



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: “Síntesis y Reactividad Química”

Reactividad de complejos semisandwich de rodio con ligandos alquenilfosfina frente a nucleófilos y sistemas insaturados. Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar y acoplamiento C-C.

Sara Martínez de Salinas Uzquiza

Tesis Doctoral

2015



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: REACTIVIDAD DE COMPLEJOS SEMISANDWICH DE RODIO CON LIGANDOS ALQUENILFOSFINA FRENTE A NUCLEÓFILOS Y SISTEMAS INSATURADOS. REACCIONES DE CICLOADICIÓN 1,3-DIPOLAR Y ACOPLAMIENTO C-C.	Inglés: REACTIVITY OF HALF-SANDWICH RHODIUM COMPLEXES BEARING ALKENYLPHOSPHANE LIGANDS TOWARDS NUCLEOPHILES AND UNSATURATED SYSTEMS. 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION AND C-C COUPLING REACTIONS.

2.- Autor	
Nombre: SARA MARTÍNEZ DE SALINAS UZQUIZA	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

El presente trabajo describe la síntesis de nuevos complejos indenilo y pentametilciclopentadienilo de rodio con ligandos alquenilfosfina así como el estudio de su reactividad.

En el *Capítulo 1* se aborda la síntesis de nuevos complejos semisandwich de rodio con los ligandos homoalildifenilfosfina (HADPP), alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP). En una primera parte se preparan complejos de rodio(III) con el ligando auxiliar indenilo y la alquenilfosfina HADPP a través de reacciones de adición oxidante y en una segunda parte se describen nuevos complejos de rodio(III) con el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo. Para el caso de las fosfinas ADIP y HADPP, se han descrito nuevos complejos semisandwich de rodio(III) en los que estas fosfinas se coordinan $\kappa^1(P)$ y $\kappa^3(P,C,C)$. También se recogen reacciones de ataque nucleofílico con reactivos neutros sobre los complejos $[RhCl_2(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^1-(P)-R_2P(CH_2)_nCH=CH_2\}]$ y de reactivos aniónicos sobre el derivado $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$ que dependiendo de las condiciones de reacción y del reactivo utilizado pueden conducir a complejos con nuevos ligandos coordinados al rodio $\kappa^2(P,C)$ y $\kappa^3(P,C,S)$.

El *Capítulo 2* se ha dedicado al estudio de las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar de los complejos $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)_2(PR_3)]$ ($PR_3 = ADIP, ADPP$ y PPh_3) y dipolarófilos como alquinos activados y nitrilos que conducen a derivados triazolato o tetrazolato respectivamente,



observándose diferentes patrones de reactividad dependiendo de las propiedades electrónicas de la fosfina utilizada en el fragmento metálico.

Finalmente, en el *Capítulo 3* se estudia la reactividad de complejos dialquinilo de tipo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADIP}, \text{ADPP}, \text{HADPP}$ y PPh_2Me ; $\text{R}' = \text{Ph}, p\text{-Tol}$) frente a electrófilos como HBF_4 y CH_3OTf . Estas reacciones conducen a diferentes productos de acoplamiento C-C dependiendo de la fosfina y el electrófilo utilizado, pudiéndose obtener complejos con ligandos buteninilo coordinados $\kappa^3(\text{C},\text{C},\text{C})$ al metal o rodafosfaciclos de siete eslabones coordinados $\kappa^4(\text{P},\text{C},\text{C},\text{C})$. Los complejos buteninilo son generados a través del acoplamiento entre los fragmentos alquinilo y vinilideno mientras que los rodafosfaciclos son el resultado del acoplamiento de los tres fragmentos orgánicos presentes en el complejo, el fragmento vinilideno, el alquinilo y el doble enlace de la alildiisopropilfosfina.



RESUMEN (en Inglés)

The present work describes the synthesis and reactivity of new rhodium indenyl and pentamethylcyclopentadienyl complexes bearing alkenylphosphane ligands.

Chapter 1 tackles the synthesis of new semisandwich rhodium complexes bearing homoallyldiphenylphosphine (HADPP), allyldiphenylphosphine (ADPP) and allyldiisopropylphosphane (ADIP) ligands. First, indenyl rhodium(III) complexes containing the alkenylphosphane ligand HADPP were obtained by oxidative addition processes. Next, new pentamethylcyclopentadienyl rhodium(III) complexes bearing alkenylphosphane ligands are described. In the case of ADIP and HADPP phosphanes, new semisandwich rhodium(III) complexes containing these phosphanes coordinated $\kappa^1(P)$ and $\kappa^3(P,C,C)$ are described. This section also examines how nucleophilic attack by anionic reagents on $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$ gives complexes with new ligands $\kappa^2(P,C)$ and $\kappa^3(P,C,S)$ coordinated to rhodium.

Chapter 2 deals with the study of the 1,3-dipolar cycloaddition reactions between $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)_2(PR_3)]$ ($PR_3 = ADIP, ADPP$ and PPh_3) complexes and dipolarophiles such as activated alkynes and nitriles resulting in the formation of triazolato and tetrazolato derivatives. Diverse reactivity patterns are observed depending on the different electronic properties of the phosphanes contained in the organometallic fragments.

Finally, in *Chapter 3* the reactivity of dialkynyl complexes $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(C\equiv CR')_2(PR_3)]$ ($PR_3 = ADIP, ADPP, HADPP$ and PPh_2Me ; $R' = Ph, p-Tol$) towards electrophiles such as HBF_4 and CH_3OTf is studied. These reactions yield different C-C coupling products depending on the identity of the phosphane and the electrophile, affording $\kappa^3(C,C,C)$ butenylnyl-type complexes or seven-membered rhodaphosphacycle coordinated $\kappa^4(P,C,C,C)$ to rhodium. Butenylnyl complexes are obtained through C-C coupling between alkynyl and vinylidene fragments while rhodaphosphacycle results from C-C coupling between the allyldiisopropylphosphane double bond and the unsaturated substrates.



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: “Síntesis y Reactividad Química”

Reactividad de complejos semisandwich de rodio con ligandos alquenilfosfina frente a nucleófilos y sistemas insaturados. Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar y acoplamiento C-C.

Sara Martínez de Salinas Uzquiza

Tesis Doctoral

2015

Abreviaturas

Acac	Acetilacetato
Ar	Aromático
ADIP	Alildiisopropilfosfina
ADPP	Alildifenilfosfina
Bn	Bencilo
BMe ₂	Dimesitilborano
Bpy	2,2'-bipiridina
Bu	Butilo
^t Bu	<i>Tert</i> -butilo
COD	Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Ciclopentadienilo (C ₅ H ₅ ⁻)
Cp*	Pentametilciclopentadienilo (C ₅ Me ₅ ⁻)
Cy	Ciclohexilo
Cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
Cyttp	Bis[3-diciclohexilfosfina)propil] fenilfosfina
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DEAD	Acetilendicarboxilato de dietilo
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
dppm	Bis(difenilfosfino)metano

eq	Equivalentes
E/M	Espectrometría de Masas
ESI	Electrospray Ionization
Et	Etilo
HADPP	Homoalildifenilfosfina
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOESY	Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
Hz	Hertzios
Ind	Indenilo (C ₉ H ₇)
IMe	1,3-dimetilimidazol-2-ilideno
IR	Infrared Spectroscopy
	d Débil
	m Media
	f Fuerte
Me	Metilo
NOE	Nuclear Overhauser Effect
ORTEP	Oak Ridge Termal Ellipsoide Plot
OTf	Trifluorometanosulfonato
<i>p</i> -cim	<i>para</i> -cimeno ó 4-isopropiltolueno (ⁱ Pr-C ₆ H ₄ -Me)
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
Pybox	2,6-bis(oxazolin-2'-il)piridina
ⁱ Pr	<i>Iso</i> -propilo
PTA	1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano
Py	Piridina
Pro	Prolina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear

s	Singulete
sa	Singulete ancho
d	Doblete
dd	Doble doblete
t	Triplete
c	Cuatriplete
sept	Septuplete
m	Multiplete
δ	Desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento
t.a.	Temperatura ambiente
TCNE	Tetracianoetileno
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Tp	Hidrurotris(pirazolil)borato
Vpby	4-metil-4-vinil-2,2'-bipiridina

Índice

Introducción general	1
Capítulo 1. Nuevos complejos semisandwich de rodio(III) con ligandos alquenilfosfina.	7
1. I. Introducción	9
1. II. Discusión de resultados	25
Parte A	31
1. II. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1).	31
1. II. 2 Reacciones de adición oxidante.	34
1. II. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{X}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (X = I (2), Cl (3), Br (4)).	35
1. II. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}]$ (5).	36
➤ Determinación estructural del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 · CH_2Cl_2).	38
1. II. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{I})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (6).	41
Parte B	47
1. II. 3 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (7a), R = Ph, n = 1 (7b), R = Ph, n = 2 (7c)).	47
➤ Determinación estructural de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (7a) y $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (7c).	49

1. II. 4	Alquenilfosfinas coordinadas $\kappa^3(P,C,C)$. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (8a), R = Ph, n = 2 (8c)).	52
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (8c).	54
1. II. 5	Síntesis y caracterización de complejos pentametilciclopentadienilo de rodio(III) con alildiisopropilfosfina, alildifenilfosfina y homoalildifenilfosfina a partir de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (7a), R = Ph, n = 1 (7b), R = Ph, n = 2 (7c)).	57
1. II. 5. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr (9a), R = Ph (9b)).	57
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (9a).	59
1. II. 5. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR}')\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ [R' = CH ₂ Ph; R = ⁱ Pr, n = 1 (10a), R = Ph, n = 1 (10b), R = Ph, n = 2 (10c). R' = Cy; R = ⁱ Pr, n = 1 (11a), R = Ph, n = 1 (11b), R = Ph, n = 2 (11c)].	62
1. II. 5. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (12a), R = Ph, n = 1 (12b), R = Ph, n = 2 (12c)).	64
1. II. 5. D	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (13a), R = Ph, n = 1 (13b), R = Ph, n = 2 (13c)).	65
1. II. 5. E	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PR}'_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, PR' ₃ = PMe ₃ (14a); R = Ph, PR' ₃ = PMe ₃ (14b), PPh ₂ Me (15b), ADPP (16b)).	67
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (14a).	69
1. II. 6	Ataques nucleofílicos a la olefina coordinada.	72
1. II. 6. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (17a).	72
1. II. 6. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (18a).	75
1. II. 6. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{MeCN})][\text{BPh}_4]$ (19a).	77
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{MeCN})][\text{BPh}_4]$ (19a).	79
1. II. 6. D	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (20a), R = ⁱ Pr (21a)).	82

1. III.	Parte experimental	85
	Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.	87
	Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.	88
1. III. 1	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1).	91
1. III. 2	Reacciones de adición oxidante.	92
1. III. 2. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{I}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (2).	92
1. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (3).	93
1. III. 2. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (4).	94
1. III. 2. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}]$ (5).	95
1. III. 2. E	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{I})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (6).	97
1. III. 3	Alquenilfosfinas coordinadas $\kappa^1(P)$. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (7a), R = Ph, n = 2 (7c)).	98
1. III. 4	Alquenilfosfinas coordinadas $\kappa^3(P,C,C)$. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (8a), R = Ph, n = 2 (8c)).	100
1. III. 5	Reactividad frente a nucleófilos neutros C-dadores.	102
1. III. 5. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr (9a), R = Ph (9b)).	102
1. III. 5. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR}')\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ [R' = CH ₂ Ph; R = ⁱ Pr, n = 1 (10a), R = Ph, n = 1 (10b), R = Ph, n = 2 (10c), R' = Cy; R = ⁱ Pr, n = 1 (11a), R = Ph, n = 1 (11b), R = Ph, n = 2 (11c)).	105
1. III. 6	Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (12a), R = Ph, n = 1 (12b), R = Ph, n = 2 (12c)).	111
1. III. 7	Reactividad frente a nucleófilos neutros P-dadores.	114
1. III. 7. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr, n = 1 (13a), R = Ph, n = 1 (13b), R = Ph, n = 2 (13c)).	114

1. III. 7. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱ Pr (14a), R = Ph (14b)).	118
1. III. 7. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (15b).	120
1. III. 7. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_2][\text{BPh}_4]$ (16b).	121
1. III. 7. E	Obtención de complejos con ligandos $\kappa^2(P,C)$.	123
1. III. 7. E. 1	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (17a).	123
1. III. 7. E. 2	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (18a).	124
1. III. 8	Reactividad frente al hidruro como nucleófilo aniónico. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{MeCN})][\text{BPh}_4]$ (19a).	126
1. III. 9	Reactividad frente a nucleófilos aniónicos S-dadores. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (20a), R = ⁱ Pr (21a)).	127
Capítulo 2.	Reacciones de cicloadición [3+2] en complejos azida de rodio(III).	131
2. I.	Introducción.	133
2. II.	Discusión de resultados.	145
2. II. 1.	Síntesis y caracterización de los complejos precursores con ligandos azida: $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ [R = ⁱ Pr, (22a); R = Ph, (22b)].	149
2. II. 2.	Reacciones de cicloadición [3+2] de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PR}_3)]$ [PR_3 = ADIP (22a), ADPP (22b) y PPh_3 (22c)] con alquinos activados.	151
2. II. 2. A	Reactividad frente a DMAD y DEAD.	151
2. II. 2. B	Reactividad frente a propiolato de metilo.	153
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{PPh}_3)]$ (25c).	155

2. II. 3.	Reacciones de los complejos triazolato con electrófilos. Síntesis y caracterización de los triazoles (N^1)- $N_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ y (N^2)- $N_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (26) y $N_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})$ (27).	158
2. II. 4.	Reactividad de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (22a), ADPP (22b) y PPh_3 (22c)] frente a nitrilos.	161
2. II. 4. A	Reactividad frente a tetracianoetileno (TCNE).	161
2. II. 4. A. 1	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (28b), PPh_3 (28c)).	161
2. II. 4. A. 2	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{(N^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ (29a), Ph (29b)).	163
2. II. 4. B	Reactividad frente a fumaronitrilo.	165
2. II. 4. B. 1	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (30b).	165
2. II. 4. B. 2	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}(\text{PPh}_3)]$ (31c).	167
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}(\text{PPh}_3)]$ (31c).	169
2. III.	Parte experimental.	173
2. III. 1.	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [$\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$ (22a); $\text{R} = \text{Ph}$, (22b)].	175
2. III. 2.	Reacciones de cicloadición [3+2] con alquinos activados.	178
2. III. 2. A	Caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})_2\}(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^2)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})_2\}(\text{PPh}_3)]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (23c); ($\text{R} = \text{Et}$ (24c)).	178
2. III. 2. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (25a); ADPP (25b); PPh_3 (25c)].	179
2. III. 3.	Reacciones de los complejos triazolato con electrófilos. Síntesis y caracterización de los triazoles (N^1)- $N_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ y (N^2)- $N_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (26) y $N_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})$ (27).	182
2. III. 4.	Reacciones frente a nitrilos.	184
2. III. 4. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (28b); PPh_3 (28c)].	184
2. III. 4. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{(N^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (29a); ADPP (29b)].	186

2. III. 4. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (30b).	189
2. III. 4. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}(\text{PPh}_3)]$ (31c).	190
Capítulo 3.	Reactividad de complejos alquinilo de rodio(III) con alquenilfosfinas frente a electrófilos.	193
3. I	Introducción.	195
3. II	Discusión de resultados.	217
3. II. 1	Síntesis y caracterización de los complejos precursores alquínulos de rodio(III): $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (32-35a), ADPP (32-35b), HADPP (32c), PPh_2Me (32d y 33d)].	221
3. II. 2	Reactividad general frente a electrófilos como triflato de metilo. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_3\}(\text{PR}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ [$\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (36a), ADPP (36b), HADPP (36c), PPh_2Me (36d); $\text{R}' = p\text{-Tol}$; $\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (37a), ADPP (37b), PPh_2Me (37d)].	225
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (36a).	231
3. II. 3	Reactividad general frente a electrófilos como ácido tetrafluorobórico.	235
3. II. 3. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{H}\}(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]$ [$\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (38b), PPh_2Me (38d); $\text{R}' = p\text{-Tol}$; $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (39b), PPh_2Me (39d)].	235
3. II. 3. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-}(P,C,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{R}')\text{C}=\text{C}(\text{R}')\}][\text{BF}_4]$ [$\text{R}' = \text{Ph}$ (40a), $p\text{-Tol}$ (41a)].	238
➤	Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-}(P,C,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\}][\text{BF}_4]$ (40a).	240
❖	Estudio mecanístico de la reacción.	243
3. III	Parte experimental.	253
➤	Cálculos teóricos realizados	255

3. III. 1	Complejos alquinilo de rodio(III). Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (32-35a), ADPP (32-35b), HADPP (32c), PPh_2Me (32d y 33d)].	256
3. III. 2	Reactividad general frente a electrófilos como triflato de metilo.	268
3. III. 2. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3\}(\text{PR}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (36a); $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (36b), $\text{PR}_3 = \text{HADPP}$ (36c), $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (36d)).	268
3. III. 2. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-(}p\text{-Tol)C}_3=\text{C}(p\text{-Tol)CH}_3\}(\text{PR}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (37a), $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (37b), $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (37d)).	273
3. III. 3	Reactividad general frente a electrófilos como HBF_4 .	276
3. III. 3. A	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{H}\}(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (38b); $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (38d)).	276
3. III. 3. B	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-(}p\text{-Tol)C}_3=\text{C}(p\text{-Tol)H}\}(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (39b); $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (39d)).	278
3. III. 3. C	Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-(}P,C,C,C\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)C(CH}_2\text{R)C=CR}\}][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (40a); $\text{R} = p\text{-Tol}$ (41a)).	281
3. III. 3. D	Caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{H}\}\{\kappa^1\text{-(}P\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}\}][\text{BF}_4]$ (38a).	283
Conclusiones		285
Apéndice I	Datos cristalográficos	291
Apéndice II	Espectros seleccionados	305

Introducción General

Introducción general

La química organometálica constituye un área de expansión dentro de la investigación en química, en gran medida debido a las aplicaciones sintéticas y catalíticas de estos complejos¹.

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha dedicado gran parte de su trabajo al estudio de la síntesis y reactividad de complejos semisandwich de rutenio(II). Para ello se han utilizado distintos ligandos auxiliares aniónicos como indenilo², pentametilciclopentadienilo³, hidrurotris(pirazolil)borato⁴ o tris(pirazolil)metanosulfonato⁵, y ligandos areno neutros como el *p*-cimeno⁶.

En particular, una línea de investigación activa en nuestro grupo se focaliza en el empleo de distintas alquenilfosfinas hemilábiles como ligandos auxiliares^{2b,2d,6a,7}, las cuales han demostrado una gran versatilidad, experimentando distintas reacciones a través de su doble enlace C=C:

¹ Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 6th Edition*, Eds. John Wiley & Sons, **2014**.

² (a) García de la Arada, I.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 1345. (b) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *1*, 78. (c) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4092. (d) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 1410. (e) Bassetti, M.; Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5127. (f) Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Braña, P.; Sordo, J. A.; Gómez, J.; Falvello, L. R.; Bassetti, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 2956. (g) Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Bassetti, M.; Falvello, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2386.

³ Villar, A.; Díez, J.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 5803.

⁴ (a) García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *5*, 917. (b) García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2471. (c) García-Fernández, A.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *695*, 162.

⁵ (a) Miguel-Fernández, S.; Martínez de Salinas, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4293. (b) Miguel, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *30*, 4745.

⁶ (a) García de la Arada, I.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 4342. (b) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E.; García-Fernández, A.; Tarazona, M. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *14*, 2855.

⁷ Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; García-Granda, S.; Van der Maelen, J. F.; Bassetti, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3762.

procesos de acoplamiento C-C^{3,8}, cicloadiciones intramoleculares [2+2] sobre alquinos activados^{2c,e,g}, o reacciones de adición nucleófila^{2a,2f,6a}.

Siguiendo con esta línea de investigación, en esta *Memoria* abordaremos la síntesis de complejos indenilo y pentametilciclopentadienilo que contengan ligandos alquenilfosfina utilizando rodio como centro metálico.

Así, el *primer capítulo* se ha dedicado a la síntesis de diferentes complejos semisandwich de rodio(III) con las fosfinas hemilábiles alildiisopropilfosfina (ADIP), alildifenilfosfina (ADPP) y homoalildifenilfosfina (HADPP) a través de dos tipos de estrategias sintéticas. La primera se basa en las reacciones de adición oxidante sobre complejos de rodio(I) con el ligando auxiliar indenilo y homoalildifenilfosfina (HADPP). En la segunda, a partir del dímero $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ se han sintetizado nuevos complejos semisandwich de rodio(III) de tipo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ y se ha estudiado su comportamiento frente a distintos nucleófilos neutros. También se han preparado los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-RP}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ para las fosfinas ADIP y HADPP y el estudio de las reacciones de adición nucleófila.

Un objetivo en este trabajo es la síntesis de nuevas familias de complejos que contengan en su esfera de coordinación las alquenilfosfinas que pueden reaccionar a través del doble enlace en las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar o acoplamiento C-C.

De esta manera, el *segundo capítulo* recoge la síntesis de nuevos complejos semisandwich azida de rodio(III) de fórmula general $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ que contienen las fosfinas hemilábiles ADIP y ADPP así como su reactividad en las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar frente a dipolarófilos como alquinos o nitrilos, dando lugar a complejos que contienen ligandos triazolato o tetrazolato, respectivamente. Así mismo, se compara esta reactividad con la del complejo análogo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ descrito previamente en la bibliografía.

Por último, en el *tercer capítulo* de esta *Memoria* se estudia la síntesis de complejos dialquinilo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ con alquenilfosfinas como ADIP, ADPP

⁸ Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E.; Villar, A.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5315.

y HADPP. El estudio de la reactividad de estos complejos frente a electrófilos conduce a derivados que contienen un ligando butenilo coordinado $\kappa^3(C,C,C)$ al rodio o en algunos casos a complejos rodafosfaciclos de siete eslabones coordinados $\kappa^4(P,C,C,C)$ que son el resultado del acoplamiento de los tres fragmentos orgánicos presentes en la molécula.

Capítulo 1

**Nuevos complejos semisandwich de rodio(III)
con ligandos alquencilfosfina.**

1. I Introducción

1. I Introducción

Los complejos organometálicos de rodio han sido objeto de estudio de muchos grupos de investigación durante décadas. Las especiales características de este metal hacen que muchos complejos de rodio intervengan en procesos con alto interés en síntesis orgánica, tanto estequiométricos como catalíticos¹. También, en los últimos años, los complejos de rodio han destacado por su actividad biológica², tal y como se refleja en la bibliografía.

Dentro del campo de la catálisis cabe destacar que los complejos organometálicos de rodio forman parte de importantes procesos catalíticos industriales³ como la síntesis de ácido acético por carbonilación de metanol⁴, en particular en presencia del catalizador que se emplea en el proceso

¹ Entre los ejemplos más recientes: (a) Luo, J.; Theron, R.; Sewell, L. J.; Hooper, T. N.; Weller, A. S.; Oliver, A. G.; McIndoe, J. S. *Organometallics* **2015**, *34*, 3021. (b) Lilio, A. M.; Reineke, M. H.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Takase, M. K.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8251. (c) Yoshida, T.; Tajima, Y.; Kobayashi, M.; Masutomi, K.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8241. (d) Bayram, E.; Linehan, J. C.; Fulton, J. L.; Szymczak, N. K.; Finke, R. G. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3876. (e) Ouyang, G. H.; He, Y.-M.; Li, Y.; Xiang, J.-F.; Fan, Q.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4334. (f) Pike, S. D.; Kramer, T.; Rees, N. H.; MacGregor, S. A.; Weller, A. S. *Organometallics* **2015**, *34*, 1487. (g) Kong, L.; Ganguly, R.; Li, Y.; Kinjo, R. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2893. (h) Asenjo, A.; Viguri, F.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Carmona, M.; Oro, L. A.; Carmona, D. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2460.

² (a) Gupta, G.; Denoyelle-Di-Muro, E.; Mbakidi, J.-P.; Leroy-Lhez, S.; Sol, V.; Therrien, B. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *787*, 44. (b) Enyedy, E. A.; Domotor, O.; Hackl, C. M.; Roller, A.; Novak, M. S.; Jakupec, M. A.; Keppler, B. K.; Kandioller, W. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 1583. (c) Burgoyne, A. R.; Makhubela, B. C. E.; Meyer, M.; Smith, G. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1433. (d) Mokesch, S.; Novak, M. S.; Roller, A.; Jakupec, M. C.; Kandioller, W.; Keppler, B. K. *Organometallics* **2015**, *34*, 848. (e) Adams, M.; De Kock, C.; Smith, P. J.; Land, K. M.; Liu, N.; Hopper, M.; Hsiao, A.; Burgoyne, A. R.; Stringer, T.; Meyer, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2456. (f) Schmidlehner, M.; Pichler, V.; Roller, A.; Jakupec, M. A.; Kandioller, W.; Keppler, B. K. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *782*, 69. (g) Ma, D.-K.; Chan, D. S.-H.; Leung, C.-H. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3614.

³ Lipshutz, B. H.; *Organometallics in Synthesis: Fourth Manual*. Ojima, I.; Athan, A. A.; Chaterpaul, S. J.; Kaloko, J. J.; Teng, Y.-H. G. Eds. John Wiley & Sons, **2013**, Capítulo 2, *Organorhodium Chemistry*, pp 130-302.

⁴ (a) Sarmah, P. P.; Dutta, D. K. *J. Mol. Cat. A. Chem.* **2013**, *372*, 1. (b) Lassauque, N.; Davin, T.; Nguyen, D. H.; Adcock, R. J.; Coppel, Y.; Le Berre, C.; Serp, P.; Maron, L.; Kalck, P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4. (c) Williams, G. L.; Parks, C. M.; Smith, C. R.; Adams, H.; Haynes, A.; Meijer, A. J. H. M.; Sunley, G. J.; Gaemers, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 6166. (d) Haynes, A.

Monsanto⁵ $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ y las reacciones de hidroformilación⁶, en especial la hidroformilación de alquenos a través de los catalizadores $[\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ⁷ y $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)(\text{CO})_2]$ ⁸. También son importantes las reacciones de formación de enlaces C-C⁹ o los procesos de hidrogenación¹⁰ a través del catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ¹¹.

Por otro lado, la potencial hemilabilidad de los ligandos alquenilfosfina los convierte en ligandos muy interesantes tanto en estudios mecanísticos como en procesos catalíticos.

Los *ligandos hemilábiles* son aquellos que contienen grupos dadores químicamente diferentes, siendo uno de estos átomos dadores duro (D) y otro blando (B) (ver **Figura 1.1**). La distinta fortaleza de los enlaces con el átomo metálico conduce a la labilidad preferente de uno de ellos. Así, uno de los átomos se une firmemente al metal, mientras que el otro puede coordinarse y descoordinarse de manera reversible. Esta propiedad se conoce como *hemilabilidad*¹².

Adv. Cat. **2010**, *53*, 1. (e) Thomas, C. M.; Süss-Fink, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 125. (f) Maitlis, P. M.; Haynes, A.; Sunley, G. J.; Howard, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2187. (g) Howard, M. J.; Jones, M. D.; Roberts, M. S.; Taylor, S. A. *Catal. Today* **1993**, *18*, 325.

⁵ (a) Forster, D. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255. (b) Forster, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 846. (c) Paulik, F. E.; Roth, J. F. *Chem. Commun.* **1968**, 1578.

⁶ Algunos ejemplos recientes: (a) Jacobs, I.; De Bruin, B.; Reek, J. N. H. *Chem. Cat. Chem.* **2015**, *7*, 1708. (b) Kumar, M.; Raghunath, V.; Subramaniam, B.; Jackson, T. A. *Organometallics* **2015**, *34*, 1062. (c) Schmidt, S.; Barath, E.; Larcher, C.; Rosendahl, T.; Hofmann, P. *Organometallics* **2015**, *34*, 841. (d) Matsinha, L. C.; Mapolie, S. F.; Smith, G. S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1240. (e) Chen, S.-J.; Li, Y.-Q.; Wang, Y.-Y.; Zhao, X.-L.; Liu, Y. *J. Mol. Cat. A. Chem.* **2015**, *396*, 68. (f) Khokhar, M. D.; Shukla, R. S.; Jasra, R. V. *J. Mol. Cat. A. Chem.* **2015**, *400*, 1. (g) Hashemihezaveh, M.; Mahanpoor, K.; Soudbar, D. *Pet. Sci. Technol.* **2015**, *33*, 473.

⁷ Atwood, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 93.

⁸ Pedrós, M. G.; Masdeu-Bultó, A. M.; Bayardon, J.; Sinou, D. *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 205.

⁹ (a) Zhang, X. P.; Chen, D.; Zhao, M.; Zhao, J.; Jin, A. Q.; Xing, W. *Adv. Synt. Cat.* **2011**, *353*, 719. (b) Fagnou, K.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 269. (c) Hayashi, T.; Yamasaki, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829. (d) Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731. (e) Hayashi, T. *Synlett* **2001**, 879.

¹⁰ (a) Meissner, A.; Drexler, H.-J.; Keller, S.; Selle, C.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Heller, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *28*, 4836. (b) Rossen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4611. (c) Deerenberg, S.; Pàmies, O.; Diéguez, M.; Claver, C.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7626. (d) Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, A. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Ed. Springer, **1999**, pp. 121-165. (e) Inoguchi, K.; Sakuraba, S.; Achiwa, K. *Synlett* **1992**, 169.

¹¹ Masters, C. *Homogeneous Transition-Metal Catalysis: A Gentle Art* Ed. Chapman&Hall, London, **1981**.

¹² (a) Andrushko, V.; Andrushko, N.; Boerner, A. *Phosphorus Ligand in Asymmetric Catalysis* **2008**, *2*, 886. (b) Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 134.

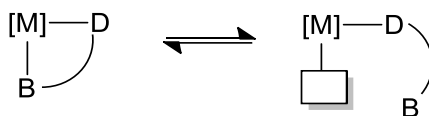


Figura 1.1

Como consecuencia de su hemilabilidad, estos ligandos tienen la capacidad de generar reversiblemente una vacante de coordinación en el centro metálico, lo cual les confiere cierta utilidad para la estabilización de iones metálicos en distintos estados de oxidación y distintas geometrías. Por ello, los complejos con ligandos hemilábiles despiertan gran interés por su potencial comportamiento como especies coordinativamente insaturadas de 16 electrones enmascaradas¹³; lo que ha permitido, en algunos casos, estabilizar intermedios reactivos y/o mejorar la selectividad de sistemas catalíticos¹⁴.

Todo esto hace que los ligandos hemilábiles presenten gran relevancia en química organometálica¹⁵. Los más frecuentemente empleados son aquellos en los que uno de los átomos dadores es fósforo. Así, existen numerosos ejemplos descritos de ligandos de tipo P,O¹⁶ (por

¹³ Grotjahn, D. B. *Dalton Trans.* **2008**, 46, 6497.

¹⁴ (a) Lee, H. M.; Lee, C.-C.; Cheng, P.-Y. *Curr. Org. Chem.* **2007**, 11, 1491. (b) Sun, X.-M.; Kooizumi, M.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1893. (c) Espinet, P.; Soulantica, K. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 499. (d) Braunstein, P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3953. (e) Diéguez, M.; Pàmies, O.; Ruiz, A.; Díaz, Y.; Castellón, S.; Claver, C. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2165.

¹⁵ (a) Bai, X.-F.; Song, T.; Xu, Z.; Xia, C.-G.; Huang, W.-S.; Xu, L.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5255. (b) Zhang, H.-J.; Lin, W.; Wu, Z.; Ruan, W.; Wen, T.-B. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3450. (c) Pérez García, P. M.; Ren, P.; Scopelliti, R.; Hu, X. *ACS Cat.* **2015**, 5, 1164. (d) Hale, L. V. A.; McGarry, K. A.; Ringgold, M. A.; Clark, T. B. *Organometallics* **2015**, 34, 51. (e) Rieger, K.; Bitzer, M. J.; Poethig, A.; Raba, A.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kuehn, F. E. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12767. (f) Francàs, L.; González-Gil, R. M.; Poater, A.; Fontrodona, X.; García-Antón, J.; Sala, X.; Escriche, L.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8025. (g) Prince, B. M.; Gunnoe, T. B.; Cundari, T. R. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 7608. (h) Pongracz, P.; Kostas, I. D.; Kollar, L. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 7723, 149. (i) Lee, W.-C.; Sears, J. M.; Enow, R. A.; Eads, K.; Krogstad, D. A.; Frost, B. J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1737. (j) DePasquale, J.; Kumar, M.; Zeller, M.; Papish, E. T. *Organometallics* **2013**, 32, 966. (k) Jong, H.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2011**, 30, 2333. (l) Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6035.

¹⁶ Para algunos ejemplos recientes véase (a) Fernandes, T. A.; Solarova, H.; Cisarova, I.; Uhlik, F.; Sticha, M.; Stepnicka, P. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3092. (b) Zhou, X.; Lau, K.-C.; Petro, B. J.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2014**, 33, 7209. (c) Achard, T.; Buchholz, J.; Escudero-Adán, E. C.; Riera, A.; Verdager, X. *Organometallics* **2011**, 30, 3119. (d) Faller, J. W.; Friss, T.; Parr, J. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2644. (e) Hounjet, L. J.; Bierenstiel, M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie, M. *Dalton Trans.* **2009**, 21, 4213. (f) Sodio, C. N.; Hu, S.-C.; Wu, Z.-S.; Chiang, M. Y.; Hung, M.-Y. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1912. (g) Kwong, F. Y.; Chan, A. S. C. *Synlett* **2008**, 10, 1440. (f) Morise, X.; Braunstein, P.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7752.

ejemplo fosfina-éteres o fosfina-ésteres) y P,N^{6d,15i,17} dadores (por ejemplo fosfina-amina o iminofosforano-fosfina). En concreto, nuestro interés se centra en los ligandos fosfina-olefina, en los cuales el doble enlace C=C es el que confiere hemilabilidad al ligando¹⁸.

Las fosfinas funcionalizadas con enlaces múltiples C-C presentan un comportamiento muy versátil como ligandos en química de coordinación¹⁹. Entre ellos, destaca en la bibliografía el uso de las vinilfosfinas²⁰, y sus análogos de cadena más larga, alil²¹ y homolalilfosfinas²².

En la presente *Memoria* se emplean como ligandos hemilábiles las fosfinas homoalildifenilfosfina (HADPP), alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP), siendo esta última mucho menos estudiada hasta la fecha.

Para estos ligandos alquenilfosfina los modos de coordinación más frecuentes son: monodentado $\kappa^1(P)$, o quelato $\kappa^3(P,C,C)$ (Ver **Figura 1.2**).

¹⁷ Para algunos ejemplos recientes véase (a) Singh, V. K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *10*, 1811. (b) Crawford, L.; Cole-Hamilton, D. J.; Bühl, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 438. (c) Wambach, T. C.; Fryzuk, M. D. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5888. (d) Crawford, L.; Cole-Hamilton, D. J.; Drent, E.; Bühl, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13923. (e) Okuda, Y.; Ishiguro, Y.; Mori, S.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *Organometallics* **2014**, *33*, 1878. (f) Walker, J. M.; Tassone, J. P.; Jenkins, H. A.; Spivak, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 56. (g) Hyder, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 726. (h) Macías-Arce, I.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *12*, 1767. (i) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S. Cativiela, C.; López-Ram de VÍu, M. P. *Organometallics*, **2002**, *21*, 5100.

¹⁸ (a) Coles, S. J.; Faulds, P.; Hursthouse, M. B.; Kelly, D. G.; Ranger, G. C.; Toner, A. J.; Walker, N. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 234. (b) Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Nelson J. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 633. (c) Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Nelson J. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 171.

¹⁹ Julienne, D.; Toulgoat, F.; Delacroix, O.; Gaumont, A-C. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 1195.

²⁰ (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mozo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 440. (b) Bernechea, M.; Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. *Organometallics* **2009**, *28*, 312. (c) Duraczynska, D.; Serwicka, E. M.; Waksmundzka-Gora, A.; Drelinkiewicz, A.; Olejniczak, Z. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 510. (d) Baya, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 2030. (e) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4858. (f) Nelson, J. H.; Ghebreyessus, K. Y. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2003**, *33*, 1329.

²¹ (a) Peña, D.; Otero, Y.; Arce, A.; Díaz, L.; De Sanctis, Y.; Ocando-Mavárez, E.; García, J. M.; Machado, R.; González, T. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772-773*, 7. (b) García, J. M.; Coll, D. S.; Ocando-Mavárez, E.; Ascanio, J.; Pekerar, S.; Atencio, R.; González, T.; Briceño, A.; Avila, E.; Rosales, M. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *414*, 250. (d) Clapham, S.; Braunstein, P.; Boag, N. M.; Welter, R.; Chetcuti, M. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1758.

²² Tsutsuminai, S.; Komine, N.; Hirano, M.; Komiya, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 44.

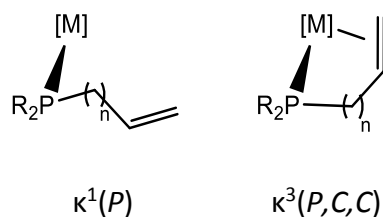


Figura 1.2

Los primeros trabajos con alquencilfosfinas y rodio como centro metálico corresponden al grupo de Clark y Hartwell.

Así, los primeros complejos descritos son las especies monoméricas de rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}_2]$ ²³ ($n = 0\text{-}3$) y $[\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3\}]$. Esta última contiene un ligando fosfina trípode y tiene una estructura de bipirámide trigonal situándose el anión cloruro y el fósforo en posiciones apicales y las tres olefinas en posiciones ecuatoriales²⁴.

Posteriormente el mismo grupo describe la síntesis de los complejos dimeros $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}_2]$ ²⁵ ($n = 2, 3$) y del complejo monómero $[\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_2]$ ²⁵. En ambos casos la fosfina se encuentra coordinada $\kappa^3(P,C,C)$ en estado sólido, sin embargo para el complejo $[\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_2]$ en disolución se observa un equilibrio fluxional, a través de intermedios en que la fosfina está coordinada $\kappa^1(P)$ y $\kappa^3(P,C,C)$, favorecido por la facilidad de apertura del anillo quelato.

Un ejemplo en el que esta fosfina actúa como monodentada lo encontramos en el complejo $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{P-P})(\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ ²⁶ [(P-P) = difosfito] que presenta estructura de bipirámide trigonal.

²³ Clark, P. W.; Hartwell, G. E. *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 1115.

²⁴ Clark, P. W.; Hartwell, G. E. *Inorg. Chem.* **1970**, *8*, 1948.

²⁵ (a) Clark, P. W.; Hartwell, G. E. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 387. (b) Ryan, R. R.; Schaeffer, R.; Clark, P. W.; Hartwell, G. E. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3039.

²⁶ (a) Van der Slor, S. C.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1079. (b) Van Rooy, A.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 201.

En la actualidad se conoce una amplia variedad de complejos de rodio(I) y alquenilfosfina que presentan estructura plano cuadrada. Algunos de los complejos descritos en los que la fosfina se encuentra coordinada $\kappa^1(P)$ son $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})\{\kappa^1-(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{27}$ (**Figura 1.3, A**), $[\text{RhCl}(\text{COD})\{\kappa^1-(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{27}$ (**Figura 1.3, B**), y $[\text{Rh}(\kappa^1\text{-N-pybox})(\text{CO})\{\kappa^1-(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{PF}_6]^{28}$ y coordinada $\kappa^3(P,C,C)$ como en el complejo $[\text{Rh}(\text{acac})\{\kappa^3-(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{29}$ (**Figura 1.3, C**).

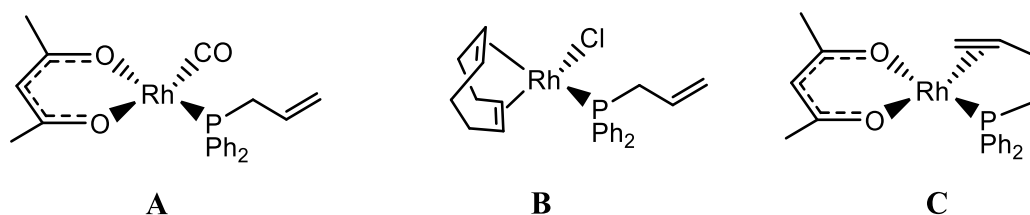


Figura 1.3

Recientemente se han descrito complejos plano cuadrado $[\text{RhCl}\{\kappa^1-(P)\text{-}(P\text{-alqueno})\}\{\kappa^3-(P,C,C)\text{-}(P\text{-alqueno})\}]^{30}$ o $[\text{Rh}(\text{acac})\{\kappa^3-(P,C,C)\text{-}(P\text{-alqueno})\}]^{31}$ utilizando ligandos alquenil fosfina quirales que son catalizadores muy efectivos en las reacciones de adición asimétrica.

También se conocen derivados con ligandos dialquenilfosfina como $[\text{RhCl}(\text{COD})\{\kappa^1-(P)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}]$ y $[\text{Rh}(\text{COD})\{\kappa^3-(P,C,C)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}][\text{BF}_4]$ ($R = \text{}^i\text{Bu, Ph, } ^i\text{Pr}_2\text{N}$)^{21b}. La estructura en estado sólido de estos derivados muestra la coordinación $\kappa^3(P,C,C)$ de uno de los fragmentos alilo, mientras que el otro permanece alejado del centro metálico si bien en disolución existe un equilibrio dinámico de intercambio entre ambos fragmentos alilo. La hemilabilidad de la alquenilfosfina en estos derivados también se pone de manifiesto en la formación reversible de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{MeCN})\{\kappa^1-(P)\text{-RP}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\}][\text{BF}_4]$ (**Esquema 1.1**).

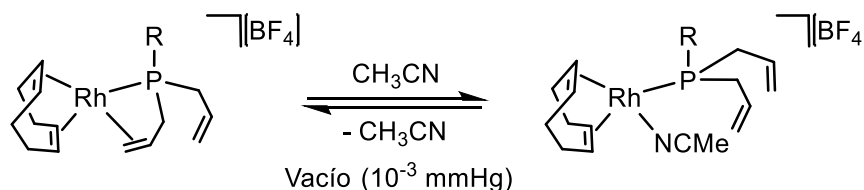
²⁷ Jegorov, A.; Turecek, F. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, C5.

²⁸ Cuervo, D.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; García-Granda, S.; Gimeno, J. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4999.

²⁹ Curtis, J. L. S.; Hartwell, G. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1898.

³⁰ Drinkel, E.; Briceño, A.; Dorta, R.; Dorta, R. *Organometallics* **2010**, 29, 2503.

³¹ Shintani, R.; Narvi, R.; Tsutsnumi, S.; Hayashi, S.; Hayashi, T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6123.

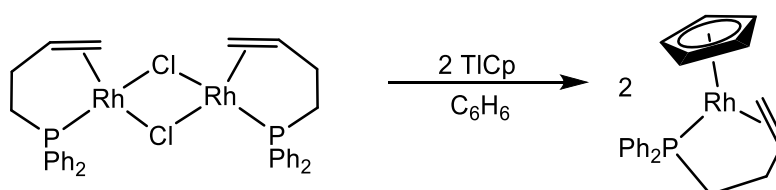


Esquema 1.1

También se han descrito clusters Rh_6 octaédricos con ligandos alquencilfosfina en los que la fosfina se presenta en ambos modos de coordinación $\kappa^1(P)$ y $\kappa^3(P,C,C)$. Así, se han sintetizado y caracterizado complejos con fórmula general $[Rh_6(CO)_{14}(\mu_2, \kappa^3(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH=C(H)CH_3)]$ y $[Rh_6(CO)_{14}(\mu_2, \kappa^3(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH=C(H)CH_2CH_3)]^{32}$.

Centrando nuestro interés en los complejos semisandwich, los ejemplos de este tipo de complejos de rodio con alquencilfosfinas descritos en la bibliografía son escasos.

El primer ejemplo proviene de la adición de ciclopentadienuro de talio sobre el dímero previamente descrito $[Rh_2Cl_2\{\kappa^3-(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH_2CH=CH_2\}_2]^{25a}$, dando lugar a la formación del complejo tipo semisandwich mostrado en la figura en el que el ligando ciclopentadienilo se coordina η^5 al átomo de rodio²⁹ (**Esquema 1.2**). Este complejo sirve de entrada a los complejos semisandwich de rodio(III) mediante reacciones de adición oxidante³³.

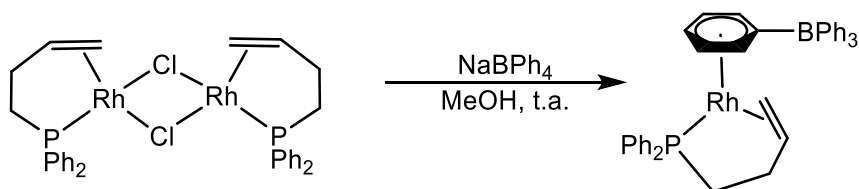


Esquema 1.2

³² (a) Pomogailo, S. I.; Dzhardimalieva, G. I.; Pomogailo, A. D. *Macromol. Symp.* **2008**, 270, 95. (b) Krupenya, D.; Selivanov, S. I.; Tunik, S. P.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *Dalton Trans.* **2004**, 2541.

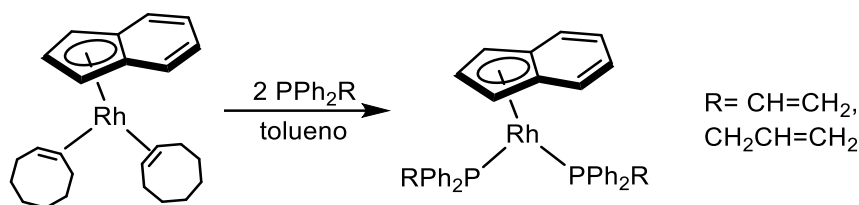
³³ Curtis, J. L. S.; Hartwell, G. E. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 119.

A partir del mismo dímero y con tetrafenilborato de sodio (NaBPh₄) se prepara el complejo de rodio(I) [Rh(η⁶-C₆H₅BPh₃){κ³-(P,C,C)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}]^{25a} (**Esquema 1.3**) en el que uno de los fenilos se coordina η⁶ al átomo de rodio.



Esquema 1.3

Con el ligando auxiliar indenilo los únicos complejos descritos de rodio y alquenilfosfinas son los derivados bisfosfina de rodio(I) [Rh(η⁵-C₉H₇){κ¹-(P)-Ph₂PCH=CH₂}₂] y [Rh(η⁵-C₉H₇){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}]³⁴ (**Esquema 1.4**) en los que las fosfinas se coordinan κ¹(P) sin que se hayan podido aislar los derivados κ³(P,C,C). Estos compuestos se preparan a partir del complejo precursor [Rh(η⁵-C₉H₇)(COE)₂].



Esquema 1.4

Los complejos semisandwich de rodio que incluyen alquenilfosfinas en su esfera de coordinación más estudiados son aquellos que presentan el ligando auxiliar

³⁴ Garon, C. N.; Mclsaac, D. I.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Williams, I. D.; Kleeberg, C.; Marder, T. B.; Westcott, S. A. *Dalton Trans.* **2009**, 1624.

pentametilciclopentadienilo debido a su facilidad de síntesis a partir del dímero $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ³⁵. Algunos de los ejemplos más representativos se incluyen en la **Figura 1.4**.

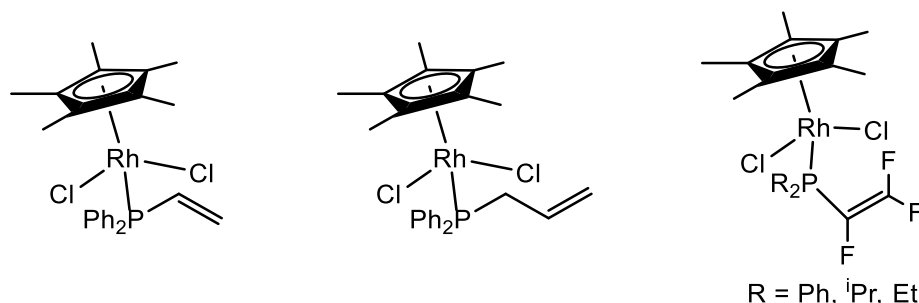


Figura 1.4

De otro lado, dentro de los ligandos alquenilfosfina los ejemplos con alildifenilfosfina²¹ y homoalildifenilfosfina²² son numerosos, sin embargo la alildiisopropilfosfina, más básica y voluminosa, ha sido mucho menos utilizada. En la bibliografía se encuentran descritos ejemplos de esta fosfina con metales como rutenio³⁶, osmio³⁷, níquel³⁸ y cromo³⁹, sin embargo hasta la fecha no existe ningún ejemplo de complejos de rodio que contengan esta fosfina.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado recientemente la síntesis y reactividad de nuevos complejos de Ru(II) con los ligandos auxiliares *p*-cimeno e indenilo y el ligando alildiisopropilfosfina^{36b}. La hemilabilidad de la fosfina se demuestra en la formación reversible de complejos como $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{MeCN})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BPh}_4]$ que pierden fácilmente la molécula de acetonitrilo a presión reducida generando los complejos quelato $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ y

³⁵ (a) Barnes, N. A.; Brisdon, A. K.; Nieuwenhuysen, M.; Pritchard, R. G.; Saunders, G. C. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 943. (b) Barthel-Rosa, L. P.; Catalano, V. J.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3924.

³⁶ (a) García de la Arada, I.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 1345. (b) García de la Arada, I.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 4342.

³⁷ Edwards, A. J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Tolosa, J. I. *Organometallics* **1997**, *16*, 1316.

³⁸ Hyder, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Dalton Trans* **2007**, *28*, 3000.

³⁹ Ogasawara, M.; Wu, W.-Y.; Arae, S.; Morita, T.; Watanabe, S.; Takahashi, T.; Kamikawa, K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3987.

Capítulo 1

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}][\text{BPh}_4]$ en que la fosfina se coordina $\kappa^3(P,C,C)$. Para estos compuestos se han estudiado las reacciones de adición nucleofílica observándose una competencia entre el ataque al metal o al doble enlace de la olefina.

Con estos antecedentes, en este *Capítulo* se plantea la síntesis de nuevos complejos semisandwich de rodio(III) con fosfinas hemilábiles. Para ello se utilizarán dos estrategias diferentes que nos permite obtener dos familias de compuestos claramente diferenciadas.

En una primera parte se obtendrán derivados de Rh(III) con el ligando auxiliar indenilo a través de reacciones de adición oxidante, un tipo de reacciones clave dentro de la química organometálica. El término “adición oxidante” fue propuesto para describir una gran cantidad de reacciones en las que complejos coordinativamente insaturados con metales en bajo estado de oxidación se convertían en complejos con mayor número de coordinación y estado de oxidación⁴⁰.

Estas reacciones constituyen un paso de reacción fundamental en muchos procesos de catálisis homogéneos⁴¹ por lo que se han realizado una gran cantidad de estudios tanto teóricos⁴² como experimentales⁴³. En este sentido la adición de yoduro de metilo a complejos carbonilo de rodio es una de las más estudiadas debido a que es un paso clave en la carbonilación de metanol para la obtención de ácido acético a escala industrial⁴⁴.⁴⁴

En este contexto, nos planteamos la síntesis de nuevos complejos de rodio(I) y (III) con el ligando auxiliar indenilo. La elección de este sustrato viene dada por la experiencia en nuestro grupo

⁴⁰ (a) Halpern, J. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386. (b) Collman, J. P.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 54.

⁴¹ (a) Elschenbroich, Ch. *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**. (b) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.

⁴² (a) Procacci, B.; Jiao, Y.; Evans, M. E.; Jones, W. D.; Perutz, R. N.; Whitwood, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1258. (b) Pitts, A. L.; Wriglesworth, A.; Sun, X-Z.; Calladine, J. A.; Zaric, S. D.; George, M. W.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8614. (c) Bickelhaupt, F. M.; Ziegler, T.; Schleyer P. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 2288. (d) Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7722.

⁴³ (a) Jiao, Y.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2015**, *34*, 1552. (b) Procacci, B.; Blagg, R. J.; Perutz, R. N.; Rendon, N.; Whitwood, A. C. *Organometallics* **2014**, *33*, 45. (c) Masuda, Y.; Hasegawa, M.; Yamashita, M.; Nozaki, K.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142. (d) Ellis, P. R.; Pearson, M. J.; Haynes, A.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 3215.

⁴⁴ (a) Sunley, G. J.; Watson, D. J. *Catal. Today.* **2000**, *58*, 293. (b) Haynes, A.; Mann, B. E.; Morris, G. E.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4093.

de investigación con complejos que contienen el ligando η^5 -indenilo en su estructura⁴⁵. Este ligando induce un aumento en la velocidad de reacción en procesos de sustitución, efecto conocido como “efecto indenilo”, descrito por primera vez por Basolo⁴⁶ en 1983. Este aumento en la velocidad puede ser debido al incremento en la densidad electrónica respecto a ligandos análogos en procesos disociativos o a la capacidad para experimentar un desplazamiento haptotrópico η^5 - η^3 (Figura 1.5) en procesos asociativos⁴⁷. El desplazamiento haptotrópico η^5 - η^3 genera una vacante en la esfera de coordinación del metal, potenciando así la reactividad de los complejos gracias a la estabilidad adicional proporcionada por la rearomatización del ciclo de seis eslabones.

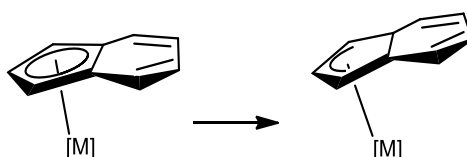


Figura 1.5

Hasta la fecha, el único complejo semisandwich de rodio descrito en la bibliografía con estas características es un complejo de rodio(I) que contiene dos ligandos alildifenilfosfina coordinados $\kappa^1(P)$ ³⁴ (ver Esquema 1.4).

En la segunda parte de este *Capítulo* se preparan derivados de rodio(III) con el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo. El tratamiento del complejo dímérico $[RhCl(\mu-Cl)(\eta^5-C_5Me_5)]_2$ con una gran variedad de reactivos forma complejos precursores monómeros a través de la ruptura de los puentes cloruro. La facilidad de síntesis de estos complejos hacen esta ruta atractiva para el estudio de complejos de Rh(III).

⁴⁵ Cadierno, V.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 147.

⁴⁶ Rerek, M. E.; Ji, L. N.; Basolo, F. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1208.

⁴⁷ (a) Calhorda, M. J.; Gamelas, C. A.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romao, C. C.; Veiros, L. F. *Organometallics* **1998**, 17, 2597. (b) Ascenso, J. R.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romao, C. C. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 169. (c) Trost, B. M.; Kulawiec, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027. (d) Marder, T. B.; Roe, D. C.; Milstein, D. *Organometallics* **1988**, 7, 1451. (e) O' Connor, J. M.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307.

De forma general, el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo es uno de los más utilizados dentro de la química organometálica⁴⁸. Entre sus características más importantes destaca su coordinación tridentada uniéndose η^5 al metal y su capacidad dadora⁴⁹. Los complejos metálicos que incorporan este ligando se caracterizan por presentar una mayor solubilidad y una mayor estabilidad respecto a los complejos que contienen ciclopentadienilo⁵⁰.

Los complejos organometálicos de rodio que contienen en su esfera de coordinación el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo han sido objeto de estudio debido a su amplia utilidad tanto en química de coordinación⁵¹ como en catálisis^{1h,52}. Sin embargo, los ejemplos de complejos de rodio con el ligando pentametilciclopentadienilo y alquencilfosfinas hasta la fecha son escasos³⁵.

En 1996, Nelson y col^{35b} describieron la síntesis de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($n = 0, 1$) (ver **Figura 1.4**) a partir del dímero $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$. Estos

⁴⁸ (a) Parkin, G.; Marsh, R. E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3262. (b) Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Burger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203. (c) Bell, R. A.; Cohen, S. A.; Doherty, N. M.; Threlkel, R. S.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1986**, *5*, 972. (d) Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1984**, *3*, 274. (e) Mayer, J. M.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2157. (f) Hillhouse, G. L.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1982**, *1*, 1025. (g) McKenzie, T. C.; Sanner, R. D.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 457. (h) Manriquez, J. M.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6229. (i) Brintzinger, H.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2045.

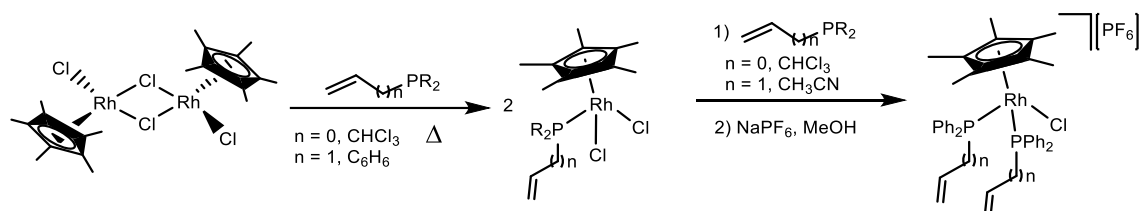
⁴⁹ Conejero, S.; Esqueda, A. C.; Valpuesta, J. E. V.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4539.

⁵⁰ Blakemore, J. D.; Hernández, E. S.; Sattler, W.; Hunter, B. M.; Henling, L. M.; Bruntschwig, B. S.; Gray, H. B. *Polyhedron* **2014**, *84*, 14.

⁵¹ Para algunos ejemplos recientes véase: (a) Zamorano, A.; Rendón, N.; Valpuesta, J. E. V.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6573. (b) Van Dijk, T.; Burck, S.; Rosenthal, A. J.; Nieger, M.; Ehlers, A. W.; Sloatweg, J. C.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 9328. (c) Turlington, C. R.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 81. (d) Nejman, P. S.; Morton-Fernandez, B.; Black, N.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Kilian, P.; Woollins, J. D. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *776*, 7. (e) Carmona, D.; Lamata, P.; Sánchez, A.; Pardo, P.; Rodríguez, R.; Ramírez, P.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15546. (f) Ikeda, Y.; Takano, K.; Waragai, M.; Kodama, S.; Tsuchida, N.; Takano, K.; Ishii, Y. *Organometallics* **2014**, *33*, 2142. (g) Almodares, Z.; Lucas, S. J.; Crossley, B. D.; Basri, A. M.; Pask, C. M.; Hebden, A. J.; Phillips, R. M.; McGowan, P. C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 727. (h) Carmona, D.; Lamata, P.; Sánchez, A.; Pardo, P.; Rodríguez, R.; Ramírez, P.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 4016.

⁵² Para algunos ejemplos recientes véase: (a) Wang, X.; Yu, D.-G.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10280. (b) Romero, R. M.; Fra, L.; Lishchynskyi, A.; Martínez, C.; Streuff, J.; Muñoz, K. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4465. (c) Nakai, H.; Jeong, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S. *Organometallics* **2014**, *33*, 4349. (d) Prakash, O.; Sharma, K. N.; Joshi, H.; Gupta, P. L.; Singh, A. K. *Organometallics* **2014**, *33*, 2535. (e) Carmona, D.; Méndez, I.; Rodríguez, R.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 443. (f) Davis, T. A.; Hyster, T. K.; Rovis, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14181. (g) Brewster, T. P.; Miller, A. J. M.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16022. (h) Wang, N.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 358. (i) Hyster, T. K.; Knoerr, L.; Ward, T. R.; Rovis, T. *Science* **2012**, *338*, 500.

complejos reaccionan con una sal extractora de halogenuros como NaPF_6 para dar lugar a los compuestos que contienen dos ligandos alquencilfosfina coordinados $\kappa^1(P)$ (**Esquema 1.5**).



Esquema 1.5

Objetivos

Debido a la interesante reactividad obtenida en nuestro grupo de investigación con alquenilfosfinas y complejos semisandwich de rutenio(II) y a la escasez de complejos de rodio con alquenilfosfinas, nos planteamos la síntesis de complejos semisandwich de rodio(III) utilizando las alquenilfosfinas alildifenilfosfina (ADPP), homoalildifenilfosfina (HADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP), menos estudiada hasta la fecha.

Así, en este *Capítulo*, se establece como objetivos abordar:

Parte A

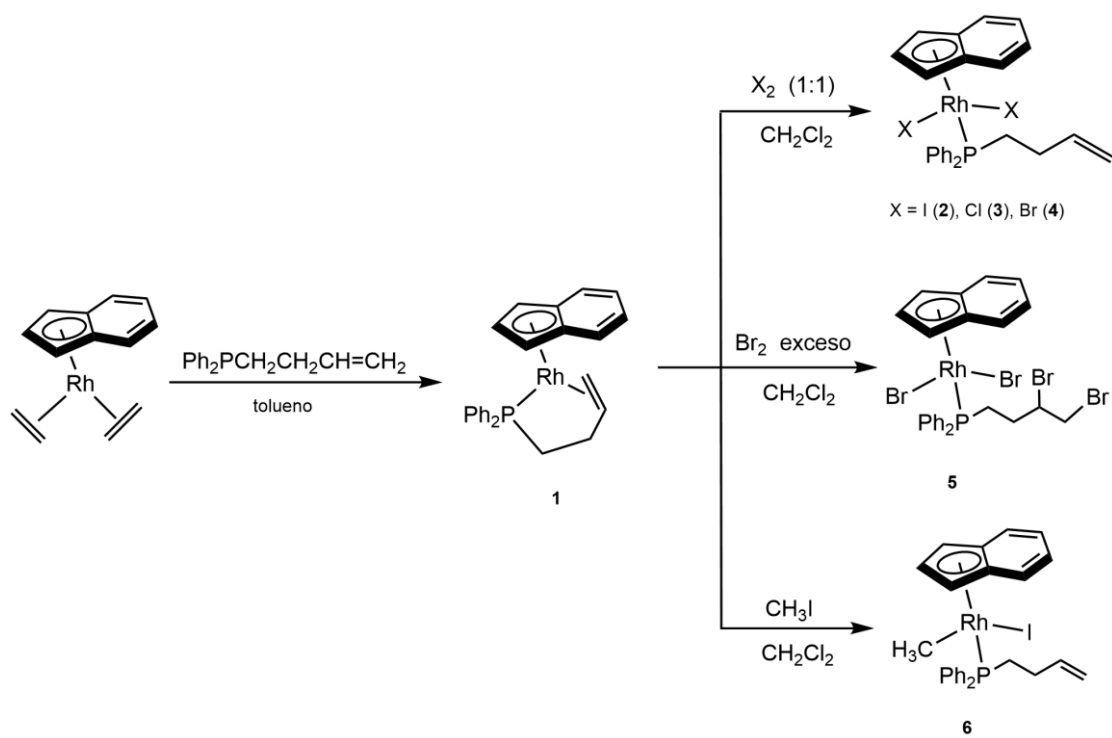
- La síntesis de nuevos complejos de rodio(I) con el ligando auxiliar indenilo y ligandos alquenilfosfina.
- El estudio de las reacciones de adición oxidante sobre los complejos de rodio(I) previamente sintetizados.

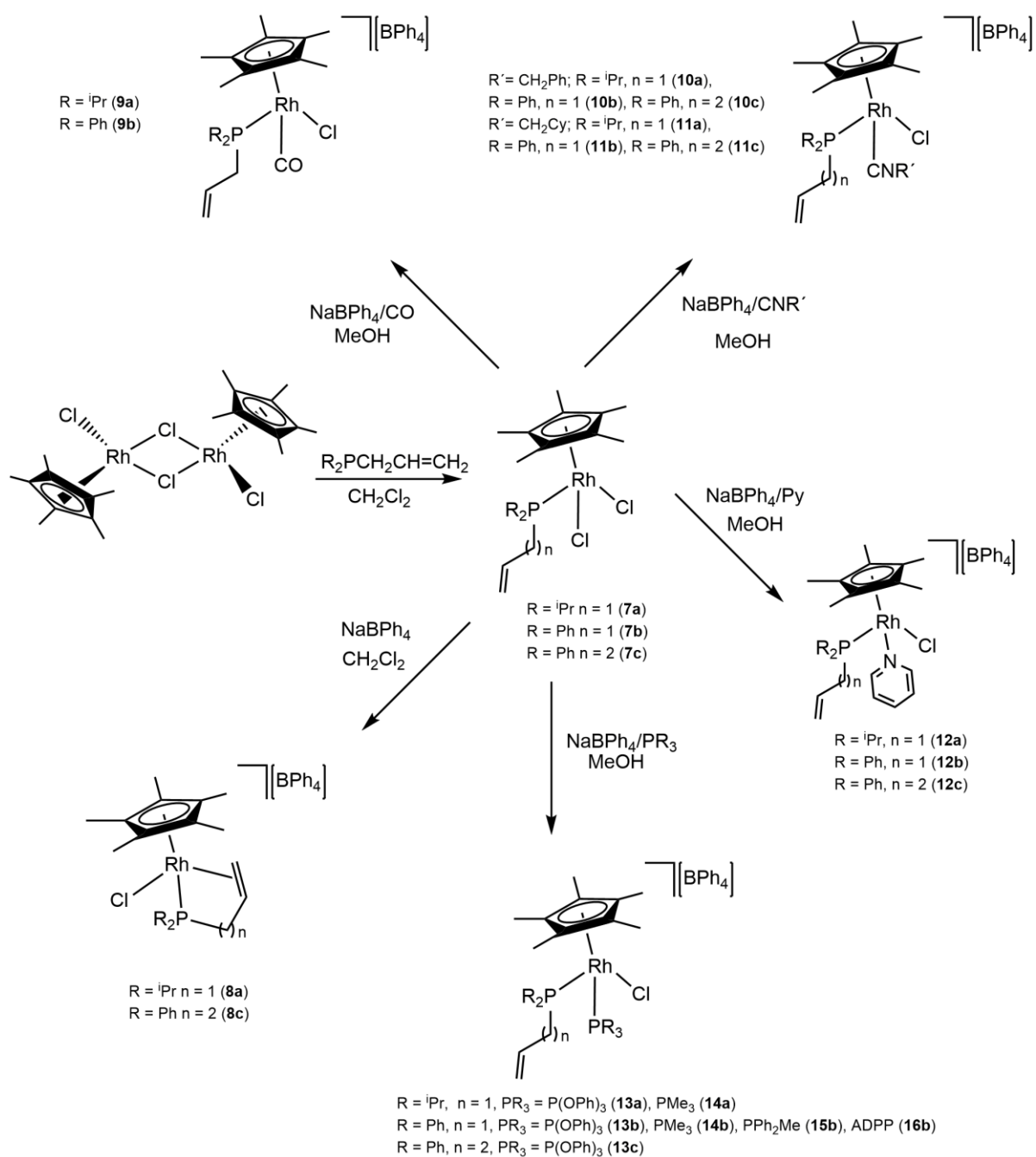
Parte B

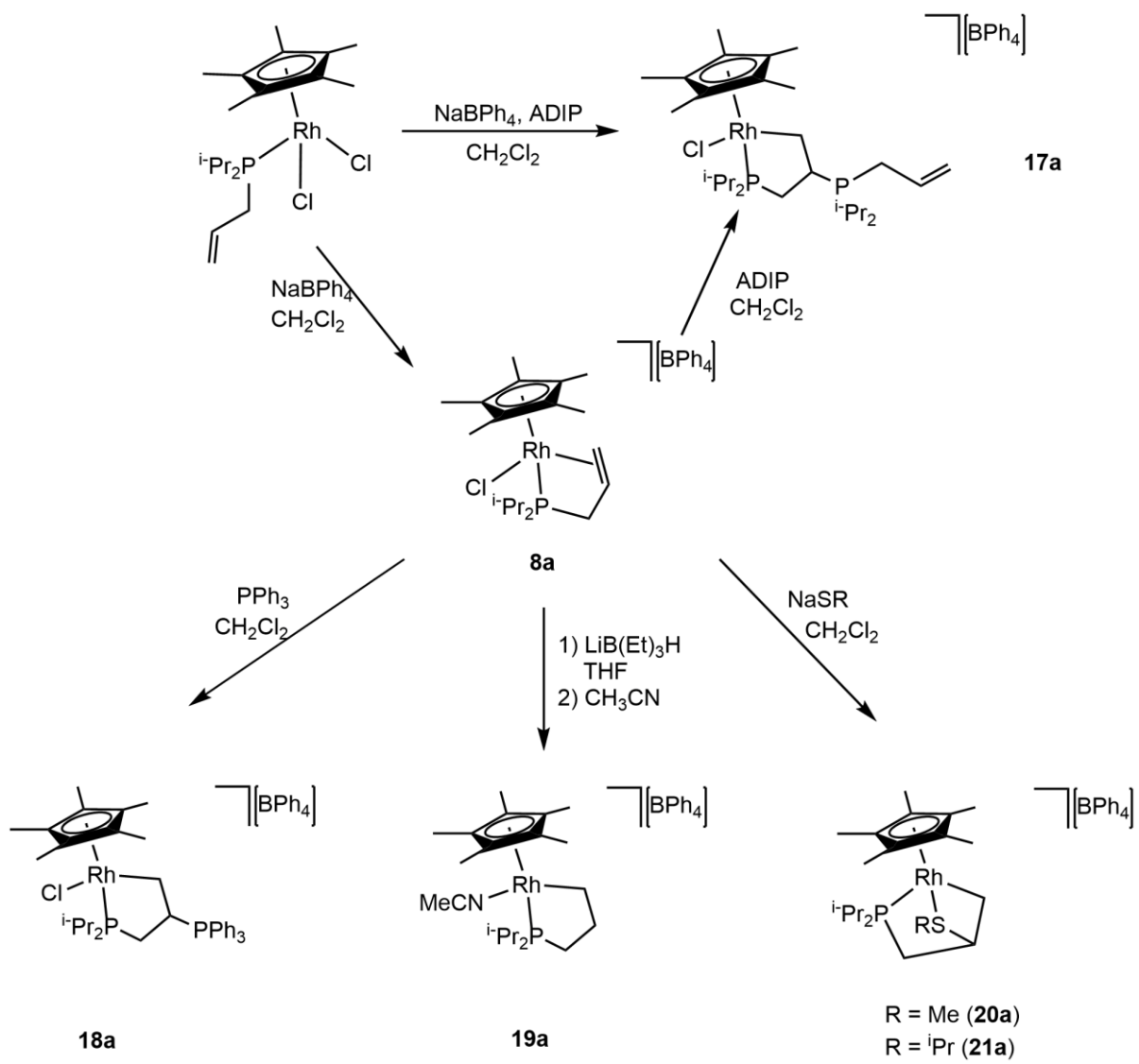
- La síntesis de nuevos precursores de rodio(III) con el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo y los ligandos alquenilfosfina.
- El estudio de la reactividad de estos complejos frente a diferentes tipos de nucleófilos.

1. II Discusión de resultados

Esquema general de reacciones





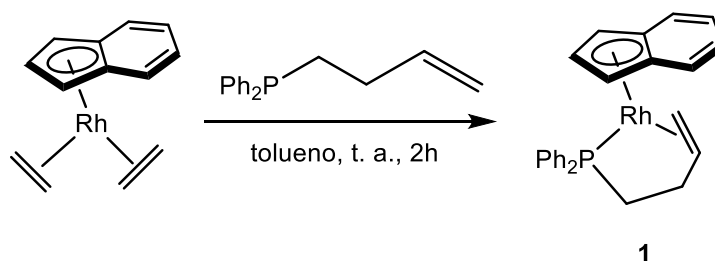


1. II Discusión de resultados

Parte A

1. II. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**).

La reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ con un equivalente de homoalildifenilfosfina en tolueno a temperatura ambiente durante dos horas conduce a la formación del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) en el que la fosfina se coordina $\kappa^3\text{(P,C,C)}$ a través del átomo de fósforo y el doble enlace C=C (**Esquema 1.6**).



Esquema 1.6

El complejo **1** es un sólido de color amarillo, inestable al aire, que se aísla con un rendimiento del 89%. Es soluble en prácticamente casi todos los disolventes orgánicos convencionales como tetrahidrofurano, alcoholes como etanol y metanol, hexano, éter dietílico, diclorometano y parcialmente soluble en heptano y ha sido caracterizado analítica y espectroscópicamente.

En el espectro de IR se observa la banda correspondiente al doble enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ a 1432 cm^{-1} . La disminución del valor en la posición de la banda respecto al ligando libre ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1641\text{ cm}^{-1}$) indica una fuerte interacción metal olefina, indicando que la fosfina actúa como ligando quelato $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **1** muestra una única señal doblete a 72.0 ppm con una constante de acoplamiento típica de complejos de Rh(I) ($^1J_{\text{PRh}} = 211.4\text{ Hz}$). Esta señal está desplazada a campos bajos respecto a la del ligando libre HADPP ($\delta = -16.1\text{ ppm}$) como consecuencia de la formación del rodafosfaciclo de seis eslabones que se obtiene debido a la coordinación $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ de la fosfina⁵³.

En los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales correspondientes para el ligando indenilo y el grupo homoalilo de la fosfina HADPP.

Así, en el espectro de RMN de ^1H observamos las señales correspondientes al anillo de cinco miembros del ligando indenilo como tres singuletes anchos a $\delta = 5.21$ y 5.31 (H1 y H3) y 6.13 (H2) ppm. Los protones correspondientes al anillo de seis miembros de este ligando aparecen enmascarados dentro de la zona de los protones aromáticos de la fosfina.

Para la homoalilfosfina HADPP, las señales correspondientes a la olefina aparecen a desplazamientos químicos más bajos que las correspondientes a un enlace doble convencional debido a la coordinación al metal²⁹, confirmando su coordinación $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$. Así, los protones geminales del alqueno aparecen como dobletes a 1.47 ppm para el hidrógeno *trans* ($^3J_{\text{HH}} = 10.4\text{ Hz}$) y a 2.95 ppm para el hidrógeno *cis* ($^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$) respecto al protón del grupo =CH que aparece como multiplete a 4.26 ppm. Los protones de los grupos CH_2 y $\text{P}-\text{CH}_2$ son diastereotópicos y generan multipletes a 1.83 y 2.03 (CH_2) y 1.18 y 1.64 ($\text{P}-\text{CH}_2$) ppm.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan los carbonos C1 y C3 del ciclo de 5 miembros del indenilo como dos dobles dobletes por acoplamiento con fósforo y rodio a 74.1 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 9.1\text{ Hz}$,

⁵³ Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.

$^2J_{CP} = 4.0$ Hz) y 77.0 ppm ($^1J_{CRh} = 8.1$ Hz, $^2J_{CP} = 4.0$ Hz) y el carbono C2 aparece como un doblete a $\delta = 93.3$ ($^1J_{CRh} = 2.0$ Hz) ppm.

Respecto a la alquenilfosfina destacan los grupos metileno PCH₂ y CH₂ como doble doblete a 24.4 ($^2J_{CRh} = 1.2$ Hz, $^1J_{CP} = 28.2$ Hz) ppm y como doblete a 30.5 ($^2J_{CP} = 11.1$ Hz) ppm, respectivamente. La olefina coordinada aparece como dos dobles dobletes a 60.1 ($^1J_{CRh} = 15.1$ Hz, $J_{CP} = 4.0$ Hz) ppm (CH=CH₂) y 27.5 ($^1J_{CRh} = 14.8$ Hz, $J_{CP} = 2.1$ Hz) ppm (=CH₂).

Cuando el ligando homoalildifenilfosfina se encuentra coordinado $\kappa^3(P,C,C)$, la olefina puede adoptar dos orientaciones (paralela o perpendicular) respecto al ligando auxiliar, en este caso el indenilo⁵⁴ (**Figura 1.6**).

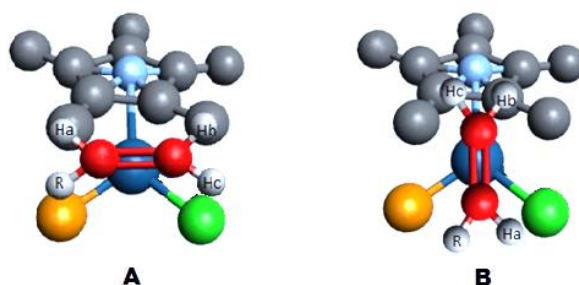


Figura 1.6: Orientación paralela (**A**) y perpendicular (**B**) de una olefina coordinada a un centro metálico respecto al ligando auxiliar.

Esta orientación se refleja en los desplazamientos químicos mostrados por los protones del doble enlace. Así, cuando la olefina se encuentra en paralelo al ligando auxiliar (**A** en la **Figura 1.6**), los hidrógenos H_a y H_b aparecen a campos altos con diferencias pequeñas entre sus desplazamientos químicos. Por el contrario, cuando la disposición de la olefina es perpendicular al ligando auxiliar (**B** en la **Figura 1.6**), los distintos entornos que poseen H_a y H_b hacen que presenten desplazamientos muy distintos. En la bibliografía se ha descrito que, cuando esta diferencia $\Delta\delta \sim$

⁵⁴ (a) Gladysz, J. A.; Boone, B. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 551. (b) Eliel, E.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley: New York, **1994**.

2.60 ppm, se puede afirmar que la disposición de la olefina es perpendicular al ligando auxiliar. Mientras que para $\Delta\delta \leq 1.59$ ppm el doble enlace se encuentra orientado en paralelo⁵⁵.

En el caso del complejo **1**, la diferencia de desplazamiento entre los protones H_a y H_b es de $\Delta\delta = 1.31$ ppm, indicando una disposición en paralelo de la olefina. Además, la marcada diferencia en los desplazamientos químicos de los hidrógenos geminales en el espectro de RMN de ¹H del complejo **1** ($\Delta\delta = 1.48$ ppm) ponen de manifiesto el diferente entorno químico de estos protones, lo que estaría de acuerdo con dicha disposición paralela.

El complejo **1** es estable en una disolución de acetonitrilo a reflujo, poniendo de manifiesto el carácter no hemilábil del ligando homoalilfosfina para este complejo. Este comportamiento de la HADPP se debe a la alta estabilidad del ligando quelato de seis eslabones formado y está de acuerdo con lo observado para otros complejos con la fosfina HADPP como $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{SbF}_6]$ y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{MeCN})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{OTf}]$ ⁵⁶.

Los ensayos realizados para sintetizar complejos con el ligando auxiliar indenilo y otras alquenilfosfinas como alildiisopropil o alildifenilfosfina fueron infructuosos, observándose mezclas de productos que no se pudieron separar.

1. II. 2 Reacciones de adición oxidante

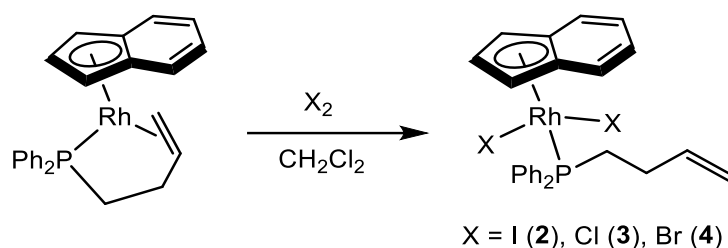
Las reacciones de adición oxidante son una de las vías de síntesis más habituales para obtener complejos de Rh(III) debido a la facilidad de oxidación de Rh(I) a Rh(III). Por ello nos hemos planteado el estudio de estas reacciones sobre el complejo **1** previamente sintetizado.

⁵⁵ Faller, J. W.; Johnson, B. V. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 101.

⁵⁶ Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *1*, 78.

1. II. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{X}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (X = I (2), Cl (3), Br (4)).

La reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) con un equivalente del halógeno correspondiente en diclorometano a temperatura ambiente (2 y 3) o 0°C (4) conduce a la formación de los complejos de rodio(III) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{X}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (X = I (2), Cl (3), Br (4)) con rendimientos del 65, 86 y 96%, respectivamente (**Esquema 1.7**).



Esquema 1.7

El complejo **2** es un sólido morado y los complejos **3** y **4** son sólidos naranjas. Todos ellos son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución. Son solubles y estables en disolventes orgánicos polares e insolubles en hexano y han sido caracterizados analítica y espectroscópicamente.

En el espectro de infrarrojo de estos compuestos, destaca la banda de tensión ν (C=C) que aparece a 1635 (**2**) y 1636 (**3** y **4**) cm^{-1} , indicando un modo de coordinación típico $\kappa^1(P)$ ya que la frecuencia de tensión observada es similar a la del ligando libre ν (C=C) a 1641 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran un doblete ($^1J_{\text{PRh}} = 148.2$ (**2**), 143.4 (**3**), 144.6 (**4**) Hz) a δ 52.4 (**2** y **3**) y 52.0 (**4**) ppm desplazado a campos altos respecto del compuesto **1** ($\delta = 72.0$ ppm) como consecuencia de la apertura del rodafosfaciclo⁵³. Se puede observar la reducción esperada de la constante de acoplamiento $^1J(\text{P-Rh})$ debido al cambio de estado de oxidación del centro metálico asociado a la baja densidad electrónica en Rh(III)⁵⁷.

⁵⁷ Pregosin, P. L. *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam, 1991.

El ligando indenilo presenta en los espectros de RMN de ^1H dos señales correspondientes a sus protones H1, 2 y 3. Las señales para el H1 y H3 aparecen como multipletes a 5.49, 5.29 y 5.36 ppm para los complejos **2**, **3** y **4**, respectivamente. El H2 aparece como un multiplete a 4.99 (**2**), 5.06 (**3**) y 5.04 (**4**) ppm. Por otra parte, los protones correspondientes al anillo de seis miembros aparecen enmascarados por los hidrógenos aromáticos de los grupos fenilo de la fosfina.

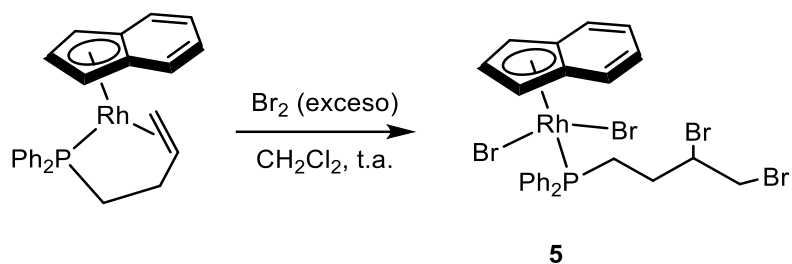
En el espectro de RMN de ^1H de estos compuestos, los protones de la olefina aparecen como multipletes a $\delta = 4.89$ (**2** y **3**) y 4.94 (**4**) ppm ($=\text{CH}_2$) y $\delta = 5.63$ (**2**), 5.69 (**3**) y 5.71 (**4**) ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$). Estos valores está de acuerdo con una coordinación $\kappa^1(\text{P})$ de la fosfina. Los protones de los grupos CH_2 y del $\text{P}-\text{CH}_2$ son equivalentes dando sendos multipletes a $\delta = 1.96$ y 3.27 (**2**), 1.96 y 2.91 (**3**) y 2.00 y 3.14 (**4**) ppm.

Los carbonos del ciclo de 5 miembros del indenilo se distinguen en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como dobletes a $\delta = 79.0$ ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 6.6$ Hz) (**2**), 73.2 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 8.0$ Hz) (**3**) y 75.4 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 7.1$ Hz) (**4**) para C1 y C3, y un doblete a $\delta = 90.6$ ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 2.4$ Hz) (**2**), 92.8 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 8.0$ Hz) (**3**) y 91.8 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 7.5$ Hz) (**4**) para C2.

Las señales de la olefina del grupo homoalilo también se ponen de manifiesto en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ por las señales del grupo metilideno como doblete a 115.2 ($^4J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz) ppm (**2**) o como singulete a $\delta = 115.0$ (**3**) y 115.1 (**4**) ppm. El grupo CH olefínico se observa como un doblete a 136.6 ($^3J_{\text{CP}} = 15.8$ Hz) (**2**), 137.0 ($^3J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz) (**3**) y 136.9 ($^3J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz) (**4**) ppm.

1. II. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}]$ (**5**).

La reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) con un exceso de Br_2 a temperatura ambiente en diclorometano da lugar a la formación del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}]$ (**5**) con un rendimiento del 95% (**Esquema 1.8**).



Esquema 1.8

El complejo **5** es un sólido naranja, estable al aire en estado sólido. Es soluble en diclorometano, parcialmente soluble en cloroformo e insoluble en hexano y ha sido caracterizado analítica y espectroscópicamente.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un doblete a δ 51.2 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 147.0$ Hz).

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están de acuerdo con la presencia del grupo indenilo (ver *parte experimental*) y de la fosfina coordinada $\kappa^1(\text{P})$.

En el espectro de RMN de ^1H los protones CHBr y CH_2Br aparecen como multipletes a $\delta = 4.09$, 3.75 y 3.54 ppm, respectivamente. Los protones del CH_2 y PCH_2 dan lugar a multipletes entre 1.76 y 3.18 ppm.

El ligando fosfina también se pone de manifiesto en el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ apareciendo las señales de los grupos CH_2Br y CHBr como singulete a $\delta = 36.0$ y doblete a $\delta = 52.9$ ($^3J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz) ppm, respectivamente.

En este caso podemos observar cómo además de la adición oxidante se ha producido la bromación del doble enlace de la olefina no enlazado al centro metálico³³.

- Determinación estructural del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}] (\mathbf{5} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

La difusión lenta de éter dietílico a través de una disolución concentrada del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}] (\mathbf{5})$ en diclorometano, permitió obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.1**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la *Tabla A.1* del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **5** se representa en la **Figura 1.7**.

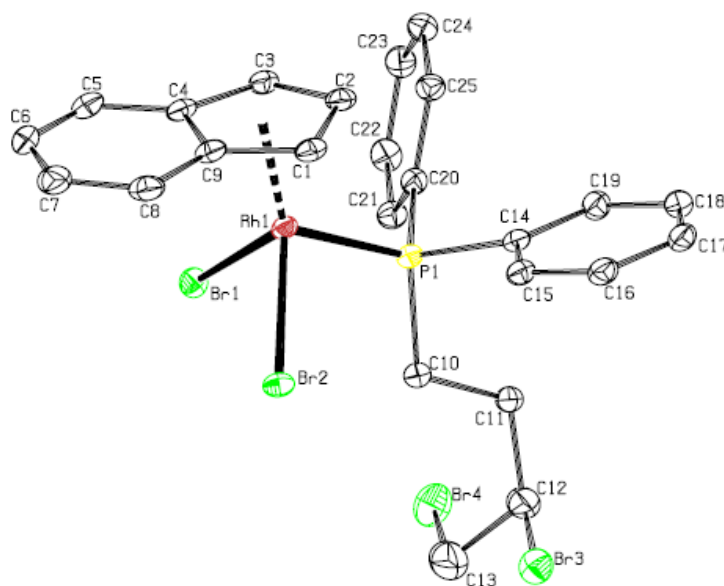


Figura 1.7: Representación tipo ORTEP del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}] (\mathbf{5})$. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad. Para una mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno.

El átomo de rodio presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, con una disposición de “banqueta de piano de tres patas”. El metal se encuentra enlazado η^5 al anillo indenilo, a los dos átomos de bromo y al átomo de fósforo.

Tabla 1.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **5**

Distancias de enlace (Å)

Rh(1)-Br(1)	2.492(1)	Rh(1)-CT01*	1.875(1)
Rh(1)-Br(2)	2.529(1)	P(1)-C(10)	1.830(6)
Rh(1)-P(1)	2.244(1)	C(10)-C(11)	1.531(8)
Rh(1)-C(1)	2.169(5)	C(11)-C(12)	1.521(9)
Rh(1)-C(2)	2.145(5)	C(12)-C(13)	1.491(8)
Rh(1)-C(3)	2.136(5)	C(12)-Br(3)	2.095(8)
Rh(1)-C(4)	2.345(5)	C(13)-Br(4)	1.984(8)
Rh(1)-C(9)	2.368(5)		

CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(9); C***: Centroide de C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9).

Ángulos de enlace (°)

CT01*-Rh(1)-P(1)	125.51(4)	P(1)-Rh(1)-Br(1)	86.20(4)
CT01*-Rh(1)-Br(1)	124.88(2)	P(1)-Rh(1)-Br(2)	95.72(4)
CT01*-Rh(1)-Br(2)	122.67(2)	Br(1)-Rh(1)-Br(2)	91.76(2)

CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(9); C***: Centroide de C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9).

El anillo benzo del ligando indenilo se orienta trans a la fosfina como se puede confirmar con el valor del ángulo diedro (10.29°) entre los planos C*-C**-Rh y C*-Rh-P(1). Esta orientación está de acuerdo con la mayor influencia trans de este ligando^{45,58}.

La distancia de enlace C(12)-C(13) (1.491(8) Å) es ligeramente menor que la esperada para un enlace C(sp³)-C(sp³) debido al desorden observado para esta cadena carbonada.

El ligando indenilo se coordina η⁵ al metal. Para medir la distorsión η⁵ → η³ existen distintos parámetros definidos en estado sólido a partir de la estructura obtenida por difracción de Rayos X^{58,59} (**Figura 1.8**) que son el parámetro de deslizamiento (Δ, *slip fold parameter*)⁶⁰, el ángulo bisagra (HA, *Hingle angle*)⁶¹ y el ángulo de pliegue (FA, *fold angle*)⁶².

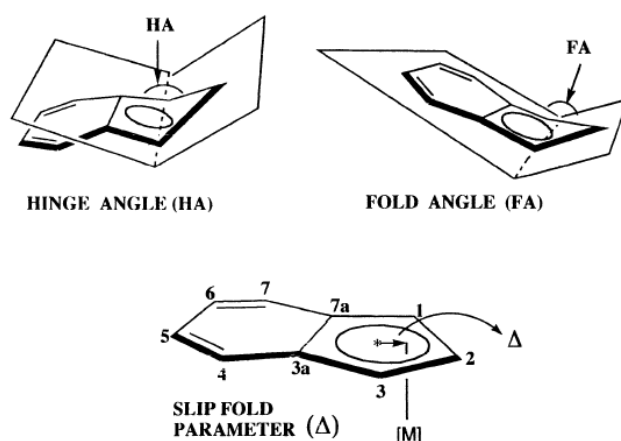


Figura 1.8: Ángulo bisagra (HA), ángulo pliegue (FA) y parámetro de deslizamiento (Δ), parámetros indicadores de la distorsión del ligando indenilo.

⁵⁸ Faller, J. W.; Crabtree, R. H.; Habib, A. *Organometallics* **1985**, *4*, 929.

⁵⁹ (a) Westcott, S. A.; Kakkar, K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777. (b) Barr, R. D.; Green, M.; Marder, T. B.; Stone, F. C. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1261.

⁶⁰ Se define como la diferencia entre las distancias de enlace promedio del metal a los carbonos del anillo que fusionan ambos anillos (C-3a y C-7a) y las distancias de enlace promedio del metal a los C1 y C3 del anillo de cinco miembros.

⁶¹ Se define como el ángulo formado por los planos [C-1, C-2, C-3] y [C-1, C-7a, C-3a, C-3] que representa el pliegue en los carbonos C-1 y C-3.

⁶² Se define como el ángulo formado [C-1, C-2, C-3] y [C-3a, C-4, C-5, C-6, C-7, C-7a].

En general, se considera que el ligando indenilo se coordina η^5 cuando los valores de HA son menores de 10° y Δ es menor de 0.25 \AA .

En nuestro caso la estructura en estado sólido confirma la coordinación η^5 ya que los valores de $\Delta = 0.204$ y $HA = 7.59^\circ$ están dentro de los rangos característicos.

La distorsión η^5 - η^3 también se determina en disolución. En este sentido, Baker y Tulip han descrito que el grado de distorsión se puede medir espectroscópicamente a través de los desplazamientos químicos de los carbonos 3a y 7a en RMN⁶³. Así, el parámetro $\Delta\delta(C-3a,7a)$ ⁶⁴ se define como la diferencia entre el valor medio de desplazamiento químico de estos carbonos en el compuesto y en el indenilo de sodio ($\delta = 130.7 \text{ ppm}$). Cuando este valor se encuentra entre -20 y -40 ppm se puede hablar de planaridad del ligando η^5 -indenilo; valores entre -10 y -20 ppm indican una distorsión parcial, mientras que valores entre $+5$ y $+30 \text{ ppm}$ son característicos de coordinaciones η^3 del ligando indenilo.

Para el complejo **5**, el valor de $\Delta\delta(C-3a,7a) = -13.8 \text{ ppm}$ nos indica que a diferencia de la coordinación η^5 en estado sólido, en disolución existe una distorsión parcial. Resultados similares ya han sido observados para otros complejos de rodio^{58,59b,65}.

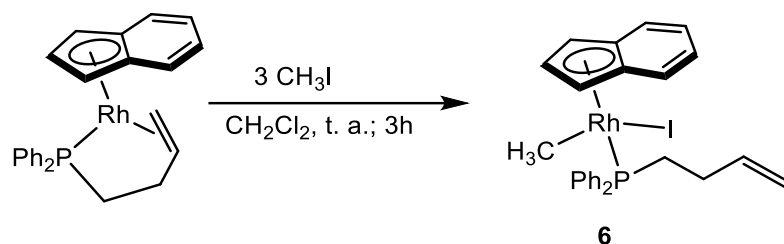
1. II. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{I})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**6**).

La reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) con tres equivalentes de yoduro de metilo en diclorometano durante 3 horas conduce a la formación del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{I})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**6**) como una mezcla de confórmeros en proporción aproximada 1:6 con un rendimiento del 66% (**Esquema 1.9**)

⁶³ Baker, R. T.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1986**, *5*, 839.

⁶⁴ $\Delta\delta(C-3a,7a) = (\delta\text{-C}3a,7a(\eta\text{-indenilo en el complejo})) - (\delta\text{-C}3a,7a(\eta\text{-indenilo de sodio}))$
 $\delta\text{-C}3a,7a(\eta\text{-indenilo de sodio}) = 130.7 \text{ ppm}$.

⁶⁵ (a) Huber, T. A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5811. (b) Marder, T. B.; Calabrese, J. C.; Roe, D. C.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1987**, *16*, 2012.



Esquema 1.9

El complejo **6** se aísla como un sólido naranja, es soluble en diclorometano, benceno y parcialmente soluble en hexano y ha sido caracterizado analíticamente, espectroscópicamente y a través de espectrometría de masas.

La presencia de los conformeros se pone de manifiesto en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ya que muestra dos señales doblete por acoplamiento con el rodio. La señal mayoritaria presenta un valor a $\delta = 35.9$ ($^1J_{\text{PRh}} = 160.5$ Hz) ppm, y la minoritaria a $\delta = 35.8$ ($^1J_{\text{PRh}} = 160.5$ Hz) ppm. La relación de señales determinado en el propio espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es aproximadamente 6:1.

El espectro es independiente de la temperatura entre 343 – 203 K, por lo que podemos descartar la existencia de un equilibrio dinámico en disolución bajo estas condiciones.

De los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sólo se comentarán las señales correspondientes al conformero mayoritario. El ligando indenilo presenta las señales características que están recogidas en la *Parte Experimental*.

En el espectro de RMN de ^1H observamos los protones del grupo CH_3 unidos directamente al centro metálico a $\delta = 1.74$ ppm como un doblete ($^3J_{\text{HP}} = 6.4$ Hz, $^2J_{\text{HRh}} = 2.8$ Hz).

Para la homoalilfosfina HADPP se observan los multipletes correspondientes a los protones de la olefina a $\delta = 4.93$ ($=\text{CH}_2$) y 5.62 ($=\text{CH}$) ppm. Los protones del CH_2 y del P-CH_2 se observan como multipletes a $\delta = 2.04$ (CH_2) y 2.42 y 2.90 (P-CH_2) ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el grupo CH_3 aparece como un doble doblete con un desplazamiento típico de unión M-C a $\delta = -9.3$ ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 26.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz), similar al observado para otros derivados Rh-CH_3 ⁶⁶. También destacan las señales del grupo metilideno de la olefina como un singulete a $\delta = 114.6$ ppm y el grupo CH olefínico como un doblete a $\delta = 137.5$ ($^3J_{\text{CP}} = 14.1$ Hz) ppm. Los CH_2 y los PCH_2 aparecen como dobletes a $\delta = 28.9$ ppm ($^2J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz) y $\delta = 27.1$ ($^1J_{\text{PC}} = 26.0$ Hz) ppm, respectivamente.

La mezcla de confórmeros observada se atribuye al impedimento de giro alrededor del metal, como ya se ha descrito previamente para otros complejos de rodio^{58,59b,65}. Este impedimento se justifica por la distorsión en el deslizamiento del modo η^5 a η^3 provocado en ciertos casos por el tamaño de los ligandos auxiliares debido a interacciones estéricas. El valor de $\Delta\delta(\text{C-3a,7a})$ ⁶⁴ = -13.1 ppm para el complejo **6**, indica que en disolución existe una distorsión parcial, al igual que ocurriría para el complejo **5**. La conformación preferida es aquella en la que el ligando con mayor influencia trans, en nuestro caso el grupo metilo, se encuentra trans al anillo benzo de seis miembros del grupo indenilo^{45,58} (**Figura 1.9**). Esta estereoquímica se confirma con el efecto NOE observado entre los protones del grupo metilo y los protones H1, H2, H3 del anillo de cinco miembros.

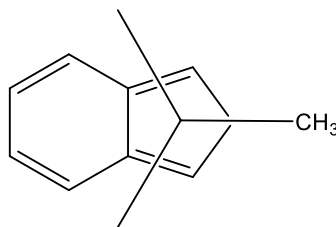


Figura 1.9: representación del confórmero mayoritario

⁶⁶ (a) Kataoka, Y.; Nakagawa, Y.; Shibahara, A.; Yamagata, T.; Mashima, K.; Tani, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 2095. (b) Morandini, F.; Pilloni, G. *Organometallics* **2003**, *12*, 3495.

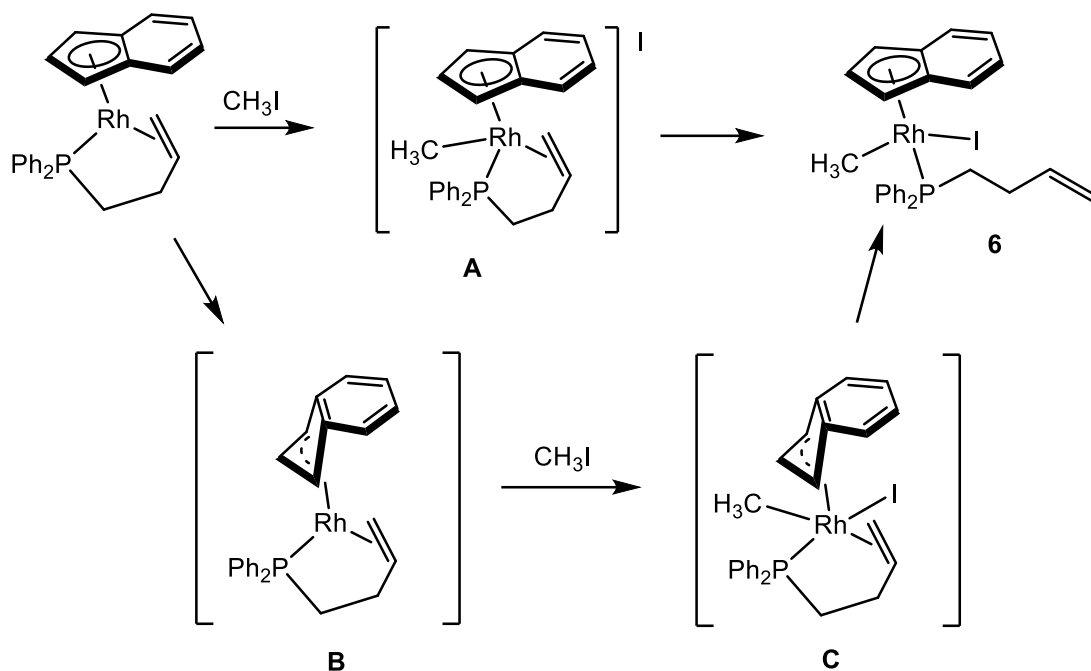
Diversos estudios realizados para el mecanismo de adición oxidante de yoduros de alquilo a complejos de rodio indican que el primer paso de reacción es el ataque nucleofílico del metal al grupo metilo dando lugar a un intermedio catiónico de Rh(III) de $18 e^{-33,67}$ (**Esquema 1.10, A**).

Con el objetivo de profundizar en el mecanismo de esta reacción, ésta se ha monitorizado mediante experimentos RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable. Para ello se ha disuelto el complejo **1** (0.02 M) en CD_2Cl_2 a 203 K y se adiciona CH_3I en proporción 1:3, registrando los espectros RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a diferentes tiempos de reacción y diferentes temperaturas desde 203 K hasta temperatura ambiente.

A 273 K se empieza a observar la formación de una serie de intermedios. Los desplazamientos químicos de estos intermedios a $\delta = 69.4$ ($^1J_{\text{RhP}} = 143.0$ Hz), 70.7 ($^1J_{\text{RhP}} = 210.8$ Hz) y 68.4 ($^1J_{\text{RhP}} = 168.6$ Hz) ppm indican que la fosfina está coordinada $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ y las constantes de acoplamiento indican que existen especies de Rh(I) ($^1J_{\text{RhP}} = 210.8$ Hz) y Rh(III) ($^1J_{\text{RhP}} = 143.0, 168.6$ Hz). Al mismo tiempo se observa cómo se va formando el producto de reacción, que es el único derivado en el medio de reacción en que la fosfina se encuentra en su coordinación monodentada $\kappa^1(\text{P})$.

La formación de estas especies nos permite proponer una segunda ruta de reacción en la que el primer paso sería el deslizamiento del indenilo de η^5 a η^3 (**Esquema 1.10, B**), que facilita la adición de yoduro de metilo dando lugar al producto de adición oxidante con la fosfina coordinada $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ (**Esquema 1.10, C**). Por último el deslizamiento del indenilo η^3 a η^5 con la apertura del anillo quelato conduce al producto final **6**. La existencia de dos caminos de reacción simultáneos explicaría el número y la naturaleza de las especies intermedias observadas en los espectros RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$.

⁶⁷ Doppiu, A.; Englert, U.; Salzer, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2166.



Esquema 1.10

Tiempos más largos de reacción conducen a la formación del complejo diyodado **2** en el medio de reacción. La formación de este complejo ya había sido observado previamente en la adición oxidante de yoduro de metilo a otros complejos de Rh como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ y se explica a través de mecanismos radicalarios⁶⁷.

La reacción del complejo **1** con otros derivados bromados como bromuro de propargilo o bromuro de bencilo a temperatura ambiente da lugar a reacciones muy poco selectivas. En ambas observamos mezclas del derivado dibromado **4** junto con los productos de adición oxidante. Sin embargo, en la reacción con yodobenceno, el compuesto de partida **1** permanece inalterado, resaltando la importancia de los reactivos utilizados para estas reacciones de adición oxidante.

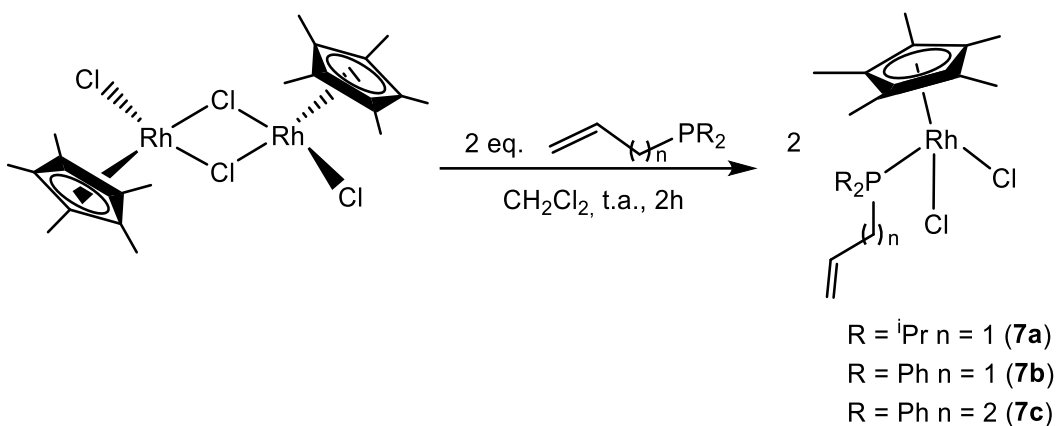
De forma general la obtención de complejos de Rh(III) con el ligando auxiliar indenilo requiere rutas de síntesis complejas que requieren varios pasos de reacción, incluyendo la manipulación de complejos de Rh(I) muy inestables al aire y la humedad. En nuestro caso, se han preparado complejos de Rh(III) con la fosfina HADPP que han resultado ser poco reactivos. Además, la síntesis de complejos análogos de rodio(I) con otros ligandos alquenilfosfina como ADIP y ADPP fue infructuosa⁶⁸. Por todas estas razones, nos planteamos la obtención de complejos alquenilfosfina de Rh(III) con el ligando pentametilciclopentadienilo (Cp*) que presenta rutas de síntesis más accesibles a través de la utilización del dímero $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ como compuesto de partida.

⁶⁸ El complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}_2]$ descrito en la bibliografía (ver *referencia 35*) no pudo ser preparado utilizando las condiciones experimentales descritas.

Parte B

1. II. 3 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($\text{R} = \textit{i}\text{Pr}$, $n = 1$ (**7a**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**7b**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$ (**7c**)).

La reacción del complejo dímérico $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ con dos equivalentes de la alquenilfosfina correspondiente en diclorometano a temperatura ambiente durante dos horas conduce a la formación de los complejos neutros $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}\textit{i}\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7a**), $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7b**) y $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7c**) con rendimientos del 67%, 86% y 85% respectivamente (**Esquema 1.11**).



Esquema 1.11

Los complejos **7a-c** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido y en disolución. Son solubles en disolventes orgánicos como acetona, acetonitrilo, diclorometano y THF, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en disolventes como hexano.

El complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7b**) ha sido descrito previamente en la bibliografía, a través de una ruta sintética que supone 24 horas a reflujo en benceno^{35b} por lo que el método descrito en esta *Memoria* posee claras ventajas sobre el descrito. Los datos

espectroscópicos para este complejo coinciden con los propuestos en la bibliografía^{35b} por lo que no serán discutidos en esta *Memoria*.

Los espectro de infrarrojo de estos compuestos muestra una banda de vibración de tensión ν (C=C) correspondiente a la olefina del grupo alqueno que aparece a 1626 (**7a**) y 1636 (**7c**) cm^{-1} .

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan una única señal doblete a 38.0 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 138.5$ Hz) (**7a**) y 28.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 137.3$ Hz) (**7c**) con constantes de acoplamiento típicas de complejos de Rh(III)⁵⁷. Los desplazamientos químicos obtenidos son característicos para complejos con alquenoilfosfinas coordinadas $\kappa^1(\text{P})$.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirman la presencia de los ligandos pentametilciclopentadienilo y fosfina unidos al centro metálico. Para el ligando C_5Me_5 , el espectro de RMN de ^1H muestra las señales correspondientes a los metilos como dobletes a 1.65 ppm ($^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz) (**7a**) y 1.35 ppm ($^4J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz) (**7c**). Por otra parte en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, aparecen un singulete (C_5Me_5) a 9.7 (**7a**) y 8.7 (**7c**) ppm y un doblete (C_5Me_5) a 98.4 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 4.7$ Hz) y 98.6 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 3.2$ Hz) para los complejos **7a** y **7c**, respectivamente. Este patrón de señales es característico del ligando pentametilciclopentadienilo y no volverá a ser comentado a lo largo de la *Memoria*.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales características para los grupos alqueno no coordinados al centro metálico. Así, en el espectro de RMN de ^1H , los protones del grupo PCH_2 se acoplan tanto con el fósforo como con el rodio por lo que se observan como multipletes a δ 3.16 (**7a**) y 2.86 (**7c**) ppm. Los protones geminales de la olefina aparecen también como multipletes a δ 5.15 (**7a**) y 4.83 (**7c**) ppm y el protón olefínico del grupo $=\text{CH}$, aparece como un multiplete a δ 6.00 (**7a**) y 5.65 (**7c**) ppm. Para el complejo **7c** los protones del grupo CH_2 aparecen como un multiplete a δ 1.95 ppm. Por su parte, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el grupo PCH_2 aparece como un doblete a δ 26.9 ($^1J_{\text{CP}} = 23.0$ Hz) ppm (**7a**) y 27.1 ($^1J_{\text{CP}} = 28.0$ Hz) ppm (**7c**). Los carbonos olefínicos se ven como doblete a δ 118.0 ($^3J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz) ppm (**7a**) y singulete a 114.7 ppm (**7c**) para el grupo metilideno $=\text{CH}_2$, y como dobletes a δ 133.3 ($^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz) ppm (**7a**) y 137.9 ($^3J_{\text{CP}} = 13.5$

Hz) ppm (**7c**) para el grupo =CH. Para el complejo **7c** el grupo CH₂ característico del fragmento homoalilo aparece como un singulete a δ 28.3 ppm.

Este patrón de señales es característico para las fosfinas coordinadas $\kappa^1(P)$ al centro metálico, y no volverá a ser comentado en detalle a lo largo de la *Memoria*.

- Determinación estructural de los complejos [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅){ κ^1 -(*P*)-^{*i*}Pr₂PCH₂CH=CH₂}] (**7a**) y [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅){ κ^1 -(*P*)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] (**7c**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de los complejos [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅){ κ^1 -(*P*)-^{*i*}Pr₂PCH₂CH=CH₂}] (**7a**) y [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅){ κ^1 -(*P*)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] (**7c**) en diclorometano permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X.

Las representaciones tipo ORTEP de las estructuras obtenidas para estos compuestos se representan en la **Figura 1.10**.

Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en las **Tabla 1.2**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en las *Tablas A.2* y *A.3* del *Apéndice I*.

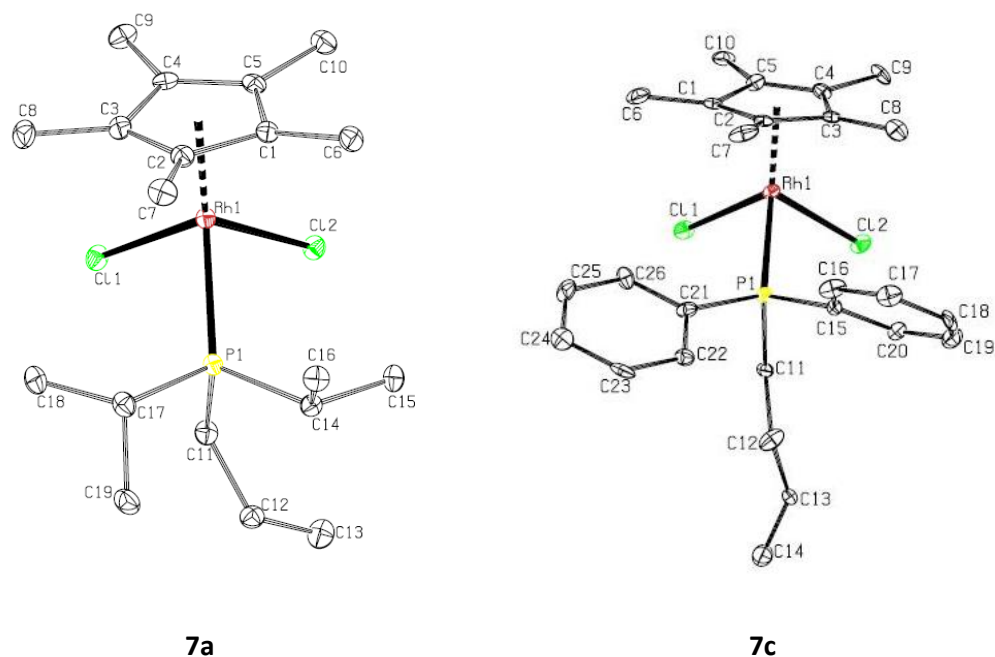


Figura 1.10: Diagrama tipo ORTEP de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7a**) y $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7c**). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

La estructura molecular de ambos complejos muestra un átomo de rodio enlazado η^5 al anillo aromático del ligando pentametilciclopentadienilo, al átomo de fósforo de la fosfina correspondiente y a dos átomos de cloro. Los ángulos de enlace alrededor del metal son consistentes con un entorno de coordinación pseudooctaédrico, adoptando el complejo una geometría típica de “banqueta de piano de tres patas”.

Tabla 1.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los complejo **7a** y **7c**

Distancias de enlace (Å)			
7a		7c	
Rh(1)-Cl(1)	2.410(1)	Rh(1)-Cl(1)	2.397(4)
Rh(1)-Cl(2)	2.405(9)	Rh(1)-Cl(2)	2.398(3)
Rh(1)-P(1)	2.346(1)	Rh(1)-P(1)	2.317(3)
Rh(1)-CT01*	1.826(1)	Rh(1)-CT01*	1.809(9)
P(1)-C(11)	1.854(4)	P(1)-C(11)	1.849(11)
C(11)-C(12)	1.485(5)	C(11)-C(12)	1.517(17)
C(12)-C(13)	1.314(6)	C(12)-C(13)	1.479(18)
		C(13)-C(14)	1.260(2)

CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Ángulos de enlace (°)			
7a		7c	
Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	88.86(3)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	92.20(12)
Cl(1)-Rh(1)-CT01*	120.29(2)	Cl(1)-Rh(1)-CT01*	122.28(8)
Cl(2)-Rh(1)-CT01*	123.48(2)	Cl(2)-Rh(1)-CT01*	121.68(10)
P(1)-Rh(1)-CT01*	135.60(3)	P(1)-Rh(1)-CT01*	133.06(8)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)	87.61(3)	Cl(1)-Rh(1)-P(1)	89.33(12)
Cl(2)-Rh(1)-P(1)	87.61(3)	Cl(2)-Rh(1)-P(1)	86.64(10)
C(11)-C(12)-C(13)	124.2(4)	C(12)-C(13)-C(14)	128.7(15)

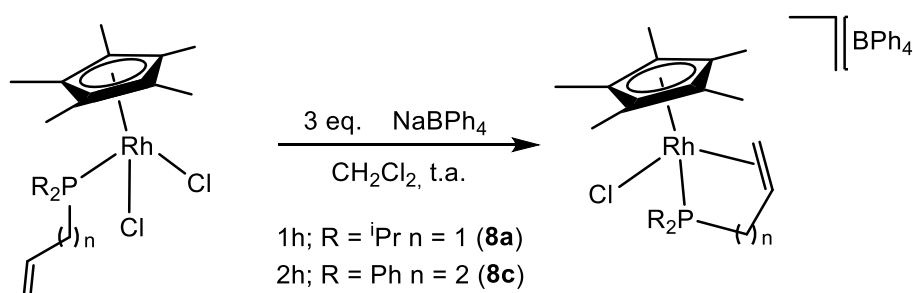
CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Las distancias C(12)-C(13) de 1.314(6) Å (**7a**) y C(13)-C(14) de 1.260(2) Å (**7c**) son típicas de doble enlace y son acordes con la no coordinación de la olefina al centro metálico.

Por otro lado, los valores de distancias Rh-Cl [2.410(1) y 2.405(1) (**7a**), 2.397(4) y 2.398(3) (**7c**) Å] y Rh-P [2.346(1) (**7a**), 2.317(3) (**7c**) Å] son similares a las descritas en la bibliografía para los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH=CH}_2\}_2][\text{PF}_6]^{35b}$ y $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}_2][\text{PF}_6]^{35b}$ siendo 2.376 y 2.402 Å para la distancia Rh-Cl y 2.349 y 2.363 Å para la distancia Rh-P respectivamente.

1. II. 4 Alquenilfosfinas coordinadas $\kappa^3(P,C,C)$. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr, n = 1 (**8a**), R = Ph, n = 2 (**8c**)).

Los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2\}]$ (R = ⁱPr, n = 1 (**7a**), R = Ph, n = 2 (**7c**)) reaccionan con tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio, en diclorometano a temperatura ambiente, para dar lugar a los complejos catiónicos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr, n = 1 (**8a**), R = Ph, n = 2 (**8c**)) en los que la olefina se coordina actuando como quelato $\kappa^3(P,C,C)$. Estos nuevos compuestos se aíslan con rendimientos del 87 y 91% respectivamente (**Esquema 1.12**). Los intentos de síntesis del derivado análogo con alildifenilfosfina a partir del complejo **7b** permiten observar en el medio de reacción mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ la formación de un complejo que presenta una señal singulete a δ -57.0 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 98.9$ Hz), que no ha sido posible aislar.



Esquema 1.12

Los compuestos **8a** y **8c** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido y en el caso de **8a** inestable en disolución a tiempos largos. Son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano y metanol e insolubles en éter dietílico y hexano. La naturaleza catiónica de estos complejos ha sido confirmada por medidas de conductividad molar en acetona, obteniéndose valores en un rango de 140-141 S·cm²·mol⁻¹ que están de acuerdo con el comportamiento como electrolitos 1:1⁶⁹. Estos compuestos han sido caracterizados analíticamente y espectroscópicamente.

En los espectros de infrarrojo se observa la coordinación de la olefina al centro metálico. La banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ aparece a 1451 (**8a**) y 1435 (**8c**) cm⁻¹, desplazándose en ambos casos a números de onda menores respecto a lo observado en los complejos **7a** y **7c** para el doble enlace no coordinado (1626 y 1636 cm⁻¹, respectivamente) como consecuencia de la retirada de densidad electrónica y retrodonación por parte del metal. También, se observan las bandas típicas del anión tetrafenilborato en el rango de 705-733 cm⁻¹.

Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} presenta una única señal doblete a δ -49.0 ppm (¹J_{PRh} = 95.7 Hz) (**8a**) y 61.6 ppm (¹J_{PRh} = 128.1 Hz) (**8c**) para estos complejos. El desplazamiento de la señal hacia campos más altos en el complejo **8a** respecto al correspondiente para la fosfina en su modo de coordinación $\kappa^1(\text{P})$, se debe a la formación de un ciclo de 5 miembros al coordinarse en la forma $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$. En el caso del complejo **8c** se produce un desplazamiento de la señal hacia campos más bajos, como ya se había observado para el complejo **1** debido a la formación de un ciclo de 6 miembros⁵³.

En los espectros de RMN de ¹H las señales correspondientes a la olefina aparecen a desplazamientos químicos más bajos que las correspondientes a la fosfina monodentada, confirmando su coordinación. Así, los protones geminales del alqueno aparecen como multipletes a 3.95 y 4.92 ppm (**8a**) y 4.53 ppm (**8c**) y el protón del grupo CH aparece también como multiplete a 4.62 (**8a**) y 5.40 (**8c**) ppm.

En los espectros de RMN de ¹³C{¹H} los carbonos del doble enlace también se desplazan a campos más altos debido a su coordinación $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$ observándose para el complejo **8a** dos

⁶⁹ Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.

dobletes a 89.6 ppm ($J_{CP} = 7.0$ Hz) ($=CH_2$) y 84.0 ppm ($J_{CP} = 15.9$ Hz) ($CH=CH_2$) y para el complejo **8c** dos señales anchas a 84.8 y 108.2 ppm para los grupos CH_2 y CH , respectivamente.

Como se comentó para el complejo $[Rh(\eta^5-C_9H_7)\{\kappa^3-(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH_2CH=CH_2\}]$ (**1**), cuando la olefina se coordina al metal, ésta puede orientarse en paralelo o en perpendicular respecto al ligando auxiliar (ver *pag 33*), en este caso el pentametilciclopentadienilo. Si el centro metálico es estereogénico, las dos caras de la olefina son diastereotópicas. De esta forma, es posible la formación de dos complejos diastereoisómeros según la coordinación de la olefina sea por su cara *re* o por su cara *si*⁵⁴.

Para el complejo **8a**, la diferencia de desplazamiento entre los dos protones H_a y H_b es de $\Delta\delta = 0.68$ ppm, y para el complejo **8c** esta diferencia es de $\Delta\delta = 0.87$ ppm, indicando que la olefina del grupo alqueno se coordina con orientación paralela al ligando pentametilciclopentadienilo en ambos complejos.

Con el fin de completar el estudio y confirmar estas observaciones, se ha determinado la estructura del compuesto **8c** en estado sólido mediante la técnica de difracción de rayos X.

- Determinación estructural del complejo $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$ (**8c**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$ (**8c**) en diclorometano, permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

La estructura obtenida para este compuesto se muestra en un diagrama tipo ORTEP en la **Figura 1.11**. Asimismo, los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se recogen en la **Tabla 1.3**, y todos los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.4 del Apéndice I*.

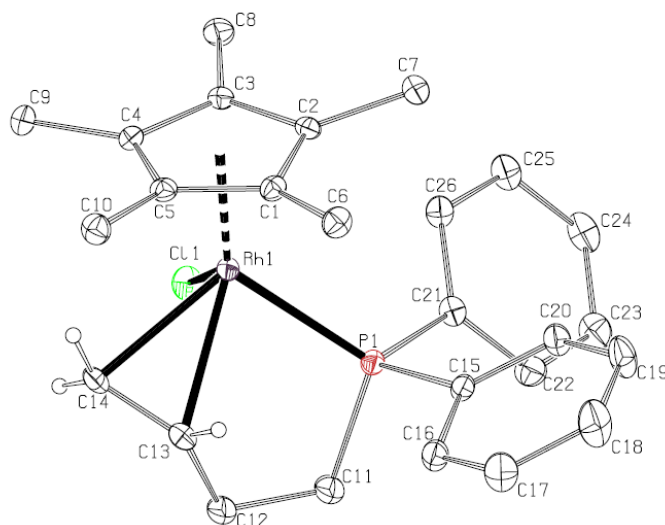


Figura 1.11: Diagrama tipo ORTEP del catión complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8c**). Los átomos de hidrógeno excepto los de la olefina se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

La molécula presenta una geometría pseudooctaédrica con una disposición característica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rodio se encuentra enlazado η^5 al pentametilciclopentadienilo, a un átomo de cloro, al átomo de fósforo del ligando homoalildifenilfosfina y η^2 al doble enlace C=C de este mismo ligando.

Las distancias Rh(1)-C(14) y Rh(1)-C(13) de 2.262(2) Å y 2.302(3) Å respectivamente, indican un enlace simétrico del rodio con la olefina. Además, la distancia C(13)-C(14) de 1.366(4) Å es más larga que la encontrada para un doble enlace libre (1.260(2) Å en el complejo **7c**), indicando su coordinación al centro metálico. Este valor de distancia de enlace está en concordancia con los descritos en la bibliografía para otros complejos similares con ligandos homoalildifenilfosfina en su coordinación quelato, como por ejemplo $[\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\}_2]$ ^{25b}, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\}(\text{PPh}_3)]$ ⁵⁶ y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{SbF}_6]$ ⁵⁶.

De acuerdo con los datos espectroscópicos en el cristal se detecta un único diastereoisómero; el cual aparece en su forma racémica, ya que cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico ($P 2_1/c$). En la estructura mostrada en la **Figura 1.11** se presenta el enantiómero de configuración relativa R_{Rh} con la olefina coordinada a través de su cara *si*; si bien, éste se encuentra en el cristal en la misma proporción que su enantiómero (S_{Rh} , *re*). Como se puede observar, la olefina se coordina de forma paralela al ligando pentametilciclopentadienilo, como se había podido predecir a través de RMN.

Tabla 1.3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **8c**

Distancias de enlace (Å)

Rh(1)-Cl(1)	2.400(1)	Rh(1)-CT01*	1.857(1)
Rh(1)-P(1)	2.320(1)	C(13)-C(14)	1.366(4)
Rh(1)-C(13)	2.302(3)	C(13)-C(12)	1.517(4)
Rh(1)-C(14)	2.262(2)	C(12)-C(11)	1.516(4)

CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Ángulos de enlace (°)

P(1)-Rh(1)-Cl(1)	84.30(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.2(3)
CT01*-Rh(1)-P(1)	128.66(2)	C(14)-Rh(1)-P(1)	108.09(7)
CT01*-Rh(1)-Cl(1)	124.15(2)	C(13)-Rh(1)-P(1)	75.96(7)
CT01*-Rh(1)-C(13)	133.89(7)	C(14)-Rh(1)-Cl(1)	83.04(8)
CT01*-Rh(1)-C(14)	116.36(7)	C(13)-Rh(1)-Cl(1)	92.82(8)

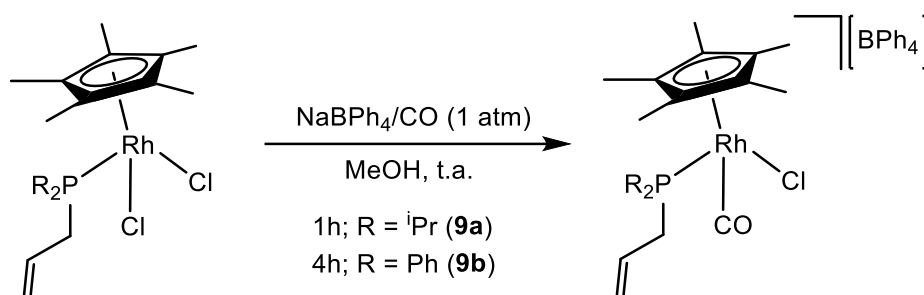
CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

1. II. 5 Síntesis y caracterización de complejos pentametilciclopentadienilo de rodio(III) con alildiisopropilfosfina, alildifenilfosfina y homoalildifenilfosfina a partir de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱPr, n = 1 (7a), R = Ph, n = 1 (7b), R = Ph, n = 2 (7c)).

Como se ha visto el uso de una sal extractora de halogenuros como es el tetrafenilborato de sodio permite crear una vacante en la esfera de coordinación del centro metálico que, en ausencia de otros ligandos, es ocupada por la olefina. Cuando en el medio de reacción se encuentra presente un ligando neutro se establece una competencia entre ambos. Así, la reacción de los compuestos **7a**, **7b** y **7c** con tetrafenilborato de sodio (NaBPh_4) en presencia de un ligando neutro en metanol permite preparar los compuestos catiónicos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{L})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr, n = 1, L = CO, CNCH₂Ph, CNCy, Py, PMe₃, P(OPh)₃; R = Ph, n = 1, L = CO, CNCH₂Ph, CNCy, Py, PMe₃, PPh₂Me, ADPP, P(OPh)₃; R = Ph, n = 2, L = CNCH₂Ph, CNCy, Py, P(OPh)₃). Las reacciones se han llevado a cabo en todos los casos con los tres compuestos precursores **7a-c**, sin embargo en la *Memoria* sólo se recogerán aquellas reacciones en las que se obtiene un único compuesto puro. De este modo, las reacciones del complejo **7a** con PPh₂Me y ADPP y las del complejo **7c** con CO y fosfinas conducen a mezclas que no se pudieron separar y no serán comentadas.

1. II. 5. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr (9a), R = Ph (9b)).

El borboteo con una corriente de CO a P = 1 atm a través de una disolución de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱPr (**7a**), R = Ph (**7b**)) y tetrafenilborato de sodio en metanol a temperatura ambiente conduce a la formación de los complejos catiónicos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr (**9a**), R = Ph (**9b**)) con rendimientos del 49 y 65% respectivamente (**Esquema 1.13**).



Esquema 1.13

Los complejos **9a** y **9b** son sólidos amarillos estables al aire. Son solubles en disolventes orgánicos como acetona y diclorometano e insolubles en metanol, éter dietílico y hexano.

Estos compuestos se han caracterizado tanto analíticamente como espectroscópicamente.

En los espectros IR de los complejos **9a** y **9b** se observa una banda de intensidad fuerte correspondiente a la vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$ del carbonilo a 2068 cm^{-1} (**9a**) y 2071 cm^{-1} (**9b**), además de la banda de intensidad débil de tensión $\text{C}=\text{C}$ del doble enlace de la alilfosfina a 1635 (**9a**) cm^{-1} . También se observan las bandas correspondientes al anión tetrafenilborato a 733 y 705 (**9a**) y 732 y 703 (**9b**) cm^{-1} .

En los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una única señal doblete a 52.1 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 113.5\text{ Hz}$) (**9a**) y 36.2 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 116.8\text{ Hz}$) (**9b**), observándose en ambos casos un desplazamiento a campos bajos respecto a la de los complejos de partida **7a** ($\delta 38.0\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PRh}} = 138.5\text{ Hz}$)) y **7b**^{35b} ($\delta 31.0\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{PRh}} = 142.8\text{ Hz}$)).

Por otra parte, los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirman la presencia de los ligandos pentametilciclopentadienilo y alilfosfina coordinada $\kappa^1(\text{P})$ (ver *parte experimental*), además de la coordinación del ligando carbonilo.

Así, en los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el carbono del grupo carbonilo aparece como un multiplete a 186.5 ppm (**9a**) o como un doblete por acoplamiento con rodio y fósforo a 185.2 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 73.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{CP}} = 29.8\text{ Hz}$) (**9b**).

Los valores de conductividad molar para disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona ($\Lambda_M = 142$ (**9a**), 140 (**9b**) $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) se encuentran dentro del rango habitual para electrolitos 1:1.

- Determinación estructural del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**9a**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**9a**) en diclorometano, condujo a la formación de monocristales adecuados para el estudio de su estructura por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.4**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la *Tabla A.5* del *Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el catión complejo se representa en la **Figura 1.12**.

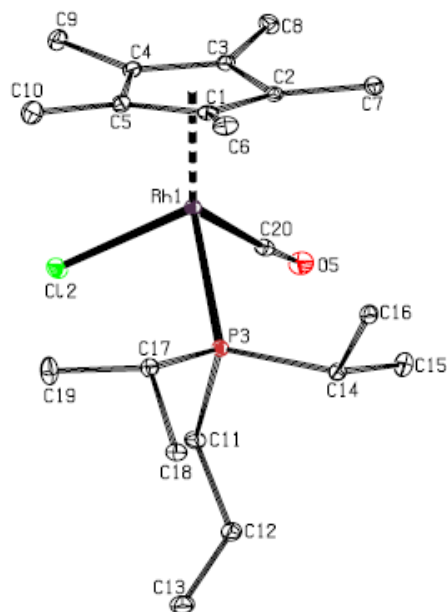


Figura 1.12: Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**9a**). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

Como se observa en la figura, el centro metálico presenta un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, adoptando una disposición típica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rodio se encuentra unido η^5 al anillo de pentametilciclopentadienilo, al átomo de fósforo del ligando alildiisopropilfosfina, al átomo de cloro y al átomo de carbono del ligando carbonilo.

La distancia Rh(1)-P(3) es de 2.373(1) Å y la distancia C(12)-C(13) es de 1.307(4) Å, adecuada para un doble enlace C=C no coordinado. Por su parte, la distancia Rh(1)-C(20) del ligando carbonilo de 1.951(3) Å y la distancia C(20)-O(5) de 1.062(3) Å son típicas de complejos de rodio con ligandos carbonilo como $[\text{Rh}(\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_4)(\text{CO})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ⁷⁰, $[\text{Rh}(\text{C}_{43}\text{H}_{64}\text{P}_2)(\text{CO})_2]$ ⁷¹, $[\text{Rh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}][\text{Cl}]$ ⁷² y

⁷⁰ Andrew, R. E.; Ferdani, D. W.; André Ohlin, C.; Chaplin, A. B. *Organometallics*, **2015**, *34*, 93.

⁷¹ Matsumoto, T.; Sasamori, T.; Miyake, H.; Tokitoh, N. *Organometallics*, **2014**, *33*, 1341.

⁷² Saikia, K.; Deb, B.; Dutta, D. K. *J. Mol. Cat. A. Chem.* **2014**, *381*, 188.

[RhCl(C₂₀H₁₇P)₂(CO)]⁷³ con distancias comprendidas para el enlace Rh-C entre 1.752(7)-1.921(3) Å y C-O entre 1.101(3)-1.299(6) Å.

El átomo de rodio supone un centro estereogénico en la molécula. En la **Figura 1.12** se presenta el enantiómero con configuración *S*, si bien el cristal pertenece a un grupo espacial centrosimétrico (*P* $\bar{1}$) y el enantiómero *R* se encuentra en igual proporción en el cristal.

Tabla 1.4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **9a**

Distancias de enlace (Å)

Rh(1)-P(3)	2.373(1)	C(20)-O(5)	1.062(3)
Rh(1)-Cl(2)	2.393(1)	P(3)-C(11)	1.846(3)
Rh(1)-C(20)	1.951(3)	C(11)-C(12)	1.498(4)
Rh(1)-CT01*	1.865(2)	C(12)-C(13)	1.307(4)

CT01*: Centroides de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Ángulos de enlace (°)

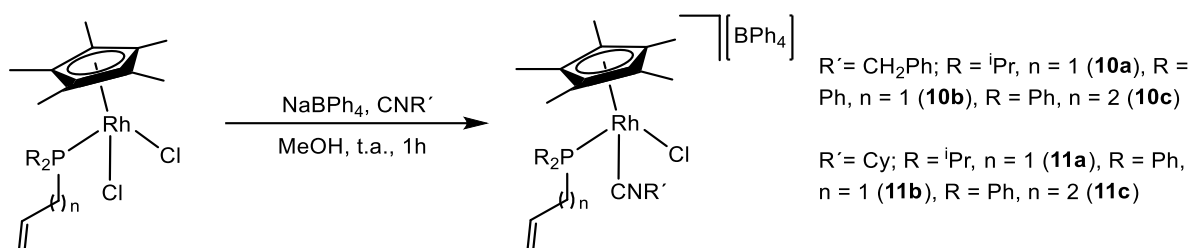
Cl(2)-Rh(1)-P(3)	89.07(2)	Rh(1)-C(20)-O(5)	174.1(3)
CT01*-Rh(1)-Cl(2)	118.73(2)	Cl(2)-Rh(1)-C(20)	92.05(8)
CT01*-Rh(1)-C(20)	123.66(7)	P(3)-Rh(1)-C(20)	89.23(8)
CT01*-Rh(1)-P(3)	132.87(2)	C(11)-C(12)-C(13)	124.6(3)

CT01*: Centroides de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

⁷³ Ogutu, H.; Kirsten, L.; Meijboom, R. *Acta Crystallogr. E.* **2012**, *68*, 545.

1. II. 5. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR}')\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ [$\text{R}' = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R} = \text{iPr}$, $n = 1$ (10a**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**10b**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$ (**10c**). $\text{R}' = \text{Cy}$; $\text{R} = \text{iPr}$, $n = 1$ (**11a**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**11b**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$ (**11c**)].**

La reacción de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($\text{R} = \text{iPr}$, $n = 1$ (**7a**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**7b**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$ (**7c**)) con bencilisocianuro o ciclohexilisocianuro en presencia de tetrafenilborato de sodio en metanol da lugar a la formación de los complejos catiónicos de fórmula general $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR}')\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ con rendimientos del 51 al 79% (**Esquema 1.14**).



Esquema 1.14

Todos los complejos son sólidos amarillos estables al aire. Son solubles en disolventes orgánicos como acetona y diclorometano e insolubles en metanol, hexano y éter dietílico y han sido caracterizados tanto analíticamente como espectroscópicamente.

En los espectros de IR se observan tres bandas representativas. Una de intensidad fuerte correspondiente a la tensión de enlace $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del isocianuro en el rango de $2197\text{-}2206\text{ cm}^{-1}$. Otra banda de intensidad débil observada es debida a la tensión $\text{C}=\text{C}$ del doble enlace de la fosfina ($\nu = 1603\text{-}1641\text{ cm}^{-1}$) en la zona habitual para esta tensión, indicando la coordinación $\kappa^1(P)$ de la fosfina. Por último, también destacan las bandas correspondientes al anión BPh_4^- con valores en los rangos $732\text{-}735$ y $703\text{-}705\text{ cm}^{-1}$.

En los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una señal doblete a δ 47.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 120.0$ Hz) (**10a**), 33.3 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 126.1$ Hz) (**10b**), 31.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 121.6$ Hz) (**10c**), 47.2 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 120.3$ Hz) (**11a**), 32.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 123.8$ Hz) (**11b**) y 31.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 121.6$ Hz) (**11c**). Todos los valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento son consistentes con complejos de Rh(III) en los que la fosfina está coordinada $\kappa^1(P)$ al centro metálico.

Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirman la presencia de los ligandos pentametilciclopentadienilo y la correspondiente fosfina (ver *parte experimental*), así como la coordinación del ligando isocianuro correspondiente.

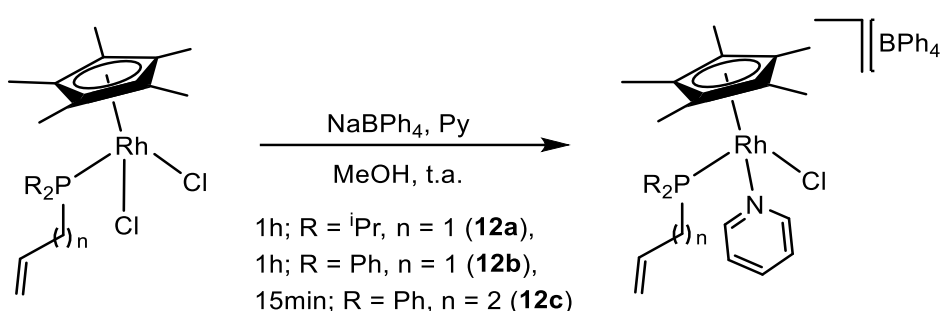
Así, para el bencilisocianuro en el espectro RMN de ^1H observamos un singulete a δ 4.79 (**10a**), 3.97 (**10b**), 4.77 (**10c**) ppm para los hidrógenos CH_2 , mientras que los protones del fenilo aparecen en la zona aromática enmascarada con las señales del anión BPh_4^- y de los fenilos en el caso de los complejos **10b** y **10c**. En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparece la señal correspondiente al CH_2Ph como un singulete a δ 49.7 (**10a**), 49.5 (**10b**), 49.6 (**10c**) ppm y las señales de los carbonos del grupo fenilo y el carbono cuaternario CNCH_2Ph se encuentran en la zona aromática.

Para el ciclohexilisocianuro en el espectro RMN de ^1H observamos varios multipletes en el rango de 1.41-2.16 ppm para los 10H de los grupos CH_2 y otro multiplete a δ 4.00 (**11a**), 3.90 (**11b**), 3.77 (**11c**) ppm para el protón CH del anillo ciclohexilo. En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los carbonos CH_2 del grupo ciclohexilo se ven como singuletes en el rango de 22.8 a 32.5 ppm y el carbono CH se ve también como un singulete a 56.8 (**11a**) y 56.4 (**11b** y **11c**) ppm. El carbono cuaternario coordinado al rodio aparece enmascarado dentro de la zona aromática excepto para el complejo **11a** que aparece como un multiplete a 128.3 ppm.

En todos los casos se ha confirmado la naturaleza catiónica de los complejos a través de medidas de conductividad molar en disolución de acetona o nitrometano (**11a**), obteniéndose valores en el rango de 112 a 150 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ coherentes con el comportamiento como electrolitos 1:1.

1. II. 5. C Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr, n = 1 (12a**), R = Ph, n = 1 (**12b**), R = Ph, n = 2 (**12c**)).**

Los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱPr, n = 1 (**7a**), R = Ph, n = 1 (**7b**), R = Ph, n = 2 (**7c**)) reaccionan con piridina en presencia de tetrafenilborato de sodio en metanol dando lugar a los complejos de fórmula $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ que se aíslan con rendimientos del 56 al 67% (**Esquema 1.15**).



Esquema 1.15

Los complejos **12a-c** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido pero inestables en disolución durante tiempos prolongados (**12a** y **12c**). Son solubles en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, parcialmente solubles en metanol e insolubles en hexano y éter dietílico.

Los análisis elementales y de masas realizados confirman la estequiometría propuesta. Asimismo, las medidas de conductividad molar registradas en disoluciones de acetona confirman la naturaleza catiónica de estos compuestos ($\Lambda_M = 135$ (**12a**), 131 (**12b**) y 141 (**12c**) $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

En los espectros de IR se observan, además de las bandas correspondientes al anión tetrafenilborato, bandas en el rango de 1603-1638 cm^{-1} características del doble enlace no coordinado al centro metálico.

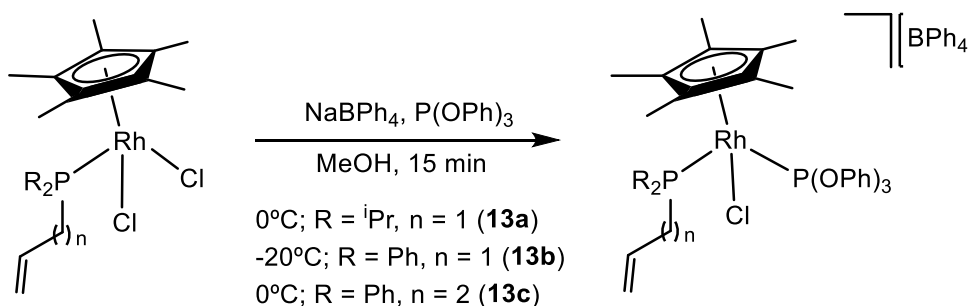
Los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran una única señal doblete a δ 32.6 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 136.0$ Hz) (**12a**), 27.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 137.8$ Hz) (**12b**), 27.9 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 136.2$ Hz) (**12c**), observándose en todos los casos un desplazamiento a campos más altos respecto a los complejos precursores **7a-c**.

Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirman la presencia de los ligandos pentametilciclopentadienilo y la correspondiente fosfina coordinada $\kappa^1(\text{P})$ (ver *parte experimental*), así como la coordinación del ligando piridina.

En los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparecen las señales correspondientes a la piridina coordinada en un rango de 7.35 a 9.29 ppm (^1H) y de 127.6 a 154.3 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

1. II. 5. D Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ^iPr , n = 1 (13a**), R = Ph, n = 1 (**13b**), R = Ph, n = 2 (**13c**)).**

La adición de trifenilfosfito, $\text{P}(\text{OPh})_3$ sobre los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ^iPr , n = 1 (**7a**), R = Ph, n = 1 (**7b**), R = Ph, n = 2 (**7c**)) en presencia de tetrafenilborato de sodio en metanol a 0°C para **13a** y **13c** o -20°C en el caso de **13b** da lugar a los compuestos de fórmula general $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ con rendimientos de entre el 30 y el 84% (**Esquema 1.16**).



Esquema 1.16

Estos compuestos son sólidos amarillos estables al aire en estado sólido. Son solubles en tetrahidrofurano, acetona y diclorometano, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano y metanol.

Todos ellos presentan valores de conductividad molar en acetona en el rango 113 – 144 S·cm²·mol⁻¹, los cuales están de acuerdo con un comportamiento como electrolitos 1:1.

Los espectros de IR para todos estos complejos, presentan la banda característica para la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ en el rango 1629 – 1636 cm⁻¹, debida a la presencia de la olefina no coordinada al centro metálico.

En los espectros de RMN de ³¹P{¹H} se observa un doblete a campos bajos correspondiente al ligando fosfito que aparece en un rango de δ 102.8 – 105.3 ppm, y otro doblete correspondiente al ligando fosfina, el cual aparece en un rango de δ 26.9 – 39.8 ppm (ver **Tabla 1.5**).

Tabla 1.5: Valores de desplazamiento químico (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) en los espectros RMN de ³¹P{¹H} registrados en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente.

	P(OPh)₃	Fosfina
13a	102.8 (² J _{PP} = 82.6 Hz, ¹ J _{PRh} = 243.6 Hz)	39.8 (² J _{PP} = 82.6 Hz, ¹ J _{PRh} = 122.7 Hz)
13b	104.8 (² J _{PP} = 87.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 239.6 Hz)	27.6 (² J _{PP} = 87.2 Hz, ¹ J _{PRh} = 123.8 Hz)
13c	105.3 (² J _{PP} = 89.8 Hz, ¹ J _{PRh} = 240.7 Hz)	26.9 (² J _{PP} = 89.8 Hz, ¹ J _{PRh} = 124.8 Hz)

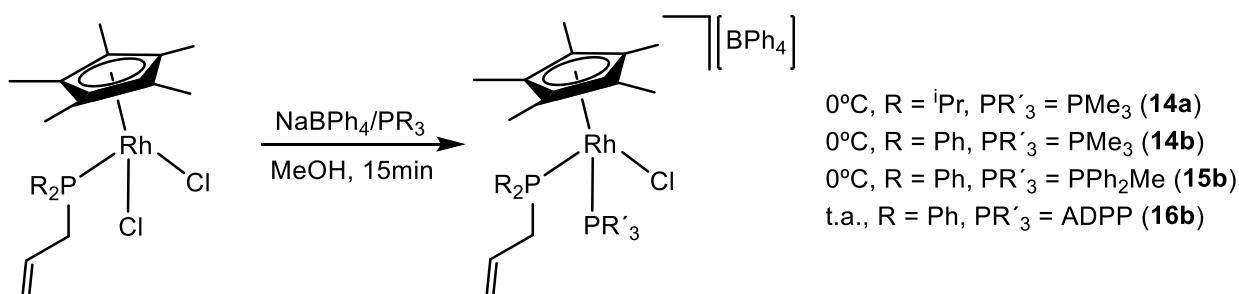
Las señales correspondientes a la olefina en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} están de acuerdo en todos los casos con la coordinación $\kappa^1(\text{P})$ para la alqueniolfosfina (ver *Parte Experimental*).

Por su parte, los ligandos fosfito también muestran en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} sus señales características. Así, cabe destacar en los espectros RMN de ¹³C{¹H} la señal doblete a 151.3 ppm (²J_{PC} = 18.5 Hz) (**13a**), 151.0 ppm (²J_{PC} = 17.1 Hz) (**13b**) y 150.8 ppm (²J_{PC} = 16.1 Hz) (**13c**) correspondiente a los carbonos ipso de los fenilos. El resto de señales tanto en ¹H como en ¹³C{¹H}

aparecen en la zona de aromáticos y están superpuestas con las señales del anión BPh_4^- y del grupo PPh_2 (complejos **13b** y **13c**).

1. II. 5. E Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PR}'_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = $i\text{Pr}$, $\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$ (14a**); R = Ph, $\text{PR}'_3 = \text{PMe}_3$ (**14b**), PPh_2Me (**15b**), ADPP (**16b**)).**

La reacción de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = $i\text{Pr}$ (**7a**), R = Ph (**7b**)) con un equivalente de la fosfina correspondiente en presencia de tetrafenilborato de sodio en metanol a 0°C (**14a-b** y **15b**) o temperatura ambiente (**16b**) conduce a la formación de los complejos catiónicos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PR}'_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ con rendimientos del 41 al 89% (Esquema 1.17).



Esquema 1.17

Los complejos **14a-b**, **15b** y **16b** son sólidos amarillos estables al aire pero no en disolución a tiempos largos. Son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente solubles en metanol e insolubles en hexano y éter dietílico.

El análisis elemental de C y H avala las estequiometrías propuestas. Los valores de conductividad molar para disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona para los complejos **14a-b**, **15b** y **16b** se encuentran dentro del rango habitual para electrolitos 1:1.

En los espectros de IR de **14a-b** y **16b** cabe destacar la banda de tensión C=C característica de los ligandos alilfosfina a 1623 (**14a**), 1629 (**14b**) y 1631 (**16b**) cm^{-1} .

En los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan para los complejos **14a-b** dos señales doble doblete, correspondientes al fósforo de la alilfosfina coordinada $\kappa^1(\text{P})$ a δ 38.5 ($^1J_{\text{PRh}} = 133.0$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 50.3$ Hz) (**14a**) y 24.8 ($^1J_{\text{PRh}} = 137.3$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 54.7$ Hz) (**14b**) y al ligando PMe_3 a δ -2.0 ($^1J_{\text{PRh}} = 134.6$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 50.3$ Hz) (**14a**) y 1.6 ($^1J_{\text{PRh}} = 131.2$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 54.7$ Hz) (**14b**). Para el complejo **15b** se observa un doble doblete de la alilfosfina a 20.2 ($^1J_{\text{PRh}} = 132.9$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 54.3$ Hz) ppm y un multiplete ancho a 12.2 ppm para PPh_2Me (**15b**) y para el complejo **16b** se observa una única señal doblete δ 20.5 ($^1J_{\text{PRh}} = 137.3$ Hz) correspondiente a los fósforos de ambas alilfosfinas coordinadas $\kappa^1(\text{P})$.

En los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales típicas de los ligandos pentametilciclopentadienilo y las alilfosfinas monodentadas recogidas en la *Parte Experimental*.

En los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparecen también las señales correspondientes a los ligandos trimetilfosfina y metildifenilfosfina. Así, en los espectros RMN de ^1H los metilos resuenan como un doblete a 1.63 y 1.13 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 10.8$ Hz) para los complejos **14a** y **14b**, respectivamente, y a 2.03 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 10.4$ Hz) para **15b**. Por otro lado en los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparece un doblete a 17.9 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 26.2$ Hz) (**14a**) y a 16.0 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 32.2$ Hz) (**14b**) mientras que para el complejo **15b** no se observa la señal correspondiente al metilo de la metildifenilfosfina.

Como se acaba de comentar en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **15b** la señal de fósforo para la fosfina PPh_2Me es un multiplete muy ancho. Por otra parte no se observa señal para el carbono del metilo de la PPh_2Me ni a temperatura ambiente ni a -30°C , sin embargo los espectros de correlación HSQC ponen de manifiesto que este carbono resuena alrededor de 13.0 ppm (**Figura 1.13**).

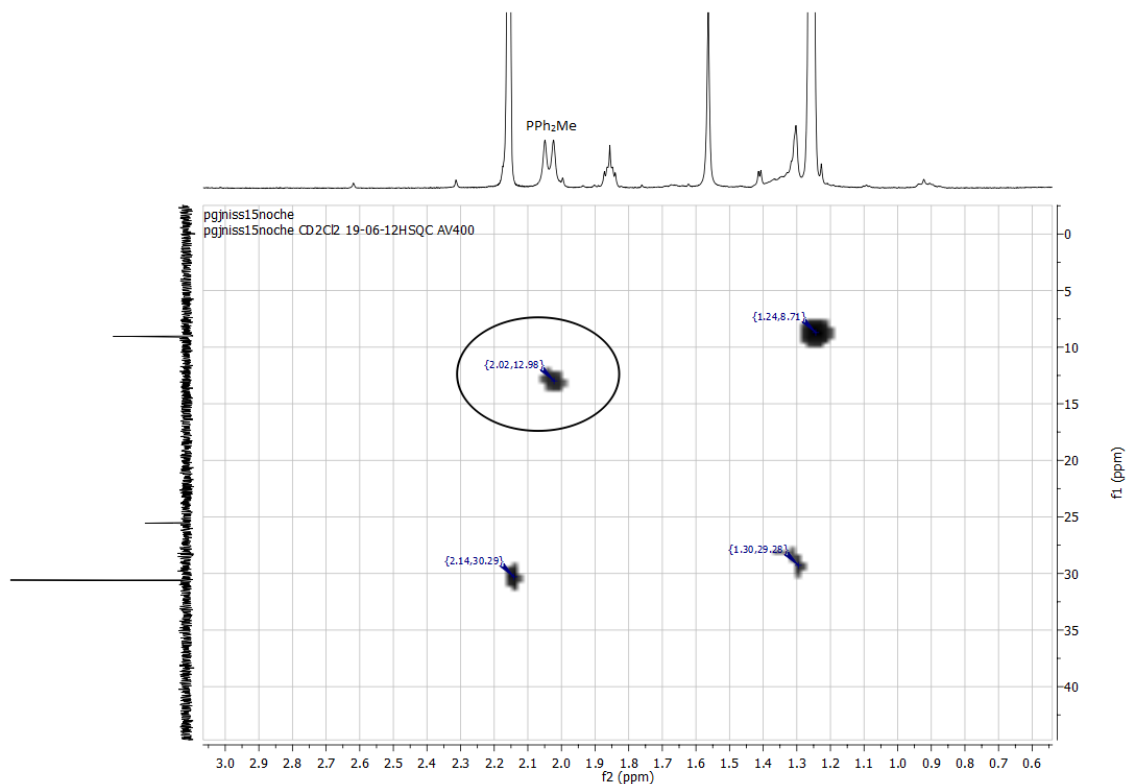


Figura 1.13: Espectro HSQC para el complejo **15b** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

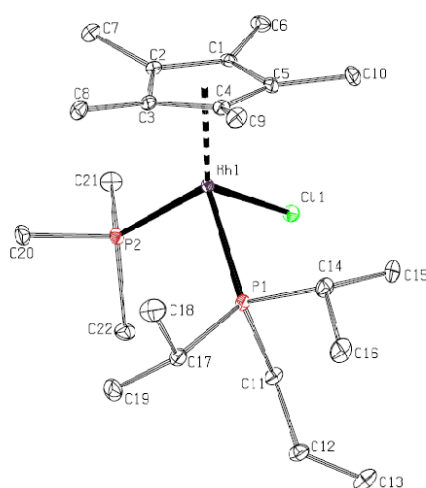
La estequiometría del derivado **15b** se ha confirmado además mediante espectrometría de masas (ESI) obteniéndose el fragmento $m/z = 699.0$ correspondiente al ión molecular y $m/z = 498.9$ debido a la pérdida de PPh_2Me .

- Determinación estructural del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**14a**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**14a**) en diclorometano, condujo a la formación de monocristales adecuados para el estudio de su estructura por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.6**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.6 del Apéndice I*.

El diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el catión del complejo **14a** se representa en la **Figura 1.14**.



14a

Figura 1.14: Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**14a**). Los átomos de hidrógeno y el anión BPh_4^- se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

El centro metálico presenta un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, coherente con los ángulos de enlace observados alrededor del rodio, adoptando una disposición típica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rodio se encuentra unido η^5 al anillo de pentametilciclopentadienilo, a un átomo de cloro y a dos átomos de fósforo de las correspondientes fosfinas.

Tabla 1.6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **14a****Distancias de enlace (Å)**

Rh(1)-P(1)	2.375(1)	P(1)-C(11)	1.851(3)
Rh(1)-P(2)	2.327(1)	C(11)-C(12)	1.491(5)
Rh(1)-Cl	2.404(1)	C(12)-C(13)	1.315(3)
Rh(1)-CT01*	1.884(1)		

CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Ángulos de enlace (°)

CT01*-Rh(1)-Cl(1)	118.81(2)	Cl(1)-Rh(1)-P(2)	85.82(3)
CT01*-Rh(1)-P(1)	129.73(2)	P(1)-Rh(1)-P(2)	97.37(3)
CT01*-Rh(1)-P(2)	123.47(2)	C(11)-C(12)-C(13)	122.5(4)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)	89.36(3)		

CT01*: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Las distancias Rh(1)-P(1) y Rh(1)-P(2) son de 2.375(1) y 2.327(1) Å, características para un enlace sencillo Rh-P. La distancia C(12)-C(13) de 1.315(3) Å es característica de un enlace doble C=C sin interacción con el centro metálico y es comparable con las distancias obtenidas para este enlace en los complejos **7a** y **9a** (ver *pages 51 y 61*).

Para el complejo **14a** el átomo de rodio supone un centro estereogénico en la molécula. En la **Figura 1.14** se presenta el enantiómero con configuración *R*, si bien el cristal pertenece a un

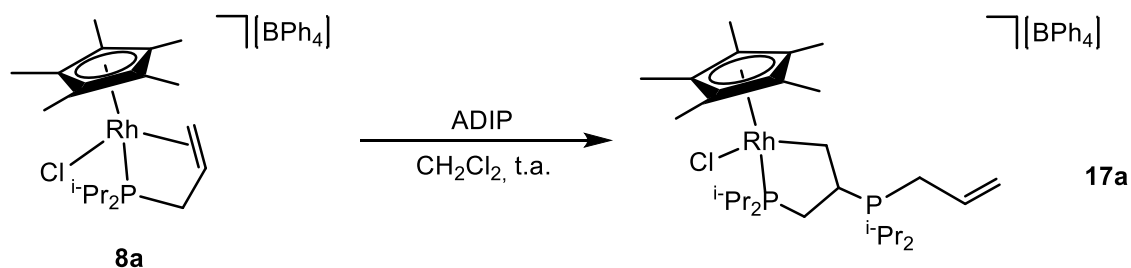
grupo espacial centrosimétrico ($P2_1/c$) y el enantiómero *S* se encuentra en igual proporción, como mezcla racémica.

1. II. 6 Ataques nucleofílicos a la olefina coordinada

Los complejos de fórmula general $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C)-R_2P(CH_2)_nCH=CH_2\}][BPh_4]$ presentan dos centros susceptibles de ser atacados por nucleófilos: el centro metálico o la olefina coordinada al metal. El ataque a la olefina coordinada genera complejos rodafosfaciclos que contienen ligandos $\kappa^2(P,C)$ mostrados a continuación.

1. II. 6. A Síntesis y caracterización del complejo $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^2-(P,C)-iPr_2PCH_2CH(iPr_2PCH_2CH=CH_2)CH_2\}][BPh_4]$ (**17a**).

Cuando se hace reaccionar el complejo $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$ (**8a**) con un equivalente de ADIP en diclorometano durante 30 min a temperatura ambiente se forma el complejo catiónico $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^2-(P,C)-iPr_2PCH_2CH(iPr_2PCH_2CH=CH_2)CH_2\}][BPh_4]$ (**17a**) que presenta un nuevo ligando bidentado coordinado $\kappa^2(P,C)$ con un sustituyente fosfonio. Este nuevo compuesto se aísla como un único diastereoisómero con rendimiento del 84% (**Esquema 1.18**).



Esquema 1.18

El complejo **17a** es un sólido naranja, estable al aire en estado sólido. Es soluble en metanol, diclorometano, acetona y tetrahidrofurano, e insoluble en éter dietílico y hexano. El análisis elemental de H y C realizado está en concordancia con la estequiometría propuesta para este complejo. Muestra además un comportamiento de electrolito 1:1 en acetona, como refleja la medida de conductividad molar ($\Lambda_M = 130 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

En el espectro de IR se observa una banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ a 1636 cm^{-1} correspondiente a la olefina sin coordinar.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales doble doblete con posiciones características y bien diferenciadas. Así, el átomo de fósforo coordinado al rodio y que forma parte del rodafosfaciclo aparece a 76.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 154.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PP}} = 55.6 \text{ Hz}$) mientras que el grupo fosfonio aparece a 36.1 ppm ($^3J_{\text{PRh}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PP}} = 55.6 \text{ Hz}$).

Estos datos de RMN concuerdan con las señales observadas para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}\{\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\}][\text{BPh}_4]$ descrito recientemente en nuestro grupo^{36b}.

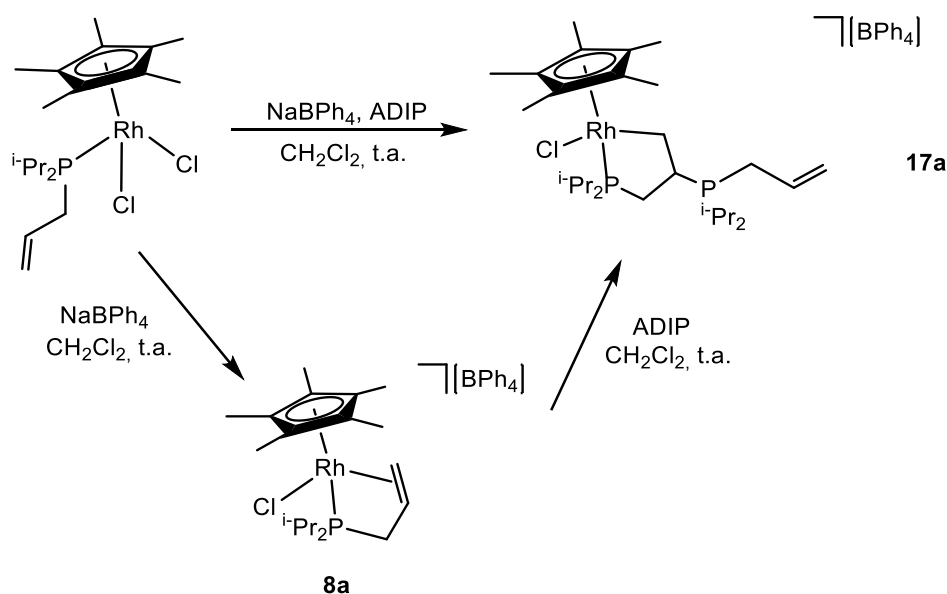
En los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ destacan dos grupos de señales: las correspondientes al grupo alilo y las que pertenecen al rodafosfaciclo.

Por un lado, los protones correspondientes al doble enlace de la olefina se observan como multipletes en el rango de 5.36-5.49 ppm para el grupo $=\text{CH}_2$ y a 5.71 ppm para el grupo $=\text{CH}$. Sus carbonos resuenan como dobletes a valores de desplazamiento químico 124.4 ($^3J_{\text{CP}} = 10.1 \text{ Hz}$) para el grupo $=\text{CH}_2$ y 124.3 ($^2J_{\text{CP}} = 8.1 \text{ Hz}$) para el grupo $=\text{CH}$.

De otro lado, las señales correspondientes a los átomos de H y C del ciclo fueron asignadas inequívocamente a través de experimentos bidimensionales HSQC. Así, en el espectro de ^1H , los grupos Rh- CH_2 y P CH_2 aparecen como dos multipletes a δ 1.80 y 2.02 ppm, correspondiendo un hidrógeno de cada grupo a cada una de las señales multiplete; por último, el grupo CH del ciclo se ve como una señal multiplete a δ 3.50 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el grupo Rh- CH_2 aparece como un singulete ancho a 22.9 ppm; el grupo P CH_2 resuena como un doblete a 24.6 ppm

($^1J_{CP} = 25.1$ Hz) y el grupo CH aparece como un doble doblete a 32.4 ppm ($^1J_{CP} = 25.1$ Hz, $^2J_{CP} = 15.1$ Hz).

La formación del complejo **17a** también puede llevarse a cabo a través de la reacción del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7a**) con un equivalente de ADIP en diclorometano en presencia de NaBPh_4 durante una hora a temperatura ambiente (**Esquema 1.19**).



Esquema 1.19

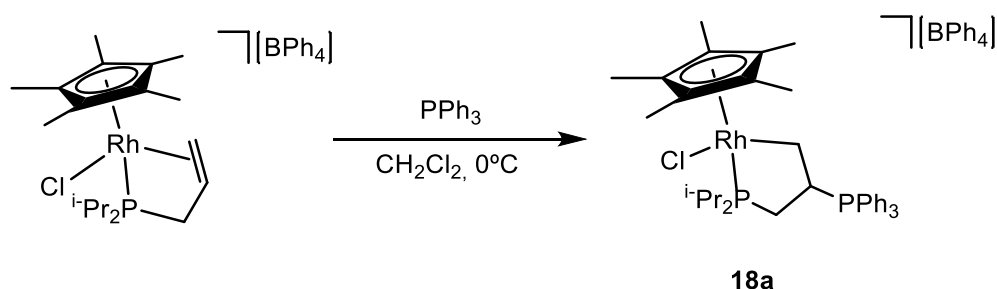
La formación del complejo **17a** puede explicarse suponiendo que la reacción ocurre a través de la extracción del cloruro y coordinación de la alildiisopropilfosfina $\kappa^3(P,C,C)$. Un ataque posterior de la fosfina al doble enlace genera el rodafosfaciclo obtenido. El mecanismo de esta reacción se confirma mediante la reacción del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8a**) con un equivalente de ADIP que da lugar al complejo **17a** (**Esquema 1.18**).

Los intentos de sintetizar los complejos similares a $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**17a**) utilizando los derivados $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7b**) para la fosfina ADPP y $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7c**) y $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8c**) para HADPP resultaron infructuosos. En

el primer caso para la alildifenilfosfina se puede explicar debido a la imposibilidad de síntesis del complejo quelato $\kappa^3(P,C,C)$. Para la homoalilfosfina, esta reacción da lugar a mezclas de productos en las que se observa la presencia del rodafosfaciclo de 6 eslabones.

1. II. 6. B Síntesis y caracterización del complejo $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^2-(P,C)-iPr_2PCH_2CH(PPh_3)CH_2\}][BPh_4]$ (**18a**).

De igual manera que la reacción del complejo **8a** y un equivalente de ADIP conduce al complejo catiónico **17a** con un ligando bidentado $\kappa^2(P,C)$, el complejo **8a** reacciona con un equivalente de trifenilfosfina (PPh_3) en diclorometano a $0^\circ C$ para dar lugar al complejo catiónico $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^2-(P,C)-iPr_2PCH_2CH(PPh_3)CH_2\}][BPh_4]$ (**18a**). Este nuevo producto se origina por un ataque nucleofílico a la olefina coordinada y se aísla con un rendimiento del 77% (**Esquema 1.20**).



Esquema 1.20

Este compuesto es un sólido naranja, estable al aire en estado sólido. Es soluble en tetrahidrofurano, metanol, acetona y diclorometano, e insoluble en éter dietílico y hexano.

El análisis elemental de C y H confirma la estequiometría propuesta para este complejo. Además, la medida de conductividad molar en acetona pone de manifiesto el comportamiento característico de un electrolito 1:1, con un valor de $\Lambda_M = 107 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para este compuesto muestra las dos señales doble doblete características para este tipo de ligando, como corresponde a los dos átomos de fósforo inequivalentes presentes en la molécula. El sustituyente trifenilfosfonio aparece a 24.9 ppm ($^3J_{PRh} =$

7.3 Hz, ${}^3J_{PP} = 62.0$ Hz). Por su parte, el átomo de fósforo coordinado al rodio aparece a 77.6 ppm (${}^1J_{PRh} = 153.1$ Hz, ${}^3J_{PP} = 62.0$ Hz).

En cuanto a los espectros de RMN de 1H y ${}^{13}C\{^1H\}$ son significativas las señales correspondientes a los grupos CH y CH_2 presentes en el ligando cíclico $\kappa^2(P,C)$. Así, el espectro RMN de ${}^{13}C\{^1H\}$ muestra un multiplete a 21.6 ppm para el grupo Rh- CH_2 , un doblete a 24.4 ppm (${}^1J_{CP} = 28.2$ Hz) para el grupo P CH_2 , y un doblete a 32.5 ppm (${}^1J_{CP} = 33.2$ Hz, ${}^2J_{CP} = 17.1$ Hz) para el carbono CH.

En el espectro de 1H destaca la señal del protón del grupo CH, la cual resuena a 4.75 ppm. Por su parte, los protones de los grupos metileno resuenan como dos multipletes a 1.43 y 2.15 ppm, siendo un hidrógeno del grupo Rh- CH_2 y otro del grupo P CH_2 para cada multiplete.

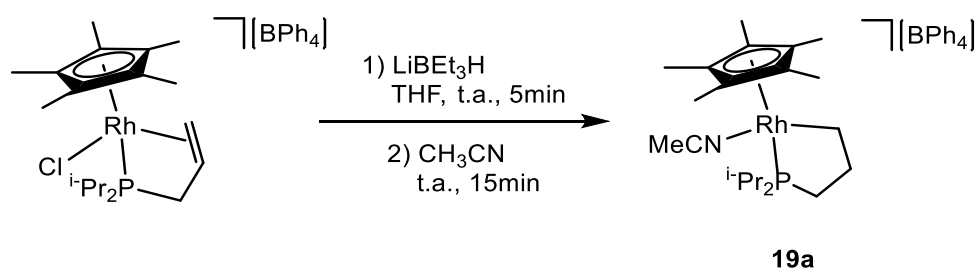
Las señales del grupo trifenilfosfonio tanto en los espectros de RMN de 1H como en ${}^{13}C\{^1H\}$ aparecen en la zona del espectro esperada para los protones y carbonos aromáticos.

Todos estos datos espectroscópicos indican que el producto final se obtiene como un único diastereoisómero. Sin embargo, en la monitorización de la reacción mediante RMN de ${}^{31}P\{^1H\}$ se observa a tiempos cortos, junto con los dobletes correspondientes al producto final, otra pareja de dobles dobletes a δ 79.7 (${}^1J_{PRh} = 153.6$ Hz, ${}^3J_{PP} = 67.1$ Hz), 24.6 (${}^3J_{PRh} = 7.1$ Hz, ${}^3J_{PP} = 67.1$ Hz) ppm, que presumiblemente son debidas a otro diastereoisómero. Con el transcurso del tiempo se produce un desplazamiento de las señales en ${}^{31}P\{^1H\}$ hacia un solo producto que permite la obtención del rodafosfaciclo de forma diastereoselectiva ya que la mezcla evoluciona hacia el diastereoisómero más estable, el de control termodinámico.

La reacción del complejo $[RhCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3-(P,C,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$ (**8a**) con otras fosfinas como PMe_3 y PPh_2Me en las mismas condiciones de reacción da lugar a mezclas de productos que no se pudieron caracterizar.

1. II. 6. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{MeCN})][\text{BPh}_4]$ (**19a**).

La reacción del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8a**) frente a un nucleófilo aniónico como LiEt_3H en tetrahidrofurano y posterior adición de acetonitrilo a temperatura ambiente, permite obtener el complejo catiónico $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{MeCN})][\text{BPh}_4]$ (**19a**) que contiene un rodafosfaciclo de cinco eslabones en su estructura generado mediante un ataque nucleofílico del hidruro sobre el C_β del grupo alilo coordinado y un grupo acetonitrilo completando la esfera de coordinación (**Esquema 1.21**).



Esquema 1.21

El complejo **19a** es un sólido marrón, estable al aire en estado sólido e inestable en disolución durante tiempos prolongados. Es soluble en tetrahidrofurano, acetona, metanol y diclorometano e insoluble en hexano y éter dietílico. La conductividad molar en acetona está de acuerdo con el carácter catiónico del complejo **19a** con un valor de $\Lambda_M = 130 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, característico de electrolitos 1:1.

El análisis elemental de C, H y N y la espectrometría de masas avalan la estequiometría propuesta.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una única señal doblete a 80.9 ($^1J_{\text{PRh}} = 154.3 \text{ Hz}$), en la zona esperada para este tipo de rodafosfaciclos.

En los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ destacan las señales correspondientes a los tres grupos metileno que forman parte del rodafosfaciclo. Así, se distinguen dos grupos de multipletes en el espectro de protón, los correspondientes al grupo Rh-CH_2 en el rango de 2.15-2.26 ppm y los del grupo CH_2 central y PCH_2 que aparecen en el rango de 1.70-2.05 ppm junto con los protones $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ del grupo isopropilo de la fosfina.

Por su parte, las señales de estos tres carbonos aparecen en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como dobletes a δ 23.8 ($^1J_{\text{CP}} = 31.2$ Hz) ppm para el grupo PCH_2 , a δ 29.3 ($^2J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz) ppm para el grupo CH_2 central y δ 31.8 ($^1J_{\text{CRh}} = 44.3$ Hz) ppm para el grupo Rh-CH_2 .

En los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ también se pone de manifiesto la presencia de la molécula de acetonitrilo coordinada, cuyos protones aparecen como una señal singulete a δ 2.10 ppm. Los carbonos correspondientes a este ligando resuenan a δ 10.3 ppm para el metilo y a δ 127.1 ppm para el grupo nitrilo $\text{C}\equiv\text{N}$.

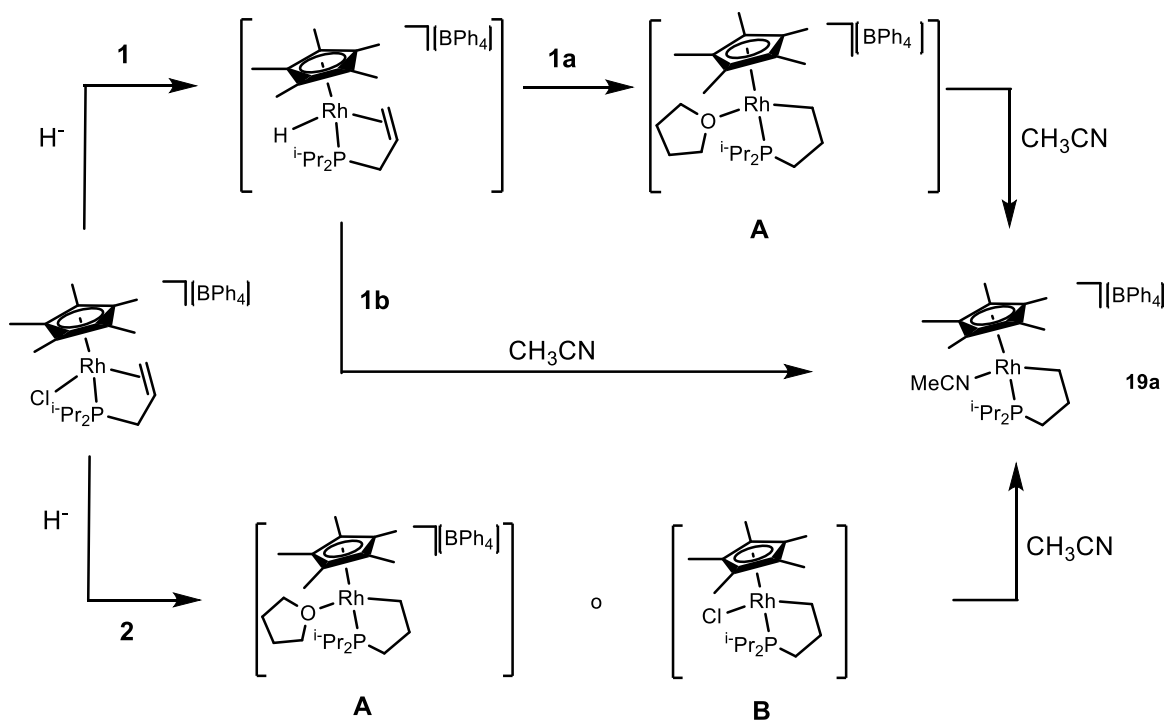
La adición de acetonitrilo es necesaria para aislar el producto **19a**, ya que en ausencia de CH_3CN no es posible aislar ningún derivado produciéndose la descomposición de la mezcla.

La monitorización de la reacción por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permite detectar en el primer paso de la reacción la formación de un intermedio a 81.7 ($^1J_{\text{PRh}} = 161.0$ Hz) ppm, correspondiente a un derivado $\kappa^2(\text{P,C})$.

De acuerdo con estos datos, se proponen dos mecanismos para la formación de este derivado (**Esquema 1.22**):

1. El ataque del hidruro al metal seguido de:
 - a. la migración intramolecular a la olefina dejando un hueco de coordinación que se ocuparía por el disolvente dando lugar a la especie **A**.
 - b. la migración intramolecular promovida por la adición de acetonitrilo dando lugar al producto final **19a**.
2. El ataque nucleofílico del hidruro a la olefina formándose un complejo $\kappa^2(\text{P,C})$ inestable, que podemos postular como el complejo neutro $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-(P,C)-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}]$ (**B**) o el complejo catiónico en el que una molécula de

tetrahidrofurano ocupa una posición en la esfera de coordinación $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{THF}\}][\text{BPh}_4]$ (**A**). La adición de acetonitrilo permite estabilizar este derivado $\kappa^2(P,C)$ dando lugar al producto final $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{MeCN}\}][\text{BPh}_4]$ (**19a**).



Esquema 1.22

- Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{MeCN}\}][\text{BPh}_4]$ (**19a**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{MeCN}\}][\text{BPh}_4]$ (**19a**) en diclorometano, condujo a la formación de monocristales adecuados para el estudio de su estructura por difracción de rayos X.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 1.7**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales aparecen detallados en la *Tabla A.7 del Apéndice I*.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el catión complejo se representa en la **Figura 1.15**.

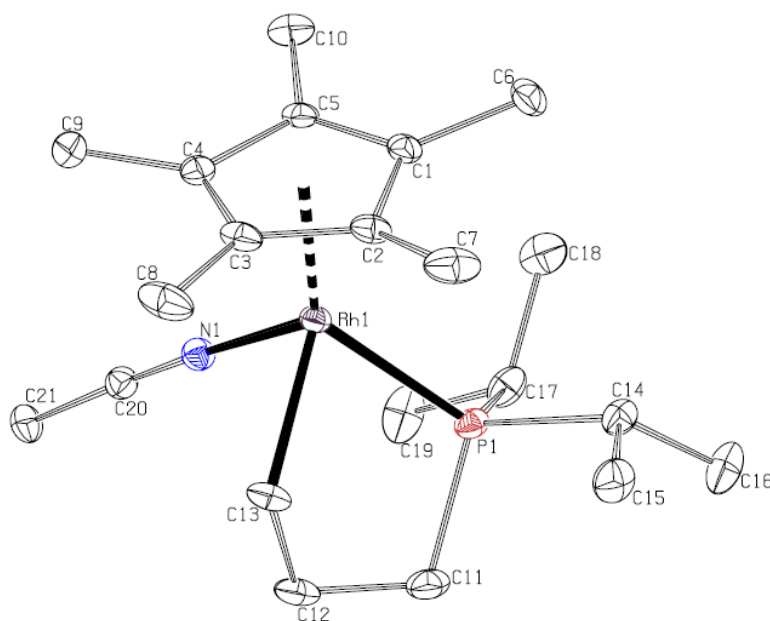


Figura 1.15: Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-(P,C)-}^1\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{MeCN}\}][\text{BPh}_4]$ (**19a**). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor probabilidad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

La estructura molecular muestra la existencia de un átomo de rodio enlazado al anillo de cinco eslabones del ligando pentametilciclopentadienilo, al átomo de nitrógeno de la molécula de acetonitrilo y al átomo de fósforo y de carbono del rodafosfaciclo dando lugar a una estructura típica de “banqueta de piano de tres patas”.

Tabla 1.7. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **19a****Distancias de enlace (Å)**

Rh(1)-CT01*	1.868(1)	P(1)-C(11)	1.844(3)
Rh(1)-P(1)	2.297(1)	C(11)-C(12)	1.516(5)
Rh(1)-N(1)	2.039(2)	C(12)-C(13)	1.531(4)
Rh(1)-C(13)	2.113(3)	N(1)-C(20)	1.138(4)

CT01*: Centroides de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Ángulos de enlace (°)

CT01*-Rh(1)-P(1)	135.12(2)	Rh(1)-P(1)-C(11)	106.10(12)
CT01*-Rh(1)-N(1)	121.89(7)	P(1)-C(11)-C(12)	108.2(2)
CT01*-Rh(1)-C(13)	126.68(9)	C(11)-C(12)-C(13)	111.1(3)
N(1)-Rh(1)-P(1)	93.68(7)	C(12)-C(13)-Rh(1)	113.5(2)
N(1)-Rh(1)-C(13)	82.75(11)	N(1)-C(20)-C(21)	177.6(3)
C(13)-Rh(1)-P(1)	80.32(10)	Rh(1)-N(1)-C(20)	168.3(2)

CT01*: Centroides de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Los valores de los ángulos de enlace C(13)-Rh(1)-P(1), N(1)-Rh(1)-P(1) y N(1)-Rh(1)-C(13) en torno al metal, así como los que incluyen el centroide del ciclo de cinco eslabones CT01*-Rh(1)-P(1), CT01*-Rh(1)-N(1) y CT01*-Rh(1)-C(13) son coherentes con un entorno de coordinación pseudooctaédrico alrededor del metal.

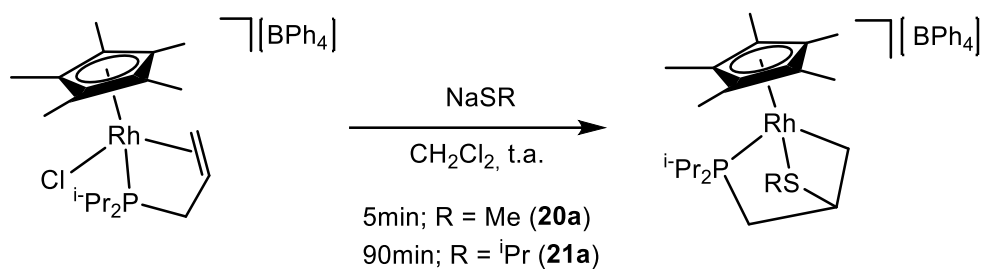
En la **Figura 1.15** se presenta el enantiómero de configuración relativa S_{Rh} , si bien, éste se encuentra en el cristal en la misma proporción que su enantiómero R_{Rh} ya que cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico ($P\bar{1}$).

Las distancias Rh(1)-P(1) y Rh(1)-C(13) de 2.297(1) y 2.113(3) Å son similares a las encontradas para otros complejos rodafosfaciclo de cinco eslabones como $[\text{Rh}(\mu\text{-Br})(\text{P}^i\text{Bu}_3)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}^i\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\}]_2[\text{BAR}^F_4]_2$ donde las distancias son de 2.2913(8) y 2.086(4) Å, respectivamente⁷⁴.

La característica más importante de esta estructura es la presencia del rodafosfaciclo de cinco eslabones. Las distancias C(11)-C(12) (1.516(5) Å) y C(12)-C(13) (1.531(4) Å) son típicas de enlaces sencillos C-C. Los carbonos del anillo presentan hibridación sp^3 de acuerdo con los valores de los ángulos alrededor de los carbonos C(11), C(12) y C(13) en el rango de 106-113°. La distancia Rh(1)-N(1) de 2.039(2) Å es similar a la de otros complejos con acetonitrilo similares descritos en la bibliografía como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{bpy})(\text{MeCN})][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{vbpy})(\text{MeCN})][\text{PF}_6]_2$ donde las distancias Rh-N son de 2.074 (2) y 2.084 (2) Å, respectivamente⁵⁰.

1. II. 6. D Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (20a), R = ⁱPr (21a)).

La reacción del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8a**) con los tiolatos de sodio NaSMe y NaⁱPr, como nucleófilos S-dadores aniónicos, conduce a la formación de los nuevos complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ con rendimientos del 62% (**20a**) y 85% (**21a**) (Esquema 1.23).



Esquema 1.23

⁷⁴ Townsend, N. S.; Chaplin, A. B.; Naser, M. A.; Thompson, A. L.; Rees, N. H.; Macgregor, S. A.; Weller, A. S. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8376.

Estos compuestos son sólidos de color marrón (**20a**) y amarillo (**21a**) estables al aire en estado sólido. Son solubles en acetona, diclorometano y tetrahidrofurano e insolubles en hexano.

Los análisis elementales de C, H y S confirman la estequiometría propuesta, y las medidas de conductividad molar en acetona están de acuerdo con su naturaleza iónica, comportándose como electrolitos 1:1 ($\Lambda_M = 113$ (**20a**) y 132 (**21a**) $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$).

También han sido caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas habituales. Así, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestra una única señal doblete a δ 67.5 ppm ($^1J_{PRh} = 147.5$ Hz) (**20a**) y δ 68.6 ppm ($^1J_{PRh} = 148.7$ Hz) (**21a**).

En el espectro de RMN de 1H destaca en todos los casos la señal correspondiente al protón del ciclo RS-CH, el cual aparece como un doblete ancho con una constante de acoplamiento con el fósforo elevada: δ 4.58 ppm ($^3J_{HP} = 41.1$ Hz) para **20a** y δ 4.90 ppm ($^3J_{HP} = 43.7$ Hz) para **21a**. Estos valores, inusualmente altos para el acoplamiento de este protón con el fósforo a través de tres enlaces, pueden explicarse por la existencia de hasta tres rutas distintas para este acoplamiento y por la tensión del anillo formado⁷⁵. Este hecho ya se había observado para los complejos análogos de rutenio $[Ru\{\kappa^3-(P,C,S)-iPr_2PCH_2CH(SR)CH_2\}(\eta^6-C_{10}H_{14})][BPh_4]^{36b}$ con constantes de acoplamiento en el rango de 42-47 Hz.

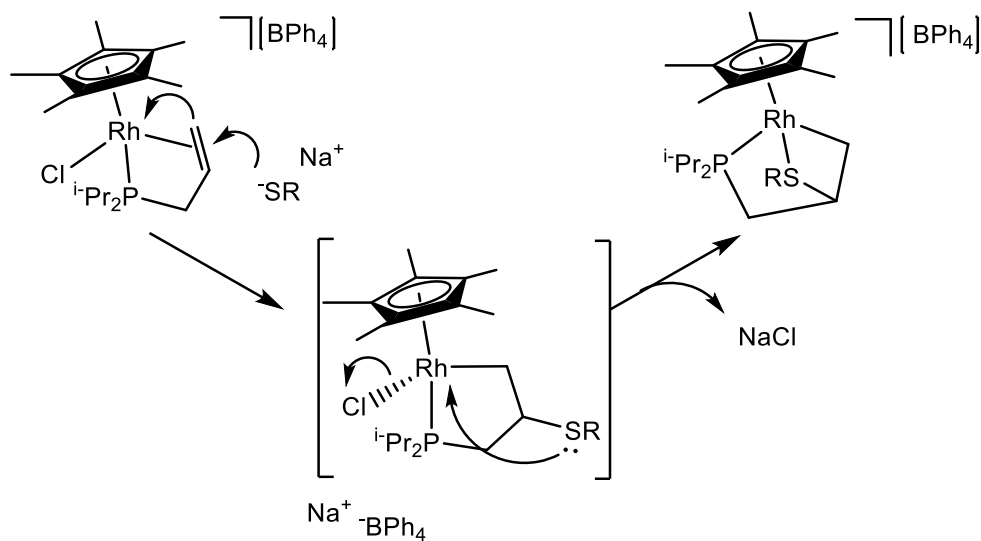
El resto de protones del ciclo aparecen en un rango de δ entre 1.39 y 2.15 ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ el grupo Rh-CH₂ aparece como un doblete a δ 9.0 ppm ($^1J_{CRh} = 18.1$ Hz, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz) y 9.6 ppm ($^1J_{CRh} = 24.3$ Hz, $^2J_{CP} = 4.8$ Hz,) para los compuestos **20a** y **21a**, respectivamente. Por otro lado, el grupo P-CH₂ aparece como un doblete a δ 23.9 ppm ($^1J_{CP} = 27.3$ Hz) (**20a**) y 24.0 ppm ($^1J_{CP} = 29.1$ Hz) (**21a**) respectivamente, mientras que el carbono SCH aparece como un singulete a δ 64.2 (**20a**) y 59.8 (**21a**) ppm.

Los compuestos formados resultan de un ataque formal del azufre a ambos centros electrófilos de la molécula, el rodio y la olefina. Un mecanismo que explique la formación del producto final para esta reacción es el ataque nucleofílico del tiolato sobre el C _{β} de la olefina

⁷⁵ Kühn, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, **2009**.

coordinada, generando un complejo neutro $\kappa^2(P,C)$, inestable en el medio de reacción. La existencia de un par de electrones libres en el átomo de azufre permite el ataque nucleofílico sobre el átomo de rodio y desplazamiento del ligando cloruro (ver **Esquema 1.24**).



Esquema 1.24

Los intentos realizados para promover esta u otras reacciones utilizando el complejo análogo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8c**) con diferentes tiolatos fueron insatisfactorios, observándose la descomposición del compuesto de partida.

1. III Parte experimental

1. III Parte Experimental

Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.

Los disolventes utilizados en este trabajo se han utilizado directamente desde un sistema de purificación de disolventes Pure-Solv 400 Solvent Purification System de Scharlab (en el caso de hexano, éter dietílico y tolueno) o destilado previamente bajo atmósfera inerte, utilizando hidruro de calcio (en el caso de acetonitrilo y diclorometano), sulfato de calcio (acetona), sodio (tetrahidrofurano), o el alcóxido de magnesio correspondiente (metanol y etanol) como agentes deshidratantes según métodos descritos en la bibliografía.

La mayor parte de los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa. Las fosfinas $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$ (ADPP)⁷⁶, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (HADPP)⁷⁷ fueron sintetizadas siguiendo los métodos descritos en la bibliografía. La fosfina ${}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$ (ADIP) fue sintetizada de forma análoga a ADPP⁷⁶.

⁷⁶ Clark, P. W.; Curtis, J. L. S.; Garrou, P. E.; Hartwell, G. E. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714.

⁷⁷ Dickson, R. S.; De Simone, T.; Campi, E. M.; Jackson, W. R. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 187.

Los complejos precursores $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ ⁷⁸, $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ⁷⁹, $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ⁸⁰, $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ^{35b}, así como el LiInd ⁸¹ también han sido sintetizados siguiendo los métodos encontrados en la bibliografía.

Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR): Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1720-XFT. Los espectros en estado sólido se han realizado en pastilla de bromuro potásico o entre placas de cloruro sódico utilizando nujol como agente aglomerante, registrando números de onda desde 4000 cm^{-1} hasta 600 (NaCl) o $400\text{ (KBr)}\text{ cm}^{-1}$. Los espectros en estado líquido se preparan utilizando disoluciones de los propios compuestos en diclorometano. Los números de onda registrados varían desde 2200 cm^{-1} hasta 1800 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción se indica entre paréntesis de acuerdo con la siguiente secuencia: mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Los espectros de RMN se han realizado en espectrómetros Bruker AV-400 que operan a $400.13\text{ (}^1\text{H)}$, $100.61\text{ (}^{13}\text{C)}$ y $161.95\text{ (}^{31}\text{P)}$ MHz, Bruker AV-300 y DPX-300 que operan a $300.13\text{ (}^1\text{H)}$, $75.45\text{ (}^{13}\text{C)}$ y $121.49\text{ (}^{31}\text{P)}$ MHz, y Bruker AV600 que opera a $600.15\text{ (}^1\text{H)}$ y $150.91\text{ (}^{13}\text{C)}$ MHz. Se emplearon tubos de 5 mm de diámetro y disolventes deuterados desoxigenados, utilizando la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético.

Los espectros de carbono-13 y de fósforo-31 se han efectuado con desacoplamiento total de protón, expresándose como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ respectivamente. Experimentos DEPT, bidimensionales de correlación $^1\text{H}/^1\text{H}$ (COSY) y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) se realizaron para la caracterización y correcta asignación de las señales en la mayoría de los compuestos. Experimentos ROESY,

⁷⁸ Cramer, R. *Inorg Chem.* **1962**, *1*, 722.

⁷⁹ Caddy, P.; Green, M.; Smart, L. E.; Woodward, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 648.

⁸⁰ White, C.; Yate, A.; Maitlis, P. *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228.

⁸¹ Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2547.

bidimensionales de correlación $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HMBC) y desacoplados selectivos como $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$ and $^{13}\text{C} \{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$ se llevaron a cabo sólo cuando fue necesario.

Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). En los espectros de protón y carbono-13 se ha tomado como referencia interna la señal del tetrametilsilano (TMS), mientras que en espectros de fósforo-31 se ha tomado como referencia externa una disolución acuosa de H_3PO_4 al 85%. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hertzios (Hz). La multiplicidad de las señales aparece indicada de acuerdo con la siguiente secuencia: s = singulete, sa = singulete ancho, d = doblete, dd = doble doblete t = triplete, c = cuatriplete, sept = septuplete, m = multiplete.

Los complejos presentes en esta *Memoria* que contienen el ligando auxiliar indenilo, presentan una coordinación η^5 al metal. Las señales de este grupo en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se han asignado de acuerdo con la numeración de átomos mostrada en la **Figura 1.16**.

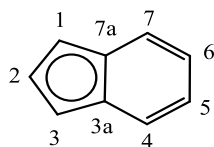


Figura 1.16. Numeración de átomos empleada para describir el ligando indenilo en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Análisis Elemental: Los análisis elementales de C, H, N y S se han realizado en un Analizador Elemental LECO TruSpec CHN en el Instituto de Investigación Química de Sevilla (CSIC) (responsable del Servicio: Florencia Vattier).

Espectrometría de Masas (E/M): Los espectros de masas con ionización por Electrospray (ESI) se han realizado en un espectrómetro Bruker MicroFlex, operando en modo positivo o negativo y empleando ditranol (DIT) como matriz, en un instrumento Ion Trap Bruker Esquire-6000; 6000Da, con disoluciones de diclorometano (1/1000) y metanol (1/1000). Dichos espectros se han

Capítulo 1

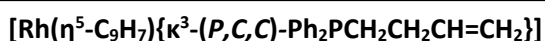
realizado en el Instituto de Investigación Química de Sevilla (CSIC) (responsable del Servicio: Gloria Gutiérrez Alcalá).

Medidas de conductividad: Las medidas de conductividad se han realizado a temperatura ambiente con un conductivímetro EC-Meter BASIC 30+ CRISON en disoluciones de concentración 10^{-3} o $5 \cdot 10^{-4}$ M.

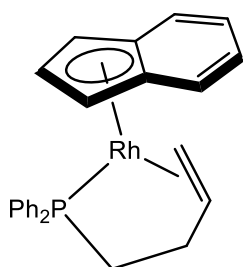
Difracción de Rayos X: La determinación estructural por difracción de Rayos X se ha realizado en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova equipado con una fuente de rayos X tipo Nova (microfoco y óptica con radiación de cobre), goniómetro de geometría kapa y detector de área CCD tipo Onyx (165 mm) con criostato Oxford Instruments Cryojet. La resolución de las estructuras ha sido realizada por la Dra. Josefina Díez (Departamento de Química Orgánica e Inorgánica) en la Universidad de Oviedo.

1. III. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1).

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (0.36 mmol, 100 mg) en tolueno (7.5 mL) se añade un equivalente de homoalildifenilfosfina (0.36 mmol, 86.4 μL) y la disolución naranja resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite naranja oscuro. Se purifica el residuo sobre una columna de alúmina en hexano utilizando hexano como eluyente. La fracción amarilla recogida se lleva a sequedad y se obtiene el compuesto como un sólido amarillo.



(1)



Fórmula molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{PRh}$

Peso molecular: 458.34 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 89%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{RhP}$: C (65.51), H (5.28)

Análisis elemental encontrado (%): C (65.51), H (5.38)

E / M (ESI): $m/z = 481$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 72.0$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 211.4$ Hz) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 1.18$ (m, 1H, PCH_2), 1.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, $=\text{CH}_2$), 1.64 (m, 1H, PCH_2), 1.83 (m, 1H, CH_2), 2.03 (m, 1H, CH_2), 2.95 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $=\text{CH}_2$), 4.26 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.21 y 5.31 (2sa, H-1 o H-3), 6.13 (sa, 1H, H-2), 7.02-7.82 (m, 14H, H-4,5,6,7, Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 24.4$ (dd, $^2J_{\text{CRh}} = 1.2$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz, PCH_2), 27.5 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 14.8$ Hz, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $=\text{CH}_2$), 30.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, CH_2), 60.1 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 15.1$ Hz, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz,

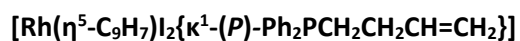
CH=CH₂), 74.1 (dd, ¹J_{CRh} = 9.1 Hz, ²J_{CP} = 4.0 Hz, C-1 o C-3), 77.0 (dd, ¹J_{CRh} = 8.1 Hz, ²J_{CP} = 4.0 Hz, C-1 o C-3), 93.3 (d, ¹J_{CRh} = 2.0 Hz, C-2), 113.2 y 133.6 (2d, ¹J_{CRh} = 2.0 Hz, C-3a y C-7a), 118.8-133.6 (C-4,5,6,7 y Ph) ppm.

IR (KBr): 1432 (m, C=C) cm⁻¹

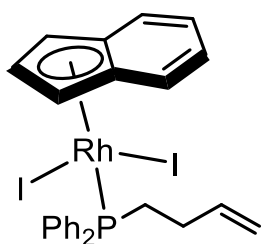
1. III. 2 Reacciones de adición oxidante

1. III. 2. A Síntesis y caracterización del complejo [Rh(η⁵-C₉H₇)I₂{κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] (2).

Sobre una disolución del complejo [Rh(η⁵-C₉H₇){κ³-(P,C,C)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] (1) (0.23 mmol, 100 mg) en diclorometano (10 mL) se añade un equivalente de yodo (0.23 mmol, 58 mg). La disolución amarilla cambia a color morado instantáneamente. La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 1h y transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un aceite oscuro. La adición de hexano da lugar a la precipitación de un sólido morado. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 mL) y el sólido morado se seca a presión reducida.



(2)



Fórmula molecular: C₂₅H₂₄I₂PRh

Peso molecular: 712.15 g/mol

Color: morado

Rendimiento: 65%

Análisis elemental teórico (%): C₂₅H₂₄I₂RhP: C (42.16), H (3.40)

Análisis elemental encontrado (%): C (42.03), H (3.62)

E / M (ESI): m/z = 735 [M + Na]⁺

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ = 52.4 (d, $^1J_{\text{RhP}}$ = 148.2 Hz) ppm.

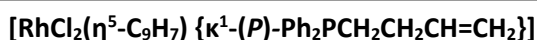
RMN ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ = 1.96 (m, 2H, CH_2), 3.27 (m, 2H, PCH_2), 4.89 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.99 (m, 1H, H-2), 5.49 (m, 2H, H-1,3) 5.63 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.27-7.92 (m, 14H, H-4,5,6,7,Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ = 29.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.7 Hz, CH_2), 35.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 35.5 Hz, PCH_2), 79.0 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 6.6 Hz, C-1 y C-3), 90.6 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 2.4 Hz, C-2), 115.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 9.0 Hz, $=\text{CH}_2$), 115.7 (s, C-3a y C-7a), 126.6-133.6 (C-4,5,6,7 y Ph), 136.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.8 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

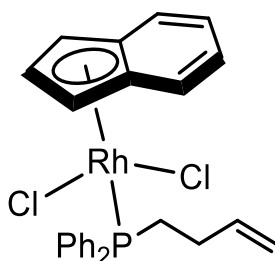
IR (KBr): 1635 (m, C=C) cm^{-1}

1. III. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (3).

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (0.23 mmol, 100 mg) en diclorometano (10 mL) se añade un equivalente de una disolución saturada de cloro en tetracloruro de carbono (0.23 mmol, 54 μL) y la disolución amarilla cambia a color naranja instantáneamente. La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 15min y transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida hasta 2 ml aprox. La adición de 20 mL de hexano da lugar a la precipitación de un sólido naranja. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (2 x 10 mL) y el sólido naranja se seca a presión reducida.



(3)



Fórmula molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{PRh}$

Peso molecular: 529.24 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 86%

Análisis elemental teórico (%): $C_{25}H_{24}Cl_2RhP \cdot 3 CH_2Cl_2$: C (42.89), H (3.86)

Análisis elemental encontrado (%): C (42.88), H (3.46)

RMN ^{31}P { 1H } (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 52.4$ (d, $^1J_{RhP} = 143.4$ Hz) ppm.

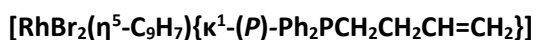
RMN 1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 1.96$ (m, 2H, CH_2), 2.91 (m, 2H, PCH_2), 4.89 (m, 2H, $=CH_2$), 5.06 (m, 1H, H-2), 5.29 (m, 2H, H-1 y H-3), 5.69 (m, 1H, $CH=CH_2$), 7.60-7.70 (m, 10H, Ph), 7.82-7.95 (m, 4H, H-4,5,6,7) ppm.

RMN ^{13}C { 1H } (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 26.4$ (d, $^1J_{CP} = 33.2$ Hz, PCH_2), 28.1 (d, $^2J_{CP} = 6.0$ Hz, CH_2), 73.2 (d, $^1J_{CRh} = 8.0$ Hz, C-1 y C-3), 92.8 (d, $^1J_{CRh} = 8.0$ Hz, C-2), 115.0 (s, $=CH_2$), 118.2 (s, C-3a y C-7a), 125.1-133.1 (C-4,5,6,7 y Ph), 137.0 (d, $^3J_{CP} = 16.1$ Hz, $CH=CH_2$) ppm.

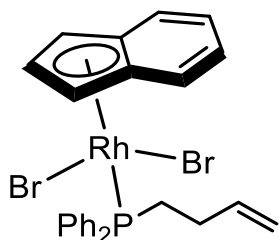
IR (KBr): 1636 (m, C=C) cm^{-1}

1. III. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[RhBr_2(\eta^5-C_9H_7)\{\kappa^1-(P)-Ph_2PCH_2CH_2CH=CH_2\}]$ (4).

Sobre una disolución del complejo $[Rh(\eta^5-C_9H_7)\{\kappa^3-(P,C,C)-Ph_2PCH_2CH_2CH=CH_2\}]$ (1) (0.23 mmol, 100 mg) en diclorometano (10 mL) se añade un equivalente de una disolución 1M de bromo en diclorometano (0.23 mmol, 230 μL) y se agita 15 min a 0°C. Transcurrido este tiempo, se concentra la disolución hasta 2 ml aprox. La adición de 20 mL de hexano da lugar a la precipitación del compuesto naranja deseado. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



(4)

Fórmula molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{PRh}$

Peso molecular: 618.15 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 96%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{RhP}$: C (48.58), H (3.91)

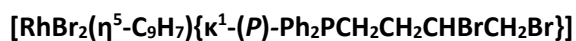
Análisis elemental encontrado (%): C (48.52), H (3.85)

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 52.0$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 144.6$ Hz) ppm.RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 2.00$ (m, 2H, CH_2), 3.14 (m, 2H, PCH_2), 4.94 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.04 (m, 1H, H-2), 5.36 (m, 2H, H-1,3) 5.71 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.58-7.70 (m, 10H, Ph), 7.87-7.97 (m, 4H, H-4,5,6,7) ppm.RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 28.7$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, CH_2), 29.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 34.7$ Hz, PCH_2), 75.4 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 7.1$ Hz, C-1 y C-3), 91.8 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 7.5$ Hz, C-2), 115.1 (s, $=\text{CH}_2$), 117.1 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 5.5$ Hz, C-3a y C-7a), 125.7-133.3 (C-4,5,6,7 y Ph), 136.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.IR (KBr): 1636 (m, C=C) cm^{-1}

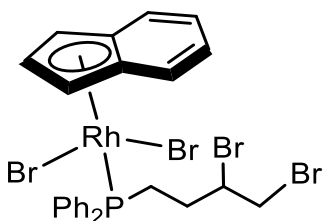
1. III. 2. D Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}\}]$ (5).

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (0.23 mmol, 100 mg) en diclorometano (10 mL) se añaden 3 equivalentes de una disolución 1M de bromo en diclorometano (0.69 mmol, 690 μL) y se agita 15 min a temperatura ambiente. Transcurrido este

tiempo, se concentra la disolución hasta 2 ml aprox. La adición de 20 mL de hexano da lugar a la precipitación del compuesto naranja deseado. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



(5)



Fórmula molecular: C₂₅H₂₄Br₄PRh

Peso molecular: 777.95 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 95%

Análisis elemental teórico (%): C₂₅H₂₄Br₄RhP · CH₂Cl₂: C (36.19), H (3.04)

Análisis elemental encontrado (%): C (38.60), H (3.11)

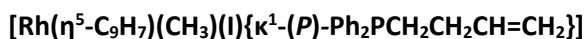
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 51.2 (d, ¹J_{RhP} = 147.0 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.76 y 2.20 (m, 2H, CH₂), 3.18 (m, 2H, PCH₂), 3.54 y 3.75 (m, 2H, CH₂Br), 4.09 (m, 1H, CHBr), 5.00, 5.31 y 5.51 (sa, 1H, H-1, H-2 y H-3), 7.62-8.00 (m, 14H, H-4,5,6,7, Ph) ppm.

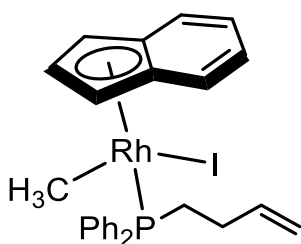
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 28.3 (d, ¹J_{CP} = 33.7 Hz, PCH₂), 31.6 (d, ²J_{CP} = 2.0 Hz, CH₂), 36.0 (s, CH₂Br), 52.9 (d, ³J_{CP} = 16.0 Hz, CHBr), 75.2 (d, ¹J_{CRh} = 7.3 Hz, C-1, C-2 o C-3), 75.9 (d, ¹J_{CRh} = 7.2 Hz, C-1, C-2 o C-3), 91.8 (d, ¹J_{CRh} = 7.1 Hz, C-1, C-2 o C-3), 116.6 (s, C-3a o C-7a), 117.3 (s, C-3a o C-7a), 125.6-133.5 (C-4,5,6,7 y Ph) ppm.

1. III. 2. E Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{I})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (6).

Sobre una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (0.23 mmol, 100 mg) en diclorometano (10 mL) se añaden tres equivalentes de yoduro de metilo (0.69 mmol, 66 μL) y la disolución se agita durante tres horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano precipita el compuesto naranja deseado. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida, obteniéndose el complejo como una mezcla de rotámeros en proporción 1:6.⁸²



(6)



Fórmula molecular: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{IPRh}$

Peso molecular: 600.28 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 66%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{IPRh} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (49.52), H (4.39)

Análisis elemental encontrado (%): C (49.44), H (4.53)

E / M (ESI): $m/z = 623$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 35.9$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 160.5$ Hz), 35.8 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 160.5$ Hz) ppm.

⁸² Para la caracterización de RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, sólo se observan con claridad las señales del rotámero mayoritario.

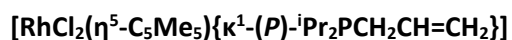
RMN ^1H (400.1 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 1.74 (dd, $^3J_{\text{HP}}$ = 6.4 Hz, $^2J_{\text{HRh}}$ = 2.8 Hz, 3H, CH_3), 2.04 (m, 2H, CH_2), 2.42 y 2.90 (m, 2H, PCH_2), 4.24 (sa, 1H, H-1 o H-3), 4.93 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.96 (sa, 1H, H-1 o H-3), 5.62 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.23 (m, 1H, H-2), 6.50-7.90 (m, 14H, H-4,5,6,7, Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = -9.3 (dd, $^1J_{\text{CRh}}$ = 26.0 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.2 Hz, CH_3), 27.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 26.0 Hz, PCH_2), 28.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, CH_2), 73.2 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 7.0 Hz, C-1 o C-3), 81.9 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 17.0 Hz, C-2), 103.5 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 4.0 Hz, C-1 o C-3), 114.6 (s, $=\text{CH}_2$), 117.1 (s, C-3a o C-7a), 118.1 (s C-3a o C-7a), 119.7-135.0 (C-4,5,6,7 y Ph), 137.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.1 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

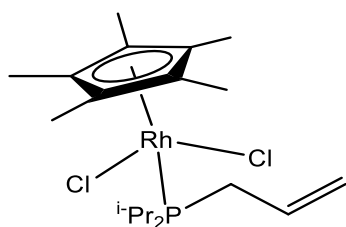
IR (KBr): 1636 (m, $\text{C}=\text{C}$) cm^{-1}

1. III. 3 Alquenilfosfinas coordinadas $\kappa^1(\text{P})$. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = $i\text{Pr}$, n = 1 (**7a**), R = Ph, n = 2 (**7c**)).

Sobre una disolución del complejo dímero $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (0.16 mmol, 100 mg) en CH_2Cl_2 (12 mL) se añaden dos equivalentes de la correspondiente alquenilfosfina [0.32 mmol, 49 μL ADIP (**7a**), 71 μL HADPP (**7c**)] y la disolución rojiza se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida hasta 2 mL aprox. La adición de 20 mL de éter dietílico da lugar a la precipitación del compuesto naranja deseado. El sólido se lava con éter dietílico (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



(7a)



Fórmula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{PRh}$

Peso molecular: 467.26 g/mol

Color: rojizo

Rendimiento: 67%

Análisis elemental teórico (%): C₁₉H₃₄Cl₂PRh: C (48.84), H (7.33)

Análisis elemental encontrado (%): C (48.36), H (7.30)

E / M (FAB): m/z 431 [M- Cl]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 38.0 (d, ¹J_{RhP} = 138.5 Hz) ppm.

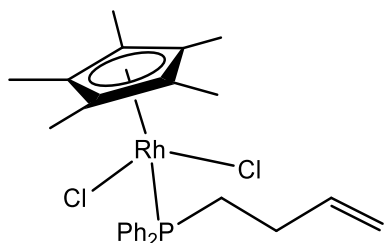
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.30-1.38 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.65 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.52 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.16 (m, 2H, PCH₂), 5.15 (m, 2H, =CH₂), 6.00 (m, 1H, CH=CH₂) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.7 (s, C₅Me₅), 18.9 (s, PCH(CH₃)₂), 19.1 (d, ²J_{CP} = 2.3 Hz, PCH(CH₃)₂), 26.2 (d, ¹J_{CP} = 20.4 Hz, PCH(CH₃)₂), 26.9 (d, ¹J_{CP} = 23.0 Hz, PCH₂), 98.4 (d, ¹J_{CRh} = 4.7 Hz, C₅Me₅), 118.0 (d, ³J_{CP} = 8.7 Hz, =CH₂), 133.3 (d, ²J_{CP} = 10.3 Hz, CH=CH₂) ppm.

IR (KBr): 1626 (m, C=C) cm⁻¹

[RhCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}]

(7c)



Fórmula molecular: C₂₆H₃₂Cl₂PRh

Peso molecular: 549.32 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 85%

Análisis elemental teórico (%): C₂₆H₃₂Cl₂PRh · C₄H₁₀O: C (57.80), H (6.79)

Análisis elemental encontrado (%): C (58.12), H (6.84)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 28.8 (d, ¹J_{RhP} = 137.3 Hz) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.35 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 3.2 Hz, 15H, C_5Me_5), 1.95 (m, 2H, CH_2), 2.86 (m, 2H, PCH_2), 4.83 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.65 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.49-7.59 (m, 6H, Ph), 7.87-7.97 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 8.7 (s, C_5Me_5), 27.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 28.0 Hz, PCH_2), 28.3 (s, CH_2), 98.6 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 3.2 Hz, C_5Me_5), 114.7 (s, $=\text{CH}_2$), 128.2-133.9 (Ph), 137.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.5 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

IR (KBr): 1636 (m, $\text{C}=\text{C}$) cm^{-1}

1. III. 4 Alquenilfosfinas coordinadas $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = $i\text{Pr}$, n = 1 (8a**), R = Ph, n = 2 (**8c**)).**

Una suspensión del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [0.21 mmol, 100 mg (**7a**), 115 mg (**7b**)] y 3 equivalentes de NaBPh_4 (0.63 mmol, 208 mg) en 15 mL de CH_2Cl_2 se agita a temperatura ambiente durante 1h (**8a**) o 2h (**8c**). La disolución se filtra sobre kieselguhr y el filtrado se concentra hasta 2 mL aprox. Tras la adición de 30 mL de hexano precipita un sólido naranja. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.

$[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$	(8a)
	Fórmula molecular: $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{BClPRh}$
	Peso molecular: 751.04 g/mol
	Color: naranja
	Rendimiento: 87%

Análisis elemental teórico (%): C₄₃H₅₄BCIPRh · 1/2 CH₂Cl₂: C (65.84), H (7.00)

Análisis elemental encontrado (%): C (66.53), H (7.48)

E / M (ESI): m/z 431 [M]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -49.0 (d, ¹J_{RhP} = 95.7 Hz) ppm.

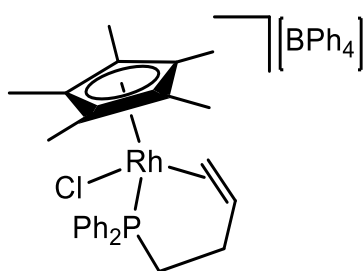
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.28-1.40 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.72 (d, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.80 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.00 (m, 2H, PCH₂), 3.95 (m, 1H, =CH₂), 4.62 (m, 1H, CH=CH₂), 4.92 (m, 1H, =CH₂), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.35 (sa, 8H, H_{orto}, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 10.3 (s, C₅Me₅), 18.3, 19.0 (2s, PCH(CH₃)₂), 23.8 (m, PCH(CH₃)₂), 24.2 (d, ¹J_{CP} = 26.2 Hz, PCH₂), 84.0 (d, J_{CP} = 15.9 Hz, CH=CH₂), 89.6 (d, J_{CP} = 7.0 Hz, =CH₂), 104.2 (d, ¹J_{CRh} = 3.2 Hz, C₅Me₅), 121.9 (s, C_{para}, BPh₄), 125.8 (s, C_{meta}, BPh₄), 135.8 (s, C_{orto}, BPh₄), 163.9 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 1451 (d, C=C), 732 y 706 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 141 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

[RhCl(η⁵-C₅Me₅){κ³-(P,C,C)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (8c)



Fórmula molecular: C₅₀H₅₂BCIPRh

Peso molecular: 833.10 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 91 %

Análisis elemental teórico (%): C₅₀H₅₂BCIPRh: C (72.09), H (6.29)

Análisis elemental encontrado (%): C (71.98), H (6.49)

E / M (ESI): m/z 478 [M – Cl]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 61.6 (d, ¹J_{RhP} = 128.1 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.51 (d, ⁴J_{HP} = 2.4 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.32 (m, 2H, CH₂), 2.90 (m, 1H, PCH₂), 3.16 (m, 1H, PCH₂), 4.53 (m, 2H, =CH₂), 5.40 (m, 1H, CH=CH₂), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.36 (s, 8H, H_{orto}, BPh₄), 7.84-7.98 (m, 10H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.2 (s, C₅Me₅), 24.6 (s, CH₂), 39.2 (d, ¹J_{CP} = 34.2 Hz, PCH₂), 84.8 (m, =CH₂), 106.9 (s, C₅Me₅), 108.2 (m, CH=CH₂), 121.8 (s, C_{para}, BPh₄), 125.7 (s, C_{meta}, BPh₄), 127.9-133.2 (Ph), 135.9 (s, C_{orto}, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 47.3 Hz, BPh₄) ppm.

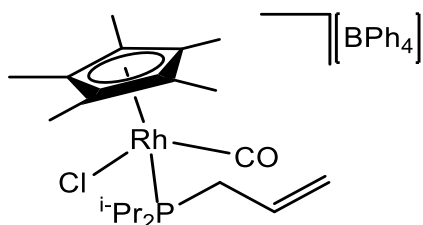
IR (KBr): 1431 (d, C=C), 733 y 705 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 140 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

1. III. 5 Reactividad frente a nucleófilos neutros C-dadores.

1.III. 5. A Síntesis y caracterización de los complejos [RhCl(η⁵-C₅Me₅)(CO){κ¹-(P)-R₂PCH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (R = ⁱPr (9a), R = Ph (9b)).

Sobre una suspensión del complejo correspondiente [RhCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-R₂PCH₂CH=CH₂}] (**7a-b**) [0.21 mmol, 100 mg (**7a**), 112 mg (**7b**)] y 3 equivalentes de NaBPh₄ (0.63 mmol, 208 mg) en 15 mL de MeOH se borbotea CO a P = 1 atm. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante 1h (**9a**) o 4h (**9b**) observándose la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y el residuo sólido se disuelve en CH₂Cl₂ y se extrae filtrándose sobre kieselguhr. El filtrado se concentra hasta 2 mL aprox., posteriormente se adicionan 30 mL de hexano observándose la precipitación de un compuesto amarillo en ambos casos. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.



Fórmula molecular: C₄₄H₅₄BClOPRh

Peso molecular: 779.05 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 49%

Análisis elemental teórico (%): C₄₄H₅₄BClOPRh: C (67.84), H (6.99)

Análisis elemental encontrado (%): C (67.89), H (7.30)

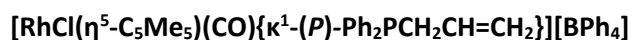
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 52.1 (d, ¹J_{RHP} = 113.5 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.30-1.38 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.82 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.49 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.93 (m, 1H, PCH₂), 3.06 (m, 1H, PCH₂), 5.36 (m, 2H, =CH₂), 5.82 (m, 1H, CH=CH₂), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.36 (sa, 8H, H_{orto}, BPh₄) ppm.

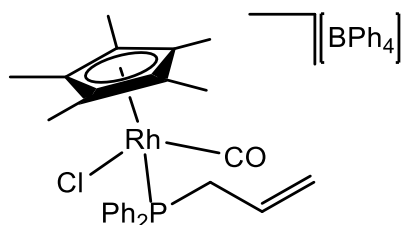
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.2 (s, C₅Me₅), 18.6-19.3 (s, PCH(CH₃)₂), 26.8 (d, ¹J_{CP} = 22.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.3 (d, ¹J_{CP} = 22.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 28.5 (d, ¹J_{CP} = 26.2 Hz, PCH₂), 109.9 (s, C₅Me₅), 121.7 (s, C_{para}, BPh₄), 122.4 (d, ³J_{CP} = 13.1 Hz, =CH₂), 125.6 (s, C_{meta}, BPh₄), 129.1 (d, ²J_{CP} = 7.0 Hz, CH=CH₂), 135.9 (s, C_{orto}, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄), 186.5 (m, CO) ppm.

IR (KBr): 2068 (f, CO), 1635 (d, C=C), 733 y 705 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 142 Ω^{-1} cm² mol⁻¹



(9b)



Fórmula molecular: C₅₀H₅₀BClOPRh

Peso molecular: 847.08 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 65%

Análisis elemental teórico (%): C₅₀H₅₀BClOPRh · 1/2 CH₂Cl₂: (68.12), H (5.73)

Análisis elemental encontrado (%): C (68.40), H (5.75)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 36.2 (d, ¹J_{RhP} = 116.8 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.54 (d, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.41 (m, 1H, PCH₂), 3.65 (m, 1H, PCH₂), 5.06 (m, 1H, =CH₂), 5.17 (m, 1H, =CH₂), 5.43 (m, 1H, CH=CH₂), 6.88 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.03 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.34 (sa, 8H, H_{orto}, BPh₄), 7.48-7.70 (m, 10H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.2 (s, C₅Me₅), 36.1 (d, ¹J_{CP} = 29.2 Hz, PCH₂), 109.9 (s, C₅Me₅), 121.7 (s, C_{para}, BPh₄), 123.6 (d, ³J_{CP} = 13.1 Hz, =CH₂), 125.6 (s, C_{meta}, BPh₄), 127.1 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, CH=CH₂), 129.3-133.9 (s, Ph), 135.9 (s, C_{orto}, BPh₄), 165.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 47.0 Hz, BPh₄), 185.2 (dd, ¹J_{CRh} = 73.4 Hz, ²J_{CP} = 29.8 Hz, CO) ppm.

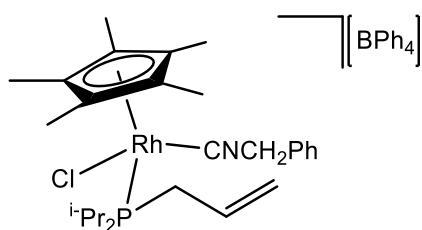
IR (KBr): 2071 (f, CO), 732 y 703 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 140 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

1. III. 5. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR}')\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ [$\text{R}' = \text{CH}_2\text{Ph}$; $\text{R} = \text{iPr}$, $n = 1$ (10a**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**10b**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$ (**10c**), $\text{R}' = \text{Cy}$; $\text{R} = \text{iPr}$, $n = 1$ (**11a**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**11b**), $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 2$ (**11c**)].**

A una suspensión del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [0.21 mmol, 100 mg (**7a**), 112 mg (**7b**), 115 mg (**7c**)] y 3 equivalentes de NaBPh_4 (0.63 mmol, 208 mg) en 20 mL de MeOH se añaden dos equivalentes de bencil isocianuro [0.42 mmol, 52.0 μL (**10a-10c**)] o un equivalente de ciclohexilisocianuro [0.21 mmol, 17.0 μL (**11a-11c**)] y se agita a temperatura ambiente durante 1h. Se decantan los disolventes y el residuo sólido se filtra sobre kieselguhr en CH_2Cl_2 . El filtrado se concentra hasta 1 mL aprox. y tras la adición de hexano (**10a** y **10b**), hexano:Et₂O (1:1) (**10c** y **11c**), MeOH (**11a**) o MeOH:Et₂O (**11b** y **11c**) precipita el compuesto amarillo correspondiente. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.

$[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNCH}_2\text{Ph})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (10a**)**



Fórmula molecular: C₅₁H₆₁BCINPRh

Peso molecular: 868.20 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 78%

E / M (ESI): m/z = 548 [M]⁺, 431 [M – CNCH₂Ph]⁺

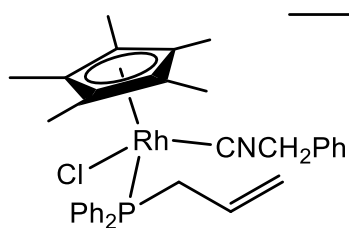
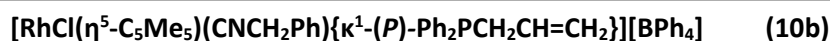
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): $\delta = 47.8$ (d, ¹J_{RhP} = 120.0 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): $\delta = 1.10\text{-}1.25$ (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.26-1.32 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.73 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.38 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.62 (m, 1H, PCH₂), 3.10 (m, 1H, PCH₂), 4.79 (s, 2H, NCCH₂Ph), 5.17 (m, 2H, =CH₂), 5.79 (m, 1H, CH=CH₂), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.07 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.23-7.60 (m, 13H, BPh₄, Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 10.1 (s, C_5Me_5), 18.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.1 Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.0 Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 25.2 Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 21.2 Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 26.2 Hz, PCH_2), 49.7 (s, CNCH_2Ph), 105.3 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 3.0 Hz, C_5Me_5), 120.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, $=\text{CH}_2$), 121.8 (s, C_{para} , BPh_4), 125.7 (s, C_{meta} , BPh_4), 127.7-131.0 (CNCH_2Ph y Ph), 131.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.6 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.5 (C_{ipso} , Ph), 135.0 (s, C_{orto} , BPh_4), 164.1 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}}$ = 49.3 Hz, BPh_4) ppm.

IR (KBr): 2206 (f, CN), 1603 (d, C=C), 734 y 703 (f, BPh_4) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 138 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$



Fórmula molecular: $\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{BCINPRh}$

Peso molecular: 936.21 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 66%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{BCINPRh}$: C (73.13), H (6.14), N (1.50)

Análisis elemental encontrado (%): C (73.17), H (6.65), N (1.17)

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 33.3 (d, $^1J_{\text{RhP}}$ = 126.1 Hz) ppm.

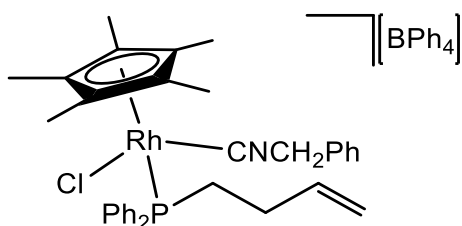
RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.44 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.8 Hz, 15H, C_5Me_5), 3.27 (m, 1H, PCH_2), 3.44 (m, 1H, PCH_2), 3.97 (s, 2H, CNCH_2Ph), 4.65-4.90 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.40 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.92 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 4H, H_{para} , BPh_4), 7.04 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 8H, H_{meta} , BPh_4), 7.26-7.99 (m, 23H, BPh_4 , Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 8.9 (s, C_5Me_5), 35.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 29.8 Hz, PCH_2), 49.5 (s, CNCH_2Ph), 105.7 (d, $^1J_{\text{CRh}}$ = 3.0 Hz, C_5Me_5), 121.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.9 Hz, $=\text{CH}_2$), 121.7 (s, C_{para} , BPh_4), 125.6

(s, C_{meta}, BPh₄), 126.2-134.6 (Ph, CH=CH₂ y CNCH₂Ph), 135.9 (s, C_{orto}, BPh₄), 163.5 (c, ¹J_{C¹¹B} = 48.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 2190 cm⁻¹ (f, CN), 1610 (d, C=C), 735 y 705 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 133 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₅₈H₅₉BCINPRh

Peso molecular: 950.26 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 79%

Análisis elemental teórico (%): C₅₈H₅₉BCINPRh · ½ CH₂Cl₂: C (70.71), H (6.04), N (1.41)

Análisis elemental encontrado (%): C (70.36), H (5.96), N (1.76)

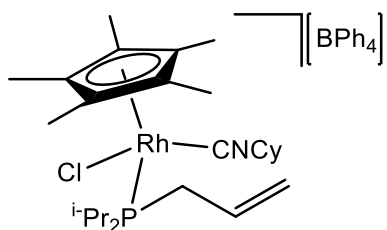
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 31.8 (d, ¹J_{RhP} = 121.6 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.44 (d, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.92 (m, 2H, CH₂), 2.59 (m, 2H, PCH₂), 4.77 (m, 2H, CNCH₂Ph), 4.93 (m, 2H, =CH₂), 5.63 (m, 1H, CH=CH₂), 6.89 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.04 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 8H, BPh₄), 7.21-7.58 (m, 23H, BPh₄, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.9 (s, C₅Me₅), 28.0 (d, ²J_{PC} = 4.9 Hz, CH₂), 28.6 (d, ¹J_{CP} = 29.4 Hz, PCH₂), 49.6 (s, CNCH₂Ph), 105.4 (d, ¹J_{RhC} = 5.1 Hz, C₅Me₅), 115.6 (s, =CH₂), 121.6 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄) 127.6-133.1 (CNCH₂Ph, Ph), 135.9 (s, BPh₄), 136.3 (d, ³J_{PC} = 14.7 Hz, CH=CH₂), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 2201 (f, CN), 1641 (d, C=C), 732 y 706 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 118 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₅₀H₆₅BCINPRh

Peso molecular: 860.20 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 58%

Análisis elemental teórico (%): C₅₀H₆₅BCINPRh · ½ CH₂Cl₂: C (67.20), H (7.37), N (1.55)

Análisis elemental encontrado (%): C (67.79), H (6.93), N (1.51)

E / M (ESI): m/z 540 [M⁺], 431 [M – CNCy]⁺

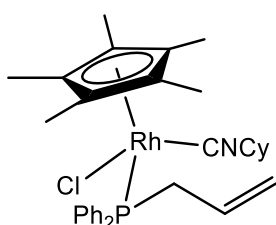
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 47.2 (d, ¹J_{RhP} = 120.3 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.22-1.34 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.42-1.73 (m, 6H, CH₂, Cy), 1.78 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.06 (m, 4H, CH₂, Cy), 2.40 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.77 (m, 1H, PCH₂), 3.15 (m, 1H, PCH₂), 4.00 (m, 1H, CNCH), 5.29 (m, 2H, =CH₂), 5.87 (m, 1H, CH=CH₂), 6.88 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.10 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.35 (m, 8H, H_{orto}, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.1 (s, C₅Me₅), 18.5-19.1 (s, PCH(CH₃)₂), 23.2, 24.4 y 24.4 (3s, Cy), 26.5 (d, ¹J_{CP} = 21.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 26.6 (d, ¹J_{CP} = 22.6 Hz, PCH(CH₃)₂), 28.5 (d, ¹J_{CP} = 25.2 Hz, PCH₂), 32.4 y 32.5 (2s, Cy), 56.8 (s, CNCH), 105.1 (d, ¹J_{CRh} = 4.5 Hz, C₅Me₅), 120.3 (d, ³J_{CP} = 10.6 Hz, =CH₂), 121.7 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 128.3 (m, CNCy), 130.6 (d, ²J_{CP} = 9.1 Hz, CH=CH₂), 135.0 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 43.0 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 2199 (f, CN), 1632 (d, C=C), 735 y 704 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (nitrometano): 150 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₅₆H₆₁BCINPRh

Peso molecular: 928.25 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 51%

Análisis elemental teórico (%): C₅₆H₆₁BCINPRh · ½ CH₂Cl₂: C (69.84), H (6.38), N (1.44)

Análisis elemental encontrado (%): C (69.95), H (6.38), N (1.08)

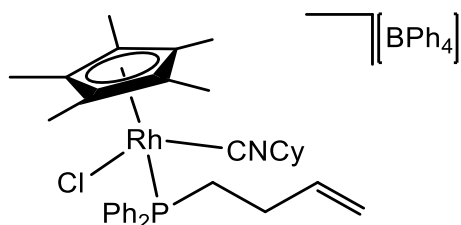
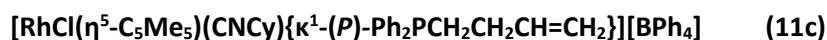
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 32.8 (d, ¹J_{RhP} = 123.8 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.50 (s, 15H, C₅Me₅), 1.61-2.16 (m, 10H, CH₂, Cy), 3.45 (m, 2H, PCH₂), 3.90 (m, 1H, CNCH), 4.90 (m, 1H, =CH₂), 5.04 (m, 1H, =CH₂), 5.52 (m, 1H, CH=CH₂), 6.89 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4H, BPh₄), 7.05 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 8H, BPh₄), 7.35 (m, 8H, BPh₄), 7.61-7.69 (m, 10H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.0 (s, C₅Me₅), 22.9, 22.9, 24.4, 32.2, 32.4 (5s, Cy), 35.2 (d, ¹J_{CP} = 29.7 Hz, PCH₂), 56.4 (s, CNCH), 105.1 (s, C₅Me₅), 121.2 (s, =CH₂), 121.6 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 128.6-133.9 (Ph, CH=CH₂, CNCy), 135.8 (s, BPh₄), 164.1 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.0 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 2197 (f, CN), 1621 (d, C=C), 732 y 704 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 119 Ω^{-1} cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₅₇H₆₃BCINPRh

Peso molecular: 942.26 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 55%

Análisis elemental teórico (%): C₅₇H₆₃BCINPRh · CH₂Cl₂: C (67.82), H (6.38), N (1.36)

Análisis elemental encontrado (%): C (67.87), H (6.39), N (1.51)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 31.8 (d, ¹J_{RhP} = 121.6 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.30 (s, 15H, C₅Me₅), 1.41-2.16 (m, 10H, CH₂, Cy), 2.60 (m, 2H, PCH₂), 3.77 (m, 1H, CNCH), 4.95 (m, 2H, =CH₂), 5.69 (m, 1H, CH=CH₂), 6.90 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4H, BPh₄), 7.00 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 8H, BPh₄), 7.39 (m, 8H, BPh₄), 7.51-7.68 (m, 10H, Ph) ppm.

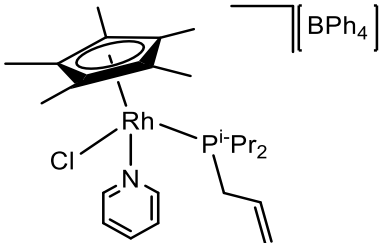
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.0 (s, C₅Me₅), 22.8, 24.4 (2s, Cy, CH₂), 28.3 (s, CH₂), 28.7 (d, ¹J_{CP} = 29.6 Hz, PCH₂), 30.6, 32.3, 32.3 (3s, Cy, CH₂), 56.4 (s, CNCH), 105.2 (s, C₅Me₅), 115.7 (s, =CH₂), 121.7 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 126.9-133.5 (Ph, CNCy), 135.9 (s, BPh₄), 136.3 (d, ²J_{CP} = 14.8 Hz, CH=CH₂), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.4 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 2198 (f, CN), 1641 (d, C=C), 733 y 704 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 112 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

1. III. 6 Reactividad frente a nucleófilos neutros N-dadores. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr, n = 1 (12a), R = Ph, n = 1 (12b), R = Ph, n = 2 (12c)).

A una suspensión del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [0.21 mmol, 100 mg (7a), 112 mg (7b), 115 mg (7c)] y 3 equivalentes de NaBPh₄ (0.63 mmol, 208 mg) en 20 mL de MeOH se añaden 5 equivalentes de piridina (1.05 mmol, 43.0 μL) y se agita a temperatura ambiente durante 1h (12a y 12b) o 10 min (12c) observándose la precipitación de un sólido naranja en cada caso. Se decantan los disolventes y el residuo sólido se disuelve en CH₂Cl₂ y filtra sobre kieselguhr. El filtrado se concentra hasta 2 mL aprox. y tras la adición de 20 mL de hexano precipita un compuesto naranja. Se decanta, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.

$[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$	(12a)
	<p>Fórmula molecular: C₄₈H₅₉BCINPRh</p> <p>Peso molecular: 830.14 g/mol</p> <p>Color: naranja</p> <p>Rendimiento: 56%</p>

Análisis elemental teórico (%): C₄₈H₅₉BCINPRh: C (69.45), H (7.16), N (1.69)

Análisis elemental encontrado (%): C (70.51), H (6.86), N (1.26)

E / M (ESI): m/z 427 [M – Py]⁺

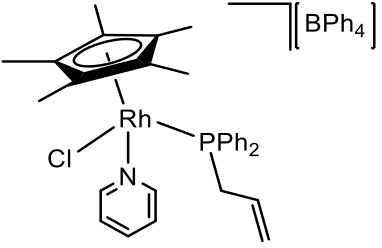
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 32.6 (d, ¹J_{RhP} = 136.0 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.21-1.37 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.48 (s, 15H, C₅Me₅), 2.36 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.60-2.88 (m, 3H, PCH₂, PCH(CH₃)₂), 5.18 (m, 2H, =CH₂), 5.60 (m, 1H, CH=CH₂), 6.91 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.06 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, BPh₄), 7.37 (sa, 8H, BPh₄), 7.85 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, Py), 8.32 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 2H, Py), 9.18 (m, 2H, Py) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 18.8-19.2 (m, PCH(CH₃)₂), 24.7-26.1 (m, PCH₂), PCH(CH₃)₂), 100.7 (s, C₅Me₅), 120.4 (s, =CH₂), 121.9 (s, BPh₄), 125.8 (s, BPh₄), 127.1 (d, ³J_{CP} = 8.4 Hz, CH=CH₂), 127.6, 129.9 (2s, Py), 135.8 (s, BPh₄), 140.0, 154.0, 154.3 (3s, Py), 163.9 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 1608 (d, C=C), 732 y 703 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 135 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

[RhCl(η⁵-C₅Me₅)(Py){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}] [BPh₄]	(12b)
	<p>Fórmula molecular: C₅₄H₅₅BCINPRh</p> <p>Peso molecular: 898.18 g/mol</p> <p>Color: naranja</p> <p>Rendimiento: 66%</p>

Análisis elemental teórico (%): C₅₄H₅₅BCINPRh: C (72.20), H (6.17), N (1.56)

Análisis elemental encontrado (%): C (71.84), H (6.31), N (1.16)

E / M (ESI): m/z 464 [M - Cl - Py]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 27.8 (d, ¹J_{RhP} = 137.8 Hz) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.30 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 3.2 Hz, 15H, C_5Me_5), 2.67 (m, 1H, PCH_2), 3.42 (m, 1H, PCH_2), 4.84 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.30 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.90 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 4H, BPh_4), 7.04 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 8H, BPh_4), 7.35-7.91 (m, 22H, BPh_4 , Py, Ph), 9.17 (m, 1H, Py) ppm.

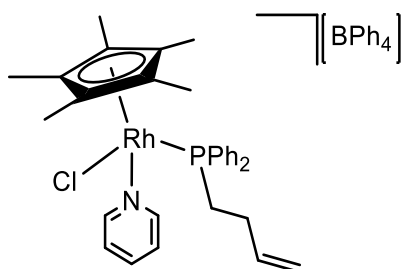
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 8.6 (s, C_5Me_5), 31.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 22.1 Hz, PCH_2), 100.9 (s, C_5Me_5), 120.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, $=\text{CH}_2$), 121.7 (s, BPh_4), 125.7 (s, BPh_4), 126.1 (s, Py), 128.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 14.1 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.8-134.6 (Ph), 135.9 (s, BPh_4), 139.9, 153.8 (2s, Py), 164.1 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}}$ = 44.3 Hz, BPh_4) ppm.

IR (KBr): 1603 (d, C=C), 734 y 704 (f, BPh_4) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 131 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

$[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$

(12c)



Fórmula molecular: $\text{C}_{55}\text{H}_{57}\text{BCINPRh}$

Peso molecular: 912.20 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 67%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{55}\text{H}_{57}\text{BCINPRh} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (69.76), H (6.08), N (1.46)

Análisis elemental encontrado (%): C (70.32), H (6.12), N (1.55)

E / M (ESI): m/z 478 $[\text{M} - \text{Cl} - \text{Py}]^+$

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 27.9 (d, $^1J_{\text{RHP}}$ = 136.2 Hz) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.27 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 3.2 Hz, 15H, C_5Me_5), 1.67 (m, 2H, CH_2), 1.85 (m, 1H, PCH_2), 2.71 (m, 1H, PCH_2), 4.87 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.59 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz,

4H, BPh₄), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 8H, BPh₄), 7.38 (sa, 8H, BPh₄), 7.53-7.72 (m, 12H, Ph, Py), 7.84 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, Py), 9.29 (m, 1H, Py) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 8.7 (s, C₅Me₅), 23.7 (d, ¹J_{CP} = 25.8 Hz, PCH₂), 27.8 (d, ²J_{CP} = 7.0 Hz, CH₂), 100.6 (d, ¹J_{CRh} = 4.5 Hz, C₅Me₅), 115.4 (s, =CH₂), 122.0 (s, BPh₄), 125.9 (s, BPh₄), 127.3-134.1 (Py, Ph), 135.8 (s, BPh₄), 136.8 (d, ²J_{CP} = 13.3 Hz, CH=CH₂), 140.0, 153.4 (2s, Py), 164.7 (c, ¹J_{C¹¹B} = 48.3 Hz, BPh₄) ppm.

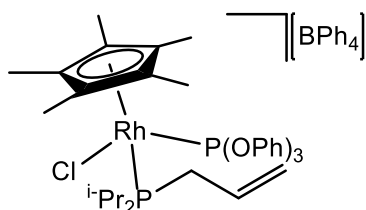
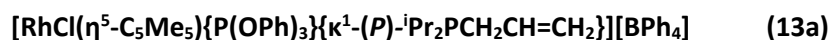
IR (KBr): 1638 (d, C=C), 732 y 701 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 141 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

1. III. 7 Reactividad frente a nucleófilos neutros P-dadores.

1. III. 7. A Síntesis y caracterización de los complejos [RhCl(η⁵-C₅Me₅){P(OPh)₃}{κ¹-(P)-R₂P(CH₂)_nCH=CH₂}] [BPh₄] (R = ⁱPr, n = 1 (13a), R = Ph, n = 1 (13b), R = Ph, n = 2 (13c)).

Sobre una suspensión del complejo [RhCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-R₂P(CH₂)_nCH=CH₂}] [0.21 mmol, 100 mg (7a), 112 mg (7b), 115 mg (7c)] y 3 equivalentes de NaBPh₄ (0.63 mmol, 208 mg) en 15 mL de MeOH a 0°C (13a y 13c) y -20°C (13b) se añade gota a gota una disolución de P(OPh)₃ (58 μL, 0.21 mmol) en MeOH (3 mL). La mezcla se agita 15 min a esta temperatura y se decantan los disolventes. El residuo sólido se filtra sobre kieselguhr en CH₂Cl₂ y se lleva a vacío. La adición de 15 mL de una mezcla hexano:Et₂O (1:1) da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



Fórmula molecular: C₆₁H₆₉BClO₃P₂Rh

Peso molecular: 1061.32 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 30%

Análisis elemental teórico (%): C₆₁H₆₉BClO₃P₂Rh: C (69.03), H (6.55)

Análisis elemental encontrado (%): C (68.30), H (6.42)

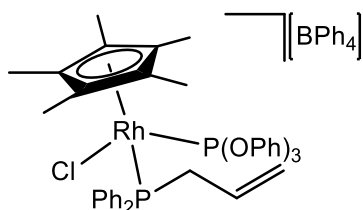
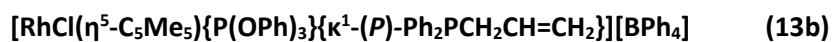
RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 39.8 (dd, ²J_{PP} = 82.6 Hz, ¹J_{RhP} = 122.7 Hz, ADIP), 102.8 (dd, ²J_{PP} = 82.6 Hz, ¹J_{RhP} = 243.6 Hz, P(OPh)₃) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.39-1.55 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.75 (dd, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.56-2.74 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.17 (m, 1H, PCH₂), 3.38 (m, 1H, PCH₂), 5.13-5.23 (m, 2H, =CH₂), 5.96 (m, 1H, =CH₂), 6.88-7.37 (m, 35H, P(OPh)₃, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.2 (s, C₅Me₅), 18.9-19.6 (4s, PCH(CH₃)₂), 26.6 (d, ¹J_{CP} = 22.5 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.3 (d, ¹J_{CP} = 23.1 Hz, PCH₂), 28.4 (d, ¹J_{CP} = 21.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 107.0 (s, C₅Me₅), 120.3 (s, =CH₂), 120.5 (s, Ph, P(OPh)₃), 121.7 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 126.1 (s, Ph, P(OPh)₃), 129.9 (s, Ph, P(OPh)₃), 131.0 (d, ²J_{CP} = 11.0 Hz, CH=CH₂), 135.9 (s, BPh₄), 151.3 (d, ²J_{PC} = 18.5 Hz, C_{ipso} P(OPh)₃), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 1629 (d, C=C), 731 y 702 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 144 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₆₇H₆₅BClO₃P₂Rh

Peso molecular: 1129.37 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 76%

RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 27.6 (dd, ²J_{PP} = 87.2 Hz, ADPP, ¹J_{PRh} = 123.8 Hz), 104.8 (dd, ²J_{PP} = 87.2 Hz, P(OPh)₃, ¹J_{PRh} = 239.6 Hz) ppm.

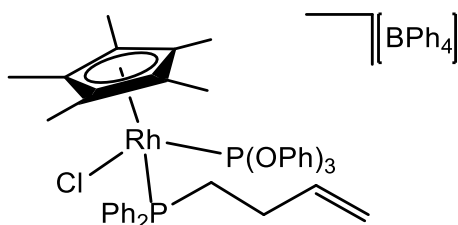
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.42 (dd, ⁴J_{HP} = 6.0 Hz, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.60 (m, 1H, PCH₂), 4.05 (m, 1H, PCH₂), 4.91 (d, ³J_{HH} = 16.8 Hz, 1H, =CH₂), 5.00 (d, ³J_{HH} = 10.0 Hz, 1H, =CH₂), 5.43 (m, 1H, CH=CH₂), 6.89 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.04 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, BPh₄), 7.35 (m, 8H, BPh₄), 7.02-7.90 (m, 25H, PPh₂, P(OPh)₃) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.3 (s, C₅Me₅), 33.1 (d, ¹J_{CP} = 28.7 Hz, PCH₂), 107.2 (s, C₅Me₅), 121.0 (d, ³J_{CP} = 10.5 Hz, =CH₂), 120.4-135.9 (PPh₂, BPh₄, P(OPh)₃), 129.5 (d, ²J_{CP} = 11.6 Hz, CH=CH₂), 151.0 (d, ²J_{CP} = 17.1 Hz, C_{ipso} P(OPh)₃), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.2 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 1630 (d, C=C), 732 y 704 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad molar (acetona): 113 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

[RhCl(η^5 -C₅Me₅){P(OPh)₃}{ κ^1 -(P)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (13c)



Fórmula molecular: C₆₈H₆₇BClO₃P₂Rh

Peso molecular: 1143.38 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 84%

Análisis elemental teórico (%): C₆₈H₆₇BClO₃P₂Rh · CH₂Cl₂: C(67.47), H (5.66)

Análisis elemental encontrado (%): C (66.61), H (5.81)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 26.9 (dd, ²J_{PP} = 89.8 Hz, ¹J_{RhP} = 124.8 Hz), 105.3 (dd, ²J_{PP} = 89.8 Hz, ¹J_{RhP} = 240.7 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.41 (dd, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, ⁴J_{HP} = 6.0 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.54 (m, 1H, CH₂), 1.98 (m, 1H, CH₂), 2.89 (m, 1H, PCH₂), 3.23 (m, 1H, PCH₂), 4.86 (m, 1H, =CH₂), 4.91 (m, 1H, =CH₂), 5.67 (m, 1H, CH=CH₂), 7.05-8.01 (m, 45H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.2 (s, C₅Me₅), 25.6 (d, ¹J_{CP} = 28.9 Hz, PCH₂), 28.7 (d, ²J_{CP} = 7.6 Hz, CH₂), 107.1 (s, C₅Me₅), 115.3 (s, =CH₂), 120.4-136.6 (s, PPh₂, BPh₄, P(OPh)₃, CH=CH₂), 150.8 (d, ²J_{CP} = 16.1 Hz, C_{ipso} P(OPh)₃), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.5 Hz, BPh₄) ppm.

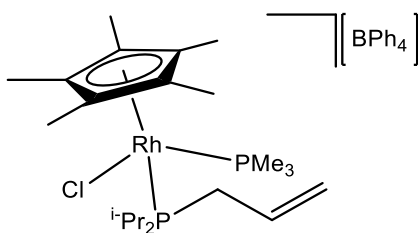
IR (KBr): 1636 (d, C=C), 732 y 705 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 116 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

1.III.7.B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr (14a), R = Ph (14b)).

Sobre una suspensión del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [0.21 mmol, 100 mg (R = ⁱPr), 112 mg (R = Ph)] y 3 equivalentes de NaBPh₄ (0.63 mmol, 208 mg) en 15 mL de MeOH a 0°C se añade gota a gota una disolución de PMe₃ (0.21 mmol, 18 µL) en MeOH (3 mL). La mezcla se agita 15 min a esta temperatura observándose la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y el residuo sólido se filtra sobre kieselguhr en CH₂Cl₂ y se lleva a vacío. La adición de hexano da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.

$[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (14a)



Fórmula molecular: C₄₆H₆₃BClP₂Rh

Peso molecular: 827.12 g/mol

Color: amarillo-naranja

Rendimiento: 50%

Análisis elemental teórico (%): C₄₆H₆₃BClP₂Rh · ½ CH₂Cl₂: C (64.17), H (7.36)

Análisis elemental encontrado (%): C (64.33), H (7.66)

E / M (ESI): m/z 507 [M⁺], 431 [M⁺ – PMe₃], 349 [M⁺ – ADIP]

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -2.0 (dd, ²J_{PP} = 50.3 Hz, ¹J_{RhP} = 134.6 Hz, PMe₃), 38.5 (dd, ²J_{PP} = 50.3 Hz, ¹J_{RhP} = 133.0 Hz, ADIP) ppm.

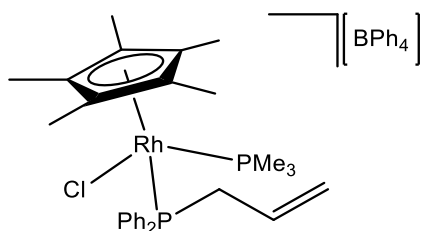
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.17 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.37 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.63 (d, ²J_{HP} = 10.8 Hz, 9H, PMe₃), 1.68 (t, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.43-2.70 (m, 3H, PCH(CH₃)₂, PCH₂), 3.18

(m, 1H, PCH₂), 5.25 (m, 1H, =CH₂), 5.29 (m, 1H, =CH₂), 5.91 (m, 1H, CH=CH₂), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.07 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, BPh₄), 7.40 (bs, 8H, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.4 (s, C₅Me₅), 17.9 (d, ¹J_{CP} = 26.2 Hz, PMe₃), 18.5-19.8 (4s, PCH(CH₃)₂), 25.5 (d, ¹J_{CP} = 23.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.2 (d, ¹J_{CP} = 26.2 Hz, PCH₂), 28.4 (d, ¹J_{CP} = 23.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 104.7 (s, C₅Me₅), 120.4 (d, ³J_{CP} = 8.0 Hz, =CH₂), 122.0 (s, BPh₄), 125.8 (s, BPh₄), 130.8 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, CH=CH₂), 136.0 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 1623 (d, C=C), 733 y 706 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 102 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₅₂H₅₉BClP₂Rh

Peso molecular: 895.15 g/mol

Color: amarillo-naranja

Rendimiento: 41%

Análisis elemental teórico (%): C₅₂H₅₉BClP₂Rh · ½ CH₂Cl₂: C (67.25), H (6.45)

Análisis elemental encontrado (%): C (67.95), H (6.55)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.6 (dd, ²J_{PP} = 54.7 Hz, ¹J_{RhP} = 131.2 Hz, PMe₃), 24.8 (dd, ²J_{PP} = 54.7 Hz, ¹J_{RhP} = 137.3 Hz, ADPP) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.13 (d, ²J_{HP} = 10.8 Hz, 9H, PMe₃), 1.26 (t, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.28 (m, 1H, PCH₂), 3.63 (m, 1H, PCH₂), 5.05 (m, 2H, =CH₂), 5.30 (m, 1H, CH=CH₂), 6.87 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.01 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, BPh₄), 7.37-7.55 (m, 18H, BPh₄ y Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 9.4 (s, C_5Me_5), 16.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.2$ Hz, PMe_3), 32.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz, PCH_2), 104.8 (s, C_5Me_5), 120.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $=\text{CH}_2$), 121.7 (s, BPh_4), 125.6 (s, BPh_4), 128.9-133.3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ y Ph), 135.9 (s, BPh_4), 164.0 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.3$ Hz, BPh_4) ppm.

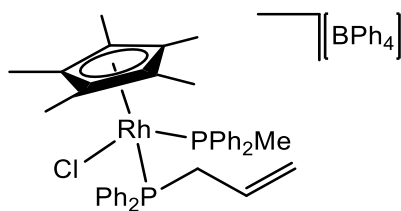
IR (KBr): 1629 (d, C=C), 732 y 701 (f, BPh_4) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 109 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

1.III.7.C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (15b).

Sobre una suspensión del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (7a) (0.19 mmol, 100 mg) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (0.57 mmol, 182 mg) en MeOH (12 mL) a 0°C se añade gota a gota una disolución de un equivalente de PPh_2Me (0.19 mmol, 34.8 μL) en 3 mL de MeOH. Al cabo de 15 min se produce la precipitación en el medio de un sólido amarillo. Se filtra en CH_2Cl_2 sobre kieselguhr y se lleva a vacío. Tras la adición de hexano (15 mL) y éter dietílico (5 mL) precipita un sólido amarillo que se decanta y se seca a vacío.

$[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (15b)



Fórmula molecular: $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{BClP}_2\text{Rh}$

Peso molecular: 1019.28 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 89%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{BClP}_2\text{Rh} \cdot 0.3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (71.47), H (6.13)

Análisis elemental encontrado (%): C (71.68), H (6.61)

E / M (ESI): m/z = 699.0 [M]⁺, 498.9 [M- PPh₂Me]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 12.2 (m, PPh₂Me), 20.2 (dd, ²J_{PP} = 54.3 Hz, ¹J_{RhP} = 132.9 Hz, ADPP) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.25 (t, ⁴J_{HP} = 3.4 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.30 (m, 1H, PCH₂), 2.03 (d, ²J_{HP} = 10.4 Hz, 3H, PPh₂CH₃), 3.20 (m, 1H, PCH₂), 4.48 (m, 1H, =CH₂), 4.72 (m, 1H, =CH₂), 4.82 (m, 1H, CH=CH₂), 6.89 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.04 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, BPh₄), 7.35 (m, 8H, BPh₄), 7.46-7.76 (m, 20H, Ph) ppm.

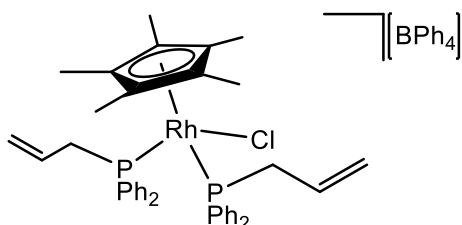
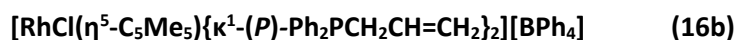
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.1 (s, C₅Me₅), 13.0 (m, PPh₂CH₃)⁸³, 28.3 (d, ¹J_{CP} = 28.2 Hz, PCH₂), 105.3 (s, C₅Me₅), 120.2 (d, ³J_{CP} = 11.1 Hz, =CH₂), 121.7 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 128.3-133.0 (CH=CH₂ y Ph), 135.7 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 746 y 712 (f, BPh₄) cm⁻¹

1. III. 7. D Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}₂][BPh₄] (16b).

Sobre una suspensión del complejo [RhCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}] (**7b**) (0.19 mmol, 100 mg) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (0.57 mmol, 182 mg) en MeOH (15 mL) se añade una disolución de un equivalente de ADPP (0.19 mmol, 44.6 μL) en 3 mL de MeOH. Al cabo de 15 min se produce la precipitación en el medio de un sólido amarillo. Se decanta y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo sólido se filtra en 20 mL de CH₂Cl₂ sobre kieselguhr. Se concentra a presión reducida hasta 2 mL aprox y la adición de 30 mL de una mezcla hexano:Et₂O (1:1) da lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.

⁸³ Esta señal no aparece en el ¹³C {¹H}, pero existe una correlación en el HSQC.



Fórmula molecular: C₆₄H₆₅BClP₂Rh

Peso molecular: 1045.32 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 75%

Análisis elemental teórico (%): C₆₄H₆₅BClP₂Rh · CH₂Cl₂: C (69.07), H (5.98)

Análisis elemental encontrado (%): C (69.87), H (6.42)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 20.5 (d, ¹J_{RhP} = 137.3 Hz, ADPP) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.05 (t, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.15 (m, 4H, PCH₂), 4.80-5.25 (m, 6H, CH=CH₂), 6.87 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, BPh₄), 7.01 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, BPh₄), 7.22-7.70 (m, 28H, BPh₄ y Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.1 (s, C₅Me₅), 30.7 (d, ¹J_{CP} = 30.2 Hz, PCH₂), 105.4 (s, C₅Me₅), 120.4 (d, ³J_{CP} = 9.9 Hz, =CH₂), 121.7 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 128.9-133.3 (CH=CH₂ y Ph), 135.9 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 1631 (m, C=C), 733 y 703 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 95 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

1. III. 7. E Obtención de complejos con ligandos $\kappa^2(P,C)$.

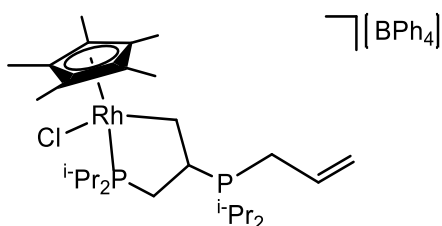
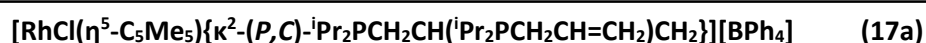
1. III. 7. E. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-}(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**17a**).

MÉTODO A:

Sobre una disolución del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**7a**) (0.21 mmol, 100 mg) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (0.63 mmol, 208 mg) en CH_2Cl_2 (30 mL) se añade un equivalente de ADIP (0.21 mmol, 35.3 μL). Tras la adición se agita la disolución durante una hora a temperatura ambiente. La disolución se concentra a presión reducida y se filtra en CH_2Cl_2 sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 3 mL aproximadamente y tras la adición de 30 mL de hexano precipita un sólido naranja. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.

MÉTODO B:

Sobre una disolución del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}(i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8a**) (0.13 mmol, 100 mg) en CH_2Cl_2 (10 mL) se añade un equivalente de ADIP (0.13 mmol, 22.0 μL). Tras la adición se agita la disolución durante 30 min a temperatura ambiente. La disolución se concentra a presión reducida y tras la adición de 10 mL de hexano precipita un sólido naranja. El sólido se aísla, se lava con hexano (2 x 10 mL) y se seca a vacío.



Fórmula molecular: $\text{C}_{52}\text{H}_{73}\text{BClP}_2\text{Rh}$

Peso molecular: 909.25 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 84% (método B).

Análisis elemental teórico (%): C₅₂H₇₃BClP₂Rh · CH₂Cl₂: C (64.03), H (7.60)

Análisis elemental encontrado (%): C (64.22), H (7.43)

RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 76.8 (dd, ³J_{PP} = 55.6 Hz, ¹J_{RhP} = 154.4 Hz, (ⁱPr₂)P-Rh), 36.1 (dd, ³J_{PP} = 55.6 Hz, ³J_{RhP} = 7.4 Hz, (ⁱPr₂)PCH₂CH=CH₂) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.15-1.41 (m, 24H, PCH(CH₃)₂), 1.69 (d, ⁴J_{HP} = 2.0 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.80 (m, 2H, RhCH₂, PCH₂ ciclo), 2.02 (m, 2H, RhCH₂, PCH₂ ciclo), 2.32 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.52-2.68 (m, 3H, PCH(CH₃)₂), 2.88 (m, 2H, PCH₂, ADIP), 3.50 (m, 1H, CH-ADIP), 5.36-5.49 (m, 2H, =CH₂), 5.71 (m, 1H, CH=CH₂), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, BPh₄), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8H, BPh₄), 7.38 (sa, 8H, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 16.8, 16.9, 17.0, 17.1, 17.9, 18.5, 19.2, 19.4 (8s, PCH(CH₃)₂), 21.4 (d, ¹J_{CP} = 17.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 21.8 (d, ¹J_{CP} = 16.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 22.8 (d, ¹J_{CP} = 24.3 Hz, PCH₂, ADIP), 22.9 (m, RhCH₂), 24.6 (d, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, PCH₂ ciclo), 25.8 (d, ¹J_{CP} = 19.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.2 (d, ¹J_{CP} = 20.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 32.4 (dd, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, ²J_{CP} = 15.1 Hz, CH-ADIP), 98.8 (s, C₅Me₅), 121.7 (s, BPh₄), 124.3 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz, CH=CH₂), 124.4 (d, ³J_{CP} = 10.1 Hz, =CH₂), 125.6 (s, BPh₄), 135.9 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

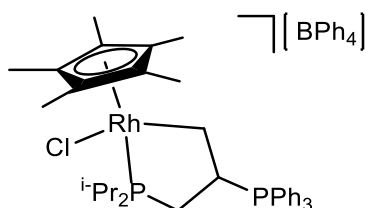
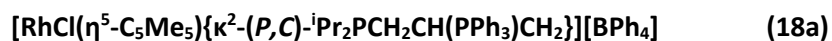
IR (KBr): 1636 (d, C=C), 732 y 705 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 130 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

1. III. 7. E. 2 Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(η⁵-C₅Me₅){κ³-(P,C)-(ⁱPr₂)PCH₂CH(PPh₃)CH₂}}][BPh₄] (18a).

Sobre una disolución del complejo RhCl(η⁵-C₅Me₅){κ³-(P,C,C)-(ⁱPr)₂PCH₂CH=CH₂}}][BPh₄] (**8a**) (0.13 mmol, 100 mg) en CH₂Cl₂ (10 mL) a 0°C se añade gota a gota un equivalente de PPh₃ (0.13 mmol, 35 mg) disuelto en 5 mL de CH₂Cl₂. Tras la adición se agita la disolución durante 15 min a 0°C. La disolución se concentra a vacío y tras la adición de 15 mL de hexano precipita un sólido naranja. Este sólido se redissuelve en 5 mL de CH₂Cl₂ y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. La

disolución se concentra a presión reducida y tras la adición de 10 mL de hexano precipita un sólido naranja. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.



Fórmula molecular: C₆₁H₆₉BClP₂Rh

Peso molecular: 1013.32 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 77%

Análisis elemental teórico (%): C₆₁H₆₉BClP₂Rh: C (72.30), H (6.86)

Análisis elemental encontrado (%): C (72.48), H (6.52)

RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 77.6 (dd, ³J_{PP} = 62.0 Hz, ¹J_{RhP} = 153.1 Hz, (ⁱPr₂)P-Rh), 24.9 (dd, ³J_{PP} = 62.0 Hz, ³J_{RhP} = 7.3 Hz, PPh₃) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 0.78-1.37 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.43 (m, 2H, RhCH₂, PCH₂), 1.61 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.15 (m, 3H, RhCH₂, PCH₂, PCH(CH₃)₂), 2.78 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 4.75 (m, 1H, CH-PPh₃), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, BPh₄), 7.08 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8H, BPh₄), 7.38 (sa, 8H, BPh₄), 7.68-7.81 (m, 15H, PPh₃) ppm.

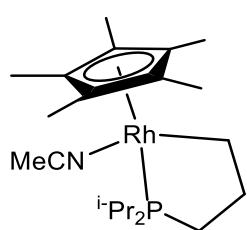
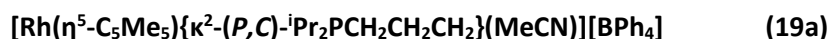
RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 18.0, 18.7, 19.4, 19.5 (4s, PCH(CH₃)₂), 21.6 (m, RhCH₂), 24.4 (d, ¹J_{CP} = 28.2 Hz, PCH₂), 25.9 (d, ¹J_{CP} = 20.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.6 (d, ¹J_{CP} = 20.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 32.5 (dd, ¹J_{CP} = 33.2 Hz, ²J_{CP} = 17.1 Hz, CH-PPh₃), 98.7 (s, C₅Me₅), 118.5 (d, ¹J_{CP} = 37.2 Hz, C_{ipso}, Ph, PPh₃), 121.7 (s, BPh₄), 125.6 (s, BPh₄), 130.4 (d, ²J_{CP} = 12.1 Hz, H_{orto}, Ph, PPh₃), 133.4 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, H_{meta}, Ph, PPh₃), 134.9 (s, H_{para}, Ph, PPh₃), 135.9 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 732 y 704 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): $107 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

1. III. 8 Reactividad frente al hidruro como nucleófilo aniónico. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2\text{-(P,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{MeCN})][\text{BPh}_4]$ (19a).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (8a) (0.13 mmol, 100 mg) en THF (10 mL) se añade un equivalente de una disolución de superhidruro (0.13 mmol, 133.1 μL , 1M). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 5 min, posteriormente se añaden 10 mL de CH_3CN y se agita durante 15 min. Se lleva a vacío y el residuo se disuelve en CH_2Cl_2 y se filtra sobre kieselguhr. Se elimina el disolvente a presión reducida hasta 2 mL y se añaden 30 mL de hexano: Et_2O (1:1). El producto precipita como un sólido marrón, se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.



Fórmula molecular: $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{BNPRh}$

Peso molecular: 757.64 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 75%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{BNPRh}$: C (71.34), H (7.72), N (1.85)

Análisis elemental encontrado (%): C (70.53), H (6.97), N (1.38)

E / M (ESI): m/z 397 $[\text{M}^+ - \text{NCMe}]^+$

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 80.9 (d, $^1J_{\text{RhP}}$ = 154.3 Hz) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.10-1.35 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.76 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, 15H, C_5Me_5), 1.70-2.05 (m, 6H, $(^i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Rh}$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 3H, CH_3CN), 2.15-2.26 (m, 2H, $(^i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Rh}$), 6.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 4H, BPh_4), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, BPh_4), 7.35 (m, 8H, BPh_4) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ = 9.4 (s, C_5Me_5), 10.3 (s, CH_3 , CH_3CN) 17.8-18.9 (4s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 31.2$ Hz, PCH_2), 24.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 31.1$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 31.2$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $(^i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Rh}$), 31.8 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 44.3$ Hz, CH_2Rh), 99.7 (s, C_5Me_5), 121.7 (s, BPh_4), 125.6 (s, BPh_4), 127.1 (s, CH_3CN), 135.9 (s, BPh_4), 163.9 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.3$ Hz, BPh_4) ppm.

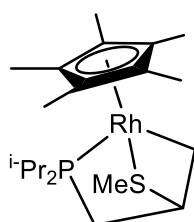
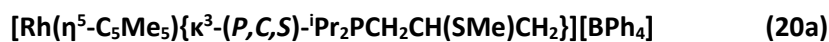
IR (KBr): 731 y 703 (f, BPh_4) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 130 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

1. III. 9 Reactividad frente a nucleófilos aniónicos S-dadores. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,S)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{SR})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (20a), R = ^iPr (21a)).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}(^i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8a**) (0.13 mmol, 100 mg) en CH_2Cl_2 (10 mL) se añaden 2 equivalentes de una disolución del NaSR^{84} correspondiente en CH_2Cl_2 (5 mL) y se agita a temperatura ambiente durante 5 min (**20a**) o 90 min (**21a**). La disolución se filtra sobre kieselguhr y se concentra a presión reducida. La adición de 20 mL de hexano: Et_2O da lugar a un sólido marrón/amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.

⁸⁴ Se emplea NaSMe comercial (0.26 mmol, 19.6 mg), mientras que NaS^iPr se obtiene por reacción del tiol comercial correspondiente y NaOH .



Fórmula molecular: C₄₄H₅₇BPRhS

Peso molecular: 762.68 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 62%

Análisis elemental teórico (%): C₄₄H₅₇BPRhS: C (69.29), H (7.53), S (4.20)

Análisis elemental encontrado (%): C (69.08), H (7.28), S (3.56)

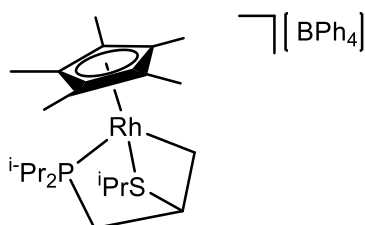
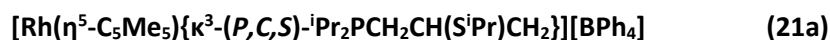
RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 67.5 (d, ¹J_{RhP} = 147.5 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.11-1.38 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.39-1.76 (m, 2H, RhCH₂), 1.86 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.87-2.15 (m, 2H, PCH₂), 2.16 (s, 3H, CH₃S), 2.37 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 4.58 (d, ³J_{HP} = 41.1 Hz, 1H, CH-SCH₃), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, BPh₄), 7.09 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8H, BPh₄), 7.37 (sa, 8H, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.0 (dd, ¹J_{CRh} = 18.1 Hz, ²J_{CP} = 5.0 Hz, CH₂Rh), 10.2 (s, C₅Me₅), 15.2 (s, SCH₃), 16.8, 18.4, 19.1, 19.4 (4s, PCH(CH₃)₂), 23.9 (d, ¹J_{CP} = 27.2 Hz, PCH₂), 24.5 (d, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 26.7 (d, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 64.2 (s, CH-SCH₃), 98.9 (s, C₅Me₅), 121.7, 125.6, 135.9 (3s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.3 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 732 y 704 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 113 Ω^{-1} cm² mol⁻¹



Fórmula molecular: C₄₆H₆₁BPRhS

Peso molecular: 790.74 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 85%

Análisis elemental teórico (%): C₄₆H₆₁BPRhS: C (69.87), H (7.78), S (4.05)

Análisis elemental encontrado (%): C (70.55), H (8.37), S (3.90)

E / M (ESI): m/z 471 [M]⁺

RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 68.6 (d, ¹J_{RhP} = 148.7 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.12-1.63 (m, 18H, SCH(CH₃)₂, P(CH(CH₃)₂)₂), 1.58-1.76 (m, 2H, RhCH₂), 1.84 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.85-2.08 (m, 2H, PCH₂), 2.54-2.59 (m, 2H, P(CH(CH₃)₂)₂), 3.19 (sp, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, SCH(CH₃)₂), 4.90 (d, ³J_{HP} = 43.7 Hz, 1H, CH-SⁱPr), 7.00 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, BPh₄), 7.16 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 8H, BPh₄), 7.41 (sa, 8H, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.6 (dd, ¹J_{CRh} = 24.3 Hz, ²J_{CP} = 4.8 Hz, CH₂Rh), 10.3 (s, C₅Me₅), 17.1, 18.8, 19.1, 19.6, 22.0, 22.4 (6s, SCH(CH₃)₂, P(CH(CH₃)₂)₂), 24.0 (d, ¹J_{CP} = 29.1 Hz, PCH₂), 24.9 (d, ¹J_{CP} = 23.7 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 26.6 (d, ¹J_{CP} = 23.7 Hz, P(CH(CH₃)₂)₂), 36.5 (s, SCH(CH₃)₂), 59.8 (s, CH-SⁱPr), 99.1 (s, C₅Me₅), 121.7, 125.6 y 135.9 (3s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.1 Hz, BPh₄) ppm.

IR (KBr): 732 y 703 (f, BPh₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 132 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

Capítulo 2:

**Reacciones de cicloadición [3+2] en complejos
azida de rodio(III).**

2. I. Introducción

2.1 Introducción

Las azidas orgánicas son reactivos muy útiles en la síntesis de compuestos orgánicos nitrogenados¹ que constituyen las unidades básicas de muchos productos naturales y medicinas².

Las azidas son utilizadas frecuentemente como dipolos 1,3 ya que son sistemas de tres átomos con cuatro electrones π deslocalizados entre los tres átomos y participan en reacciones de cicloadición 1,3 dipolares o también llamadas cicloadiciones [3+2] (**Figura 2.1**). Estas reacciones consisten en la adición de un dipolo 1,3, en este caso el ligando azida, a un dipolarófilo y ocurren a través de un mecanismo concertado observándose, como consecuencia, una adición cis estereoselectiva³. Los cálculos indican que los estados de transición para este proceso son no simétricos, de manera que la formación de uno de los nuevos enlaces σ se halla más avanzada que la del otro⁴.

¹ Scriven, E. F. V. *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility*, Academic: New York, **1984**.

² (a) Motiei, L.; Rahimipour, S.; Thayer, D. A.; Wong, C. H.; Ghadiri, M. R. *Chem. Commun.* **2009**, 7, 3693. (b) Herzner, L.; Reipeu, T.; Schultz, M.; Kunz, H. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4495.

³ Gilchrist, T. L. *Química Heterocíclica*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, **1995**.

⁴ Padwa, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 123.

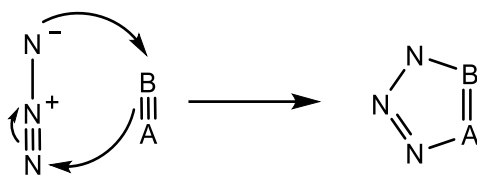


Figura 2.1

Estas reacciones de cicloadición [3 + 2] se han convertido en un clásico dentro de la química orgánica⁵ ya que son reacciones accesibles que presentan una entropía de activación altamente negativa y una entalpía de activación moderada⁶.

En particular, la reacción de azidas con acetilenos y nitrilos conduce a la formación de triazoles y tetrazoles, respectivamente. Tanto los triazoles como los tetrazoles son heterociclos particularmente interesantes, debido a sus aplicaciones en farmacia y biomedicina^{7,8}, como inhibidores de la corrosión⁹, así como formando parte de materiales⁹ que son capaces de almacenar energía^{10,11}.

Dado que los metales pueden inducir o estabilizar la carga de un fragmento orgánico, existen muchos ejemplos de reacciones de cicloadición [3+2] asistidas por metales en las cuales el metal estabiliza y activa los dipolos 1,3 existentes¹² (**Figura 2.2**). Por esta razón, cabe destacar las reacciones de ligandos azida coordinados a centros metálicos frente a compuestos con enlaces

⁵ (a) Patai, S. *The chemistry of the Azido Group*, Ed.; Interscience: New York, NY, **1971**. (b) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565. (c) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 633.

⁶ Labbe, G. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 345.

⁷ Para triazoles ver por ejemplo: (a) Bay, H. A.; Quaddouri, B.; Guaadaoui, A.; Touzani, R.; Benchat, N-E.; Hamal, A.; Taleb, M.; Bellaoui, M.; El Kadiri, S. *Lett. Drug. Des. Discov.* **2010**, *7*, 41. (b) Truica-Marasescu, F.; Wertheimer, M. R. *Plasma Process. Polym.* **2008**, *5*, 44. (c) Herr, R. *J. Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3379.

⁸ Para tetrazoles ver por ejemplo: (a) Zhan, P.; Li, Z.; Liu, X.; De Clercq, E. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2009**, *9*, 1014. (b) Yet, L. *Prog. Heterocycl. Chem.* **2008**, *19*, 208. (c) Park, H.; Merz, K. M. Jr. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 1630.

⁹ Szocs, E.; Bako, I.; Kosztolanyi, T.; Bertoti, I.; Kalman, E. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1371.

¹⁰ Para triazoles ver por ejemplo: (a) Joas, M.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J.; Szimhardt, N. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9995. (b) Fischer, N.; Izsak, D.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8948. (c) Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1122.

¹¹ Para tetrazoles ver por ejemplo: Steinhauser, G.; Klapötke, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3330.

¹² (a) Frühauf, H. W. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523. (b) Dori, Z.; Ziolo, R. F. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247.

múltiples carbono-carbono y carbono-heteroátomo. Estas reacciones generalmente ocurren bajo condiciones suaves de reacción¹².

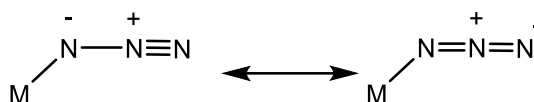


Figura 2.2

Los dipolarófilos más utilizados en reacciones con azidas coordinadas a metales son:

A) Nitrilos

La reacción de complejos azida con nitrilos^{13,14,15,16,17,18}, que fue descrita por primera vez en 1958¹⁹, genera ligandos κ^1 -(N1/N2)-tetrazolatos (**Esquema 2.1**). Los aniones tetrazolato pueden estar coordinados al metal a través del nitrógeno N(1) o N(2) y los cálculos de orbitales moleculares muestran que ambos modos de coordinación son isoenergéticos^{15,20}. Sin embargo, se ha observado que la coordinación al metal a través del nitrógeno N(2) está favorecida debido a factores estéricos²¹ y en el caso en que el sustituyente en la posición 5 sea un grupo electrón-atractor a factores electrónicos^{12,21a,21b,22}.

¹³ Beck, W.; Schorpp, K. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3317.

¹⁴ Kemmerich, T.; Nelson, J. H.; Takach, N. E.; Böhme, H.; Jablonski, B.; Beck, W. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1226.

¹⁵ Paul, P.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2969.

¹⁶ Gaughan, A. P.; Browman, K. S.; Dori, Z. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 601.

¹⁷ Beck, W.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 169.

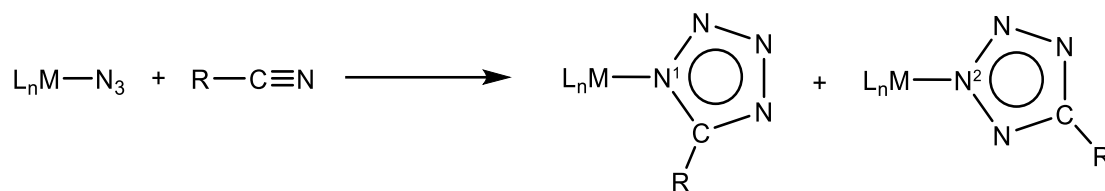
¹⁸ García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 917.

¹⁹ Finnegan, W. G.; Henry, R. A.; Lofquist, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3908.

²⁰ (a) Kieft, R. L.; Peterson, W. M.; Blundell, G. L.; Horton, S.; Henry, R. A.; Jonassen, H. B. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1721. (b) Redfield, D. A.; Nelson, J. H.; Henry, R. A.; Moore, D. W.; Jonassen, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6298. (c) Nelson, J. H.; Schmitt, D. L.; Henty, R. A.; Moore, D. W.; Jonassen, H. B. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2678.

²¹ (a) Paul, P.; Chakladar, S.; Nag, K. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 27. (b) Ellis Jr, W. R.; Purcell, W. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 834. (c) Takach, N. E.; Holt, E. M.; Alcock, N. W.; Henry, R. A.; Nelson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2968.

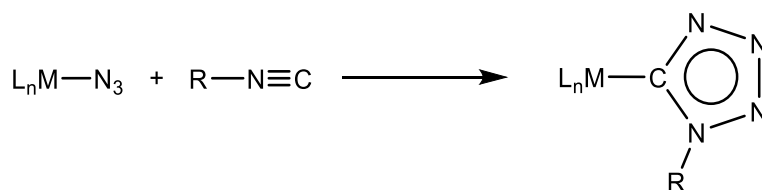
²² (a) Liu, F-C.; Liang, J-E.; Jin, J-Y.; Lin, Y-L.; Chu, Y-J.; Yang, P-S.; Lee, G-H.; Peng, S-M. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *735*, 1. (b) Liu, F-C.; Lin, Y-L.; Yang, P-S. *Organometallics*, **2010**, *29*, 4282.



Esquema 2.1

B) Isonitrilos

La reacción de complejos azida con isonitrilos genera ligandos $\kappa^1\text{-}(C)$ -tetrazolatos^{17,23,24,25} (**Esquema 2.2**). Existen pocos ejemplos descritos en la bibliografía siendo lo más destacados aquellos que implican complejos de oro^{17,24}.



Esquema 2.2

C) Sistemas insaturados C-C.

Los más utilizados son alquinos activados^{14,15,18,26,27} que dan lugar a triazolatos coordinados al metal por uno de sus átomos de nitrógeno. De manera similar a los aniones tetrazolato, los triazolatos pueden estar coordinados al metal a través del átomo de nitrógeno en posición N(1) y N(2) y nuevamente los cálculos de orbitales moleculares muestran que ambos isómeros son dos

²³ Fehlhammer, W. P.; Kemmerich, T.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 468.

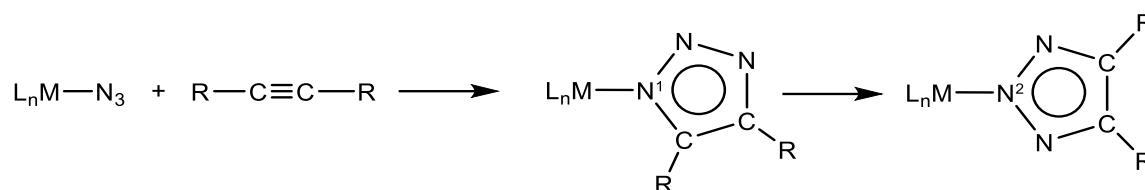
²⁴ Fehlhammer, W. P.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3370.

²⁵ Treichel, P. M.; Knebel, W. J.; Hess, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5424.

²⁶ Rosan, A.; Rosenblum, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 103.

²⁷ Miguel-Fernández, S.; Martínez de Salinas, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4293.

formas de enlace isoenergéticas^{15,28}. En la bibliografía encontramos ejemplos de complejos metálicos que contienen ligandos triazolato coordinados a través del N(1)²⁹, N(2)^{18,27,30} y de forma menos general, complejos que presentan ambos regioisómeros en diferentes proporciones³¹. En algunos ejemplos descritos en la bibliografía se observa durante el transcurso de la reacción la formación como producto cinético del ligando triazol coordinado al metal a través del nitrógeno N(1), que puede isomerizar al producto termodinámicamente más estable en el que el ligando triazol se coordina por el nitrógeno N(2)^{28,32} (**Esquema 2.3**). Esta isomerización está favorecida por factores estéricos ya que la congestión estérica se elimina completamente para el isómero de enlace N(2).



Esquema 2.3

También se conocen reacciones con alquenos, aunque por lo general, son reacciones lentas y conducen a mezclas de productos^{14,15,21a}.

Hasta la fecha son muchos los complejos metálicos con ligandos azida implicados en reacciones de cicloadición 1,3-dipolares. Entre ellos destacan, especialmente, los complejos de paladio(II),^{17,21a,33} platino(II)¹³ y cobalto(III)^{14,21c,34}. No obstante, existen ejemplos descritos, para

²⁸ Chang, C-W.; Lee, G-H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3107.

²⁹ (a) Saphidabba, L. N.; Therrien, B.; Kollipara, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 428. (b) Singh, K. S.; Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Kollipara, M. R. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3509.

³⁰ Singh, K. S.; Kaminsky, W. *Polyhedron*, **2014**, *68*, 279.

³¹ Busetto, L.; Marchetti, F.; Zacchini, S.; Zanotti, V. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1204.

³² (a) Lo, Y-H.; Wang, T-H.; Lee, C-Y.; Feng, Y-H. *Organometallics* **2012**, *31*, 6887. (b) Chen, C-K.; Tong, H-C.; Chen Hsu, C-Y.; Lee, C-Y.; Fong, Y. H.; Chuang, Y-S.; Lo, Y-H.; Lin, Y-C.; Wang, Y. *Organometallics* **2009**, *28*, 3358.

³³ Kim, Y. J.; Lee, S. H.; Jeon, S. I.; Lim, M. S.; Lee, S. W. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 650.

³⁴ Hsieh, B-T.; Nelson, J. H.; Milosavljevic, E. B.; Beck, W.; Kemmerich, T. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 267.

otros metales tales como níquel(II),¹⁵ iridio(I),³⁵ cobre(I),^{16,36} oro(I),³⁷ oro(III),^{17,24,37} hierro(II),²⁶ hierro(III),³⁸ indio(III),³⁹ y más recientemente Mo(II),²² Os(II)⁴⁰ y especialmente Ru(II)^{18,27,28,29,30,32,41}.

Para complejos de rodio con el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo estas reacciones han sido poco estudiadas, a pesar de que estos complejos azida son fácilmente accesibles a partir del dímero $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]_2$.

En el año 1979, Rigby y colaboradores⁴² describieron la primera reacción de cicloadición 1,3 dipolar del complejo dímero $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]_2$ con nitrilos altamente activados como trifluoroacetnitrilo y con alquinos como hexafluoro-2-butino (**Esquema 2.4**). Cabe destacar que la reacción de cicloadición tiene lugar tanto para las azidas terminales como para aquellas coordinadas de forma puente. Este dímero también reacciona con isonitrilos dando lugar a nuevos complejos con ligandos $\kappa^1\text{-C}$ -tetrazolatos⁴³ (**Esquema 2.4**).

³⁵ (a) Erbe, J.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3867. (b) Fehlhammer, W. P.; Kemmerich, T.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2691.

³⁶ La Monica, G.; Ardizzioia, G.; Cenini, S.; Porta, F. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 263.

³⁷ (a) Beck, W.; Burger, K.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1816. (b) Ziolo, R. F.; Thich, J. A.; Dori, Z. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 626.

³⁸ Guillard, R.; Perrot, I.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 27.

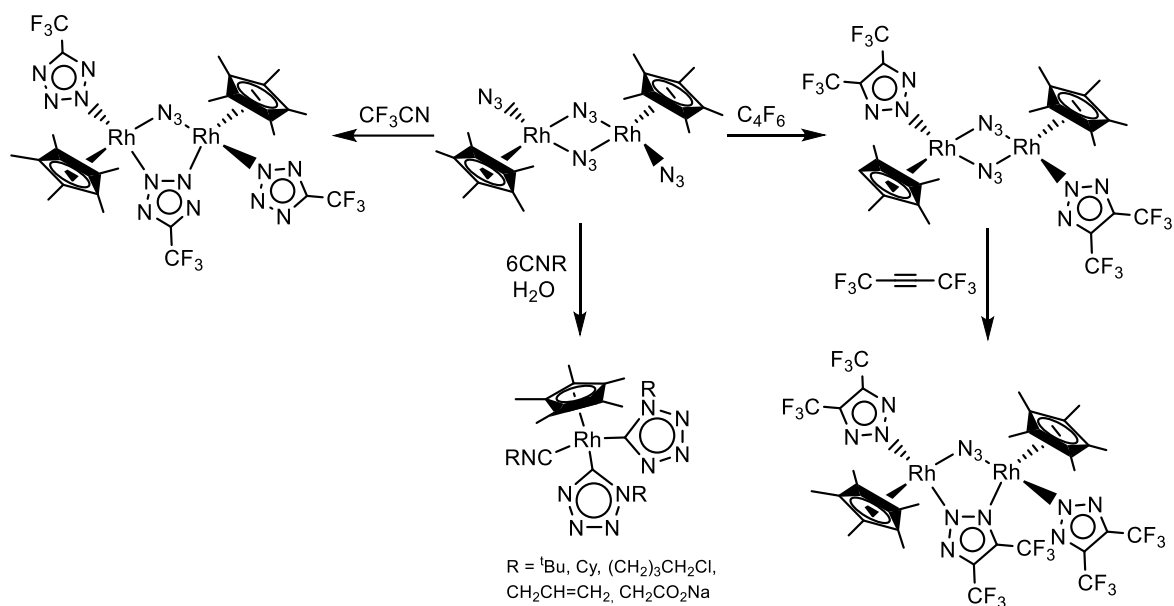
³⁹ Guillard, R.; Perrot, I.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 16.

⁴⁰ Pachhunga, K.; Carroll, P. J.; Kollipara, M. R. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2025.

⁴¹ (a) Singh, K. S.; Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Kollipara, M. R. *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 505. (b) Ng, S.; Fang, G.; Leong, W. K.; Goh, L.; Chang, M. V. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *3*, 452.

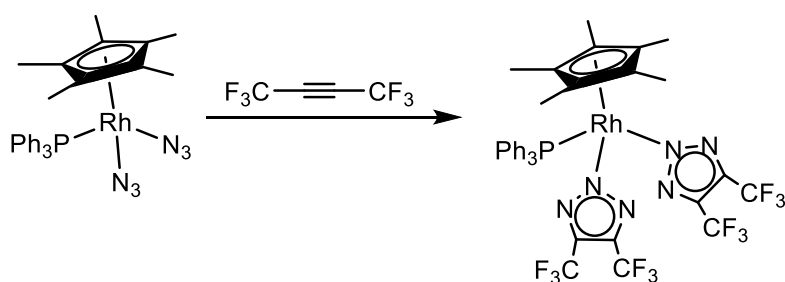
⁴² Rigby, W.; Bailey, P. M.; McCleverty, J. A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 371.

⁴³ Wehlan, M.; Thiel, R.; Fuchs, J.; Beck, W.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 159.



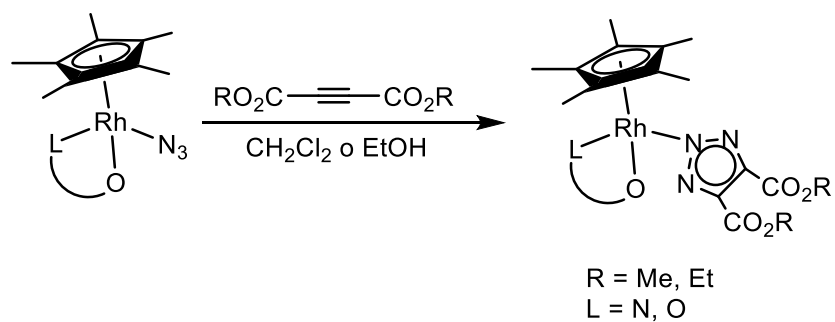
Esquema 2.4

También el complejo monómero $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ reacciona con el alquino altamente activado hexafluoro-2-butino generando el complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{(\text{N}^2)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2(\text{PPh}_3)]^{42}$ que contiene dos anillos triazolato coordinados al rodio (**Esquema 2.5**).



Esquema 2.5

Recientemente, Singh y colaboradores⁴⁴ han preparado complejos con ligandos triazol a partir de la reacción de alquinos activados como acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) o dietilo (DEAD) con los correspondientes complejos azido $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)(\text{L}^{\wedge}\text{O})]$ (**Esquema 2.6**).



Esquema 2.6

⁴⁴ Singh K. S.; Kaminsky, W. J. *Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3252.

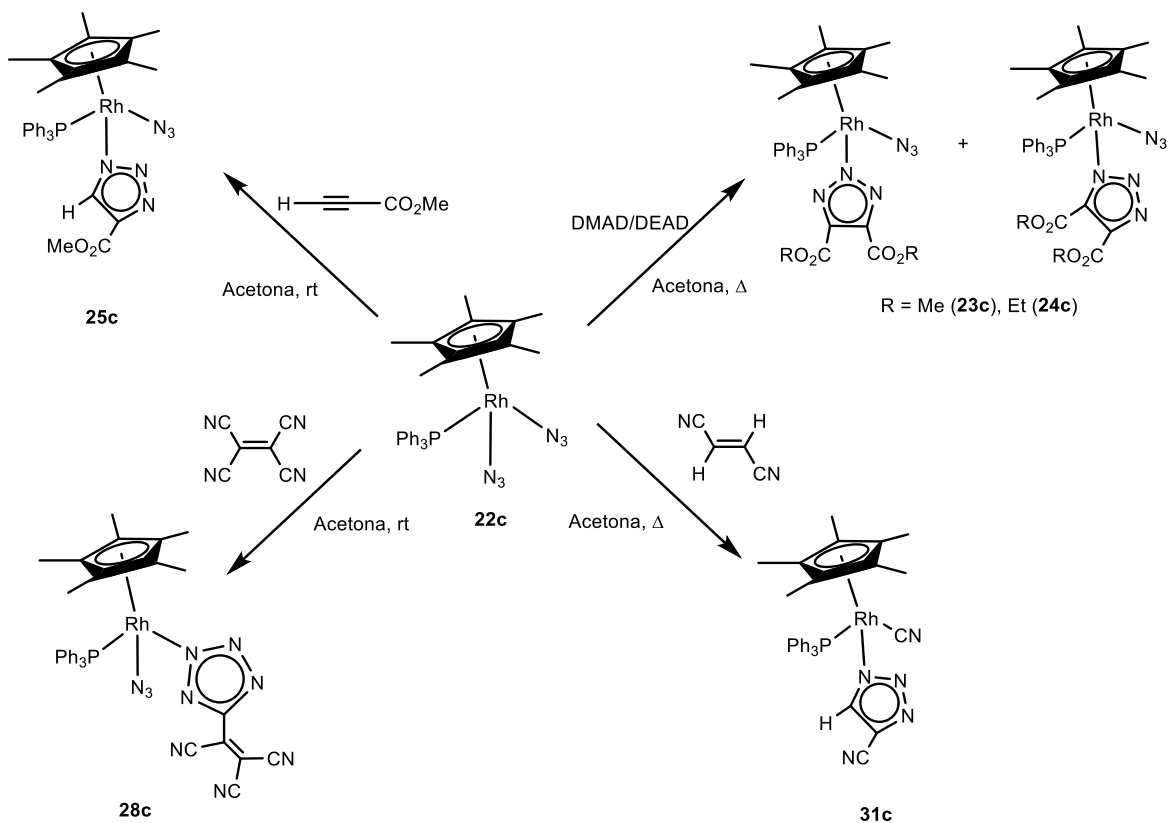
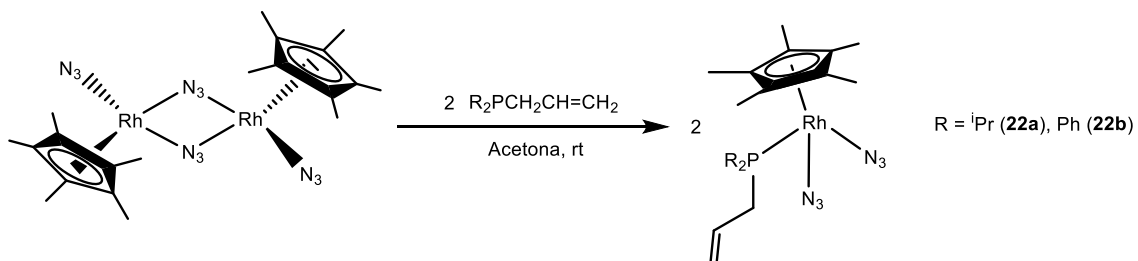
Objetivos

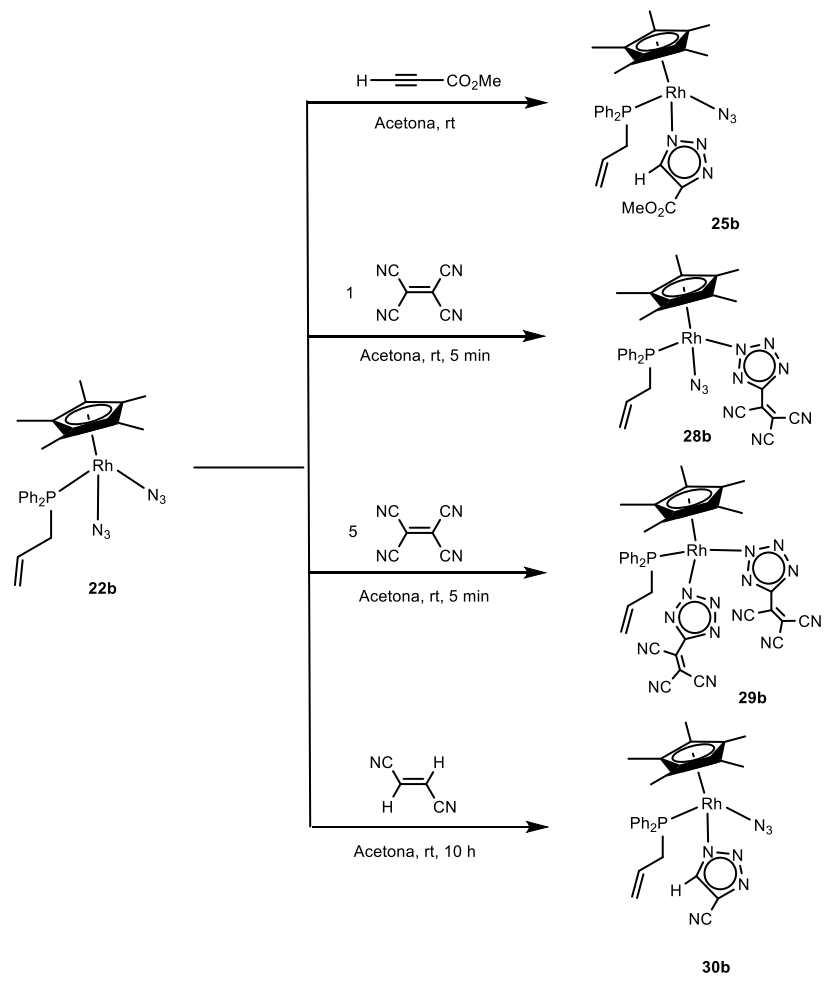
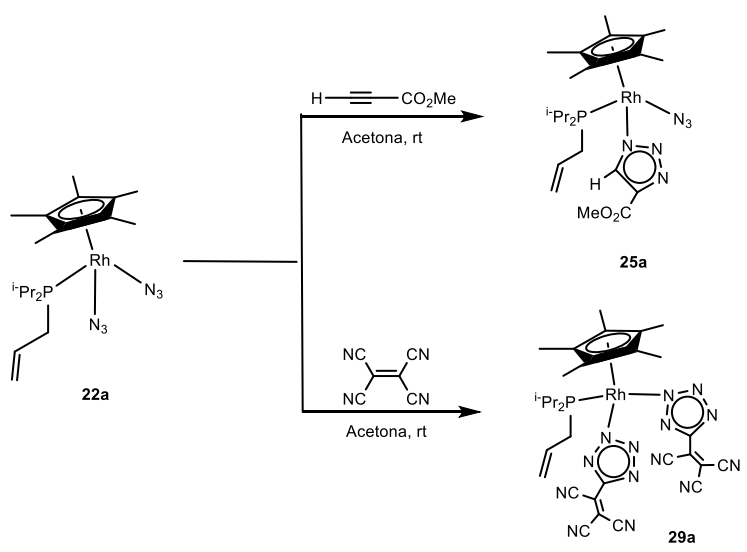
Teniendo en cuenta, la importancia de las reacciones de cicloadición [3+2] en la síntesis de complejos con ligandos triazolato y tetrazolato, nos planteamos como objetivos:

- Síntesis de complejos azida de rodio(III) con el ligando pentametilciclopentadienilo y las alilfosfinas ADIP y ADPP que presentan un grupo C=C que pudiera intervenir en los procesos de cicloadición.
- Estudio de la reactividad de estos complejos azida en reacciones de cicloadición 1,3-dipolares frente a moléculas insaturadas que puedan actuar como dipolarófilo.

2. II Discusión de resultados

Esquema general

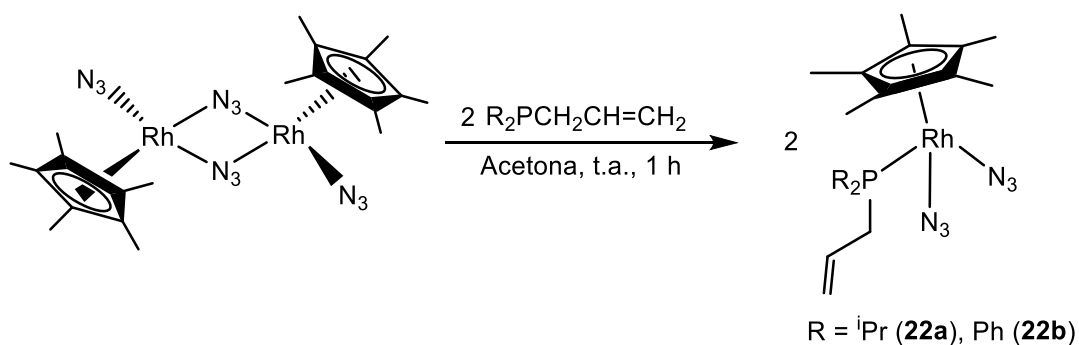




2. II. Discusión de resultados

2. II. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores con ligandos azida: $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}$ [R = *i*Pr, (22a); R = Ph, (22b)].

La reacción del complejo dímero $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]_2$ con dos equivalentes de alildiisopropilfosfina o alildifenilfosfina en acetona genera, por ruptura del puente azido, los complejos neutros $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [R = *i*Pr, (22a); R = Ph, (22b)] con rendimientos del 84% y 74% respectivamente (**Esquema 2.7**).



Esquema 2.7

El complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ (22c) se prepara de forma análoga, siguiendo la receta descrita en la bibliografía⁴².

Los complejos **22a** y **22b** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido y en disolución, solubles en diclorometano y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano.

La estequiometría de estos compuestos ha sido confirmada por análisis elemental de C, H y N, así como por las técnicas espectroscópicas habituales.

En el espectro infrarrojo de estos compuestos se observan dos bandas características, una banda de vibración de tensión en el enlace de los grupos azida a 2015 (**22a**) y 2024 (**22b**) cm^{-1} , acorde con lo encontrado en otros complejos azida de rodio como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]^{42}$ y una banda a 1632 (**22a**) y 1629 (**22b**) cm^{-1} correspondiente a la tensión ν (C=C) de la olefina no coordinada de la alqueniolfosfina. Estos datos están en concordancia con lo encontrado en la bibliografía para alilfosfinas coordinadas $\kappa^1(P)$ en complejos como $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{45}$.

Los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan una única señal doblete a 41.0 ($^1J_{\text{PRh}} = 140.9$ Hz) (**22a**) y 31.5 ($^1J_{\text{PRh}} = 145.8$ Hz) (**22b**) ppm con constantes de acoplamiento características para complejos de Rh(III)⁴⁶.

Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales características para el grupo alilo no coordinado al centro metálico. Así, en los espectros RMN de ^1H , el grupo PCH_2 aparece como sendos multipletes a 2.75 (**22a**) y 3.22 (**22b**) ppm. Los protones de la olefina también aparecen como multipletes a 5.24 (**22a**) y 4.76 y 4.92 (**22b**) ppm para $=\text{CH}_2$ y 5.93 (**22a**) y 5.56 (**22b**) ppm para el grupo $=\text{CH}$. Por su parte, en el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el grupo PCH_2 aparece como un doblete a 24.9 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 20.2$ Hz) (**22a**) y 31.4 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 24.6$ Hz) (**22b**). Los carbonos olefínicos se ven como dobletes a 118.7 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz) (**22a**) y 119.6 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz) (**22b**) para el grupo metilideno $=\text{CH}_2$, y a 132.1 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz) (**22a**) y 129.6 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz) (**22b**) para el grupo $=\text{CH}$.

Son representativas también las señales correspondientes al ligando *pentametilciclopentadienilo*. Así, en el espectro RMN de ^1H los grupos metilo presentan señales doblete a δ 1.76 ppm ($^4J_{\text{HP}} = 3.0$ Hz) (**22a**) o 1.44 ppm ($^4J_{\text{HP}} = 3.5$ Hz) (**22b**). Por otro lado, en el

⁴⁵ Barthel-Rosa, L. P.; Catalano, V. J.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3924.

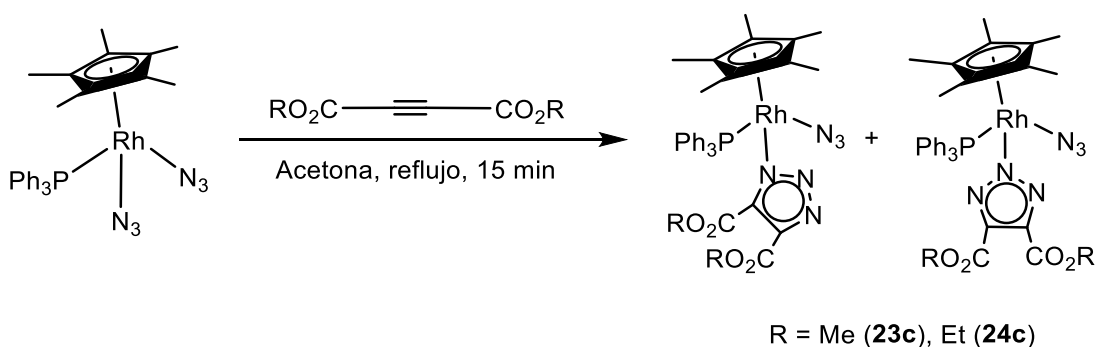
⁴⁶ Pregosin, P. L.; *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, **1991**, Amsterdam.

espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, aparece la señal para el metilo como un singulete a 8.8 ppm (**22a**) o un doblete a 7.7 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 1.1 \text{ Hz}$) (**22b**) y los carbonos cuaternarios como dobles dobles a 97.8 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 6.1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$) (**22a**) y 98.0 ppm ($^1J_{\text{CRh}} = 6.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CP}} = 2.9 \text{ Hz}$) (**22b**). Este patrón de señales es característico del ligando pentametilciclopentadienilo y no volverá a ser comentado a lo largo de este *Capítulo*.

2. II. 2 Reacciones de cicloadición [3+2] de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (**22a**), ADPP (**22b**) y PPh_3 (**22c**)] con alquinos activados.

2. II. 2. A Reactividad frente a DMAD y DEAD.

Cuando se hacen reaccionar los complejos **22a** y **22b** con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) o acetilendicarboxilato de dietilo (DEAD), en diferentes condiciones de reacción, se obtienen mezclas de productos imposibles de caracterizar. Sin embargo, la reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ (**22c**) con un equivalente del alquino correspondiente, en acetona a reflujo durante 15 min conduce a la formación del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})_2\}(\text{PPh}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**23c**); Et (**24c**)) como mezcla de isómeros de coordinación N(1) y N(2) en proporción 1:1 (**Esquema 2.8**).



Esquema 2.8

Los compuestos triazolato obtenidos son sólidos naranja inestables en estado sólido y en disolución lo que no ha permitido una caracterización completa de los mismos y han sido caracterizados por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H . Para el complejo **24c** también se han podido realizar los espectros de IR y de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En el espectro IR en estado sólido del complejo **24c** se observan las bandas de intensidad fuerte para la vibración de tensión del enlace del grupo azida a 2025 cm^{-1} y del doble enlace C=O a 1718 cm^{-1} .

Los espectros de RMN confirman la presencia de una mezcla de regioisómeros para los complejos **23c** y **24c** en proporción 1:1.

Así, los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran dos señales doblete a 34.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 137.8\text{ Hz}$) y 33.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 139.4\text{ Hz}$) (**23c**) y 34.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 137.9\text{ Hz}$) y 33.9 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 140.1\text{ Hz}$) ppm (**24c**) sin que podamos determinar que señal corresponde a cada isómero.

En los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan los grupos metoxi y etoxi como una señal correspondiente a dos grupos equivalentes para el isómero N(2) y dos señales para cada uno de los grupos inequivalentes para el isómero N(1) (ver *parte experimental*).

Así en el espectro RMN de ^1H para el complejo **23c** observamos una señal singulete a 3.65 ppm para el isómero N(2) y dos señales singulete a 3.56 y 4.02 ppm para el isómero N(1) correspondiente a los hidrógenos del grupo metoxicarbonilo. Para el complejo **24c** se observan señales isócronas para el isómero N(1) y aparecen sendos multipletes para los grupos metilo en el intervalo de 1.01-1.25 ppm y 1.30-1.45 ppm para los isómeros N(2) y N(1) respectivamente. Los CH_2 del grupo etoxicarbonilo aparecen como multipletes en el intervalo de 4.10-4.32 ppm para N(2) y en los intervalos 4.50-4.62 ppm y 4.64-4.74 ppm para N(1).

Asimismo en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **24c** se pone de manifiesto la existencia de dos isómeros mediante las siguientes señales correspondientes a los ligandos triazolato: i) los átomos de carbono carbonílicos a 162.0 [N(2)] y 161.2 y 161.6 [N(1)] ppm; ii) los átomos de carbono cuaternarios de los anillos de triazol a 142.2 [N(2)] y 142.0 y 142.1 [N(1)] ppm; iii) el carbono CH_2

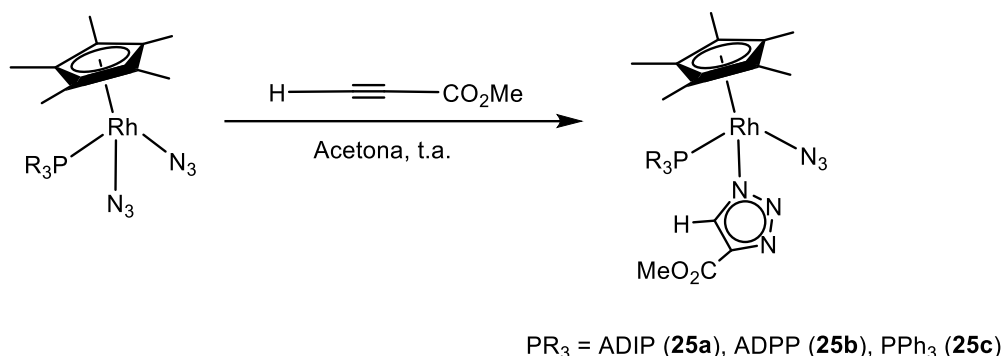
del grupo etoxicarbonilo a 60.0 [N(2)] y 59.4 y 61.3 [N(1)] ppm y iv) el carbono CH₃ del grupo etoxicarbonilo a 14.1 [N(2)] y 13.9 y 14.0 [N(1)] ppm.

La obtención de una mezcla de isómeros de coordinación en la reacción de complejos azido y alquinos activados ya había sido descrita previamente en la bibliografía (ver *Introducción*). En nuestro caso los intentos para obtener un único isómero de coordinación probándose diferentes condiciones de reacción, variando el disolvente, la temperatura y el exceso de alquino, fueron infructuosos y en todos los casos se observan mezclas de productos que no ha sido posible separar.

Asimismo se ha llevado a cabo una monitorización por RMN de ³¹P{¹H} de disoluciones de los complejos **23c** o **24c** en diclorometano o acetona a diferentes temperaturas observándose que no se produce un cambio en la proporción de regioisómeros, hasta la descomposición de los mismos.

2. II. 2. B Reactividad frente a propiolato de metilo.

Cuando el alquino utilizado es propiolato de metilo, la reacción con los complejos [Rh(η^5 -C₅Me₅)(N₃)₂(PR₃)] [PR₃ = ADIP (**22a**), ADPP, (**22b**) y PPh₃ (**22c**)] en acetona a temperatura ambiente da lugar a la formación de los nuevos complejos [Rh(η^5 -C₅Me₅)(N₃){(*N*¹)-N₃C₂HCO₂Me}(PR₃)] [PR₃ = ADIP (**25a**), ADPP (**25b**) y PPh₃ (**25c**)] de forma regioselectiva con rendimientos entre el 50 y el 79%. Estos complejos resultan de la cicloadición de uno de los ligandos azida con una molécula de alquino (**Esquema 2.9**).



Esquema 2.9

Los complejos **25a-c** son sólidos naranjas, estables al aire en estado sólido e inestables en disolución durante periodos prolongados de tiempo. Son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos polares e insolubles en hexano y éter dietílico.

Los análisis elementales obtenidos para los complejos **25a-c** avalan las estequiometrías propuestas.

En los espectros IR en estado sólido de los complejos **25a-c**, se pueden observar unas bandas de intensidad muy fuerte para la vibración de tensión del enlace del grupo azida en el rango de 2022-2024 cm^{-1} . También se observan bandas de intensidad débil a 2105 cm^{-1} en todos los casos correspondientes a la vibración de tensión del enlace C=N de los anillos de triazol formados. Respecto a los grupos carboxilato, observamos la banda característica de la vibración de tensión del doble enlace C=O en el rango de 1717-1726 cm^{-1} . Asimismo en el caso de los complejos **25a-b** observamos la banda característica $\nu(\text{C}=\text{C})$ a 1630 (**25a**) y 1631 (**25b**) cm^{-1} .

Los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **25a-c** presentan una única señal doblete a δ 38.6 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 136.0$ Hz) (**25a**), 31.5 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 140.1$ Hz) (**25b**) y 34.6 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 139.4$ Hz) (**25c**) con constantes de acoplamiento típicas de complejos de Rh(III).

En los espectros RMN de ^1H destacan las señales correspondientes para los ligandos triazol. Así, los CH_3 de los grupos metoxycarbonil aparecen como singuletes en el intervalo entre 3.60-3.80

ppm. Los protones CH, también como señales singulete, presentan un valor de δ 8.04 ppm para **25a**, 8.76 ppm para **25b** y 7.67 ppm para **25c**. El resto de señales presentes en los espectros de protón están de acuerdo con la presencia de alilfosfina coordinada $\kappa^1(P)$ (**25a-b**) o el ligando trifenilfosfina (**25c**).

Las señales más características presentes en los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, obtenidos para los complejos **25a-c**, corresponden a los carbonos carbonílicos que se encuentran a 163.1 ppm (**25a-b**) y 162.3 ppm (**25c**), a los carbonos cuaternarios de los anillos triazol que se encuentran en el intervalo de 138.3-140.0 ppm, a los carbonos CH del anillo triazol en el rango de 134.6-135.7 ppm y finalmente a los grupos metoxicarbonilo a δ 49.8 ppm (**25a y 25c**) y 50.5 ppm (**25b**).

El resto de las señales presentes en los espectros de carbono están de acuerdo con las estructuras propuestas para los complejos **25a-c** (ver *parte experimental*).

La reacción da lugar a la formación de un único regioisómero en cada caso. Sin embargo, el análisis de los datos espectroscópicos no nos permite diferenciar a través de que nitrógeno se coordinan los aniones triazolato al rodio. Por ello se ha realizado un análisis del complejo **25c** mediante difracción de rayos X de monocristal que nos permite confirmar la coordinación del anión triazolato a través del N(1). La estructura de los complejos **25a y 25b** se propone por analogía.

➤ Determinación estructural del complejo $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)\{(N^1)-N_3C_2HCO_2Me\}(PPh_3)]$ (**25c**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del complejo $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)\{(N^1)-N_3C_2HCO_2Me\}(PPh_3)]$ (**25c**) en acetona a temperatura ambiente permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para este compuesto se representa en la **Figura 2.3**.

Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 2.1**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.8 del Apéndice I*.

En la figura se observa la coordinación η^5 del anillo de pentametilciclopentadienilo al átomo de rodio. El entorno de coordinación octaédrico distorsionado del centro metálico lo completan el átomo de fósforo de la trifenilfosfina, el átomo de nitrógeno del ligando azida y el átomo de nitrógeno N(1) del anillo triazol.

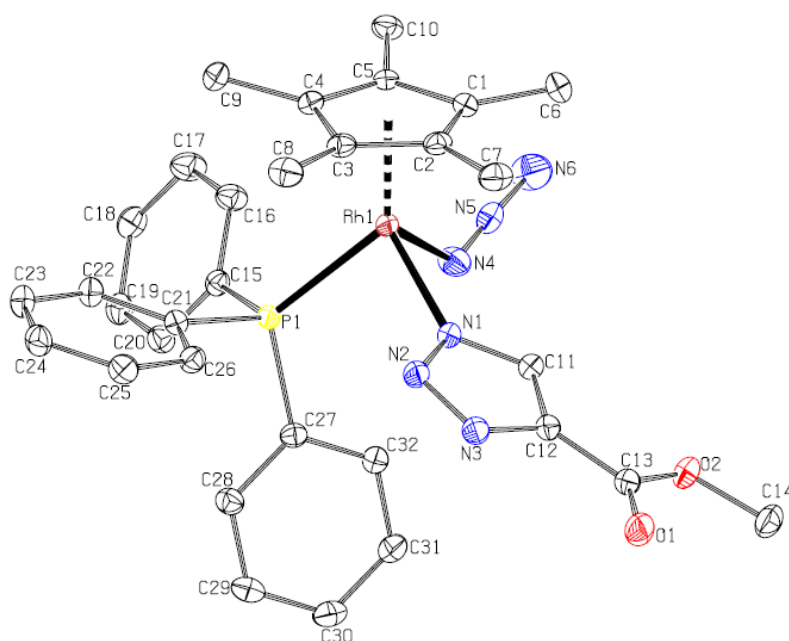


Figura 2.3: Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{PPh}_3)]$ (**25c**).

Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

Tabla 2.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **25c**

Distancias de enlace (Å)			
Rh(1)-CT01*	1.832(1)	N(3)-C(12)	1.360(3)
Rh(1)-P(1)	2.353(1)	C(12)-C(11)	1.382(4)
Rh(1)-N(1)	2.079(2)	C(11)-N(1)	1.334(3)
Rh(1)-N(4)	2.153(2)	C(12)-C(13)	1.463(3)
N(1)-N(2)	1.355(3)	N(4)-N(5)	1.062(3)
N(2)-N(3)	1.317(3)	N(5)-N(6)	1.209(4)

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

Ángulos de enlace (°)			
CT01*-Rh(1)-P(1)	131.556(2)	N(1)-N(2)-N(3)	109.38(19)
CT01*-Rh(1)-N(1)	121.96(3)	N(2)-N(3)-C(12)	107.5(2)
CT01*-Rh(1)-N(4)	126.49(7)	N(3)-C(12)-C(11)	108.1(2)
P(1)-Rh(1)-N(1)	89.69(5)	N(1)-C(11)-C(12)	106.4(2)
P(1)-Rh(1)-N(4)	87.39(7)	C(11)-N(1)-N(2)	108.7(19)
N(1)-Rh(1)-N(4)	86.32(9)	Rh(1)-N(4)-N(5)	126.3(2)
Rh(1)-N(1)-N(2)	121.24(14)	N(4)-N(5)-N(6)	176.6(3)

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

La distancia Rh(1)-N(1) (2.079(2) Å) es análoga a la encontrada en otros complejos de rodio recogidos en la bibliografía como [Rh(η^5 -C₅Me₅)(L-L){N₃C₂(CO₂Et)₂}] (L-L = 2-quinaldinato) (2.096(3) Å)⁴⁴ y [Rh₂(η^5 -C₅Me₅){N₃C₂(CF₃)₂]₃(N₃)] (2.13(1) Å)⁴².

El anillo triazolato exhibe una estructura pentagonal y es esencialmente plano. Los valores de las distancias y ángulos de enlace son similares a los encontrados en la bibliografía para el

complejo análogo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{(\text{N}^2)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{dppe})]^{28}$ que contiene el mismo anillo triazolato enlazado a través de N(2).

Las distancias Rh(1)-N(4), N(4)-N(5) y N(5)-N(6) de 2.153(2), 1.062(3) y 1.209(4) Å, respectivamente, se encuentran en el rango de las encontradas para otros complejos azida de rodio como $[\text{Rh}(\text{N}_3)(\text{C},\text{N}\text{-PyN}^{\wedge}\text{C})(\text{COD})]^{47}$ ((C,N-PyN[∧]C) = ligando piridina imidazol-2-ilideno) con distancias de 2.180(3), 1.089(4) y 1.233(5) Å, respectivamente. Los ángulos de enlace Rh(1)-N(4)-N(5) y N(4)-N(5)-N(6) de 126.3(2) y 176.6(3) Å, respectivamente, también son similares a los encontrados en este complejo (123.1(2) y 174.2(4) Å).

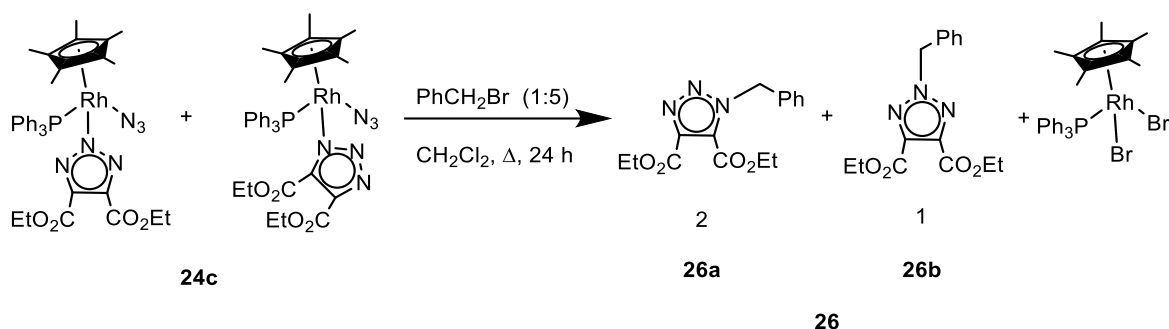
La estructura confirma la coordinación del anillo triazol a través del nitrógeno N(1). De acuerdo con algunos datos recogidos en la bibliografía, los complejos que contienen ligandos triazolato coordinados a través de N(1) pueden evolucionar hacia los complejos análogos en que estos anillos están coordinados a través del N(2), siendo éstos los productos termodinámicos. En nuestro caso, los intentos de isomerización de los complejos **25a-c** conducen a la descomposición de los mismos.

2. II. 3 Reacciones de los complejos triazolato con electrófilos. Síntesis y caracterización de los triazoles (N^1)- $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ y (N^2)- $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (**26**) y $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})$ (**27**).

La reacción de alquilación de la mezcla de complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1 \text{ y } \text{N}^2)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}(\text{PPh}_3)]$ (**24c**) con un exceso de bromuro de bencilo en diclorometano a 50°C durante 24 horas provoca la ruptura del enlace Rh-N dando lugar al complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)]^{48}$ y la mezcla de triazoles alquilados (N^1)- $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ y (N^2)- $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (**26**) en proporción 2:1 (**Esquema 2.10**).

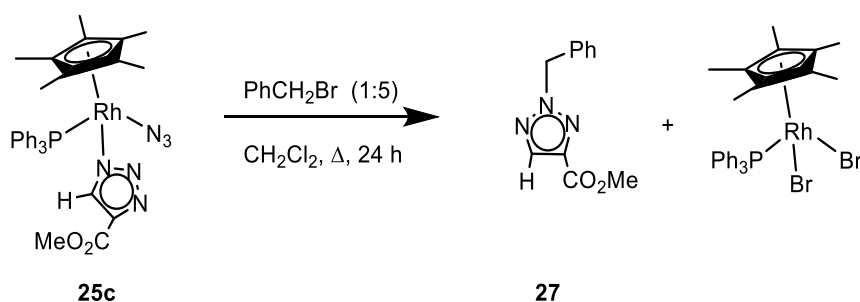
⁴⁷ Wang, C-Y.; Liu, Y-H.; Peng, S-M.; Liu, S-T. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4012.

⁴⁸ Jones, W. D.; Feher, F. J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2376.



Esquema 2.10

Del mismo modo, la reacción del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{PPh}_3)]$ (**25c**) con bromuro de bencilo en las mismas condiciones de reacción da lugar al triazol $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})$ (**27**) (Esquema 2.11).



Esquema 2.11

En ambos casos, el complejo $[\text{RhBr}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)]$ se aísla fácilmente de la mezcla de reacción como un sólido rojizo y sus datos espectroscópicos coinciden con los encontrados en la bibliografía⁴⁸. Los triazoles **26** y **27** se aíslan como aceites amarillos a través de varios procesos de lavado con hexano frío y extracción (ver *parte experimental*). Estos compuestos se obtienen puros a diferencia de otros ejemplos encontrados en la bibliografía en los que no se consigue separar los triazoles y el reactivo orgánico utilizado^{28,32}. La alquilación de los triazoles se produce de manera regioespecífica en el nitrógeno contiguo al coordinado al rodio explicando así la proporción 2:1 de

la mezcla obtenida para el complejo **26**. Esta mezcla se pone de manifiesto en los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ observándose dos señales diferentes para los grupos etoxicarbonilo del triazol (N^1)- $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (**26a**) y una única señal para los grupos etoxicarbonil equivalentes del triazol (N^2)- $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (**26b**).

Así, en el espectro de ^1H junto con las señales del grupo fenilo, se observan los grupos etoxicarbonilo que presentan tres tripletes ($^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz) a 0.93 ppm para **26b** y 1.07 y 1.08 ppm para **26a** correspondientes a los CH_3 y tres cuatripletos ($^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz) a 3.97 ppm para **26b** y 4.19 y 4.20 ppm para **26a** para los CH_2 . Los protones bencílicos dan lugar a dos singuletes a 5.38 (**26a**) y 5.05 (**26b**) ppm.

En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales más características son: i) los átomos de carbono carbonílicos a 158.5 ppm (**26b**) y 160.2 y 160.5 ppm (**26a**), ii) los átomos de carbono cuaternarios de los anillos triazol a 140.9 ppm (**26b**) y 133.9 y 141.4 ppm (**26a**), iii) el grupo etilo con los CH_2 a 62.2 ppm (**26b**) y 61.2 y 61.4 ppm (**26a**) y los CH_3 a 13.4 ppm (**26b**) y 13.7 y 13.8 ppm (**26a**).

Por otro lado, para el triazol $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})$ (**27**), en el espectro de RMN de ^1H cabe destacar la señal para los protones CH_3 del éster a 3.20 ppm, los protones bencílicos a 5.60 ppm y el protón CH a 8.05 ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los átomos de carbono del grupo éster aparecen a 158.5 ppm ($\text{C}=\text{O}$) y a 51.3 ppm (CH_3). El carbono CH del triazol aparece a 137.9 ppm y el carbono cuaternario a 135.6 ppm.

2. II. 4 Reactividad de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (22a**), ADPP (**22b**) y PPh_3 (**22c**)] frente a nitrilos.**

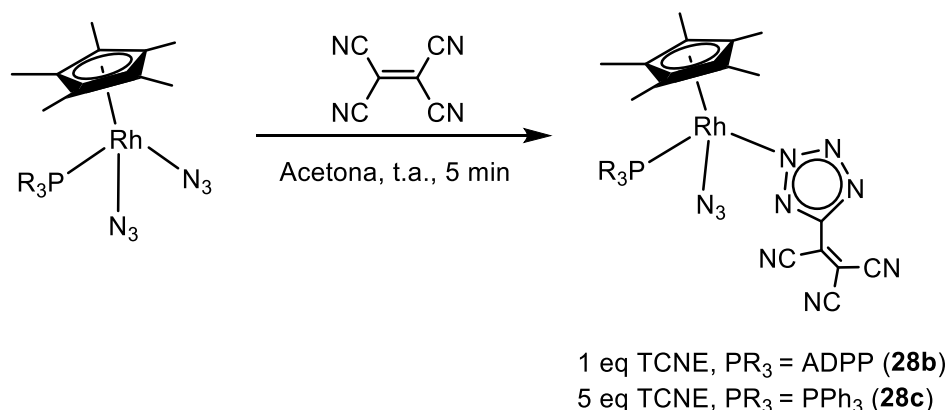
2. II. 4. A Reactividad frente a tetracianoetileno (TCNE).

Los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (**22a**), ADPP (**22b**) y PPh_3 (**22c**)] también reaccionan con nitrilos. Así, la reacción frente a cantidades equimolares o un exceso de tetracianoetileno da lugar a la formación de los complejos que contienen uno o dos ligandos tetrazol en función de la fosfina y de las condiciones de reacción.

Para los complejos descritos a continuación se propone la coordinación del anión tetrazolato al metal a través de su nitrógeno N(2) de acuerdo con los complejos análogos descritos en la bibliografía (ver *Introducción*) si bien no se ha obtenido ninguna confirmación estructural para este hecho.

2. II. 4. A. 1 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (28b**), PPh_3 (**28c**)).**

La reacción de una disolución en acetona de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**22b**) y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ (**22c**) con la cantidad estequiométrica de tetracianoetileno (**28b**) o un exceso (**28c**) a temperatura ambiente durante 5 min conduce a la formación de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (**28b**), PPh_3 (**28c**)) (**Esquema 2.12**), generados por cicloadición [3+2] de uno de los ligandos azida y el triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ de uno de los grupos nitrilo del alqueno TCNE.



Esquema 2.12

Los complejos son sólidos de color naranja (**28b**) y marrón (**28c**), estables al aire e inestables en disolución durante periodos prolongados de tiempo. Son solubles en acetona, THF y diclorometano e insolubles en hexano y éter dietílico.

Los análisis elementales obtenidos de C, H y N de los complejos **28b** y **28c** concuerdan con las estequiometrías propuestas.

En los espectros IR para estos complejos se pueden observar las bandas de intensidad muy fuerte para la vibración de tensión del grupo azida u (N_3) a 2021 (**28b**) y 2029 (**28c**) cm^{-1} . También se observan para ambos complejos las bandas para los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ de los grupos ciano, los enlaces $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ de los anillos tetrazol y el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la fosfina ADPP (**28b**) (ver *parte experimental*).

Los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan una señal doblete a 30.5 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 139.7$ Hz) (**28b**) y 33.3 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 137.8$ Hz) (**28c**) con constantes de acoplamiento típicas de complejos de Rh(III). Las señales presentes en el espectro de ^1H confirman la presencia del ligando Cp^* y fosfina (ver *parte experimental*).

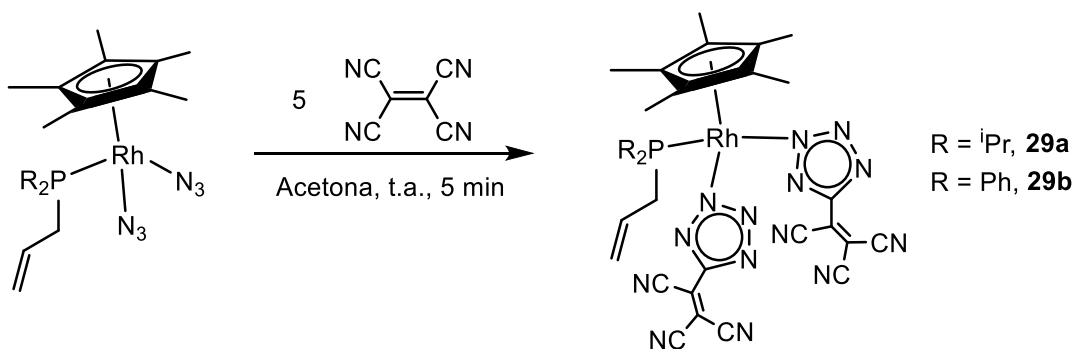
La quimioselectividad de las reacciones se determina, fácilmente, tras el análisis de los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Así, a 111.1, 111.7 y 112.6 (**28b**) o 111.3, 112.1 y 112.7 (**28c**) ppm se

encuentran tres señales singulete correspondientes a los átomos de carbono de los tres grupos nitrilo y a 129.1 (**28c**) ppm o enmascarada en la zona aromática para **28b**, en una posición más desapantallada, se encuentra la señal para el carbono del tetrazol. Finalmente, a 91.3 y 157.5 (**28b**) o 92.1 y 157.3 (**28c**) ppm se encuentran las señales de los carbonos olefínicos. Todos estos desplazamientos son coherentes con los sustituyentes presentes en estos dos átomos de carbono.

Los intentos realizados para obtener el complejo análogo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**28a**) han sido infructuosos, obteniendo siempre mezclas de este compuesto con el complejo que presenta dos ligandos tetrazolato (ver sección 2. II. 4. A. 2).

2. II. 4. A. 2 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{(\text{N}^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱPr (**29a**), Ph (**29b**)).

Cuando los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = ⁱPr (**22a**), Ph (**22b**)) se hacen reaccionar con 5 equivalentes de TCNE a temperatura ambiente durante 5 min se obtienen los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{(\text{N}^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ [R = ⁱPr (**29a**), Ph (**29b**)] que son el resultado de la reacción de cicloadición entre los dos ligandos azida y dos moléculas de TCNE a través de uno de sus enlaces C≡N (**Esquema 2.13**).



Esquema 2.13

Los complejos **29a** y **29b** son de color amarillo, estables al aire e inestables en disolución durante periodos prolongados de tiempo. Son solubles en disolventes orgánicos polares e insolubles en hexano y éter dietílico.

Los análisis elementales de C, H y N avalan las estequiometrías propuestas.

En el espectro de masas-ESI del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{(\text{N}^2)\text{-N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}_2\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**29b**) aparece un pico a 634 correspondiente al fragmento resultante de la pérdida de un anillo tetrazol $[\text{M} - \{\text{N}_4\text{C}\{\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2\}\}]^+$.

La naturaleza de los productos de cicloadición se deduce fácilmente por la interpretación de los espectros de IR y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En los espectros de IR se observan la desaparición de las bandas representativas de los ligandos azida. También se observan las bandas de los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2231 y 2198 (**29a**) o 2258 y 2199 (**29b**) cm^{-1} , las bandas correspondientes a los enlaces $\text{N}=\text{N}$ a 1464 (**29a**) o 1436 (**29b**) cm^{-1} y las bandas de absorción debidas al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la olefina sin coordinar a 1631 (**29a**) o 1632 (**29b**) cm^{-1} .

En los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un doblete a 41.4 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 130.0$ Hz) (**29a**) y 32.4 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 135.7$ Hz) (**29b**) siendo estos valores típicos para un modo de coordinación $\kappa^1(\text{P})$ para las alilfosfinas⁴⁵. En el espectro RMN de ^1H cabe destacar la presencia de las señales típicas de un fragmento alilo no coordinado (ver *parte experimental*).

Los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentan en el intervalo de 110.9 a 112.8 ppm, un conjunto de tres señales singulete, correspondientes a los carbonos de los tres grupos nitrilo, mientras que la señal singulete correspondiente al átomo de carbono del anillo tetrazol, aparece a 129.0 (**29a**) o enmascarada en la zona aromática para **29b**. Las señales de los carbonos olefínicos $\text{C}(\text{CN})$ y $\text{C}(\text{CN})_2$ se encuentran a 157.0 y 92.5 (**29a**) o 157.5 y 92.1 (**29b**) ppm, respectivamente. También destacan las señales características de la olefina no coordinada, encontrándose en la zona esperada para un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ (ver *parte experimental*).

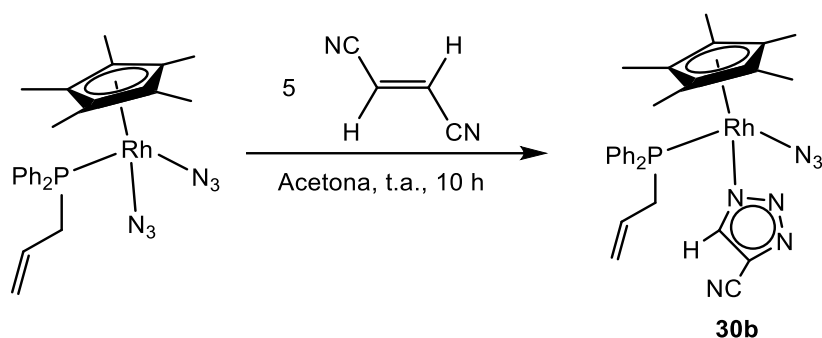
Las diferencias de reactividad observada en las reacciones de cicloadición respecto a la obtención de los complejos con uno o dos anillos tetrazol puede explicarse por la mayor basicidad de la fosfina ADIP frente a la ADPP y ésta a su vez respecto a la PPh_3 . Así, en el caso del complejo que contiene el ligando ADPP se pueden modular las condiciones de reacción para obtener los productos de las reacciones de cicloadición entre TCNE y uno o dos ligandos azida generando los complejos con un único ligando tetrazol o con los dos ligandos tetrazol, sin embargo para los complejos con el ligando PPh_3 y ADIP solo podemos aislar el complejo mono o disustituido, respectivamente.

2. II. 4. B Reactividad frente a fumaronitrilo.

La reacción de cicloadición [3+2] entre fumaronitrilo y el ligando azida coordinado al centro metálico puede tener lugar a través del enlace C=C o C≡N. En nuestro caso la reacción de los complejos $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)_2\{\kappa^1-(P)-Ph_2PCH_2CH=CH_2\}]$ (**22b**) y $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)_2(PPh_3)]$ (**22c**) con un exceso de fumaronitrilo se produce de manera quimioselectiva entre el ligando azida y el enlace C=C dando lugar a los distintos complejos triazolato $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)\{(N^1)-N_3C_2HCN\}\{\kappa^1-(P)-Ph_2PCH_2CH=CH_2\}]$ (**30b**) y $[Rh(CN)(\eta^5-C_5Me_5)\{(N^1)-N_3C_2HCN\}(PPh_3)]$ (**31c**) dependiendo de la fosfina presente y de las condiciones de reacción utilizadas. Sin embargo el complejo $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)_2\{\kappa^1-(P)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}]$ (**22a**) más reactivo, reacciona con fumaronitrilo dando lugar a mezclas que no ha sido posible caracterizar.

2. II. 4. B. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)\{(N^1)-N_3C_2HCN\}\{\kappa^1-(P)-Ph_2PCH_2CH=CH_2\}]$ (**30b**).

La reacción del complejo $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)_2\{\kappa^1-(P)-Ph_2PCH_2CH=CH_2\}]$ (**22b**) con un exceso de fumaronitrilo en acetona a temperatura ambiente durante varias horas conduce a la formación del complejo triazolato $[Rh(\eta^5-C_5Me_5)(N_3)\{(N^1)-N_3C_2HCN\}\{\kappa^1-(P)-Ph_2PCH_2CH=CH_2\}]$ (**30b**) que se aísla con un rendimiento del 75% (**Esquema 2.14**).



Esquema 2.14

El complejo **30b** es un sólido naranja, estable al aire en estado sólido y en disolución. Es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos e insoluble en hexano y éter dietílico.

La estequiometría de este complejo ha sido confirmada mediante el análisis elemental de C, H y N.

En el espectro IR del complejo **30b** se observa una banda de intensidad muy fuerte correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces N_3 del ligando azida a 2025 cm^{-1} . Además también cabe destacar las bandas correspondientes a los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2231 cm^{-1} y $\text{N}=\text{N}$ a 1437 cm^{-1} correspondientes al anillo triazol y el enlace $\text{C}=\text{C}$ a 1634 cm^{-1} de la ADPP coordinada $\kappa^1(P)$.

El espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**30b**) presenta una única señal doblete a 30.8 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 139.1 \text{ Hz}$).

En el espectro RMN de ^1H del complejo **30b** aparecen las señales del ligando Cp^* y ADPP en la zona esperada (ver *parte experimental*). El átomo de hidrógeno correspondiente al triazol aparece como singulete a 8.09 ppm.

En el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **30b** caben destacar las señales correspondientes al anillo triazol con valores a 113.9 ppm para el carbono del grupo nitrilo y a 136.7 ppm para el carbono CH. El carbono cuaternario del triazol aparece enmascarado en la zona de los átomos de

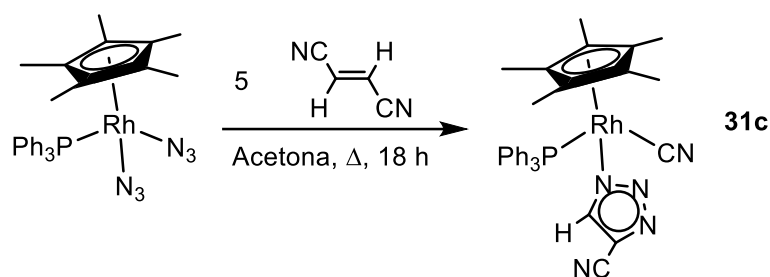
carbono para el grupo fenilo de la ADPP. El resto de señales observadas están de acuerdo con la estructura propuesta.

Esta reacción ocurre de manera regioselectiva dando lugar al complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**30b**). En este caso se propone la coordinación a través del N(1) por analogía a los complejos **25a-c** y **31c** (ver sección 2. II. 4. B. 2) aunque el análisis de los datos espectroscópicos no nos permite diferenciar a través de que nitrógeno está enlazado el anión triazolato al rodio.

La formación del complejo **30b** se produce a través de la reacción de cicloadición [3+2] entre el ligando azida y el doble enlace C=C seguido de la eliminación de una molécula de HCN. Este mecanismo está de acuerdo con varios ejemplos propuestos en la bibliografía en los que se han aislado diferentes complejos con ligandos cianotriazol en la esfera de coordinación con metales como rutenio^{28,32,41a} y hierro³¹.

2. II. 4. B. 2 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}(\text{PPh}_3)]$ (**31c**).

El complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ (**22c**) reacciona también con fumaronitrilo. De acuerdo con la menor reactividad de este complejo con PPh_3 , es necesario llevar a cabo la reacción a temperatura de reflujo de acetona durante 18 h y en este caso el compuesto obtenido es $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}(\text{PPh}_3)]$ (**31c**) en el que el ligando triazol está coordinado al rodio a través del N(1) y además se ha producido la sustitución de un ligando azida por un ligando ciano en la esfera de coordinación del metal (**Esquema 2.15**).



Esquema 2.15

El complejo **31c** es un sólido amarillo que se aísla con un rendimiento del 87%, soluble en diclorometano y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano.

El análisis elemental de C, H y N avala la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR del complejo **31c** cabe destacar las bandas de vibración de tensión de intensidad débil de los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2231 y 2114 cm^{-1} correspondientes a los grupos ciano del ligando triazol y el unido directamente al rodio, respectivamente.

El espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **31c** presenta una única señal doblete a 40.2 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 129.0 \text{ Hz}$).

Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentan las señales características para el ligando Cp^* y PPh_3 (ver *parte experimental*). Para el anillo triazol en el espectro RMN de ^1H observamos una señal singulete a 8.08 ppm , mientras que en el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparecen señales singulete a 119.3 y 140.1 ppm correspondientes al grupo ciano y al CH. La señal del carbono cuaternario aparece enmascarada dentro de las señales de los grupos fenilo del ligando PPh_3 . Finalmente, el ligando ciano unido directamente al rodio da lugar a un multiplete a 114.5 ppm .

La formación del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}(\text{PPh}_3)]$ (**31c**) puede explicarse debido a la reacción entre la molécula de HCN que se desprende en el medio de reacción y una especie intermedia similar a **30b**. Con el fin de dilucidar el mecanismo de la reacción se monitorizó la reacción por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ observándose la formación de un complejo intermedio durante el transcurso de la reacción a 38.5 ppm ($^1J_{\text{PRh}} = 134.8 \text{ Hz}$) asignable al complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-}$

$\text{N}_3\text{C}_2\text{HCN}\{\text{PPh}_3\}$]. Sin embargo todos los intentos realizados para aislar esta especie resultaron infructuosos.

➤ Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\text{PPh}_3\}]$ (**31c**).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\text{PPh}_3\}]$ (**31c**) en diclorometano a temperatura ambiente permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para este compuesto se representa en la **Figura 2.4**.

Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 2.2**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.9* del *Apéndice I*.

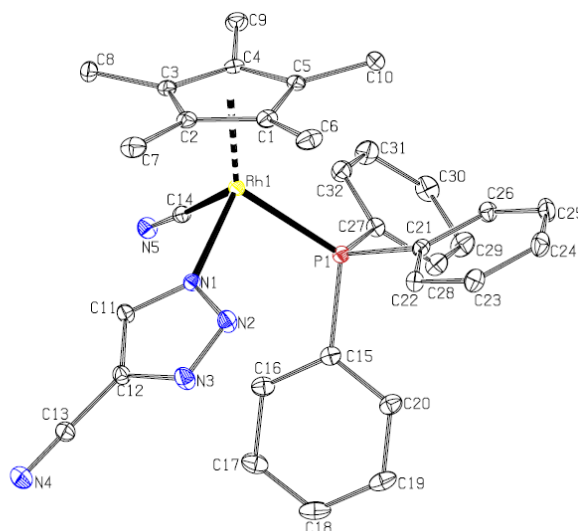


Figura 2.4: Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\text{PPh}_3\}]$ (**31c**). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

La estructura molecular muestra un átomo de rodio enlazado η^5 al anillo aromático del ligando pentametilciclopentadienilo, al átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina, al átomo de carbono del ligando ciano y al átomo de nitrógeno N(1) del anillo triazol. Los valores de los ángulos de enlace alrededor del metal son consistentes con un entorno de coordinación pseudooctaédrico, adoptando el complejo una geometría típica de “banqueta de piano de tres patas”.

Tabla 2.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **31c**

Distancias de enlace (Å)			
Rh(1)-CT01*	1.844(1)	C(11)-N(1)	1.335(3)
Rh(1)-P(1)	2.3314(6)	C(11)-C(12)	1.376(3)
C(14)-Rh(1)	2.024(3)	C(12)-N(3)	1.353(3)
N(1)-Rh(1)	2.072(2)	C(12)-C(13)	1.429(4)
N(1)-N(2)	1.340(3)	C(13)-N(4)	1.138(4)
N(2)-N(3)	1.318(3)	C(14)-N(5)	1.139(3)

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

Ángulos de enlace (°)			
CT01*-Rh(1)-C(14)	123.58(7)	N(2)-N(3)-C(12)	107.5(2)
CT01*-Rh(1)-N(1)	121.38(6)	C(11)-N(1)-N(2)	109.8(2)
CT01*-Rh(1)-P(1)	130.15(2)	N(1)-C(11)-C(12)	105.3(2)
C(14)-Rh(1)-N(1)	88.83(9)	N(3)-C(12)-C(11)	108.6(2)
C(14)-Rh(1)-P(1)	90.39(7)	N(3)-C(12)-C(13)	121.8(2)
N(1)-Rh(1)-P(1)	91.19(6)	C(11)-C(12)-C(13)	129.5(2)
C(11)-N(1)-Rh(1)	126.94(16)	N(4)-C(13)-C(12)	178.5(3)
N(2)-N(1)-Rh(1)	123.24(15)	N(5)-C(14)-Rh(1)	176.0(2)
N(3)-N(2)-N(1)	108.7(2)		

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

La distancia Rh(1)-N(1) (2.072(2) Å) es análoga a la encontrada para el complejo [Rh(η^5 -C₅Me₅)(N₃){(*N*¹)-N₃C₂HCO₂Me}(PPh₃)] (**25c**) (2.079(2) Å).

Las distancias Rh(1)-P(1) y Rh(1)-CT01* son análogas a las encontradas para complejos con el ligando *pentametilciclopentadienilo* y diferentes fosfinas descritos en el *Capítulo 1*.

La deslocalización electrónica en el anillo triazol se pone de manifiesto en el valor de la distancia C(11)-C(12) (1.376(3) Å) que corresponde con la distancia esperada para un enlace doble C=C (1.34 Å). La distancia de enlace encontrada entre los dos átomos de carbono C(12)-C(13) (1.429(4) Å), es intermedia entre un enlace sencillo y doble y es análoga a la encontrada en otros complejos como [Ru(η^5 -C₅H₅){(*N*²)-N₃C₂H₃CN}(dppe)] (1.428(4) Å)²⁸ y [Fe₂{ μ -CN(Me)(Xyl)}(μ -CO)(CO){(*N*¹)-N₃C₂(H)(CN)}(Cp)₂] (1.432 (4) Å)³¹.

Por último cabe destacar las distancias encontradas para los enlaces C(13)-N(4) (1.138(4) Å) y C(14)-N(5) (1.139(3) Å) que son típicas de un triple enlace C \equiv N.

2. III Parte experimental

2. III Parte Experimental

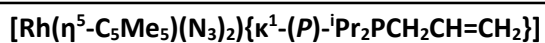
Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida.

Los compuestos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]_2$ ⁴² y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ ⁴² (**22c**) y la fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ ⁴⁹ fueron sintetizados siguiendo métodos descritos en la bibliografía. La fosfina $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ fue sintetizada de forma análoga. El resto de reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa.

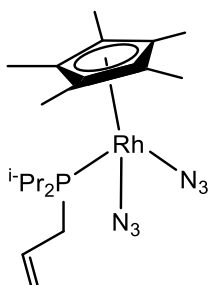
2. III. 1 Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}$ [R = ⁱPr (**22a**); R = Ph, (**22b**)].

Sobre una suspensión del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]_2$ (0.16 mmol, 100 mg) en acetona (15 mL) se añaden 2 equivalentes de la correspondiente alilfosfina [0.32 mmol, 46.7 μL ADIP (**22a**), 67.3 μL ADPP (**22b**)] y la disolución resultante naranja oscura se agita a temperatura ambiente durante 1 h. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y se añade una mezcla de CH_2Cl_2 :hexano (1:1) (15 mL) produciéndose la precipitación de un sólido naranja. Se decantan los disolventes y el sólido naranja resultante se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.

⁴⁹ Clark, P. W.; Curtis, J. L. S.; Garrou, P. E.; Hartwell, G. E. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714.



(22a)



Fórmula molecular: C₁₉H₃₄N₆PRh

Peso molecular: 480.39 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 84%

Análisis elemental teórico (%): C₁₉H₃₄N₆PRh: C (47.50), H (7.13), N (17.49)

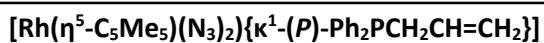
Análisis elemental encontrado (%): C (47.03), H (7.25), N (16.87)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 41.0 (d, ¹J_{PRh} = 140.9 Hz) ppm.

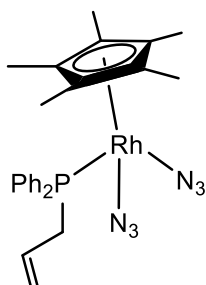
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.25-1.32 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.76 (d, ⁴J_{HP} = 3.0 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.43 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.75 (m, 2H, PCH₂), 5.24 (m, 2H, =CH₂), 5.93 (m, 1H, CH=CH₂) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.8 (s, C₅Me₅), 18.1 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PCH(CH₃)₂), 18.2 (d, ²J_{CP} = 8.3 Hz, PCH(CH₃)₂), 24.7 (d, ¹J_{CP} = 21.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 24.9 (d, ¹J_{CP} = 20.2 Hz, PCH₂), 97.8 (dd, ¹J_{CRh} = 6.1 Hz, ²J_{CP} = 2.3 Hz, C₅Me₅), 118.7 (d, ³J_{CP} = 8.2 Hz, =CH₂), 132.1 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, CH=CH₂) ppm.

IR (Nujol): 2015 (f, N₃), 1632 (d, C=C) cm⁻¹



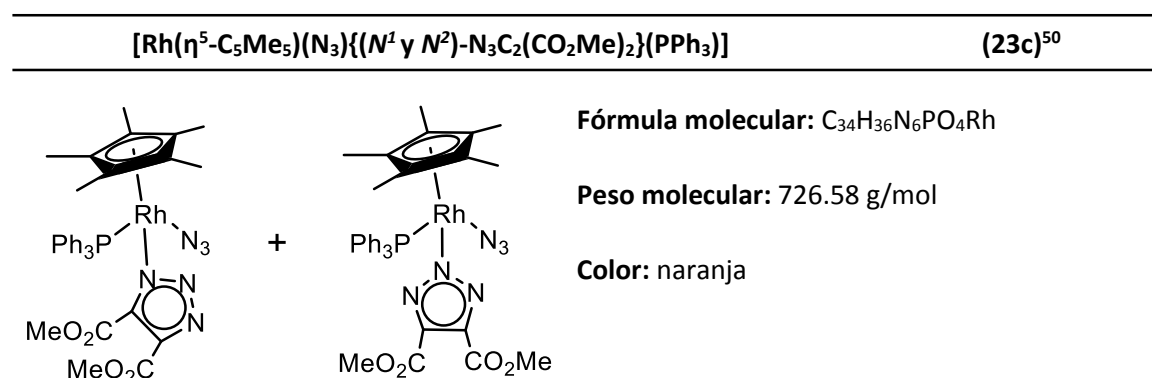
(22b)

**Fórmula molecular:** C₂₅H₃₀N₆PRh**Peso molecular:** 548.42 g/mol**Color:** naranja**Rendimiento:** 74%**Análisis elemental teórico (%):** C₂₅H₃₀N₆PRh: C (54.75), H (5.51), N (15.32)**Análisis elemental encontrado (%):** C (55.05), H (6.00), N (14.97)**RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C):** δ = 31.5 (d, ¹J_{PRh} = 145.8 Hz) ppm.**RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C):** δ = 1.44 (d, ⁴J_{HP} = 3.5 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.22 (m, 2H, PCH₂), 4.76 (m, 1H, =CH₂), 4.92 (m, 1H, =CH₂), 5.56 (m, 1H, CH=CH₂), 7.55 (m, 6H, Ph), 7.70 (m, 4H, Ph) ppm.**RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C):** δ = 7.7 (d, ³J_{CP} = 1.1 Hz, C₅Me₅), 31.4 (d, ¹J_{CP} = 24.6 Hz, PCH₂), 98.0 (dd, ¹J_{CRh} = 6.5 Hz, ²J_{CP} = 2.9 Hz, C₅Me₅), 119.6 (d, ³J_{CP} = 9.3 Hz, =CH₂), 128.1 (d, ¹J_{CP} = 41.4 Hz, ipso Ph), 128.4 (d, ²J_{CP} = 9.9 Hz, Ph), 129.6 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, CH=CH₂), 131.1 (d, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, Ph), 130.7 (d, ³J_{CP} = 9.4 Hz, Ph) ppm.**IR (Nujol):** 2024 (f, N₃), 1629 (d, C=C) cm⁻¹

2. III. 2 Reacciones de cicloadición [3+2] con alquinos activados.

2. III. 2. A Caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})_2\}(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^2)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})_2\}(\text{PPh}_3)]$ [R = Me (**23c**); (R = Et (**24c**)) .

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$ (**22c**) (0.07 mmol, 41 mg) en acetona (10 mL) se añade un equivalente del correspondiente acetilendicarboxilato [0.07 mmol, 10.0 μL DMAD (**23c**), 11.7 μL DEAD (**24c**)] y la mezcla de reacción se agita durante 15 min a la temperatura de reflujo del disolvente. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente y se añade hexano dando lugar a la precipitación de un sólido naranja. Se decantan los disolventes y el sólido se seca a vacío obteniéndose los complejos **23c** y **24c** como mezcla de isómeros de coordinación N^1 y N^2 en proporción 1:1.



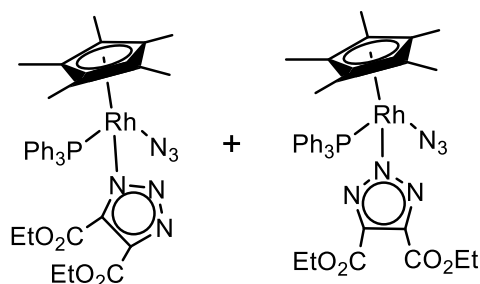
RMN ^{31}P { ^1H } (121.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 34.8$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 137.8$ Hz, N^1/N^2) y 33.8 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 139.4$ Hz, N^1/N^2) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 1.16, 1.27$ (2d, $^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 15H, C_5Me_5 , N^1 , N^2), 3.56 (s, 3H, CH_3 , N^1), 3.65 (s, 6H, CH_3 , N^2), 4.02 (s, 3H, CH_3 , N^1), 6.98-8.20 (m, 30H, PPh_3) ppm.

⁵⁰ Los compuestos han sido caracterizados dentro de la mezcla en proporción 1:1 ya que no se han podido separar. La inestabilidad de estos productos tanto en estado sólido como en disolución no ha permitido una mayor caracterización de los mismos.



(24c)

Fórmula molecular: C₃₆H₄₀N₆PO₄Rh

Peso molecular: 754.63 g/mol

Color: naranja

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 34.8 (d, ¹J_{PRh} = 137.9 Hz, N¹/N²) y 33.9 (d, ¹J_{PRh} = 140.1 Hz, N¹/N²) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 1.01-1.25 (m, 6H, CH₃, N²), 1.15, 1.29 (2d, ⁴J_{HP} = 4.4 Hz, 15H, C₅Me₅, N¹, N²), 1.30-1.45 (m, 6H, CH₃, N¹), 4.10-4.32 (m, 4H, CH₂, N²), 4.50-4.62 (m, 2H, CH₂, N¹), 4.64-4.74 (m, 2H, CH₂, N¹), 6.98-8.20 (m, 30H, PPh₃) ppm.

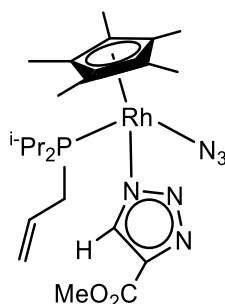
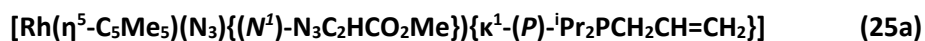
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, tolueno-d₈, -30°C): δ = 7.8 (2s, C₅Me₅, N¹, N²), 13.9, 14.0 (2s, CH₃, CO₂CH₂CH₃, N¹), 14.1 (s, CH₃, CO₂CH₂CH₃, N²), 59.4, 61.3 (2s, CH₂, CO₂CH₂CH₃, N¹), 60.0 (s, CH₂, CO₂CH₂CH₃, N²), 98.9, 99.2 (2d, ¹J_{CRh} = 3.8 Hz, C₅Me₅, N¹, N²), 123.0-138.3 (Ph), 142.0, 142.1 (2s, CCO₂CH₃, N¹), 142.2 (s, CCO₂CH₃, N²), 161.2, 161.6 (2s, C=O, N¹), 162.0 (s, C=O, N²) ppm.

IR (KBr): 2025 (f, N₃), 1718 (m, C=O) cm⁻¹

2. III. 2. B Síntesis y caracterización de los complejos [Rh(η⁵-C₅Me₅)(N₃){(N¹)-N₃C₂HCO₂Me}(PR₃)] [PR₃ = ADIP (25a); ADPP (25b); PPh₃ (25c)].

Sobre una disolución de los complejos [Rh(η⁵-C₅Me₅)(N₃)₂(PR₃)] [0.21 mmol, 101 mg (22a), 115 mg (22b) y 123 mg (22c)] en acetona (25 mL) se añaden 5 equivalentes de propiolato de metilo (1.05 mmol, 92.8 μL) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 h (25a), 15 h (25b) o 7 h (25c). Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se

disuelve en 30 mL de CH₂Cl₂ y se filtra sobre kielseguhr. Se eliminan los disolventes y la adición de una mezcla de diclorometano:hexano da lugar a un sólido naranja. Se decantan los disolventes y el sólido naranja se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



Fórmula molecular: C₂₃H₃₈N₆PO₂Rh

Peso molecular: 564.47 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 50%

Análisis elemental teórico (%): C₂₃H₃₈N₆PO₂Rh: C (48.94), H (6.79), N (14.89)

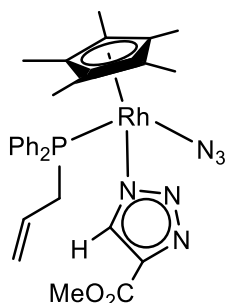
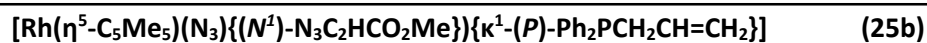
Análisis elemental encontrado (%): C (48.27), H (6.34), N (11.75)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 38.6 (d, ¹J_{PRh} = 136.0 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 1.15-1.40 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.64 (d, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.36-2.68 (m, 4H, PCH(CH₃)₂, PCH₂), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 5.10-5.25 (m, 2H, =CH₂), 5.83 (m, 1H, CH=CH₂), 8.04 (s, 1H, CH) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 8.0 (s, C₅Me₅), 17.5-18.5 (4s, PCH(CH₃)₂), 25.1 (d, ¹J_{CP} = 21.8 Hz, PCH(CH₃)₂), 25.4 (d, ¹J_{CP} = 20.0 Hz, PCH(CH₃)₂), 25.7 (d, ¹J_{CP} = 20.4 Hz, PCH₂), 49.8 (s, CO₂CH₃), 99.5 (d, ¹J_{CRh} = 4.0 Hz, C₅Me₅), 118.5 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, =CH₂), 131.8 (d, ²J_{CP} = 9.6 Hz, CH=CH₂), 135.4 (s, CH), 139.7 (s, CCO₂CH₃), 163.1 (s, C=O) ppm.

IR (KBr): 2105 (d, C=N), 2024 (f, N₃), 1725 (m, C=O), 1630 (d, C=C) cm⁻¹



Fórmula molecular: C₂₉H₃₄N₆PO₂Rh

Peso molecular: 632.50 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 79%

Análisis elemental teórico (%): C₂₉H₃₄N₆PO₂Rh · 3CH₂Cl₂: C (43.32), H (4.54), N (9.47)

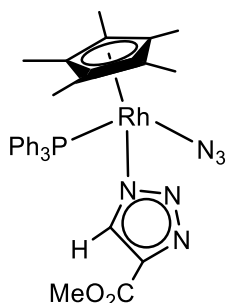
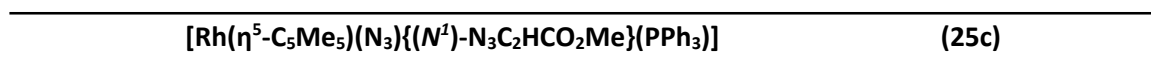
Análisis elemental encontrado (%): C (42.98), H (4.03), N (9.47)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 31.5 (d, ¹J_{PRh} = 140.1 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 1.14 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.33 (m, 1H, PCH₂), 3.08 (m, 1H, PCH₂), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.43 (m, 1H, =CH₂), 4.61 (m, 1H, =CH₂), 5.20 (m, 1H, CH=CH₂), 7.27 (m, 6H, Ph), 7.63 (m, 2H, Ph), 7.97 (m, 2H, Ph), 8.76 (s, 1H, CH) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 7.5 (s, C₅Me₅), 31.1 (d, ¹J_{CP} = 24.8 Hz, PCH₂), 50.5 (s, CO₂CH₃), 98.6 (d, ¹J_{CRh} = 4.0 Hz, C₅Me₅), 119.8 (d, ³J_{CP} = 9.6 Hz, =CH₂), 128.8-134.2 (Ph, CH=CH₂), 135.7 (s, CH), 140.0 (s, CCO₂CH₃), 163.1 (s, C=O) ppm.

IR (KBr): 2105 (d, C=N), 2023 (f, N₃), 1726 (m, C=O), 1631 (d, C=C) cm⁻¹



Fórmula molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{PO}_2\text{Rh}$

Peso molecular: 668.55 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 55%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{PO}_2\text{Rh}$: C (57.49), H (5.13), N (12.57)

Análisis elemental encontrado (%): C (57.52), H (5.18), N (10.50)

E / M (ESI): m/z 691 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, acetona- d_6 , 20°C): $\delta = 34.6$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 139.4$ Hz) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, acetona- d_6 , 20°C): $\delta = 1.45$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 3.6$ Hz, 15H, C_5Me_5), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 7.43-7.49 (m, 15H, PPh_3), 7.67 (s, 1H, CH) ppm.

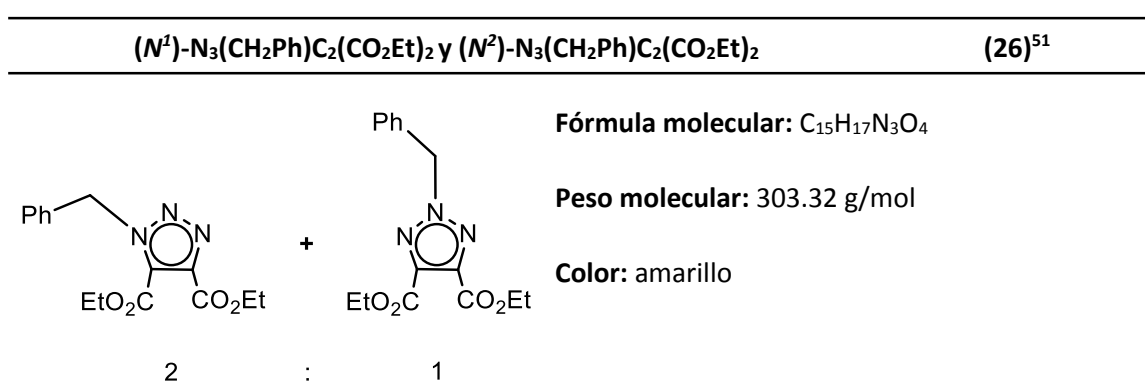
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, acetona- d_6 , 20°C): $\delta = 7.5$ (s, C_5Me_5), 49.8 (s, CO_2CH_3), 99.7 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 6.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_5Me_5), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 130.7 (s, PPh_3), 132.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29.0$ Hz, PPh_3), 134.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, PPh_3), 134.6 (s, CH), 138.3 (s, CCO_2CH_3), 162.3 (s, C=O) ppm.

IR (KBr): 2105 (d, C=N), 2022 (f, N_3), 1717 (m, C=O) cm^{-1}

2. III. 3 Reacciones de los complejos triazolato con electrófilos. Síntesis y caracterización de los triazoles $(N^1)\text{-N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ y $(N^2)\text{-N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (26) y $\text{N}_3(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{H})$ (27).

Sobre una disolución de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1 \text{ y } N^2)\text{-N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}(\text{PPh}_3)]$ (24c) (0.074 mmol, 56 mg) o $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(N^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{PPh}_3)]$ (25c) (0.074 mmol, 50 mg) en CH_2Cl_2 (10 mL) se añaden 5 equivalentes de bromuro de bencilo (0.37 mmol, 44.5 μL) y la disolución

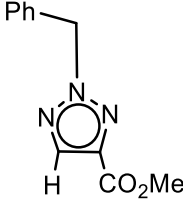
se agita a temperatura de reflujo durante 24 h. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el residuo sólido se lava dos veces con 5 mL de hexano frío obteniéndose un sólido naranja y un filtrado incoloro. El sólido naranja se lava con hexano (2 x 10 mL) y tras decantar los disolventes, se seca a presión reducida y se ha identificado como el complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)]^{48}$. El filtrado se lleva a vacío y se extrae dos veces en hexano frío (10 mL) con cánula. La disolución resultante se lleva a sequedad a presión reducida obteniéndose un aceite amarillo que ha sido caracterizado como los triazoles **26** y **27**.



RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 0.93 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH₃, N²), 1.07 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH₃, N¹), 1.08 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH₃, N¹), 3.97 (c, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH₂, N²), 4.19 (c, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH₂, N¹), 4.20 (c, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, CH₂, N¹), 5.05 (s, 2H, CH₂Ph, N²), 5.38 (s, 4H, CH₂Ph, N¹), 7.02-7.27 (m, 15H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 13.4 (s, OCH₂CH₃, N²), 13.7, 13.8 (2s, OCH₂CH₃, N¹), 61.2, 61.4 (2s, OCH₂CH₃, N¹), 62.2 (s, OCH₂CH₃, N²), 127.8-128.7 (Ph), 133.9, 141.4 (2s, CCO₂CH₃, N¹), 140.9 (s, CCO₂CH₃, N²), 158.5 (s, C=O, N²), 160.2, 160.5 (2s, C=O, N¹) ppm.

⁵¹ Se obtiene una mezcla de los regioisómeros N¹ y N² en proporción 2:1.

$N_3(CH_2Ph)C_2(CO_2Me)(H)$	(27)
	<p>Fórmula molecular: $C_{11}H_{11}N_3O_2$</p> <p>Peso molecular: 217.22 g/mol</p> <p>Color: amarillo</p>

E / M (ESI): m/z 218.1 [M + 1]⁺

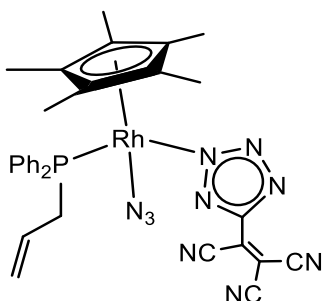
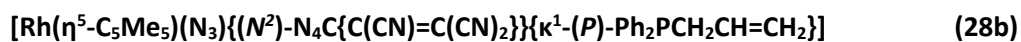
RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 3.20 (s, 3H, OCH₃), 5.60 (s, 2H, CH₂Ph), 7.08-7.15 (s, 2H, Ph), 7.33-7.40 (m, 3H, Ph), 8.05 (s, 1H, CH) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 51.3 (s, OCH₃), 52.9 (s, CH₂Ph), 127.1-128.6 (Ph), 135.6 (s, CCO₂CH₃), 137.9 (s, CH), 158.5 (s, C=O) ppm.

2. III. 4 Reacciones frente a nitrilos.

2. III. 4. A Síntesis y caracterización de los complejos [Rh(η⁵-C₅Me₅)(N₃)₂]{(N²)-N₄C{C(CN)=C(CN)₂}}(PR₃)] [PR₃ = ADPP (28b); PPh₃ (28c)].

Sobre una disolución del complejo [Rh(η⁵-C₅Me₅)(N₃)₂(PR₃)] [0.18 mmol, 100 mg (22b); 105 mg (22c)] en acetona (5 mL) se añade la cantidad estequiométrica de TCNE [0.18 mmol, 24 mg (22b)] o un exceso de cinco equivalentes [0.90 mmol, 118 mg (22c)] y la disolución se agita a temperatura ambiente durante 5 min. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y se adiciona 20 mL de hexano dando lugar a la precipitación de un sólido naranja (28b) o marrón (28c). Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (5 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



Fórmula molecular: C₃₁H₃₀N₁₀PRh

Peso molecular: 676.52 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 95%

Análisis elemental teórico (%): C₃₁H₃₀N₁₀PRh: C (55.04), H (4.47), N (20.70)

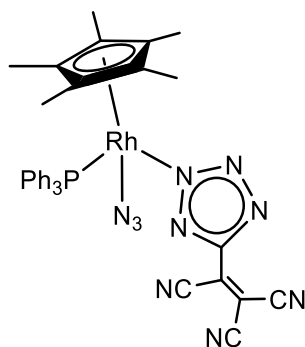
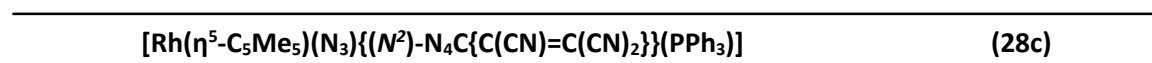
Análisis elemental encontrado (%): C (55.63), H (4.51), N (18.57)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 30.5 (d, ¹J_{PRh} = 139.7 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 1.19 (d, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.01 (m, 1H, PCH₂), 3.51 (m, 1H, PCH₂), 4.75 (m, 2H, =CH₂), 5.39 (m, 1H, CH=CH₂), 7.25 (m, 6H, Ph), 7.85 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 7.9 (s, C₅Me₅), 31.6 (d, ¹J_{CP} = 23.7 Hz, PCH₂), 91.3 (s, C(CN)=C(CN)₂), 99.7 (d, ¹J_{CRh} = 5.0 Hz, C₅Me₅), 111.1, 111.7, 112.6 (3s, CN), 120.4 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz, =CH₂), 128.1-134.7 (Ph, CH=CH₂, N₄C), 157.5 (s, C(CN)=C(CN)₂) ppm.

IR (KBr): 2234, 2195 y 2129 (d, C≡N y C=N), 2021 (f, N₃), 1633 (d, C=C), 1576 (m, C=C), 1435 (m, N=N) cm⁻¹



Fórmula molecular: C₃₄H₃₀N₁₀PRh

Peso molecular: 712.55 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 92%

Análisis elemental teórico (%): C₃₄H₃₀N₁₀PRh: C (57.31), H (4.24), N (19.66)

Análisis elemental encontrado (%): C (57.48), H (3.92), N (20.40)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 33.3 (d, ¹J_{PRh} = 137.8 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 1.14 (d, ⁴J_{HP} = 3.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 7.12 (m, 9H, PPh₃), 7.57 (m, 6H, PPh₃) ppm.

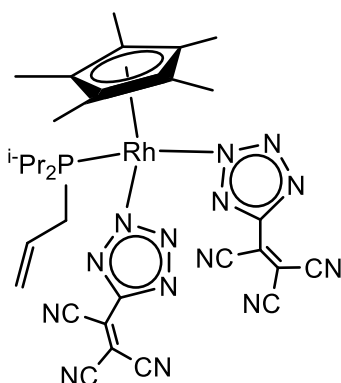
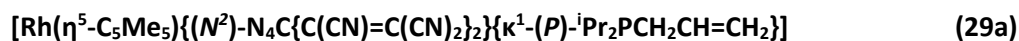
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, acetona-d₆, -30°C): δ = 7.6 (s, C₅Me₅), 92.1 (s, C(CN)=C(CN)₂), 100.1 (s, C₅Me₅), 111.3, 112.1, 112.7 (3s, CN), 128.5 (d, ³J_{CP} = 9.9 Hz, PPh₃), 129.1 (s, N₄C), 130.9 (s, PPh₃), 132.7 (d, ¹J_{CP} = 29.0 Hz, PPh₃), 134.1 (d, ²J_{CP} = 10.0 Hz, PPh₃), 157.3 (s, C(CN)=C(CN)₂) ppm.

IR (KBr): 2231 (d, C≡N), 2029 (f, N₃), 1576 (m, C=C), 1436 (m, N=N) cm⁻¹

2. III. 4. B Síntesis y caracterización de los complejos [Rh(η^5 -C₅Me₅){(*N*²)-N₄C{C(CN)=C(CN)₂}}(PR₃)] [PR₃ = ADIP (29a); ADPP (29b)].

Sobre una disolución del complejo [Rh(η^5 -C₅Me₅)(N₃)₂(PR₃)] [0.21 mmol, 100 mg (**22a**), 115 mg (**22b**)] en acetona (5 mL) se añaden 5 equivalentes de TCNE (1.05 mmol, 137 mg). La disolución se agita a temperatura ambiente durante 5 min. Posteriormente se adiciona 20 mL de hexano

dando lugar a la precipitación de un sólido amarillo pardo. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (5 x 10 mL) y se seca a vacío.



Fórmula molecular: C₃₁H₃₄N₁₄PRh

Peso molecular: 736.57 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 83%

Análisis elemental teórico (%): C₃₁H₃₄N₁₄PRh: C (50.55), H (4.65), N (26.62)

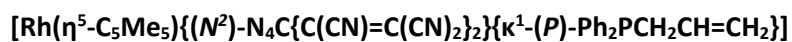
Análisis elemental encontrado (%): C (51.00), H (3.10), N (29.80)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, acetona-d₆, 20°C): δ = 41.4 (d, ¹J_{PRh} = 130.0 Hz) ppm.

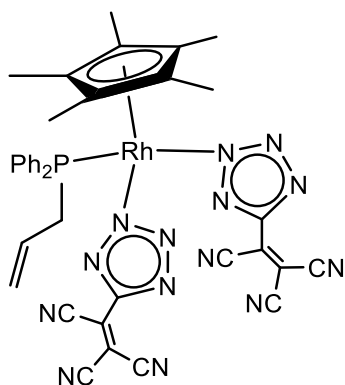
RMN ¹H (400.1 MHz, acetona-d₆, 20°C): δ = 0.83 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.45 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.75 (d, ⁴J_{HP} = 3.4 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.75 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.05 (m, 2H, PCH₂), 5.25 (m, 2H, =CH₂), 5.87 (m, 1H, CH=CH₂) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, acetona-d₆, -30°C): δ = 9.1 (s, C₅Me₅), 17.3, 18.7 (2s, PCH(CH₃)₂), 25.3 (d, ¹J_{CP} = 17.1 Hz, PCH₂), 28.9 (d, ¹J_{CP} = 18.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 29.3 (d, ¹J_{CP} = 20.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 92.5 (s, C(CN)=C(CN)₂), 103.4 (s, C₅Me₅), 111.0, 112.0, 112.8 (3s, CN), 119.2 (d, ³J_{CP} = 10.1 Hz, =CH₂), 129.0 (s, N₄C), 131.7 (d, ²J_{CP} = 13.1 Hz, CH=CH₂), 157.0 (s, C(CN)=C(CN)₂) ppm.

IR (KBr): 2231 y 2198 (d, C≡N), 2057 (m, C=N), 1631 (d, C=C), 1572 (f, C=C), 1464 (f, N=N) cm⁻¹



(29b)



Fórmula molecular: $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_{14}\text{PRh}$

Peso molecular: 804.62 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 96%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_{14}\text{PRh}$: C (55.23), H (3.76), N (24.37)

Análisis elemental encontrado (%): C (54.60), H (3.10), N (26.33)

E / M (ESI): m/z 634 $[\text{M} - \{\text{N}_4\text{C}(\text{CN})\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}]^+$

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 32.4$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 135.7$ Hz) ppm.

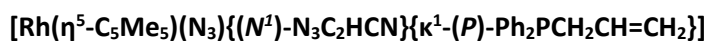
RMN ^1H (400.1 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 1.13$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 3.6$ Hz, 15H, C_5Me_5), 3.65 (m, 2H, PCH_2), 4.73-5.18 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.50 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.32 (m, 6H, Ph), 7.71 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 8.4$ (s, C_5Me_5), 32.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 21.4$ Hz, PCH_2), 92.1 (s, $\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$), 102.5 (s, C_5Me_5), 110.9, 111.5, 112.6 (3s, CN), 121.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $=\text{CH}_2$), 128.1-134.3 (Ph, $\text{CH}=\text{CH}_2$, N_4C), 157.5 (s, $\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$) ppm.

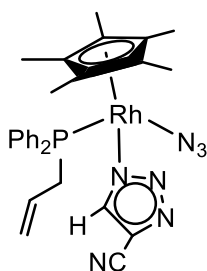
IR (KBr): 2258 y 2199 (d, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1632 (d, $\text{C}=\text{C}$), 1576 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1436 (m, $\text{N}=\text{N}$) cm^{-1}

2. III. 4. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)\{(\text{N}^1)\text{-N}_3\text{C}_2\text{HCN}\}\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (30b).

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2\{\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (0.07 mmol, 38 mg) en acetona (10 mL) se añaden 5 equivalentes de fumaronitrilo (0.35 mmol, 47 mg). La disolución amarilla se agita a temperatura ambiente durante 10 h. Se concentra a vacío y tras la adición de 20 mL de hexano precipita un sólido naranja. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



(30b)



Fórmula molecular: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{PRh}$

Peso molecular: 599.48 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 75%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{PRh}$: C (56.10), H (5.21), N (16.36)

Análisis elemental encontrado (%): C (56.59), H (5.16), N (15.94)

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 30.8$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 139.1$ Hz) ppm.

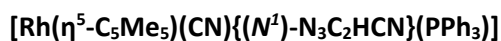
RMN ^1H (400.1 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 1.12$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 3.6$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.25 (m, 1H, PCH_2), 3.00 (m, 1H, PCH_2), 4.45 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 4.73 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.15 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.25 (m, 2H, Ph), 7.55 (m, 4H, Ph), 7.75 (m, 4H, Ph), 8.09 (s, 1H, CH) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 7.5$ (s, C_5Me_5), 31.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.7$ Hz, PCH_2), 98.8 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 4.0$ Hz, C_5Me_5), 113.9 (s, CN), 120.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $=\text{CH}_2$), 128.1-128.6 (Ph y $\text{N}_3\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CN})$), 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.1-134.0 (Ph), 136.7 (s, $\text{N}_3\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CN})$) ppm.

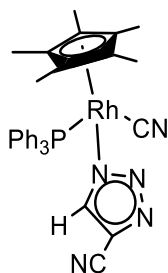
IR (KBr): 2231 (m, C≡N), 2025 (f, N₃), 1634 (d, C=C), 1437 (m, N=N) cm⁻¹

2. III. 4. D Síntesis y caracterización del complejo [Rh(η⁵-C₅Me₅)(CN){(N¹)-N₃C₂H₂CN}(PPh₃)] (31c).

Sobre una disolución del complejo [Rh(η⁵-C₅Me₅)(N₃)₂(PPh₃)] (0.11 mmol, 60 mg) en acetona (15 mL) se añaden 5 equivalentes de fumaronitrilo (0.55 mmol, 43 mg). La disolución amarilla se agita a temperatura de reflujo del disolvente durante 18 h. Se concentra a vacío y se filtra en CH₂Cl₂ sobre kieselguhr. Posteriormente, se concentra hasta 2 mL aprox. y tras la adición de 20 mL de hexano precipita un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y el sólido amarillo se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío.



(31c)



Fórmula molecular: C₃₂H₃₁N₅PRh

Peso molecular: 619.50 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 87%

Análisis elemental teórico (%): C₃₂H₃₁N₅PRh: C (62.04), H (5.04), N (11.30)

Análisis elemental encontrado (%): C (60.89), H (5.14), N (11.86)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 40.2 (d, ¹J_{PRh} = 129.0 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, C₆D₆, 20°C): δ = 1.22 (d, ⁴J_{HP} = 4.4 Hz, 15H, C₅Me₅), 7.49-7.72 (m, 15H, PPh₃), 8.08 (s, 1H, CH) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ = 9.3 (s, C_5Me_5), 103.0 (s, C_5Me_5), 114.5 (m, Rh-CN), 119.3 (s, $\text{N}_3\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CN})$), 127.8-135.9 (PPh₃, $\text{N}_3\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CN})$), 140.1 (s, $\text{N}_3\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CN})$) ppm.

IR (KBr): 2231 (d, $\text{C}\equiv\text{N}$), 2114 (d, Rh- $\text{C}\equiv\text{N}$), 1483 y 1436 (m, $\text{N}=\text{N}$) cm^{-1}

Capítulo 3:

**Reactividad de complejos alquinilo de rodio(III)
con alquenilfosfinas frente a electrófilos.**

3. I. Introducción

3. I Introducción

La formación de enlaces C-C es un área de gran interés dentro la síntesis de moléculas orgánicas complejas. En este sentido, las reacciones que generan el acoplamiento entre alquinos y otros fragmentos orgánicos mediadas por metales de transición han sido extensamente estudiadas ya que dan lugar a una gran variedad de compuestos orgánicos muy interesantes¹ como olefinas conjugadas², hidrocarburos cíclicos insaturados³, aldehídos α,β -insaturados⁴, cetonas insaturadas

¹ Para revisiones recientes: (a) Trost, B. M.; Li, C.-J. *Modern Alkyne Chemistry: Catalytic and Atom-Economic Transformations*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2015**. (b) Trost, B. M.; McClory, A. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 164. (c) Wiedemann, S. H.; Lee, C. Rhodium and Group 9–11 Metal Vinylidenes in Catalysis. In *Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**; p 279. (d) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2176. (e) Trost, B. M.; Frederiksen, M. U.; Rudd, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630.

² (a) Chin, C. S.; Maeng, W.; Chong, D.; Won, G.; Lee, B.; Park, Y. J.; Shin, J. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 2210. (b) Chin, C. S.; Cho, H.; Won, G.; Oh, M.; Ok, K. M. *Organometallics* **1999**, *18*, 4810. (c) Comstock, M. C.; Shapley, J. R. *Organometallics* **1997**, *16*, 4816. (d) O'Connor, J. M.; Chen, M.-C.; Frohn, M.; Rheingold, A. L.; Guzei, I. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 5589. (e) Trost, B. M.; Sorum, M. T.; Chan, C.; Harms, A. E.; Rühler, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698.

³ (a) Older, C. M.; Stryker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2784. (b) Waters, M. L.; Bos, M. E.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6403. (c) Dzwiniel, T. L.; Etkin, N.; Stryker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10640. (d) Etkin, N.; Dzwiniel, T. L.; Schweibert, K. E.; Stryker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9702. (e) Lamata, M. P.; San José, E.; Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Atencio, R.; Oro, L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 4852.

⁴ (a) Ishii, Y.; Miyashita, K.; Kamita, K.; Hidai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6448. (b) Johnson, J. R.; Cuny, G. D.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1760. (c) Monteil, F.; Matsuda, I.; Alper, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4419. (d) Doyle, M. P.; Shanklin, M. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 1081.

cíclicas⁵, eninos⁶, polímeros⁷, arenos⁸, heteroarenos⁹ y otros¹⁰.

Dos tipos de complejos metálicos directamente asociados a estos procesos de acoplamiento C-C son los complejos metal-alquinilo (A) y los metal-vinilideno (B) (Figura 3.1).

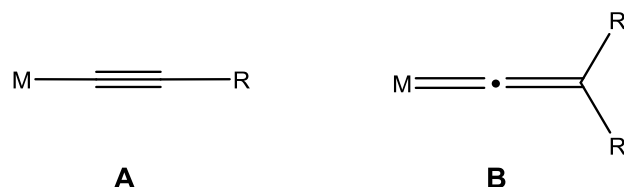


Figura 3.1

Estos complejos alquinilo y vinilideno de metales de transición son intermedios clave en muchas reacciones de formación de enlaces C-C y por esta razón su química ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas¹¹ y continua siendo un foco de gran atención en la actualidad¹².

⁵ (a) Trost, B. M.; Brown, R. E.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5877. (b) Trost, B. M.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714. (c) Jeong, N.; Sung, B. K.; Choi, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6771. (d) Jeong, N.; Lee, S.; Sung, B. K. *Organometallics* **1998**, *17*, 3642.

⁶ (a) Ohmura, T.; Yorozuya, S.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 365. (b) Wang, J. Q.; Dash, A. K.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Eisen, M. S. *Organometallics* **1999**, *18*, 2407. (c) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Zobetz, E.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 5275. (d) Yi, C. S.; Liu, N. *Organometallics* **1996**, *15*, 3968.

⁷ Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035.

⁸ (a) Sigman, M. S.; Fatland, A. W.; Eaton, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5130. (b) Boese, R.; Matzger, A. J.; Mohler, D. L.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1478. (c) Bianchini, C.; Caulton, K. G.; Chardon, C.; Doublet, M.-L.; Eisenstein, O.; Jackson, S. A.; Johnson, T. J.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Streib, W. E.; Vacca, A.; Vizza, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 2010.

⁹ (a) Takahashi, T.; Tsai, F.-Y.; Kitora, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4994. (b) Li, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1757. (c) Li, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 707.

¹⁰ (a) Ohmura, T.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990. (b) Lo, H. C.; Grotjahn, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2958.

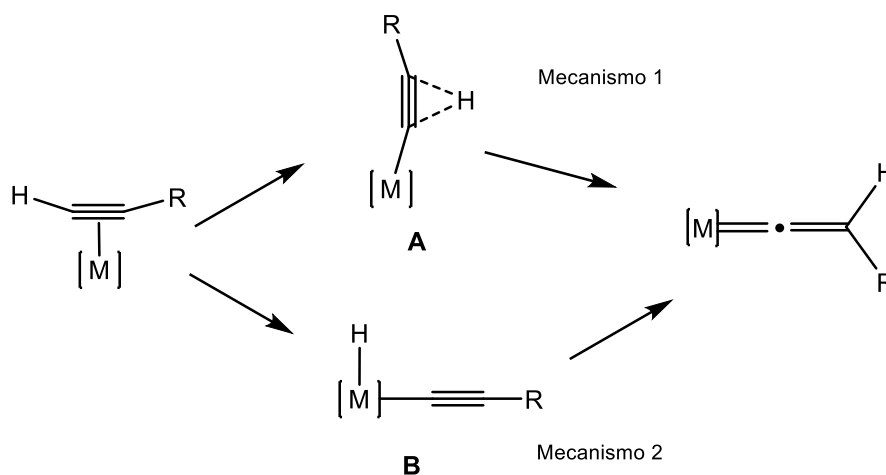
¹¹ (a) Puerta, M. C.; Valerga, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 977. (b) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197. (c) Bruce, M. I. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 553. (d) Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219. (e) Bruce, M. I.; Swincer, A. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59. (f) Nast, R. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89. (g) Carty, A. *J. Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 113.

¹² (a) Ciano, L.; Fey, N.; Halliday, C. J. V.; Lynam, J. M.; Milner, M.; Mistry, N.; Pridmore, N. E.; Townsend, N. S.; Whitwood, A. C. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9702. (b) Eaves, S. G.; Yufit, D. S.; Skelton, B. W.; Howard, J. A. K.; Low, P. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14341. (c) Harris, R. J.; Widenhoefer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6867. (d) Mueller, A. L.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2015**, *34*, 2810. (e) Singh, V. K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *10*, 1811. (f) Fernandez-Cestau, J.; Gimenez, N.; Lalinde, E.; Montano, P.; Moreno, M. T.; Sánchez, S. *Organometallics* **2015**, *34*, 1766. (g) Rzonsowska, M.; Kownacki, I.; Dudzic, B.; Marciniak, B. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16795. (h) Queensen, M. J.; Rath, N. P.; Bauer, E. B. *Organometallics* **2014**, *33*, 5052. (i) Kulasekera, E.; Petrie, S.; Stranger, R.; Humphrey, M. G. *Organometallics* **2014**, *33*, 2434. (j) Long, N. J.; Williams, C. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586.

Los dos métodos de síntesis de complejos metal-vinilideno más empleados son: la reacción directa de un complejo metálico con un alquino terminal y la adición de un electrófilo sobre el carbono β de un grupo alquinilo en un complejo metal- σ -alquinilo.

i. Reacción directa de un complejo metálico con un alquino terminal.

Esta metodología de síntesis es, de manera general, la más utilizada en la preparación de complejos vinilideno monosustituídos. La reacción transcurre inicialmente mediante la coordinación η^2 del alquino al centro metálico. Este complejo π -alquino evoluciona al complejo vinilideno a través de una migración del hidrógeno terminal al carbono sustituido (**Esquema 3.1**). Este último paso puede transcurrir a través de dos mecanismos diferentes dependiendo de la naturaleza del complejo metálico y de los ligandos presentes en el alquino. En el caso del mecanismo 1 se produce una migración directa [1,2] del hidrógeno al carbono sustituido a través de una especie **A** mientras que para el mecanismo 2 la formación del vinilideno ocurre a través de una adición oxidante del alquino originando un complejo hidruro-alquinilo (especie **B**), seguido de la migración [1,3] del hidrógeno del metal al carbono β del alquinilo.

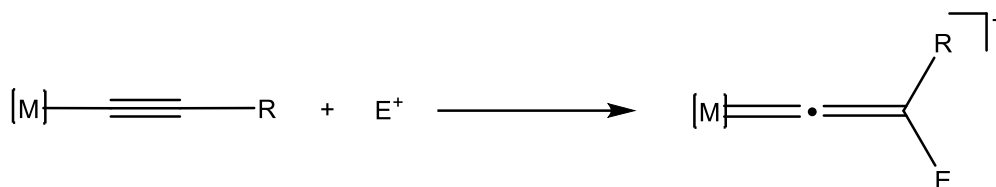


Esquema 3.1

Para derivados de Rh(I) el mecanismo 2 resulta energéticamente más favorable¹³ y está de acuerdo con el aislamiento de numerosas especies hidruro-alquinilo de rodio, claves en la investigación del mecanismo de la formación de complejos rodio-vinilideno^{14,15}.

ii. **Adición de un electrófilo sobre el carbono β de un grupo alquinilo en un complejo metal-σ-alquinilo.**

Es el método más empleado en la síntesis de complejos vinilideno disustituídos (**Esquema 3.2**). Como agentes electrófilos puede emplearse un ácido o agentes alquilantes como triflatos de alquilo¹⁶, sales de trialquiloxonio¹⁷ o haluros de alquilo¹⁸. Este método también se ha utilizado en la preparación de complejos rodio-vinilideno, como se recoge en la bibliografía¹⁹.



Esquema 3.2

¹³ Wakatsuki, Y.; Koga, N.; Werner, H.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 360.

¹⁴ (a) Werner, H.; Baum, M.; Schneider, D.; Windmuller, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089. (b) Werner, H.; Rappert, T.; Baum, M.; Stark, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 319. (c) Werner, H.; Schneider, D.; Schulz, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 175. (d) Werner, H.; García-Alonso, F. J.; Otto, H.; Wolf, J. *Z. Naturforsch.* **1988**, *B43*, 722. (e) Wolf, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 413. (f) Werner, H.; Wolf, J.; García-Alonso, F. J.; Ziegler, M. L.; Serhadli, O. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 397. (g) Wolf, J.; Werner, H.; Serhadli, O.; Ziegler, M. L.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414.

¹⁵ Lynam, J. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238.

¹⁶ Davidson, A.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7763.

¹⁷ (a) Bruce, M. I.; Wallis, R. C.; Swincer, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, C5. (b) Bruce, M. I.; Wallis, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161*, C1.

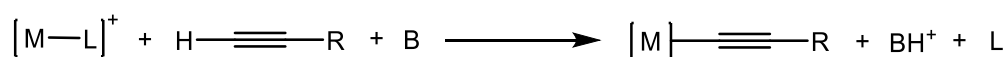
¹⁸ (a) Bruce, M. I.; Humphrey, M. G. *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 1067. (b) Abbot, S.; Davies, S. G.; Warer, P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *240*, C65.

¹⁹ (a) George, D. S. A.; Hiltz, R. W.; McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 5330. (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L. *Organometallics* **1993**, *12*, 4219.

Respecto a los complejos alquinilo, de forma general su preparación se puede realizar a través de diferentes estrategias^{12j}. Describiremos a continuación los métodos generales de síntesis centrándonos en el rodio como centro metálico.

i. Sustitución de un ligando en presencia de un alquino terminal y una base.

Un método clásico de preparación de complejos alquinilo metálicos se basa en la utilización de un alquino terminal y una base (**Esquema 3.3**), siendo las bases más utilizadas las derivadas de NEt₃.



Esquema 3.3

A través de esta metodología sintética se han preparado tanto complejos plano cuadrado de fórmula general *trans*-[Rh(C≡CR')(CO)(PR₃)₂]²⁰ como especies semisandwich de tipo [Rh(η⁵-C₅Me₅)(C≡CR)(pro)]²¹ (pro = prolina) (**Figura 3.2**).

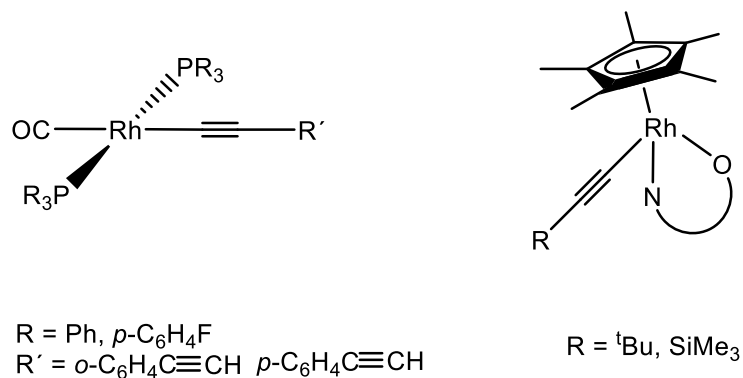


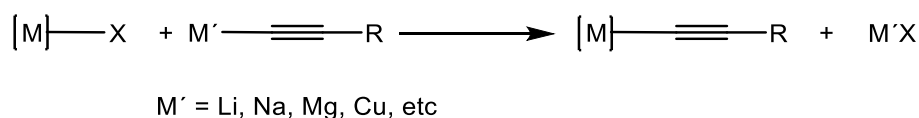
Figura 3.2

²⁰ Nast, R.; Beyer, A. J. *Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 379.

²¹ Carmona, D.; Vega, C.; Lahoz, F. J.; Atencio, R.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; San José, E. *Organometallics* **2000**, *19*, 2273.

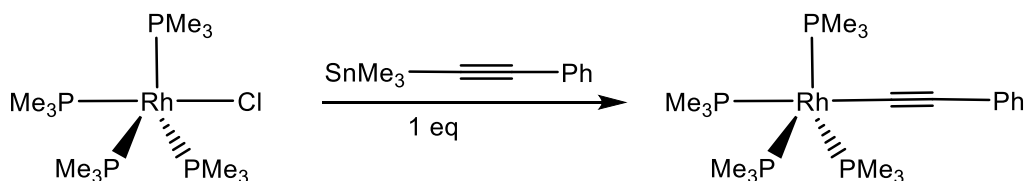
ii. **Sustitución de haluros de complejos metálicos utilizando agentes aniónicos alquinilantes.**

Este método sintético es uno de los métodos más convencionales para la obtención de complejos alquinilo de metales de transición. Se basa en la reacción entre complejos metálicos que contienen ligandos haluro en su esfera de coordinación y derivados alquinilo de metales alcalinos, magnesio, cobre, estaño, etc (**Esquema 3.4**).



Esquema 3.4

El primer complejo alquinilo de rodio(I) $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)_3]$ fue descrito por Lappert y colaboradores en 1973 utilizando etinilbenceno trimetilestaño²². A través de esta misma ruta se han sintetizado diferentes complejos alquinilo de rodio(I) y (III)²³ (**Esquema 3.5**).



Otras especies muy utilizadas son los alquínulos de litio, de esta manera se pueden sintetizar diferentes complejos como $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{cyclam})][\text{OTf}]$ ²⁴ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_3)]$ ²⁵. De igual

²² Cetinkaya, B.; Lappert, M. F.; McMeeking, J.; Palmer, D. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1202.

²³ (a) Khan, M. S.; Davies, S. J.; Kakkar, A. K.; Schwartz, D.; Lin, B.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. J. *Organomet. Chem.* **1992**, 425, 165. (b) Khan, M. S.; Davies, S. J.; Kakkar, A. K.; Schwartz, D.; Lin, B.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. J. *Organomet. Chem.* **1992**, 424, 87. (c) Davies, S. J.; Johnson, B. F. G.; Khan, M. S.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 187.

²⁴ Sun, C.; Turlington, C. R.; Thomas, W. W.; Wade, J. H.; Stout, W.M.; Grisenti, D. L.; Forrest, W. P.; VanDerveer, D. G.; Wagenknecht, P. S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9354.

²⁵ Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Martínez, F. *Organometallics* **1998**, 17, 4578.

manera, a través de la ruta de Grignard utilizando magnesianos, se pueden sintetizar complejos alquínico de rodio(I) como $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})\{\text{C}=\text{CH}(\text{R})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^{26}$.

iii. Reacciones de adición oxidante de alquinos terminales.

La adición oxidante de un alquino terminal a un complejo metálico genera un complejo hidruroalquínico que, como hemos visto en el apartado anterior frecuentemente evoluciona al complejo vinilideno, más estable termodinámicamente (**Esquema 3.1, mecanismo B**). En algunos casos para los complejos de rodio los derivados hidruroalquínico son estables y en la bibliografía se recogen diferentes ejemplos de complejos hidruroalquínico de rodio(III) preparados mediante estas reacciones.

Así, en 1987 Marder y colaboradores describieron la reacción del complejo $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_4]$ y diferentes alquinos terminales que da lugar a los derivados hidruro alquínico de rodio(III) *cis*- $[\text{Rh}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PMe}_3)_4][\text{Cl}]^{27}$.

Siguiendo esta metodología de síntesis utilizando exceso de alquino terminal y diferentes especies precursoras de rodio(I) se han preparado especies octaédricas hidruro bisalquínico de rodio(III)²⁸ como los ejemplos que se muestran en la **Figura 3.3**.

²⁶ (a) Werner, H.; Wiedemann, R.; Steinert, P.; Wolf, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *127*. (b) Wiedemann, R.; Steinert, P.; Schäfer, M.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864.

²⁷ Marder, T. B.; Zargarian, D.; Calabrese, J. C.; Herskovitz, T. H.; Milstein, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1484.

²⁸ (a) Deydier, E.; Menu, M.-J.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 55. (b) Fyfe, H. B.; Mlekuz, M.; Zargarian, D.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 188. (c) Zargarian, D.; Chow, P.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 540.

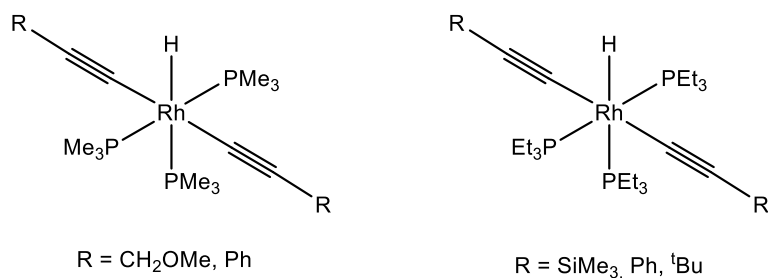
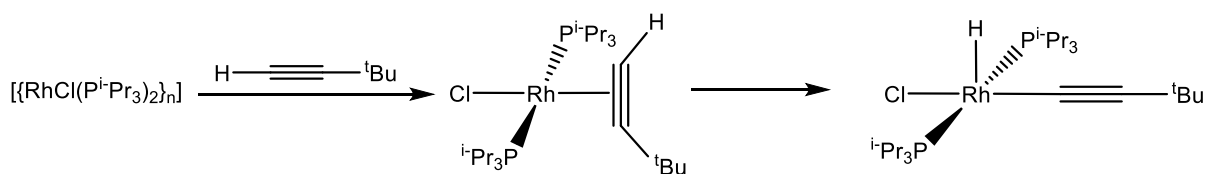


Figura 3.3

Cabe destacar la gran contribución realizada por Werner y colaboradores que describen la síntesis de una gran variedad de complejos alquínico de rodio(I) y (III) utilizando como complejos precursores, la especie altamente reactiva e insaturada de 14e⁻ [RhCl(PⁱPr₃)₂]²⁹ y sus derivados [Rh(η³-C₃H₅)(PⁱPr₃)₂]³⁰ y [Rh(η³-CH₂Ph)(PⁱPr₃)₂]³¹. Como se ha comentado previamente, el primer paso de la reacción es la coordinación η² del alquino terminal al centro metálico seguido por la adición oxidante intramolecular que da lugar a los complejos hidruro-alquínico de rodio(III)^{15,32}. Estos complejos pueden llegar a ser aislados dependiendo del grupo R presente en el ligando alquínico, por ejemplo para R = ^tBu³³ (Esquema 3.6).



Esquema 3.6

²⁹ (a) Werner, H.; Wolf, J.; Schubert, U.; Ackermann, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 327. (b) Werner, H.; Wolf, J.; Höhn, A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 395.

³⁰ Schäfer, M.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1341.

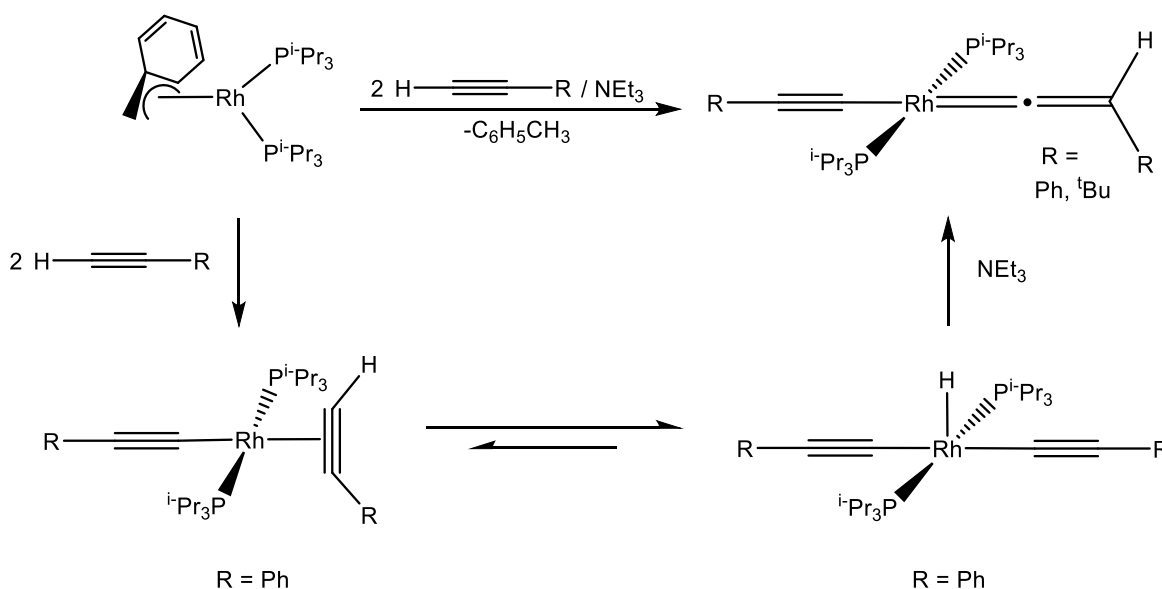
³¹ Werner, H.; Schäfer, M.; Nürnberg, O.; Wolf, J. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 27.

³² (a) Cowley, M. J.; Lynam, J. M.; Slattery, J. M. *Dalton Trans.* **2008**, 4552. (b) Rappert, T.; Nürnberg, O.; Mahr, N.; Wolf, J.; Werner, H. *Organometallics* **1992**, 11, 4156. (c) García-Alonso, F. J.; Höhn, A.; Wolf, J.; Otto, H.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 406.

³³ Rappert, T.; Nürnberg, O.; Werner, H. *Organometallics* **1993**, 12, 1359.

Esta metodología sintética se ha utilizado recientemente en la síntesis de complejos que contienen ligandos alquínico y vinilideno altamente funcionalizados como $[\text{Rh}(\text{H})(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CBMes}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHBMes}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ y $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CBMes}_2)(\text{IME})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ³⁴. Para estos derivados se observa un equilibrio entre los complejos vinilideno y los hidruro-alquínico en disolución, siendo estos últimos aislados a baja temperatura³⁴.

Por otro lado, si se utilizan dos equivalentes de alquino terminal se pueden sintetizar complejos alquino-alquínico³⁵ y vinilideno-alquínico³⁵ de rodio(I) o hidruro-bisalquínico³⁵ de rodio(III) utilizando fosfinas como P^iPr_3 ³⁶ (**Esquema 3.7**), $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ³⁷ y P^iPrPh_2 ³⁷ o fosfinas hemilábiles como $\text{P}^i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ³⁸.



Esquema 3.7

³⁴ Braunschweig, H.; Brown, C. K. L.; Dewhurst, R. D.; Jiménez-Halla, J. O. C.; Kramer, T.; Krummenacher, I.; Pfaffinger, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1427.

³⁵ Para revisiones recientes: (a) Schäfer, M.; Wolf, J.; Werner, H. *Dalton Trans.* **2005**, 1468 y referencias incluidas. (b) Werner, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1693 y referencias incluidas.

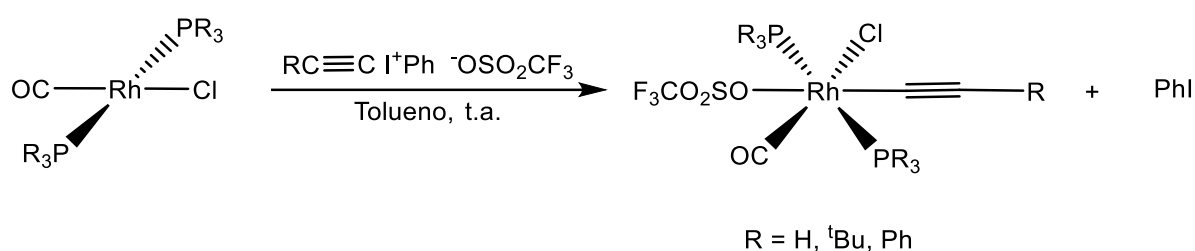
³⁶ Schäfer, M.; Mahr, N.; Wolf, J.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315.

³⁷ Werner, H.; Kukla, F.; Steinert, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1377.

³⁸ Windmüller, B.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 147.

iv. Reacciones de inversión de polaridad utilizando especies “triflato alquinilyodonio” electrófilas.

Esta metodología sintética, utilizada sólo para complejos de rodio e iridio, se basa en reacciones de sustitución de complejos metálicos plano cuadrado $[MCl(CO)(PPh_3)_2]$ $[M = Rh(I), Ir(I)]$ y especies “alquinilyodonio triflato” en las que el complejo metálico actúa como nucleófilo generando los derivados octaédricos $[RhCl(C\equiv CR)(CO)(PPh_3)_2][OTf]^{39}$ (**Esquema 3.8**). Esta metodología sintética a través de reacciones “umpolung” (inversión de polaridad) no ha podido ser extendida a otros fragmentos metálicos.



Esquema 3.8

La reactividad asociada a los complejos alquinilo y vinilideno es muy variada por lo que en esta *Introducción* sólo se comentarán los puntos más importantes que están relacionados con el trabajo que se presenta posteriormente, es decir los procesos intramoleculares que involucran el fragmento alquinilo, vinilideno y otros sistemas insaturados.

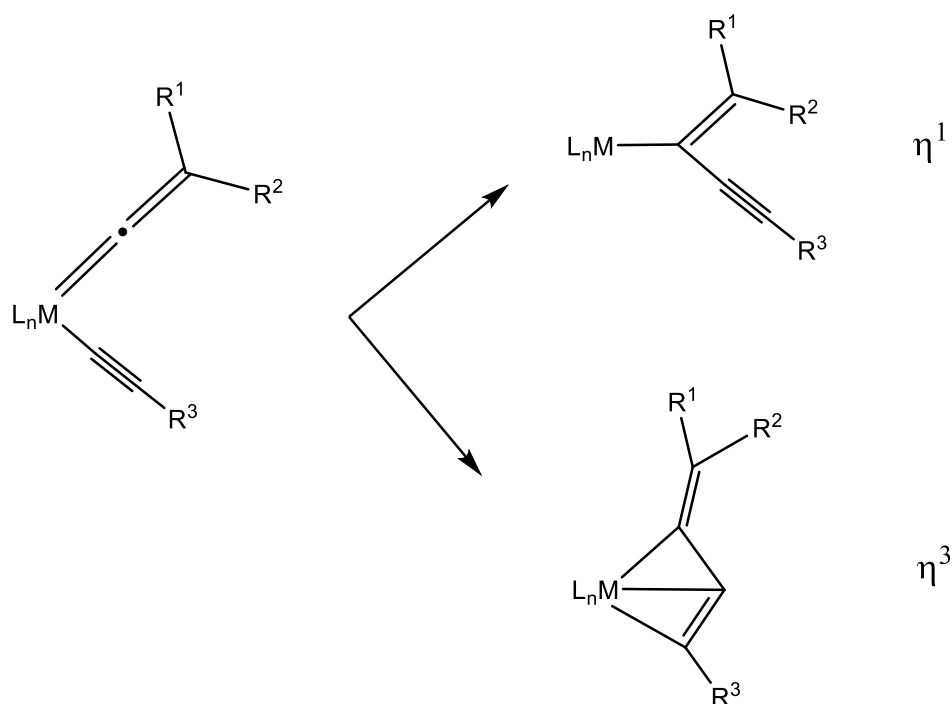
➤ Reacciones de acoplamiento intramolecular C-C entre ligandos alquinilo y vinilideno.

Las reacciones de acoplamiento C-C en complejos que contienen un ligando alquinilo y vinilideno en su esfera de coordinación se producen debido a la migración del fragmento alquinilo al enlace metal-vinilideno dando lugar a la formación de un ligando butenilino⁴⁰. Este ligando puede

³⁹ Stang, P. J.; Crittall, C. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 3191.

⁴⁰ (a) Field, L. D.; Magill, A. M.; Pike, S. R.; Turnbull, A. J.; Dalgarno, S. C.; Turner, P.; Willis, A. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2406. (b) Field, L. D.; Magill, A. M.; Jensen, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 6539. (c) Lynam, J. M.; Nixon, T. D.; Whitwood, A. C. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3103. (d) Bianchini, C.; Innocenti, P.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F.

coordinarse al metal de modo $\eta^{1(40h,41)}$ o $\eta^{3(40a-g, 42)}$ dependiendo del fragmento metálico y del resto de ligandos presentes en el complejo (**Esquema 3.9**).



Esquema 3.9

El interés de estos derivados se debe a que los complejos buteninilo son intermedios clave en la reacción de acoplamiento entre alquinos catalizada por metales de transición⁴³. Así en la

Organometallics **1996**, *15*, 272. (e) Bianchini, C.; Bohanna, C.; Esteruelas, M. A.; Frediani, P.; Meli, A.; Oro, L. A.; Peruzzini, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 3837. (f) Field, L. D.; George, A. V.; Purches, G. R.; Slip, I. H. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 3019. (g) McMullen, A. K.; Selegue, J. P.; Wang, J. G. *Organometallics* **1991**, *10*, 3421. (h) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Kumegawa, N.; Satoh, T.; Satoh, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9604.

⁴¹ (a) Le, T. X.; Merola, J. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 3798. (b) Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Melling, R. P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3898. (c) Dobson, A.; Moore, D. S.; Robinson, S. D.; Hursthouse, M. B.; New, L. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1119.

⁴² (a) Liles, D. C.; Verhoeven, P. F. M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 33. (b) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Polo, A.; Zanobini, F.; Frediani, P. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 5. (c) Alcock, N. W.; Hill, A. F.; Melling, R. P.; Thompssett, A. R. *Organometallics* **1993**, *12*, 641. (d) Jia, G. C.; Rheingold, A. L.; Meek, D. W. *Organometallics* **1989**, *8*, 1378. (e) Gotzig, J.; Otto, H.; Werner, H. J. *Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 247.

⁴³ García-Garrido, S. E. Catalytic Dimerization of Alkynes. In *Modern Alkyne Chemistry: Catalytic and Atom-Economic Transformations*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2015**; p 301.

reacción catalítica de dimerización de alquinos se obtienen de forma general E/Z-buten-3-inos 1,4-disustituidos y en algunos casos E/Z butatrienos 1,4-disustituidos^{40h}. Estos compuestos son intermedios muy interesantes dentro de la síntesis orgánica al formar parte de moléculas que tienen aplicaciones en farmacia y biomedicina⁴⁴ o materiales⁴⁵.

La síntesis de estos complejos buteninilo puede llevarse a cabo a través de otras metodologías sintéticas diferentes como son: i) las reacciones de complejos metálicos con un exceso de alquino terminal^{41c,42a,42d,46}; ii) la inserción de 1,3-dienos 1,4-disustituidos^{40e,42c,47} o alquinos terminales^{40e,48} en el enlace metal hidruro de complejos; iii) la adición de alquinos terminales a complejos metálicos alquinilo^{40h,49} o alquenilo^{48a}; iv) la protonación de complejos que contienen un ligando butadiinilo coordinado η^2 al fragmento metálico^{42c,50}.

Teniendo en cuenta la importancia de estos derivados, los complejos buteninilo han sido estudiados para una gran variedad de metales de transición entre los que se encuentran rutenio^{40b,40e,42a,47b,49a,49b,51}, osmio^{42b,e}, hierro^{40f,46b,48b,52}, platino⁵⁰, etc.

⁴⁴ (a) Weng, W.; Guo, C. Y.; Celenligil-Cetin, R.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Chem. Commun.* **2006**, 197. (b) Lam, J.; Breteker, H.; Arnason, T.; Hansen, L. *Chemistry and Biology of Naturally Occurring Acetylenes and Related Compounds*, Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1998**. (c) Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259. (d) Nicolaou, K. C.; Dai, W.-M.; Tsay, S. C.; Estevez, V. A.; Wrasidlo, W. *Science*, **1992**, *256*, 1172.

⁴⁵ (a) Yoon, J.; Chae, S. K.; Kim, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3038. (b) Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605. (c) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature*, **1999**, *397*, 121. (d) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402.

⁴⁶ (a) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Smernik, R. J.; Hambley, T. W.; Turner, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2557. (b) Hughes, D. L.; Jiménez-Tenorio, M.; Leigh, G. J.; Rowley, A. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3151. (c) Dobson, A.; Moore, D. S.; Robinson, S. D.; Hursthouse, M. B.; New, L. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, C8.

⁴⁷ (a) Xia, X. P.; Yeung, R. C. Y.; Jia, G. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 4762. (b) Jia, G.; Gallucci, J. C.; Rheingold, A. L.; Haggerty, B. S.; Meek, D. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 3459. (c) Jia, G. C.; Meek, D. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 1444. (d) Hill, A. F.; Melling, R. P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C22.

⁴⁸ (a) Santos, A.; López, J.; Matas, L.; Ros, J.; Galan, A.; Echavarren, A. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 4215. (b) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Delministro, E.; Bordignon, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3203. (c) Deshpande, S. S.; Gopinathan, S.; Gopinathan, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 265.

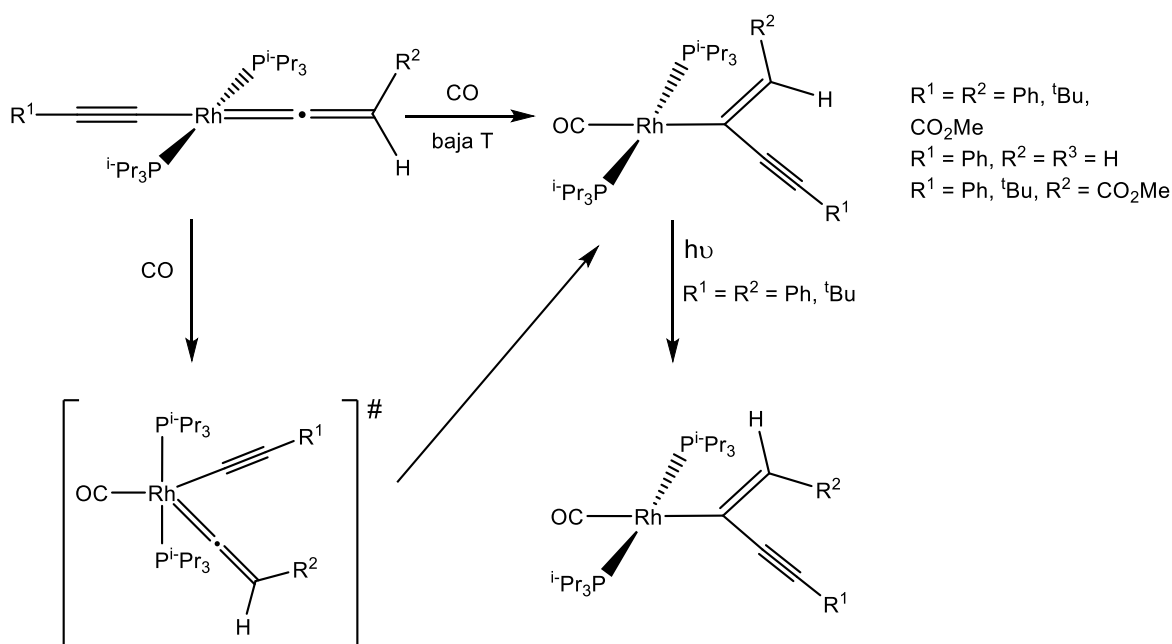
⁴⁹ (a) Yang, S. M.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Che, C. M.; Peng, S. M. *Organometallics* **1997**, *16*, 2819. (b) Albertin, G.; Amendola, P.; Antoniutti, S.; Ianelli, S.; Pelizzi, G.; Bordignon, E. *Organometallics* **1991**, *10*, 2876. (c) Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Zanobini, F.; Frediani, P.; Albinati, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453.

⁵⁰ Casey, C. P.; Chung, S.; Ha, Y.; Powell, D. R. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 127.

⁵¹ (a) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bordignon, E.; Cazzaro, F.; Ianelli, S.; Pelizzi, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 4114. (b) Bianchini, C.; Frediani, P.; Masi, D.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 4616.

⁵² Hills, A.; Hughes, D. L.; Jiménez-Tenorio, M.; Leigh, G. J.; Mcgeary, C. A.; Rowley, A. T.; Bravo, M.; Mckenna, C. E.; Mckenna, M. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 522.

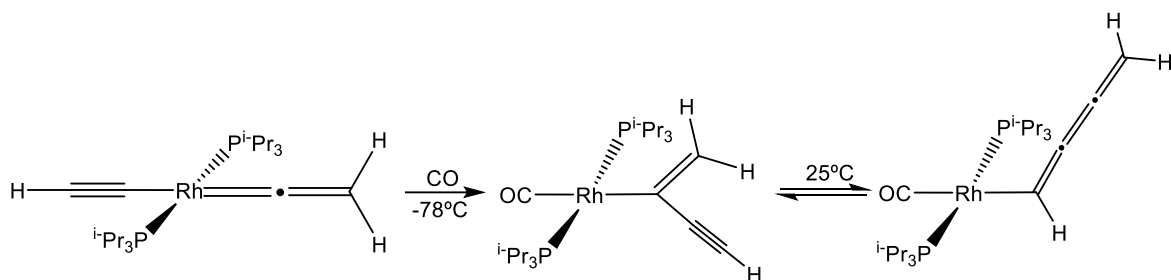
Sin embargo, para rodio, los ejemplos encontrados en la bibliografía son escasos ya que de manera general, los complejos alquínido-vinilideno de rodio(I) son estables (**Esquema 3.7**) y el acoplamiento entre ambos fragmentos debe inducirse a través de la adición de un reactivo como CO o el tratamiento con ácidos^{35,36}. Así, la reacción de los complejos alquínido-vinilideno $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)(\text{C}=\text{CH}(\text{R}^2))(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ con una corriente de CO genera los derivados η^1 -buteninilo³⁶ (**Esquema 3.10**).



Esquema 3.10

El primer paso de reacción consiste en la adición de CO al centro metálico seguida de la migración del fragmento alquínido al C_α del fragmento vinilideno dando lugar a los derivados (*Z*)-buteninilo. La irradiación de estos complejos genera los complejos (*E*)-buteninilo.

En el caso de los complejos alquínido-vinilideno no sustituidos, los derivados buteninilo pueden reorganizarse formando complejos que contienen ligandos butatrieno^{35a} (**Esquema 3.11**).



Esquema 3.11

En algunos casos, los ligandos orgánicos formados unidos mediante enlaces σ y/o π al rodio pueden ser fácilmente liberados mediante reacciones con ácidos, dando lugar a los hidrocarburos saturados de gran interés³⁵.

➤ Reacciones de acoplamiento C-C entre alquinos y ligandos alquencilfosfina.

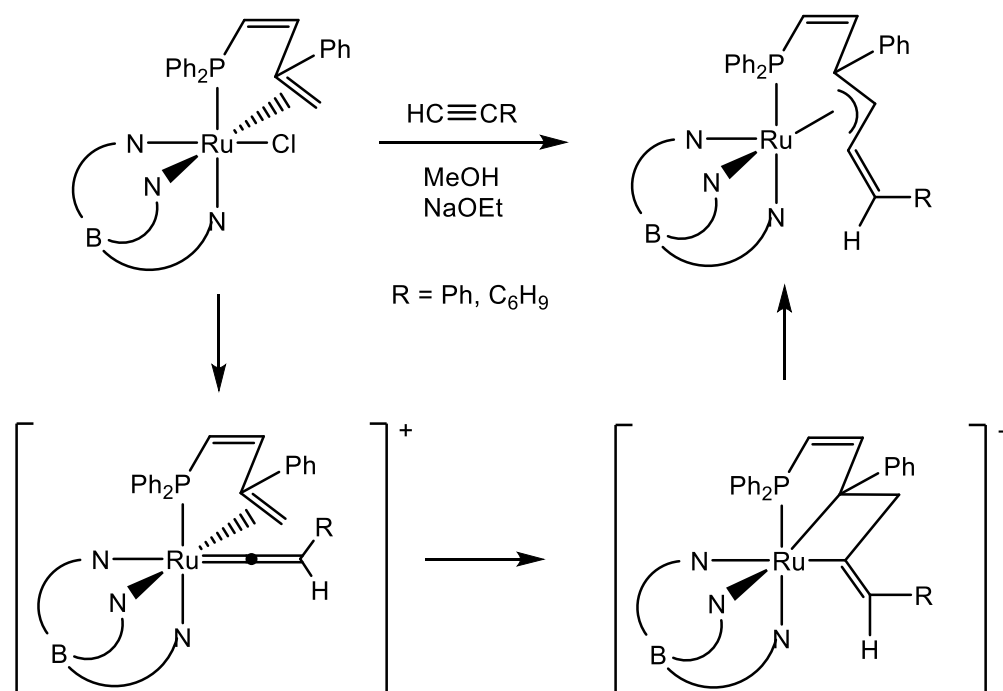
Es bien conocido en el campo de las reacciones estequiométricas que los ligandos alquencilfosfina poseen un doble enlace en su estructura que puede participar en las reacciones de acoplamiento C-C con sustratos orgánicos insaturados como alquinos.

Los ejemplos más destacados de esta reactividad se han descrito en complejos de osmio⁵³ y rutenio⁵⁴.

La reacción de acoplamiento entre una alquencilfosfina y un alquino terminal fue descrita por primera vez por Kirchner y col^{54b}. Esta reacción transcurre a través de una cicloadición [2+2] tras la cual, en medio básico, se forman los complejos finales η^3 -alilo (**Esquema 3.12**).

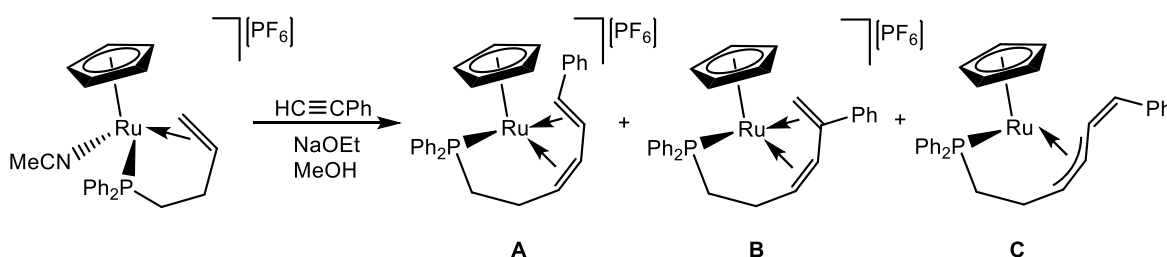
⁵³ (a) Baya, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 2030. (b) Baya, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 5180. (c) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 1225.

⁵⁴ (a) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 1011. (b) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6175.



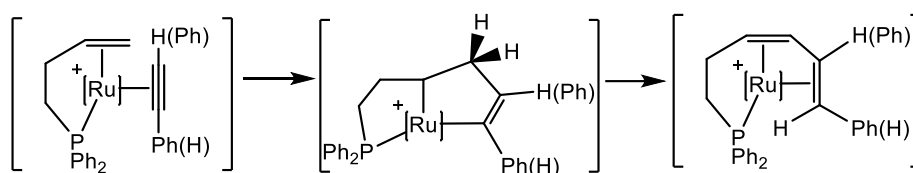
Esquema 3.12

Este mismo tipo de acoplamiento C-C también se ha descrito para el ligando homoalildifenilfosfina Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂. El complejo [Ru(η⁵-C₅H₅)(MeCN){κ³-(P,C,C)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] [PF₆] reacciona con alquinos terminales en presencia de base para formar los complejos **A**, **B** y **C** (Esquema 3.13)^{54a}.



Esquema 3.13

El mecanismo propuesto para la formación de **C** transcurre a través de un complejo vinilideno intermedio, de manera análoga al comentado en el ejemplo anterior (**Esquema 3.12**). Por su parte, la formación de los complejos **A** y **B**, que no requiere base, se explica por el acoplamiento oxidante del alquino coordinado vía π y el doble enlace del ligando. El rutenaciclopenteno formado, tras una secuencia de β -eliminación/eliminación reductora, conduce al producto final (**Esquema 3.14**).

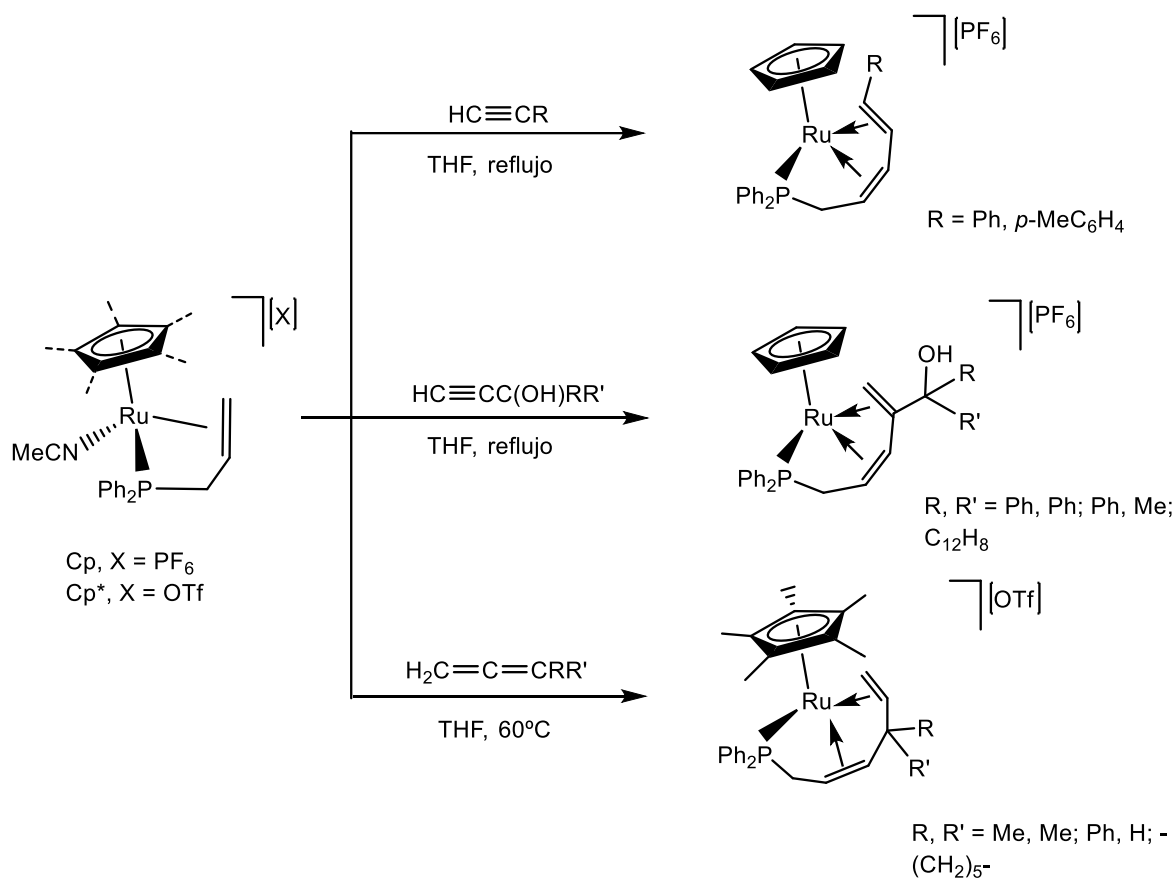


Esquema 3.14

Los estudios realizados en nuestro grupo de investigación con el complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeCN})\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{PF}_6]$ frente a alquinos y alcoholes propargílicos⁵⁵, extienden esta reactividad a complejos semisandwich con el ligando alildifenilfosfina (**Esquema 3.15**). Sobre estos complejos se ha estudiado también la reacción de acoplamiento con alenos, la cual da lugar a complejos con ligandos hexa-2,5-dienilfosfina coordinados $\kappa^4(P,C,C,C)$ ⁵⁶ (**Esquema 3.15**).

⁵⁵ Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E.; Villar, A.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5315.

⁵⁶ Villar, A.; Díez, J.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *Organometallics* **2011**, *30*, 5803.

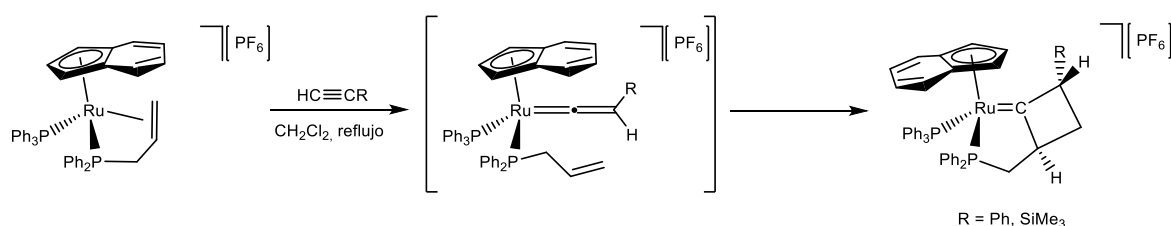


Esquema 3.15

- Reacciones de cicloadición intramolecular [2+2] entre ligandos vinilideno y alquenilfosfina.

En nuestro grupo de investigación también se ha estudiado la reactividad de complejos semisandwich de rutenio(II) con la fosfina ADPP de fórmula general $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_n\text{H}_m)\{\kappa^3\text{-(P,C,C)-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\{\text{PPh}_3\}]^+$ ($\text{C}_n\text{H}_m = \text{C}_9\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_5$) frente a acetilenos, alcoholes propargílicos y diazocompuestos.

Cuando se hace reaccionar el complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ con un acetileno, tiene lugar la formación de un metalafosfabiciclo⁵⁷. El primer paso de esta reacción es la apertura del quelato y la coordinación del alquino al metal. Éste tautomeriza a su forma vinilideno y se produce una cicloadición [2+2] entre el doble enlace de la alquenilfosfina y el enlace $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ de dicho vinilideno⁵⁸ (**Esquema 3.16**) constituyendo el primer ejemplo en el que se observa este acoplamiento con una olefina no activada.



Esquema 3.16

El mecanismo propuesto para esta reacción está de acuerdo con los cálculos teóricos realizados⁵⁹. De otro lado, los complejos vinilideno $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{H}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ han sido aislados y se ha comprobado que su calentamiento en condiciones suaves da lugar a la formación de los derivados bicíclicos alquilidenos.

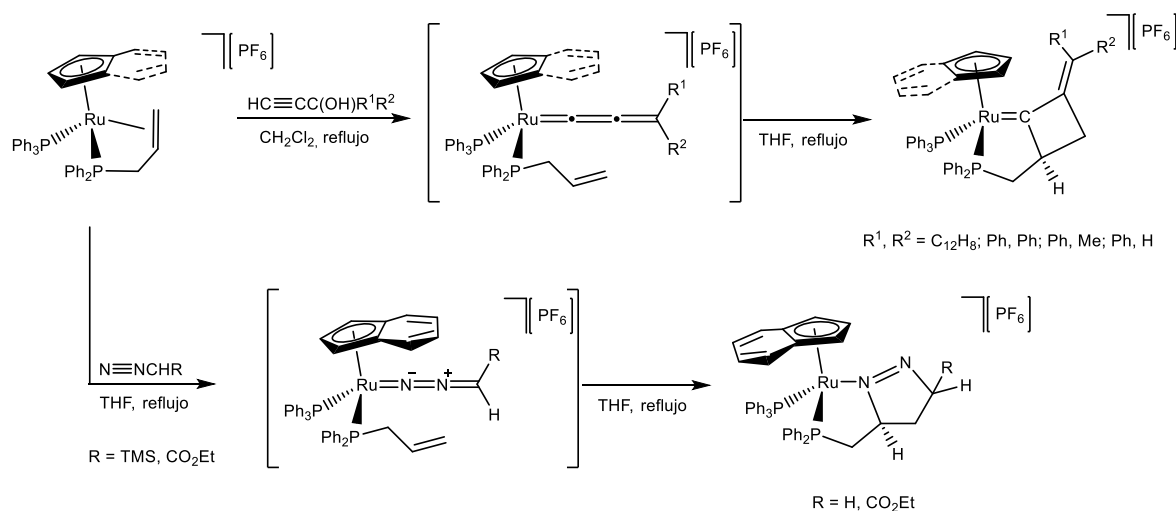
Esta misma reactividad se ha observado también con alcoholes propargílicos⁶⁰ a través de un intermedio de tipo alenilideno y diazocompuestos en un proceso de cicloadición 1,3-dipolar. (**Esquema 3.17**).

⁵⁷ Álvarez, P.; Lastra, E.; Gimeno, J.; Bassetti, M.; Falvello, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2386.

⁵⁸ Bassetti, M.; Álvarez, P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5127.

⁵⁹ Braña, P.; Gimeno, J.; Sordo, J. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2544.

⁶⁰ (a) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4092. (b) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 1410.



Esquema 3.17

Como se ha podido apreciar en esta *Introducción*, en los últimos años nuestro grupo de investigación ha estudiado la síntesis y reactividad de complejos de metales del grupo 8 en la activación de alquinos terminales preparándose así diferentes familias de complejos alquínico, vinilideno, alenilideno, etc⁶¹. Además algunos de estos complejos han permitido la síntesis de compuestos orgánicos, como eninos y alquinos funcionalizados⁶².

De otro lado, nuestro grupo de investigación también ha desarrollado un gran interés por complejos de rutenio que contienen alquénilfosfinas en su esfera de coordinación y el estudio de las reacciones de acoplamiento C-C con sustratos orgánicos insaturados como alquinos⁵⁵ o en reacciones de cicloadición intramolecular con ligandos vinilideno^{57,58}.

⁶¹ (a) García de la Arada, I.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 1345. (b) Vega, E.; Lastra, E.; Gamasa, M. P. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *750*, 30. (c) Cadierno, V.; Díez, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Organometallics* **2005**, *24*, 3111. (d) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 6299. (e) Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 99 (f) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; García-Granda, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3439. (g) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3*, 571.

⁶² (a) Cadierno, V.; Conejero, S.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Dalton Trans.* **2003**, *15*, 3060. (b) Cadierno, V.; Conejero, S.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Falvello, L. R.; Llusar, R. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 203.

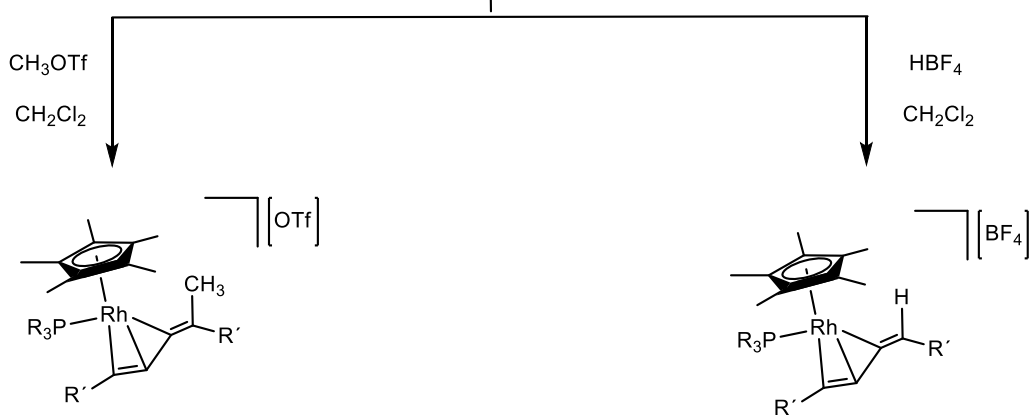
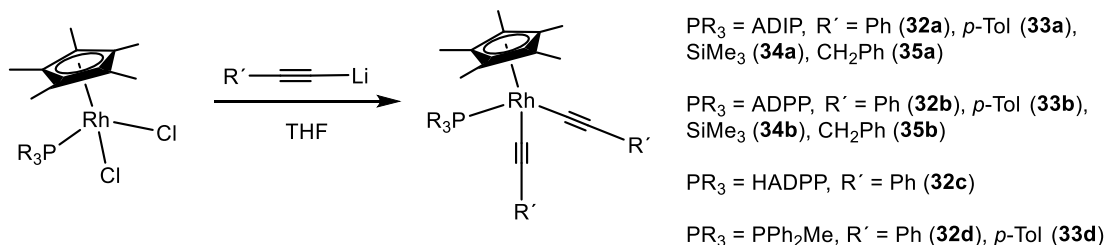
Objetivos

Teniendo en cuenta estos antecedentes, y que hasta la fecha no existe ningún ejemplo descrito en la bibliografía de complejos semisandwich de rodio que contengan ligandos alquinilo y alquenilfosfinas en la esfera de coordinación, en este *Capítulo* se establecen como objetivos a abordar:

- La síntesis de nuevos complejos alquinilo de rodio(III) con el ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo y los ligandos alildiisopropilfosfina (ADIP), alildifenilfosfina (ADPP) y homoalildifenilfosfina (HADPP).
- El estudio de la reactividad de estos complejos frente a distintos electrófilos que puedan promover acoplamientos C-C entre los diferentes fragmentos orgánicos.

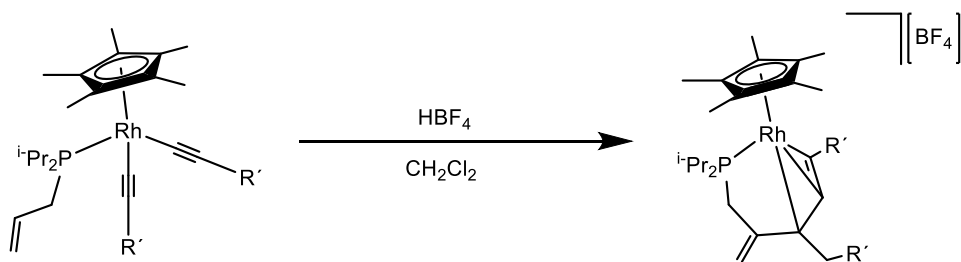
3. II. Discusión de resultados

Esquema general de reacciones



$\text{PR}_3 = \text{ADIP}, \text{R}' = \text{Ph (36a)}, p\text{-Tol (37a)}$
 $\text{PR}_3 = \text{ADPP}, \text{R}' = \text{Ph (36b)}, p\text{-Tol (37b)}$
 $\text{PR}_3 = \text{HADPP}, \text{R}' = \text{Ph (36c)}$
 $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}, \text{R}' = \text{Ph (36d)}, p\text{-Tol (37d)}$

$\text{PR}_3 = \text{ADPP}, \text{R}' = \text{Ph (38b)}, p\text{-Tol (39b)}$
 $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}, \text{R}' = \text{Ph (38d)}, p\text{-Tol (39d)}$



$\text{R}' = \text{Ph (40a)}$
 $\text{R}' = p\text{-Tol (41a)}$

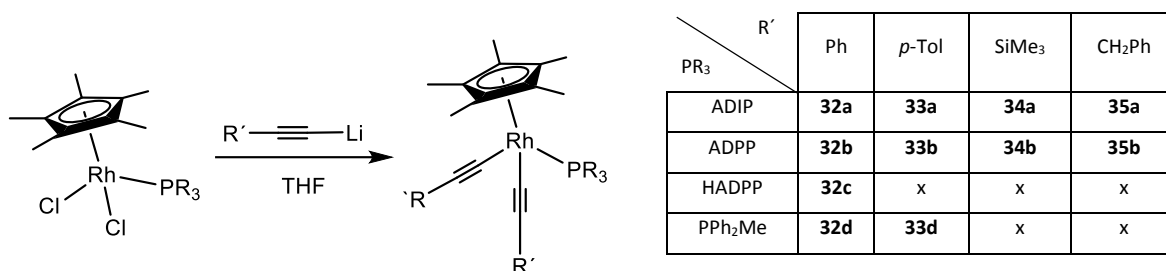
3. II Discusión de resultados

3. II. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores alquinilos de rodio(III): [Rh(η^5 -C₅Me₅)(C≡CR')₂(PR₃)] [PR₃ = ADIP (32-35a), ADPP (32-35b), HADPP (32c), PPh₂Me (32d y 33d)].

La reacción de los complejos [RhCl₂(η^5 -C₅Me₅)(PR₃)] [PR₃ = ADIP (**7a**), ADPP (**7b**)⁶³, HADPP (**7c**), PPh₂Me (**7d**)⁶⁴] con cinco equivalentes del correspondiente alquínulo de litio LiC≡CR' preparado *in situ* por reacción de BuLi con el alquino R'C≡CH a -20°C [R' = Ph (**32a-d**), R' = *p*-Tol (**33a, 33b, 33d**), R' = SiMe₃ (**34a-b**), R' = CH₂Ph (**35a-b**)], en tetrahidrofurano a temperatura ambiente da lugar a los complejos neutros dialquínulo [Rh(η^5 -C₅Me₅)(C≡CR')₂(PR₃)] con rendimientos del 50 al 93% en los que se ha producido la sustitución de ambos ligandos cloruro (**Esquema 3.18**). Dado el bajo interés de la reactividad observada para los derivados con ADIP y ADPP y los alquínulos R' = SiMe₃ y CH₂Ph, los complejos con estos fragmentos alquínulo y las fosfinas HADPP y PPh₂Me no se han preparado.

⁶³ Barthel-Rosa, L. P.; Catalano, V. J.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 3924.

⁶⁴ Jones, W. D.; Kuykendall, V. L. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2615.



Esquema 3.18

Todos los compuestos sintetizados son estables al aire en estado sólido y en disolución. Los complejos **34a-b** y **35a** se obtienen como aceites y son solubles en todos los disolventes. El resto son sólidos solubles en diclorometano, acetona, tetrahidrofurano y parcialmente insolubles en hexano y éter dietílico. Los estudios de análisis elemental de C y H y de espectrometría de masas de estos sólidos están en concordancia con la estequiometría propuesta. Todos los compuestos sintetizados han sido caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas convencionales.

En los espectros IR es característica la banda de tensión ν (C≡C) que aparece con una intensidad media o fuerte en el rango de 2028-2121 cm⁻¹. También es característica la banda de tensión ν (C=C) para los complejos que contienen un ligando alquenilfosfina y aparece en el rango característico de fosfina coordinada $\kappa^1(P)$ (1627-1636 cm⁻¹).

Los espectros RMN de ³¹P{¹H} muestran una única señal doblete desplazada a campos bajos respecto al complejo precursor en cada caso, con valores entre 49.2-50.9 ppm para los complejos que contienen la fosfina ADIP, 39.5-41.2 ppm para ADPP, 38.4 ppm para HADPP y 33.0-33.1 para PPh₂Me. En todos los casos se observan constantes de acoplamiento típicas de complejos de Rh(III) (¹J_{PRh} = 124.8-128.1 Hz).

En los espectros RMN de ¹H y ¹³C{¹H} se pone de manifiesto la presencia del ligando pentametilciclopentadienilo, de la fosfina correspondiente y de los grupos alquínilo.

Respecto a los grupos alquínico, cada fragmento R' muestra señales características en los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Así, para los complejos **33a**, **33b** y **33d** que contienen el fragmento *p*-tolilo, los hidrógenos de los metilos aparecen en el rango de 2.15-2.50 ppm y sus carbonos resuenan como singuletes a 20.9 (**33a-b**) y 22.7 (**33d**) ppm. El resto de señales en ambos espectros aparece en la zona aromática. En los complejos **34a-b** con un grupo SiMe_3 , los hidrógenos de los metilos unidos al silicio resuenan como singuletes a 0.06 (**34a**) y 0.14 (**34b**) ppm, mientras que sus carbonos aparecen también como singuletes a 0.9 (**34a**) y 1.0 (**34b**) ppm. Por último, para los complejos **35a-b** con un grupo bencilo, los protones CH_2 bencílicos aparecen como singuletes a 3.81 (**35a**) y 3.79 (**35b**) ppm. De igual manera, sus carbonos resuenan como singuletes a 28.5 (**35a**) y 28.9 (**35b**) ppm.

Los valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento que muestran los dos átomos de carbono cuaternarios del grupo alquínico se encuentran recogidos en la **Tabla 3.1** y concuerdan con los descritos previamente para complejos análogos como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_3)]^{25}$.

Tabla 3.1. Datos seleccionados de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos alquinilo **32a-d**, **33a,b,d**, **34a-b**, **35a-b** (δ).

	C_α	C_β
32a	105.1 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 54.3$, $^2J_{\text{CP}} = 30.2$)	103.6 d ($^2J_{\text{CRh}} = 8.0$)
32b	105.3 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 53.3$, $^2J_{\text{CP}} = 32.2$)	103.8 d ($^2J_{\text{CRh}} = 10.6$)
32c	104.7 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 53.3$, $^2J_{\text{CP}} = 33.2$)	104.2 d ($^2J_{\text{CRh}} = 11.1$)
32d	105.2 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 52.3$, $^2J_{\text{CP}} = 31.2$)	103.6 d ($^2J_{\text{CRh}} = 11.5$)
33a	103.3 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 53.3$, $^2J_{\text{CP}} = 30.1$)	103.3 d ($^2J_{\text{CRh}} = 10.1$)
33b	103.5 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 54.3$, $^2J_{\text{CP}} = 32.2$)	103.6 d ($^2J_{\text{CRh}} = 7.1$)
33d	103.3 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 54.3$, $^2J_{\text{CP}} = 33.2$)	103.2 d ($^2J_{\text{CRh}} = 8.0$)
34a	128.7 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 50.3$, $^2J_{\text{CP}} = 27.2$)	107.6 d ($^2J_{\text{CRh}} = 7.1$)
34b	129.1 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 50.3$, $^2J_{\text{CP}} = 29.2$)	107.6 d ($^2J_{\text{CRh}} = 6.1$)
35a	88.7 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 53.3$, $^2J_{\text{CP}} = 30.2$)	96.9 d ($^2J_{\text{CRh}} = 8.0$)
35b	89.4 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 54.3$, $^2J_{\text{CP}} = 34.2$)	97.2 d ($^2J_{\text{CRh}} = 13.1$)

δ expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en CD_2Cl_2 .

La asignación de las señales se realiza de acuerdo con las constantes de acoplamiento observadas. Así, aparecen señales doble doblete para el carbono α unido con un enlace σ al rodio ($^1J_{\text{C}\alpha\text{Rh}} = 50\text{-}54$ Hz, $^2J_{\text{C}\alpha\text{P}} = 30\text{-}35$ Hz) mientras que el carbono β aparece como un doblete ($^2J_{\text{C}\beta\text{Rh}} = 6\text{-}13$ Hz). En nuestro caso no se observa la constante de acoplamiento $^3J_{\text{C}\beta\text{P}}$ para el carbono β , a diferencia de lo observado para otros complejos alquinilo de rodio recogidos en la bibliografía^{21, 37,65}.

Se ha intentado la sustitución selectiva de solamente uno de los ligandos cloruro, en diferentes condiciones de reacción, para dar los complejos mixtos $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')(\text{PR}_3)]$, sin

⁶⁵ Schäfer, M.; Wolf, J.; Werner, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 5713.

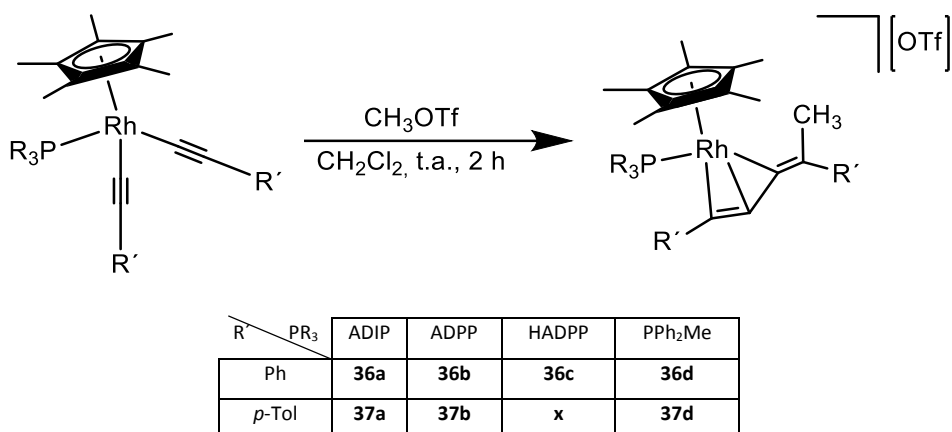
embargo no ha sido posible su obtención ya que siempre se generan mezclas con los complejos disustituidos de los que no ha sido posible separarlos.

3. II. 2 Reactividad general frente a electrófilos como triflato de metilo. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_3\}(\text{PR}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ [$\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (36a), ADPP (36b), HADPP (36c), PPh_2Me (36d); $\text{R}' = p\text{-Tol}$; $\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (37a), ADPP (37b), PPh_2Me (37d)].

Es conocido la tendencia de los grupos alquinilo en los complejos metal- σ -alquinilo a reaccionar con electrófilos, constituyendo uno de los métodos generales de síntesis de vinilidenos^{16,17,18,19,66}.

En nuestro caso, la adición de un agente electrófilo como el triflato de metilo a una disolución de los complejos alquinilo preparados **32a-d** y **33a,b,d** en diclorometano origina la formación de los complejos catiónicos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_3\}(\text{PR}_3)]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (**Esquema 3.19**) que contienen un fragmento buteninilo coordinado η^3 al átomo de rodio y que se aíslan con rendimientos del 58 al 79%.

⁶⁶ Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Martín-Vaca, B. M.; Borge, J.; García-Granda, S.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics*, **1994**, *13*, 4045.



Esquema 3.19

Estos complejos son sólidos marrones higroscópicos, inestables al aire y a la humedad tanto en estado sólido como en disolución. La naturaleza catiónica de estos complejos ha sido confirmada por medidas de conductividad molar en acetona, obteniéndose valores de Λ_M entre 103-143 S·cm²·mol⁻¹ que están de acuerdo con el comportamiento como electrolitos 1:1. Debido a la inestabilidad de estos complejos, para la obtención de muestras analíticamente puras ha sido necesario la preparación de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_3\}(\text{PR}_3)][\text{BPh}_4]$ a través de la reacción de metátesis con la sal tetrafenilborato de sodio (NaBPh₄). La estequiometría de estos nuevos complejos con el anión tetrafenilborato ha sido confirmada mediante análisis elemental de C y H y/o a través de espectrometría de masas y su caracterización espectroscópica no presenta diferencia con los complejos que contienen el anión triflato.

Todos los compuestos han sido caracterizados espectroscópicamente.

En los espectros de infrarrojo de estos compuestos, destacan las bandas de absorción del anión triflato entre 1265 y 1030 cm⁻¹ y para los complejos **36a-c** y **37a-b** la banda correspondiente al doble enlace C=C en el rango de 1632-1635 cm⁻¹, que pone de manifiesto una coordinación $\kappa^1(P)$ de la alquencilfosfina correspondiente. También es destacable la desaparición de las bandas de

tensión asociadas a $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ que aparecían entre 2093-2105 cm^{-1} para los complejos **32a-d** y **33a,b,d** (ver *parte experimental*).

Un resumen de los datos más relevantes de los espectros de RMN se recoge en las **Tablas 3.2** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H) y **3.3** ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). La asignación inequívoca de todos los protones y carbonos de estos complejos se llevó a cabo utilizando experimentos bidimensionales como COSY, HSQC y HMBC y experimentos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^1H con desacoplamiento de fósforo ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$). También para el complejo **36a** se realizó un experimento bidimensional HOESY $^{19}\text{F}/^1\text{H}$, que descarta la interacción del anión CF_3SO_3 con los protones de la cadena.

Como se puede observar en la **Tabla 3.2**, los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran una única señal doblete desplazada a campos altos respecto a los complejos precursores en cada caso, con constantes de acoplamiento típicas de complejos de Rh(III). Para la asignación y discusión de las señales de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se ha seguido la numeración que se indica en la **Figura 3.4**.

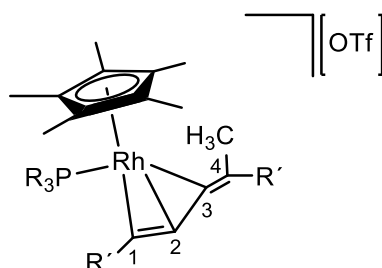


Figura 3.4: Numeración empleada en los complejos **36a-d** y **37a,b,d**.

La señal singlete para los hidrógenos del grupo metilo que proviene del triflato de metilo aparece en el rango de 2.46 – 2.78 ppm (ver **Tabla 3.2**). En cuanto a las señales correspondientes al fragmento R' del grupo alquínico, para los complejos **37a-b** y **37d** los hidrógenos del grupo metilo del *p*-tolilo aparecen en el rango de 2.38 y 2.66 ppm. El resto de señales aparecen en la zona aromática, al igual que para los complejos **36a-d** que contienen un grupo fenilo. Respecto al resto de señales en los espectros RMN de ^1H también se pone de manifiesto la presencia del ligando pentametilciclopentadienilo y la fosfina correspondiente (ver *parte experimental*).

Tabla 3.2. Datos seleccionados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H para los complejos **36a-d** y **37a,b,d**.

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	^1H C=C(CH ₃)(R')
36a	39.5 d ($^1J_{\text{PRh}} = 155.7$)	2.78
36b	32.9 d ($^1J_{\text{PRh}} = 162.8$)	2.61
36c	32.1 d ($^1J_{\text{PRh}} = 161.6$)	2.46
36d	25.7 d ($^1J_{\text{PRh}} = 160.3$)	2.72
37a	39.6 d ($^1J_{\text{PRh}} = 157.9$)	2.73
37b	34.3 d ($^1J_{\text{PRh}} = 162.8$)	2.67
37d	26.0 d ($^1J_{\text{PRh}} = 161.6$)	2.66

δ expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente.

En los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son destacables las señales asociadas al fragmento buteninilo con valores de desplazamiento químico y multiplicidades características.

Tabla 3.3. Datos seleccionados de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ para los complejos **36a-d** y **37a,b,d**.

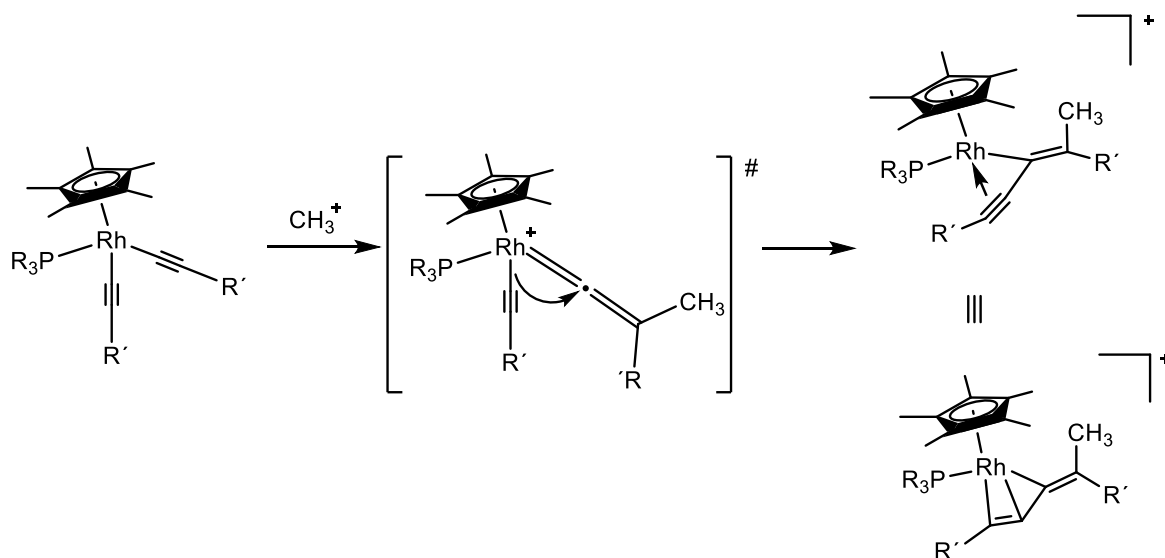
	CH ₃	C-1	C-2	C-3	C-4
36a	23.1	109.8 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 14.1$, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$)	44.6 d ($^1J_{\text{CRh}} = 4.1$)	141.6 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 23.1$, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$)	134.8
36b	22.5	109.8 d ($^1J_{\text{CRh}} = 11.1$)	44.5 s	142.6 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 23.1$, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$)	135.0
36c	22.4	109.8 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 11.8$, $^2J_{\text{CP}} = 3.6$)	43.8 s	142.8 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 22.4$, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$)	134.3
36d	22.6	109.6 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 11.7$, $^2J_{\text{CP}} = 3.5$)	44.6 s	143.3 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 22.4$, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$)	134.2
37a	23.3	109.7 m	43.1 s	140.6 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 21.1$, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$)	130.9
37b	22.7	109.1 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 12.6$, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$)	43.0 s	141.4 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 23.0$, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$)	132.3
37d	22.9	109.4 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 11.6$, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$)	43.7 s	142.2 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 23.0$, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$)	133.5

δ expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente para **36a** y a -30°C para el resto de los complejos.

Todas las señales observadas para el fragmento buteninilo coordinado η^3 al rodio están de acuerdo con los valores encontrados para otros complejos metálicos que contienen el ligando buteninilo descritos en la bibliografía^{40a,c,e}.

El resto de señales presentes en los espectros RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ están de acuerdo con la presencia del ligando pentametilciclopentadienilo, la fosfina correspondiente y el anión triflato (ver *parte experimental*).

El mecanismo de reacción propuesto para la formación de estas nuevas especies se inicia con la metilación de uno de los grupos alquinilo para generar el complejo vinilideno intermedio que no se detecta en el medio de reacción. Un posterior ataque del alquinilo al C $_{\alpha}$ del vinilideno (**Esquema 3.20**) con formación de un enlace C-C entre el C $_{\alpha}$ del ligando alquinilo y el del vinilideno explicaría la formación del compuesto final.



Esquema 3.20

Como se comentó en la introducción, complejos con ligandos buteninilo coordinados η^3 al metal ya han sido descritos para una gran variedad de complejos metálicos^{40,41,42,67}. Sin embargo a diferencia de lo encontrado para nuestros derivados, los complejos alquinil-vinilideno de rodio son estables y es necesario el tratamiento de estos derivados con CO o HCl para provocar el acoplamiento C-C entre ambos fragmentos para dar lugar a los derivados η^1 -buteninilo rodio(I) o enino-rodio(III), respectivamente^{35,36}.

⁶⁷ Chen, J. T. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1143.

- Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3\text{=C(Ph)CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36a**).

La difusión lenta de heptano sobre una disolución concentrada del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3\text{=C(Ph)CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36a**) en diclorometano a temperatura ambiente nos permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X confirmando así la estructura buteninilo propuesta.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para este compuesto se representa en la **Figura 3.5**.

Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 3.4**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.10* del *Apéndice I*.

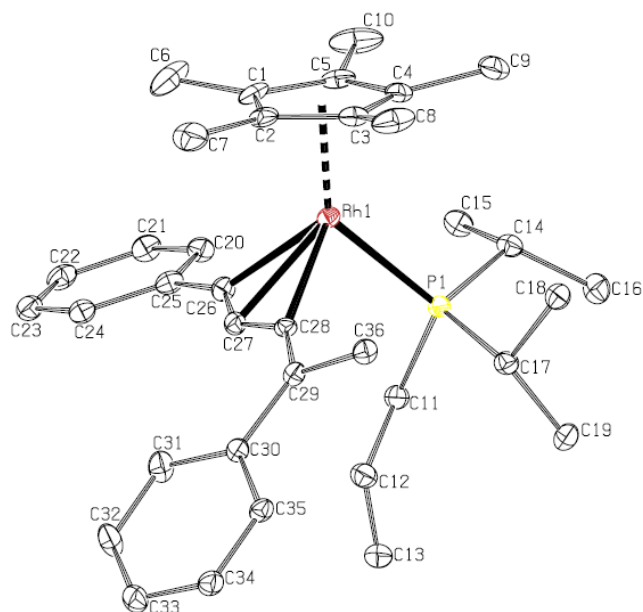


Figura 3.5: Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3\text{=C(Ph)CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH=CH}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36a**). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

El complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada, con una disposición típica de “banqueta de piano de tres patas”. El átomo de rodio se encuentra coordinado η^5 al anillo de pentametilciclopentadienilo, al átomo de fósforo de la alildiisopropilfosfina y η^3 al ligando 1,4-difenil-4-metilbut-3-en-1-ilo que exhibe una estereoquímica E.

La topología del ligando buteninilo para el complejo **36a** es similar a lo encontrado en otros complejos de rutenio descritos en la bibliografía como $[\text{Ru}(\text{CCPh})(\eta^3\text{-PhC}_3\text{CHPh})(\text{Cytpt})]^{42\text{b},47\text{b}}$ y $[\text{Ru}(\eta^3\text{-PhC}_3\text{CHPh})(\text{dppm})_2][\text{PF}_6]^{40\text{c}}$.

Tabla 3.4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **36a****Distancias de enlace (Å)**

Rh(1)-CT01*	1.865(1)	C(25)-C(26)	1.460(7)
Rh(1)-P(1)	2.354(1)	C(26)-C(27)	1.259(7)
Rh(1)-C(26)	2.252(3)	C(27)-C(28)	1.365(7)
Rh(1)-C(27)	2.166(5)	C(28)-C(29)	1.344(7)
Rh(1)-C(28)	2.130(4)	C(29)-C(30)	1.481(7)

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

Ángulos de enlace (°)

CT01*-Rh(1)-P(1)	134.24(3)	C(28)-Rh(1)-P(1)	88.11(12)
CT01*-Rh(1)-C(26)	123.64(12)	C(26)-Rh(1)-P(1)	92.37(13)
CT01*-Rh(1)-C(27)	133.27(13)	C(25)-C(26)-C(27)	147.8(5)
CT01*-Rh(1)-C(28)	127.87(12)	C(26)-C(27)-C(28)	146.8(5)
C(26)-Rh(1)-C(27)	69.8(3)	C(27)-C(28)-C(29)	140.3(5)
C(27)-Rh(1)-C(28)	70.0(3)	C(28)-C(29)-C(30)	121.5(4)

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

La coordinación η^3 del fragmento buteninilo al átomo de rodio se pone de manifiesto en las distancias Rh(1)-C(26), Rh(1)-C(27) y Rh(1)-C(28) de 2.252(3), 2.166(5) y 2.130(4) Å, respectivamente, que son adecuadas para enlaces sencillos Rh-C.

La distancia de enlace entre C(27) y C(28) de 1.365(7) Å es similar a las distancias C-C en complejos η^3 -alilo^{42d,68}. Por otro lado, el valor de la distancia de enlace entre C(26) y C(27) de 1.259(7) Å está de acuerdo con los valores descritos para enlaces $C\equiv C$ en complejos π -acetileno coordinados (generalmente se observa en valores en el rango 1.22-1.32 Å)^{47b,69}.

Los ángulos C(25)-C(26)-C(27), C(26)-C(27)-C(28) y C(27)-C(28)-C(29) de 147.8(5), 146.8(5) y 140.3(5)° respectivamente, son valores que sugieren una hibridación intermedia entre sp y sp^2 para los átomos de carbonos centrales C(26), C(27) y C(28) dentro de los cuatro carbonos que conectan ambos grupos fenilo.

Las distancias C(26)-C(27) y C(27)-C(28) indican una importante deslocalización electrónica a lo largo de la cadena por lo que se pueden proponer dos formas canónicas para el complejo **36a** (Figura 3.6), representado **A** la forma resonante propargílica y **B** la alenílica.

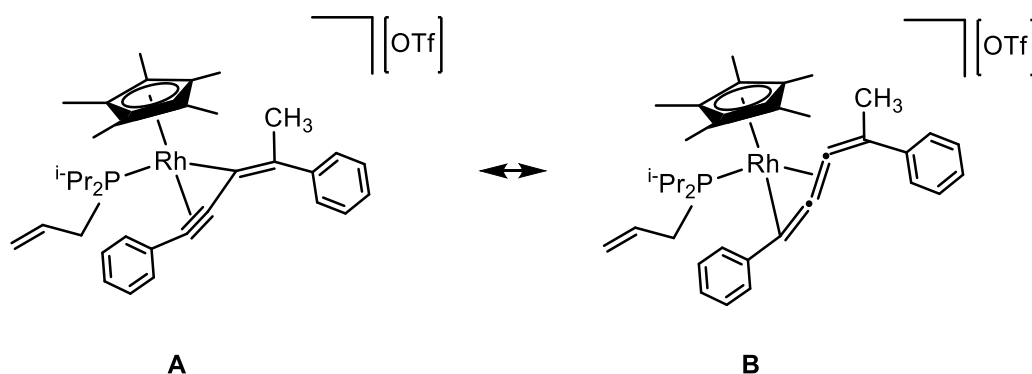


Figura 3.6: Formas canónicas para el complejo **36a**.

Asimismo, las distancias C(25)-C(26) y C(29)-C(30) intermedias entre un enlace sencillo y doble C-C indican una deslocalización electrónica con los anillos aromáticos.

⁶⁸ (a) Albers, M. O.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Shaver, A.; Singleton, D. *Organometallics* **1987**, *6*, 2347. (b) Schoonover, M. W.; Kubiak, C. P.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3050. (c) Lee, G.; Peng, S.; Lee, T.; Liu, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2378.

⁶⁹ Ittel, S. D.; Ibers, J. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 33.

La reacción de los complejos **34a-b** y **35a-b** que contienen los fragmentos alquinilo con los grupos trimetilsililo y bencilo con triflato de metilo en diferentes condiciones de reacción da lugar a mezclas de productos entre los que se encuentran los complejos análogos que contienen el fragmento buteninilo, que debido a su inestabilidad, no han podido ser aislados.

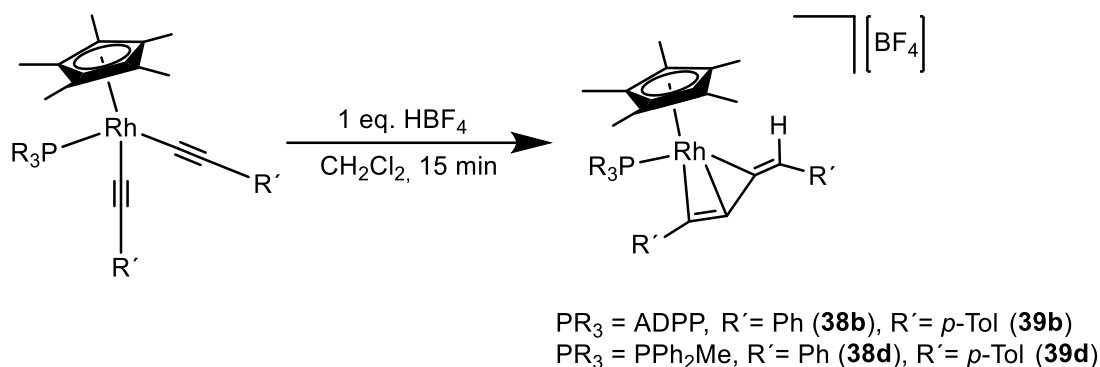
Esta observación parece indicar la necesidad de que el grupo R' presente en el ligando alquinilo contenga un grupo aromático como el fenilo o *p*-tolilo que permite la deslocalización electrónica de la cadena buteninilo con el anillo aromático tal y como se observa en el estudio de Difracción de Rayos X del complejo **36a**, estabilizando de esta manera los compuestos finales **36a-d** y **37a,b,d**.

3. II. 3 Reactividad general frente a electrófilos como ácido tetrafluorobórico.

Cuando el electrófilo utilizado en estas reacciones es el ácido tetrafluorobórico se observa la formación de diferentes compuestos según la fosfina coordinada a los complejos alquinilo.

3. II. 3. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{H}\}(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]$ [R' = Ph; PR₃ = ADPP (**38b**), PPh₂Me (**38d**); R' = *p*-Tol; PR₃ = ADPP (**39b**), PPh₂Me (**39d**)].

La reacción de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{ADPP})]$ (**32b,d**) y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**33b,d**) con un equivalente de ácido tetrafluorobórico en diclorometano a temperatura ambiente o -25°C (**33b**) conduce a los derivados buteninilo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{H}\}(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]$ (**38-39b,d**) que se aíslan con rendimientos entre 74 y 82%. (**Esquema 3.21**).



Esquema 3.21

Estos derivados son análogos a los obtenidos en la reacción con triflato de metilo, produciéndose un acoplamiento intramolecular entre el fragmento alquino y el vinilideno intermedio generado *in situ* en el medio de reacción. Las reacciones son estereoselectivas, observándose sólo la formación de un producto. La estructura propuesta para los complejos **38-39b,d** en la que el alqueno exhibe una estereoquímica E se propone por analogía a los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-R}'\text{C}_3=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_3\}(\text{PR}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36a-d** y **37a,b,d**).

Estos complejos son sólidos de color verde (**38b-d** y **39d**) y granate (**39b**), estables al aire e inestables en disolución durante periodos prolongados de tiempo. Son solubles en diclorometano y THF, parcialmente solubles en hexano y éter dietílico e insolubles en heptano.

La estequiometría de estos compuestos ha sido confirmada por análisis elemental de C y H y espectrometría de masas para el complejo **38b**.

Todos los complejos han sido caracterizados espectroscópicamente.

Así, en el espectro infrarrojo de estos compuestos, destaca la banda ancha característica del anión BF_4^- entre 1029 y 1056 cm^{-1} y para los compuestos **38-39b** aparece la banda correspondiente al doble enlace C=C de la alildifenilfosfina a 1635 (**38b**) y 1632 (**39b**) cm^{-1} , correspondiente a una coordinación $\kappa^1(\text{P})$. También se observa la desaparición de la banda de tensión asociada al enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ de los compuestos **32-33b-d** (ver *parte experimental*).

Los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran una única señal doblete entre 26.1 y 33.7 ppm con constantes de acoplamiento típicas de complejos de Rh(III) ($^1J_{\text{PRh}} \approx 162$ Hz).

De los datos de RMN de ^1H cabe resaltar la señal del hidrógeno perteneciente al fragmento buteninilo que aparece como un singulete a 7.12 (**38b-d**), 7.05 (**39b**) y 7.08 (**39d**) ppm. El resto de señales están de acuerdo con las estequiometrías propuestas (ver *parte experimental*).

La asignación inequívoca de todos los carbonos se realizó con experimentos bidimensionales como COSY, HSQC y HMBC y por analogía respecto a los complejos **36a-d**, **37a**, **37b** y **37d**.

Un resumen de los datos más relevantes en los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se recoge en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5. Datos seleccionados de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **38b,d** y **39b,d**.

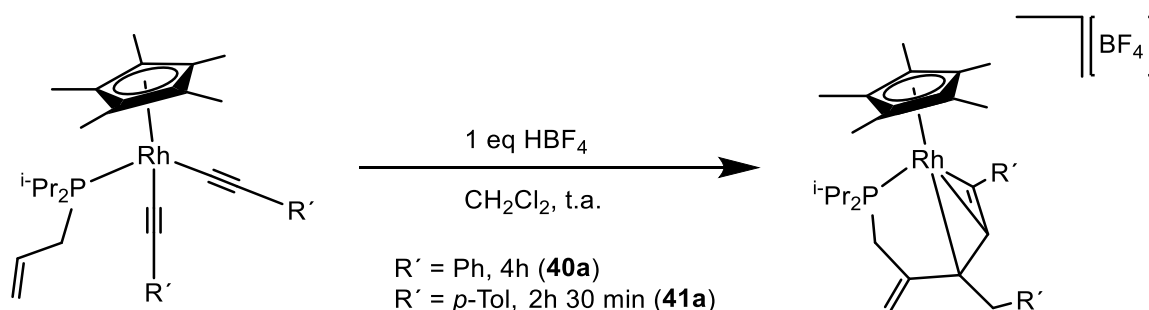
	C-1	C-2	C-3	C-4
38b	117.2 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 14.1$, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$)	42.4 s	142.8 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 21.1$, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$)	124.7
38d	118.5 m	43.2 s	143.3 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 20.1$, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$)	124.5
39b	117.0 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 14.1$, $^2J_{\text{CP}} = 3.6$)	41.5 s	141.6 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 20.1$, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$)	123.8
39d	118.0 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 15.1$, $^2J_{\text{CP}} = 4.1$)	42.4 s	142.1 dd ($^1J_{\text{CRh}} = 21.1$, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$)	123.7

δ expresada en ppm y J en Hz. Datos correspondientes a espectros registrados en CD_2Cl_2 a -30°C .

El complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3(\text{=C}(\text{Ph})\text{H})\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BF}_4]$ correspondiente a la reacción de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{HADPP})]$ (**32c**) con HBF_4 se detecta en disolución. Sin embargo no ha podido ser aislado debido a su elevada inestabilidad.

3. II. 3. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-}(P,C,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{R}')\text{C}=\text{C}(\text{R}')\}][\text{BF}_4]$ [$\text{R}' = \text{Ph}$ (40a**), $p\text{-Tol}$ (**41a**)].**

Los complejos **32-33a** que contienen el ligando ADIP reaccionan de forma diferente con el ácido tetrafluorobórico. Así, la reacción de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($\text{R}' = \text{Ph}$ (**32a**), $p\text{-Tol}$ (**33a**)) con un equivalente de HBF_4 en diclorometano a temperatura ambiente durante 4 horas (**40a**) o dos horas y media (**41a**) da lugar a los complejos catiónicos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-}(P,C,C,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{R}')\text{C}=\text{C}(\text{R}')\}][\text{BF}_4]$ [$\text{R}' = \text{Ph}$ (**40a**), $p\text{-Tol}$ (**41a**)] que contienen un rodafosfaciclo coordinado κ^4 (P,C,C,C) al átomo de rodio y se aíslan con rendimientos de 76 y 60%, respectivamente (**Esquema 3.22**).



Esquema 3.22

Los compuestos **40a** y **41a** son sólidos marrones, estables al aire y en disolución, solubles en acetona, tetrahidrofurano y diclorometano, parcialmente solubles en hexano y éter dietílico e insolubles en heptano.

Los análisis elementales de C y H de los complejos **40a** y **41a** y el análisis de espectrometría de masas para el complejo **40a** confirman la estequiometría propuesta y las conductividades molares en acetona se encuentran dentro del rango esperado para electrolitos 1:1 ($\Lambda_M = 138$ y $134 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente).

En los espectros infrarrojo de estos compuestos cabe destacar la banda ancha correspondiente al anión BF_4^- a 1032 (**40a**) y 1051 (**41a**) cm^{-1} .

En los espectros RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una única señal doblete a 54.1 ($^1J_{\text{PRh}} = 157.3$ Hz) (**40a**) ppm y 53.8 ($^1J_{\text{PRh}} = 156.7$ Hz) (**41a**) ppm.

La asignación inequívoca de todos los protones y carbonos de estos complejos se llevó a cabo utilizando experimentos bidimensionales como COSY, HSQC y HMBC y experimentos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^1H con desacoplamiento de fósforo ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}\{^1\text{H}\}$).

Para la asignación y discusión de las señales de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se ha seguido la numeración que se indica en la **Figura 3.7**.

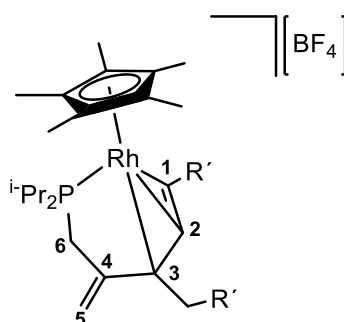


Figura 3.7: Numeración empleada en los complejos **40-41a**.

En los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son representativas las señales correspondientes al rodafosfaciclo de siete eslabones. Los protones del grupo PCH_2 aparecen como multipletes a 2.05 y 2.37 ppm (**40a**) y a 2.07 y 2.34 ppm (**41a**). Por otro lado, los protones bencílicos son diastereotópicos y aparecen como dobletes ($^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz) a 3.12 y 4.00 ppm (**40a**) y 3.07 y 3.98 ppm (**41a**). Finalmente, los protones olefínicos aparecen como multipletes a 5.24 y 5.57 ppm (**40a**) y 5.23 y 5.58 ppm (**41a**).

En los espectros RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la señal para el carbono bencílico aparece como un singulete a 39.7 (**40a**) y 39.4 (**41a**) ppm mientras que el grupo PCH_2 resuena como un doblete a 25.3 ($^1J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz) ppm (**40a** y **41a**). Respecto a los carbonos olefínicos, el carbono terminal ($\text{C}=\text{CH}_2$) aparece como un doblete a 115.8 ($^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz) (**40a**) y 115.5 ($^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz) (**41a**) ppm y el carbono cuaternario C-4 resuena como doblete o singulete a 142.6 ($^2J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz) (**40a**) y 142.9 (**41a**) ppm.

Por último, para el resto de carbonos cuaternarios, C-2 aparece como doblete o singulete a 80.4 ($^1J_{\text{CRh}} = 2.0$ Hz) (**40a**) y 79.5 (**41a**) ppm, C-1 resuena como doble doblete a 92.7 ($^1J_{\text{CRh}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz) (**40a**) y 92.7 ($^1J_{\text{CRh}} = 16.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz) (**41a**) ppm y C-3 aparece como doble doblete o doblete a 83.6 ($^1J_{\text{CRh}} = 8.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz) (**40a**) y 83.7 ($^1J_{\text{CRh}} = 7.0$ Hz) (**41a**) ppm.

- Determinación estructural del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-(P,C,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)C(CH}_2\text{Ph)C=C(Ph)}\}][\text{BF}_4]$ (**40a**).

El estudio del rodafosfaciclo formado se completó mediante un análisis de su estructura en estado sólido mediante la técnica difracción de rayos X de monocristal del compuesto **40a**.

La difusión lenta de heptano sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-(P,C,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)C(CH}_2\text{Ph)C=C(Ph)}\}][\text{BF}_4]$ (**40a**) en una mezcla de diclorometano y éter dietílico a temperatura ambiente permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura mediante esta técnica.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para este compuesto se representa en la **Figura 3.8**.

Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en la **Tabla 3.6**. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal aparecen detallados en la *Tabla A.11* del *Apéndice I*.

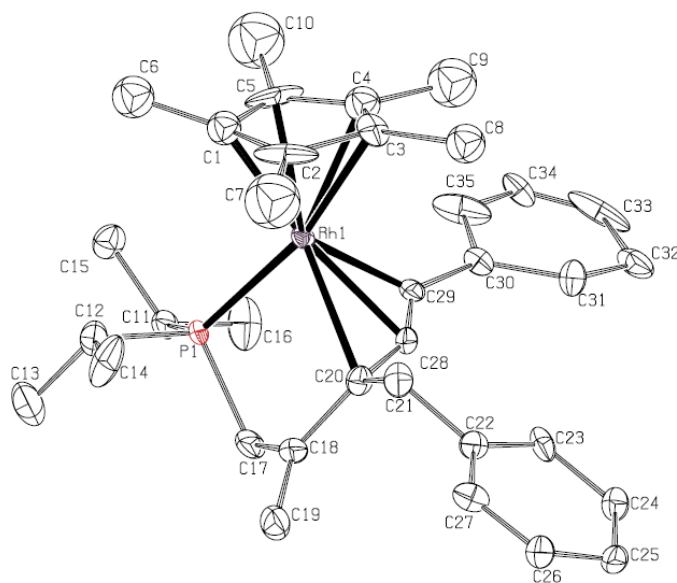


Figura 3.8: Diagrama tipo ORTEP del catión del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-(P,C,C,C)-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)C(CH}_2\text{Ph)C=C(Ph)}\}][\text{BF}_4]$ (**40a**). Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

La unidad asimétrica del cristal contiene dos moléculas. En una de ellas la cadena perteneciente al rodafosfaciclo se encuentra desordenada en dos posiciones con una ocupación de cada de una de ellas del 50%. A pesar de este desorden, las distancias y ángulos encontrados para las dos moléculas son muy similares por lo que sólo se discutirá una de ellas que se encuentra representada en la **Figura 3.8**.

La molécula presenta una geometría de octaedro distorsionada en una disposición de “banqueta de piano de tres patas”, como indican los ángulos entre sus ligandos. El átomo central de rodio se enlaza en modo η^5 al anillo de pentametilciclopentadienilo, al átomo de fósforo y a los carbonos C20, C28 y C29 del nuevo ligando tetradentado.

Tabla 3.6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **40a**

Distancias de enlace (Å)

Rh(1)-CT01*	1.848(11)	C(18)-C(19)	1.40(3)
Rh(1)-P(1)	2.324(2)	C(18)-C(20)	1.48(2)
Rh(1)-C(20)	2.424(15)	C(20)-C(21)	1.54(2)
Rh(1)-C(28)	2.222(12)	C(21)-C(22)	1.51(2)
Rh(1)-C(29)	2.165(17)	C(20)-C(28)	1.40(2)
P(1)-C(17)	1.777(17)	C(28)-C(29)	1.14(2)
C(17)-C(18)	1.48(3)	C(29)-C(30)	1.59(2)

*CT01: Centroides de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

Ángulos de enlace (°)

CT01*-Rh(1)-P(1)	136.79(9)	P(1)-Rh(1)-C(29)	93.6(3)
CT01*-Rh(1)-C(20)	135.1(6)	P(1)-C(17)-C(18)	104.9(12)
CT01*-Rh(1)-C(28)	134.2(3)	C(17)-C(18)-C(19)	120.3(17)
CT01*-Rh(1)-C(29)	122.6(5)	C(17)-C(18)-C(20)	116.2(14)
P(1)-Rh(1)-C(20)	79.1(4)	C(18)-C(20)-C(28)	118.6(13)
C(20)-Rh(1)-C(28)	34.7(5)	C(20)-C(28)-C(29)	151.4(14)
C(28)-Rh(1)-C(29)	30.0(6)	C(28)-C(29)-C(30)	140.2(14)

*CT01: Centroides de C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5).

Las distancias de enlace Rh(1)-C(20), Rh(1)-C(28) y Rh(1)-C(29) de 2.424(15), 2.222(12) y 2.165(17) Å respectivamente, son coherentes con la existencia de enlaces sencillos Rh-C, similares a las encontradas para el complejo **36a**.

El ángulo que forman C(20), C(28), C(29) está distorsionado y presenta un valor de 151.4(14)°.

Las distancias C(20)-C(28) y C(28)-C(29) de 1.40(2) y 1.14(2) Å respectivamente, muestran una deslocalización electrónica a lo largo de la cadena que une los tres carbonos. De este modo, una representación más real de este complejo se muestra en la **Figura 3.9**.

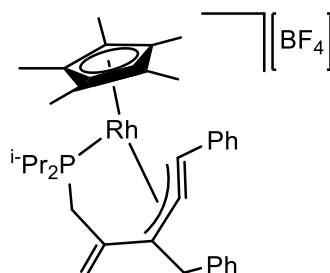


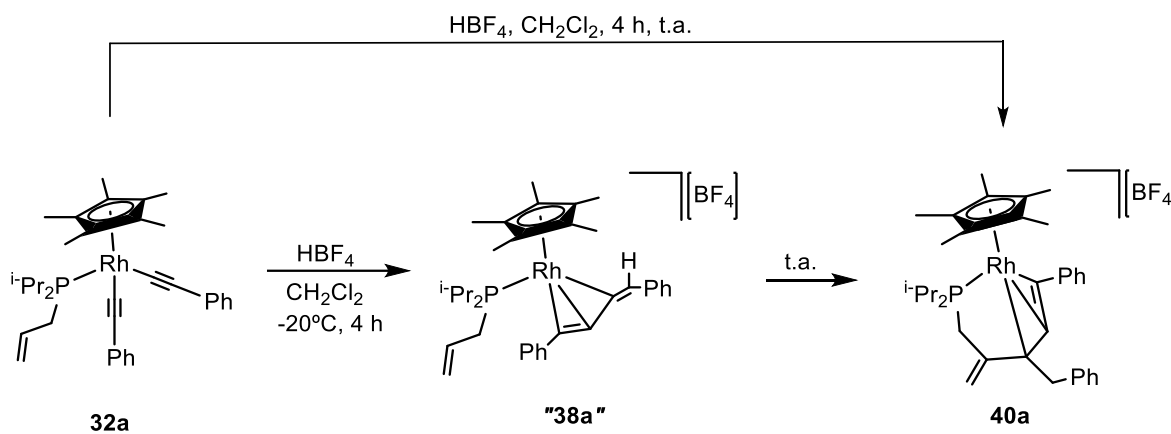
Figura 3.9: Representación de la deslocalización electrónica en el complejo **40a**.

Este nuevo ligando formado coordinado $\kappa^4(P,C,C,C)$ al átomo de rodio es el resultado del acoplamiento de los tres fragmentos orgánicos, el grupo alquinilo, el vinilideno y el doble enlace C=C de la alilfosfina.

❖ Estudio mecanístico de la reacción

Cuando la reacción del complejo **32a** con HBF₄ se monitoriza a través de experimentos de RMN de ³¹P{¹H} se observa la formación de una serie de intermedios durante el transcurso de la misma. De esta manera, cuando la reacción se realiza a -20°C a las 4 horas se observa un complejo que no se puede aislar y que presenta un doblete a 41.4 (¹J_{PRh} = 155.8 Hz) ppm. Los datos espectroscópicos de ¹³C{¹H} a baja temperatura coinciden con los esperados para el complejo [Rh(η⁵-C₅Me₅){η³-PhC₃(=C(Ph)H)}{κ¹-(P)-i-Pr₂PCH₂CH=CH₂}] [BF₄] ("**38a**"). Así, las señales del fragmento buteninilo en el espectro RMN de ¹³C{¹H} muestran el mismo patrón obtenido para los complejos **38-39b,d** (ver **Tabla 3.5**) y aparecen como singuletes a 43.8 (C-2) y 123.6 (C-4) ppm y como multipletes a 118.5 (C-1) y 142.8 (C-3) ppm. Al subir la temperatura, las señales del complejo **38a** desaparecen y aparecen otros compuestos que finalmente evolucionan hacia el complejo **40a**.

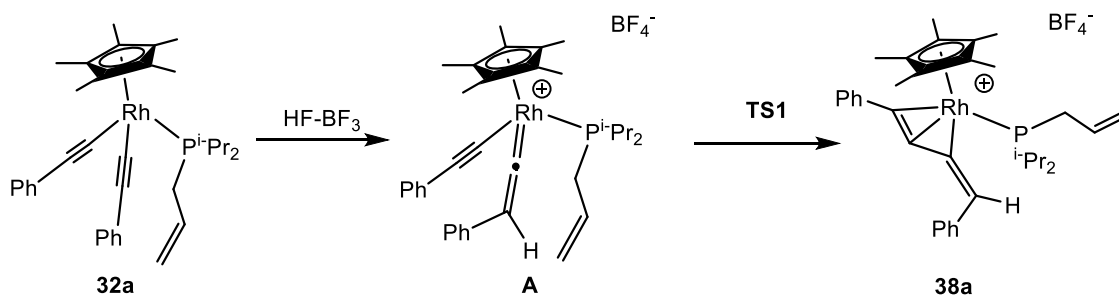
La observación del complejo **38a** en disolución a baja temperatura y su transformación en **40a** a temperatura ambiente parece indicar que este complejo es un intermedio en la formación del complejo **40a** (**Esquema 3.23**).



Con el fin de encontrar una posible ruta que explicara esta transformación se realizaron cálculos teóricos mediante el uso de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) (ver *parte experimental*).

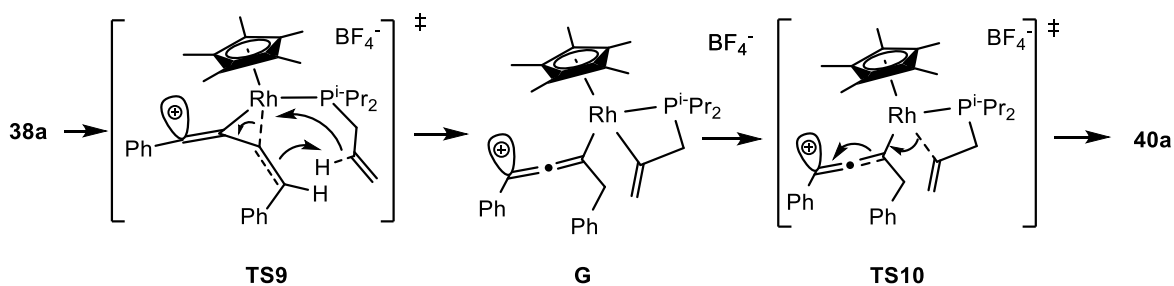
El primer paso del proceso es la protonación de **32a** por el ácido tetrafluorobórico para dar lugar al intermedio vinilideno **A** (**Esquema 3.24**). Esta protonación ocurre sin una barrera de activación apreciable (no se ha localizado el estado de transición) siendo el vinilideno catiónico 15 kcal mol⁻¹ más estable que los reactivos. Este vinilideno se transforma en el complejo **38a**⁷⁰ fácilmente por ataque del carbono α acetilénico sobre el átomo de carbono central del fragmento vinilideno siendo la energía libre de Gibbs de activación de 3.7 kcal mol⁻¹ y la energía de reacción - 35.2 kcal mol⁻¹.

⁷⁰ Para el complejo **38a**, se han localizado dos mínimos de estabilidad similar en la superficie de energía potencial (**38a α** y **38a β**). En el **Esquema 3.24** se representa el mínimo **38a β** .



Esquema 3.24

Se han estudiado diferentes rutas para la transformación del complejo **38a** en **40a**. Una posible ruta implica una transferencia intramolecular de hidrógeno (**TS9**) que conduce a la formación del intermedio **G**, el cual puede experimentar una transposición 1,2 de carbono (**TS10**) que llevaría al producto final **40a** (**Esquema 3.25**). Sin embargo, el valor de la barrera de activación para el paso de **38a** a **G** ($\Delta G^\ddagger = 51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) no es compatible con las condiciones en que se lleva a cabo la reacción, que como se ha indicado ocurre a temperatura ambiente.

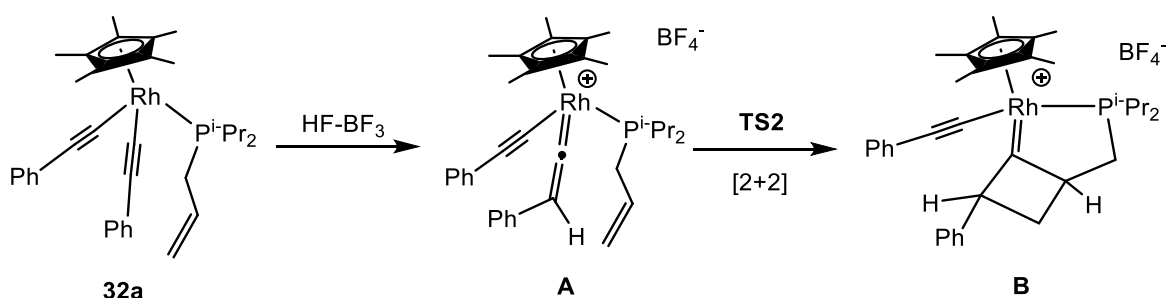


Esquema 3.25

Todos los mecanismos considerados que implican el paso a través de un intermedio de tipo **38a** presentan algún paso con una elevada energía de activación, lo que descarta estas rutas para la formación del complejo **40a**.

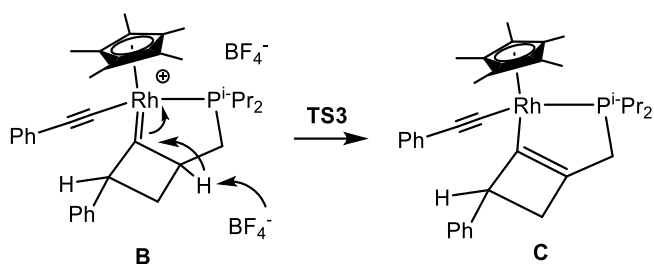
Este hecho junto con la elevada estabilidad del complejo **38a** sugiere que este complejo es un producto independiente en lugar de un intermedio en el mecanismo de transformación de **32a** en **40a**.

Otro posible mecanismo para la formación del complejo **40a** podría iniciarse a través de la cicloadición intramolecular [2+2] (estado de transición **TS2**) entre el doble enlace de la fosfina y el doble enlace terminal del vinilideno **A** que conduce al biciclo **B** (**Esquema 3.26**)⁷¹. La energía libre de activación para esta reacción es $\Delta G^\ddagger = 24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, y la energía de reacción $\Delta G_r = -16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.



El biciclo **B** es un ciclobutilideno que puede experimentar una reacción de extracción del protón del anillo de ciclobuteno en posición alfa al enlace múltiple C-Rh, lo que conduce al derivado ciclobuteno **C** (**Esquema 3.27**).

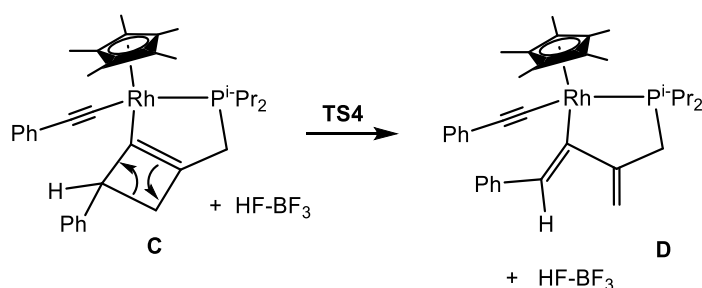
⁷¹ Las reacciones [2+2] por vía térmica están prohibidas según las reglas de conservación de la simetría orbital (Reglas de Woodward-Hoffmann), pero en el presente caso, la presencia de una carga positiva sobre el átomo de rodio contribuye a reducir la barrera de activación del proceso.



Esquema 3.27

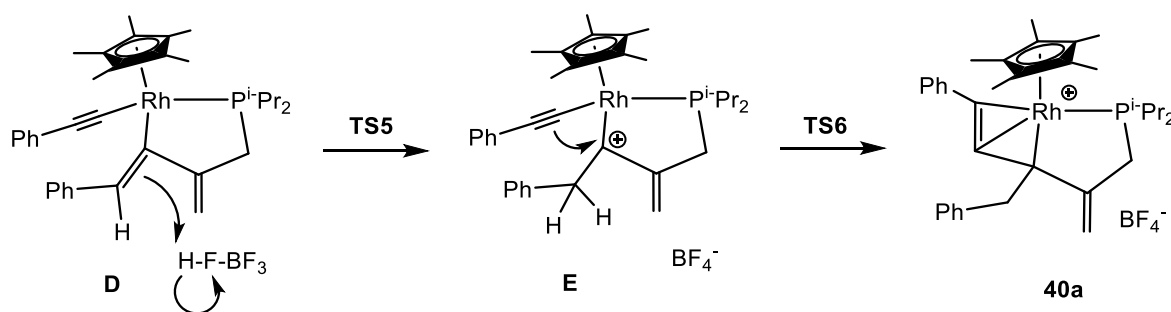
En la bibliografía existen precedentes de reacciones de sistemas relacionados, en los cuales se producen reacciones de cicloadición entre el doble enlace C=C de grupo alilo y el fragmento vinilideno dando lugar a complejos de tipo **B**^{57,58,60}. Los complejos análogos a **C** se obtienen a través de una reacción de desprotonación con una base de los complejos de tipo **B** previamente obtenidos^{60b}.

El ciclobuteno **C** puede entonces experimentar una apertura electrocíclica térmica de cuatro electrones conrotatoria que conduce al derivado butadiénico **D** que es 2.4 kcal mol⁻¹ más estable (**Esquema 3.28**). Esta reacción presenta una barrera de activación aún bastante elevada pero considerablemente menor que la obtenida para otros mecanismos estudiados ($\Delta G^\ddagger = 32.3$ kcal mol⁻¹) y constituye el paso determinante de la velocidad del proceso global. A pesar de que la energía de activación calculada ($\Delta G^\ddagger = 32.3$ kcal mol⁻¹) es demasiado elevada para una reacción a temperatura ambiente, podemos decir que este valor de ΔG^\ddagger parece estar claramente sobreestimado a este nivel de cálculo.



Esquema 3.28

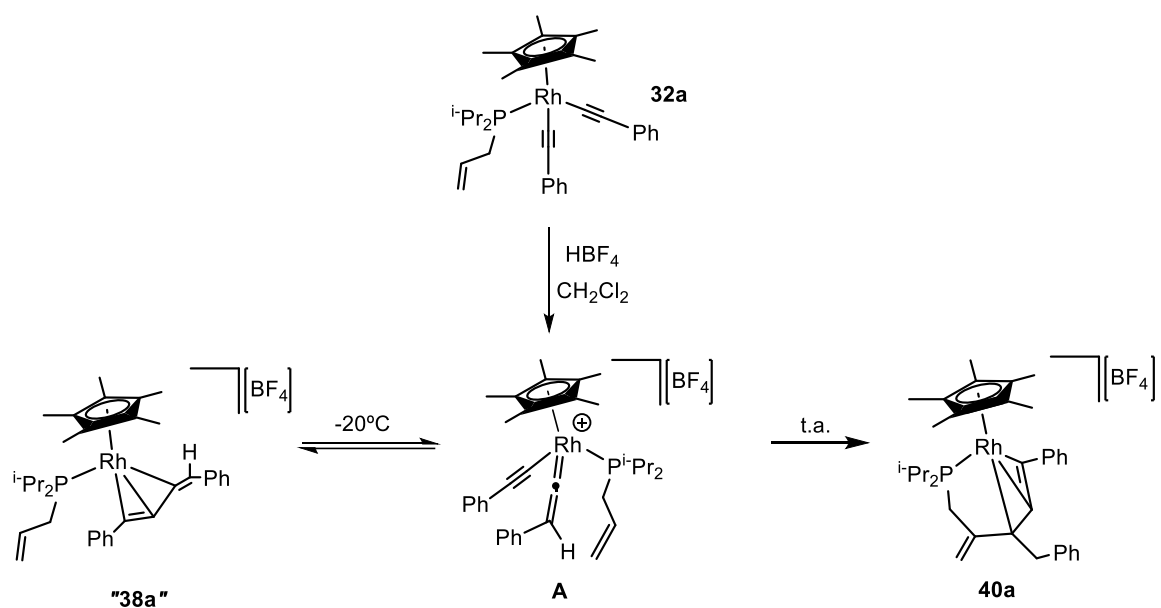
Posteriormente, este intermedio experimenta una protonación con HBF_4 , que conduce al carbocatión **E**, que experimenta el ataque del triple enlace adyacente, lo que da lugar a la formación del producto final **40a** (**Esquema 3.29**).



Esquema 3.29

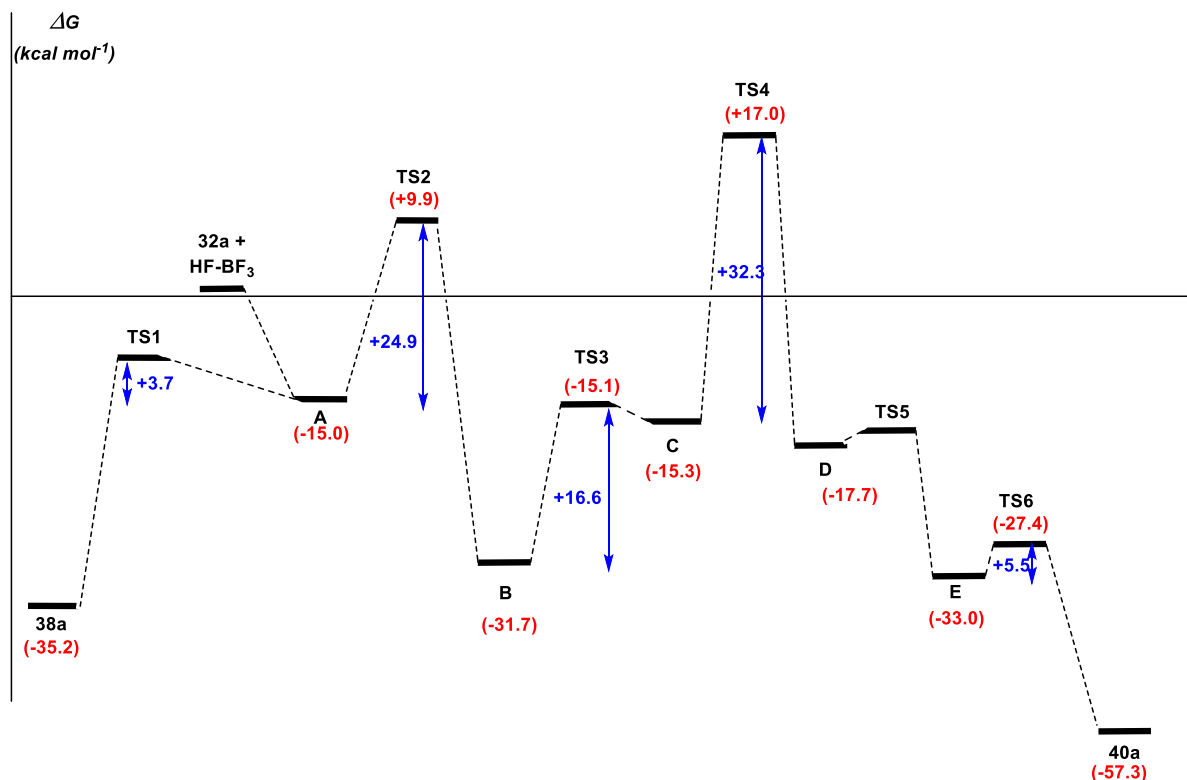
Estos pasos finales presentan una energía de activación muy baja (prácticamente cero en el caso del **TS5**) dando lugar al producto final **40a**, muy estable termodinámicamente ($-57.3 \text{ kcal mol}^{-1}$).

La fuerza impulsora de esta reacción es la estabilidad del producto final **40a**. La observación del complejo **38a** en el medio de reacción puede explicarse debido a la reversibilidad de formación de este complejo a partir del alquínilvinilideno **A** (**Esquema 3.30**).



Esquema 3.30

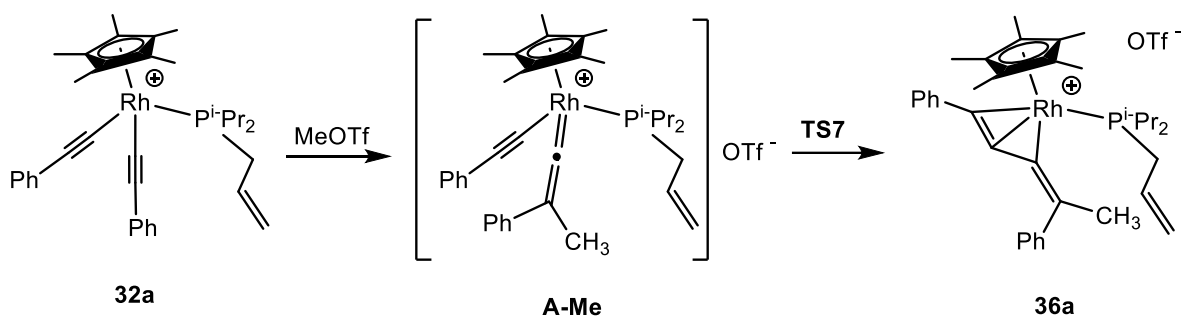
En el **Esquema 3.31** se han recogido las energías libres de activación y de reacción del proceso que conduce de **32a** a **40a**.



Esquema 3.31

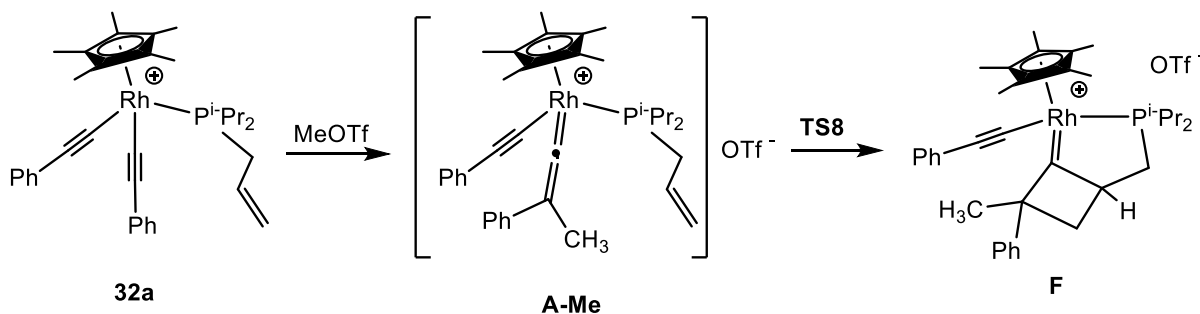
Un apoyo indirecto al mecanismo puede obtenerse a través de los cálculos teóricos para la reacción del complejo **32a** con triflato de metilo que da lugar a la formación del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36a**).

De modo análogo al caso de la reacción de **32a** con HBF_4 el primer paso es la formación del catión vinilideno **A-Me**. El producto **36a** sería el resultado de la ciclación intramolecular entre el fragmento alquínilo y el vinilideno, tal y como se muestra en el **Esquema 3.32**. El estado de transición para esta reacción, **TS7**, correspondiente a la formación del enlace C-C, tiene un valor de ΔG^\ddagger , 1.5 kcal mol⁻¹ y la energía libre de reacción -26.0 kcal mol⁻¹.



Esquema 3.32

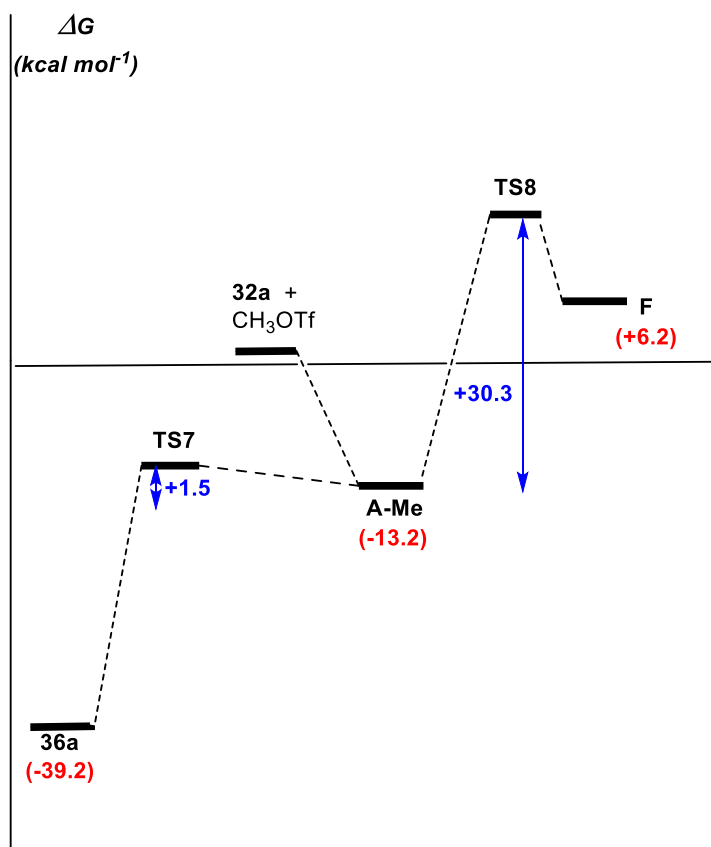
Por otra parte, la evolución del intermedio **A-Me** hacia el derivado de ciclobuteno **F** (intermedio análogo a **B**), a través del estado de transición **TS8**, supondría una reacción de cicloadición intramolecular [2+2] del catión vinilideno **A-Me**. Para esta reacción se ha encontrado que $\Delta G^\ddagger = 30.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (5.4 kcal mol^{-1} más elevado que en el caso del intermedio **A**), mientras que la energía libre de reacción es $19.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo que supone una reacción endotérmica, a diferencia del caso análogo del intermedio **A** (Esquema 3.33).



Esquema 3.33

De acuerdo con todos estos datos, se puede concluir que la introducción de un grupo metilo en el carbono terminal del fragmento vinilideno hace que la reacción de ciclación intramolecular [2+2] esté claramente desfavorecida respecto a la formación del derivado η^3 , **36a**, como se puede

observar en el **Esquema 3.34**, descartando la formación del rodafosfaciclo de acuerdo con los resultados experimentales.



Esquema 3.34

3. III. Parte experimental

3. III Parte Experimental

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa. Las fosfinas $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$ (ADPP)⁷² y $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (HADPP)⁷³ fueron sintetizadas siguiendo los métodos descritos en la bibliografía. La fosfina $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2$ (ADIP) fue sintetizada de forma análoga a ADPP⁷². Los complejos precursores $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ⁶³ y $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ ⁶⁴ también han sido sintetizados siguiendo los métodos encontrados en la bibliografía y los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ y $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ fueron preparados siguiendo los métodos descritos en el *Capítulo 1*.

Cálculos teóricos realizados

Los cálculos dirigidos a explorar la superficie de energía potencial del sistema **32a-HBF₄**, se han llevado a cabo al nivel B3LYP/6-31G*, utilizando el pseudopotencial LANL2DZ para el Rodio⁷⁴. La geometría de todos los puntos estacionarios localizados fue optimizada totalmente y la naturaleza de los mismos se estableció mediante el correspondiente cálculo de las frecuencias

⁷² Clark, P. W.; Curtis, J. L. S.; Garrou, P. E.; Hartwell, G. E. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714.

⁷³ Dickson, R. S.; De Simone, T.; Campi, E. M.; Jackson, W. R. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 187.

⁷⁴ Para una descripción de la metodología teórica, véase: Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd edition, Wiley, **2007**.

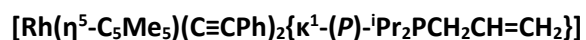
vibracionales. Los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian09⁷⁵. Estos cálculos fueron llevados a cabo por el Dr. Francisco J. González Fernández de la Universidad de Oviedo.

3. III. 1 Complejos alquinilo de rodio(III). Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PR}_3)]$ [$\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (32-35a), $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (32-35b), $\text{PR}_3 = \text{HADPP}$ (32c), $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (32d y 33d)].

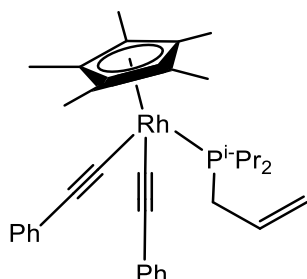
Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\text{PR}_3)]$ [0.43 mmol, 200 mg (7a), 230 mg (7b), 236 mg (7c), 220 mg (7d)] en THF (20 mL) se añaden 5 equivalentes de una disolución del correspondiente alquinilo de litio $\text{LiC}\equiv\text{CR}'$ ⁷⁶ preparado *in situ* en THF. La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante un tiempo entre 15 min- 4h. Transcurrido este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se extrae en CH_2Cl_2 y se filtra con cánula. Se evapora el disolvente a presión reducida y tras la adición de una mezcla de Et_2O :hexano se obtiene el producto final como aceite (34a-b y 35a) o como sólido para el resto de casos.

⁷⁵ Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. J.; Burant, C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J. and Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

⁷⁶ La disolución se prepara por reacción del alquino correspondiente (2.15 mmol) y BuLi (2.15 mmol, 1.34 mL, 1.6 M) en 1 mL de THF a baja temperatura (-78°C) y posterior agitación a temperatura ambiente durante una hora.



(32a)



Fórmula molecular: C₃₅H₄₄PRh

Peso molecular: 598.60 g/mol

Color: marrón claro

Rendimiento: 50%

Tiempo reacción: 15 min

Análisis elemental teórico (%): C₃₅H₄₄PRh · 1/2 CH₂Cl₂: C (66.24), H (7.00)

Análisis elemental encontrado (%): C (66.76), H (6.99)

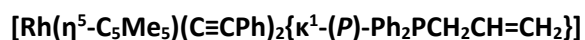
E / M (ESI): m/z 620 [M + Na]⁺, 462 [M + Na – ADIP]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 50.1 (d, ¹J_{PRh} = 124.8 Hz) ppm.

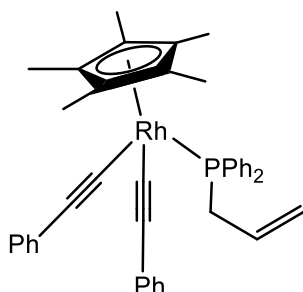
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.30-1.47 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.93 (s, 15H, C₅Me₅), 2.40 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.30 (m, 2H, PCH₂), 5.13 (m, 2H, =CH₂), 6.23 (m, 1H, CH=CH₂), 7.15 (m, 2H, Ph), 7.28 (m, 4H, Ph), 7.36 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.1 (s, C₅Me₅), 18.7, 19.0 (2s, PCH(CH₃)₂), 26.9 (d, ¹J_{CP} = 22.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 29.7 (d, ¹J_{CP} = 30.2 Hz, PCH₂), 101.0 (s, C₅Me₅), 103.6 (d, ²J_{CRh} = 8.0 Hz, -C≡C-Ph), 105.1 (dd, ¹J_{CRh} = 54.3 Hz, ²J_{CP} = 30.2 Hz, -C≡C-Ph), 117.2 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, =CH₂), 124.3 (s, Ph), 127.8 (s, Ph), 129.5 (s, C_{ipso}, Ph), 130.7 (s, Ph), 134.1 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz, CH=CH₂) ppm.

IR (KBr): 2097 (m, C≡C), 1636 (d, C=C) cm⁻¹



(32b)



Fórmula molecular: C₄₁H₄₀PRh

Peso molecular: 666.64 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 50%

Tiempo reacción: 15 min

Análisis elemental teórico (%): C₄₁H₄₀PRh · CH₂Cl₂: C (67.12), H (5.63)

Análisis elemental encontrado (%): C (67.24), H (6.05)

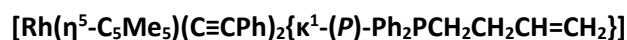
E / M (ESI): m/z 689 [M + Na]⁺, 463 [M + Na – ADPP]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 40.4 (d, ¹J_{PRh} = 128.1 Hz) ppm.

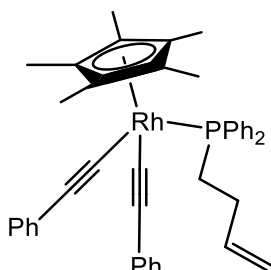
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.62 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.81 (m, 2H, PCH₂), 4.78 (m, 1H, =CH₂), 4.88 (m, 1H, =CH₂), 5.84 (m, 1H, CH=CH₂), 7.12 (m, 2H, Ph, alquino), 7.21 (m, 4H, Ph, alquino), 7.32 (m, 4H, Ph, alquino), 7.49 (m, 6H, Ph, ADPP), 7.88 (m, 4H, Ph, ADPP) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.9 (s, C₅Me₅), 36.8 (d, ¹J_{CP} = 34.2 Hz, PCH₂), 100.9 (s, C₅Me₅), 103.8 (d, ²J_{CRh} = 10.6 Hz, -C≡C-Ph), 105.3 (dd, ¹J_{CRh} = 53.3 Hz, ²J_{CP} = 32.2 Hz, -C≡C-Ph), 118.3 (d, ³J_{CP} = 10.6 Hz, =CH₂), 124.5 (s, Ph, alquino), 127.7 (s, Ph, alquino), 127.8 (d, ³J_{CP} = 4.0 Hz, C_{meta}, Ph, ADPP), 129.2 (s, ipso Ph, alquino), 130.2 (d, ¹J_{CP} = 33.0 Hz, C_{ipso}, ADPP), 130.3 (s, C_{para}, Ph, ADPP), 130.9 (s, Ph, alquino), 131.7 (d, ²J_{CP} = 10.6 Hz, CH=CH₂), 134.0 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, C_{orto}, Ph, ADPP) ppm.

IR (KBr): 2095 (m, C≡C), 1630 (d, C=C) cm⁻¹



(32c)



Fórmula molecular: C₄₂H₄₂PRh

Peso molecular: 680.66 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 60%

Tiempo reacción: 15 min

Análisis elemental teórico (%): C₄₂H₄₂PRh · 1/2 CH₂Cl₂: C (70.60), H (6.00)

Análisis elemental encontrado (%): C (70.13), H (6.22)

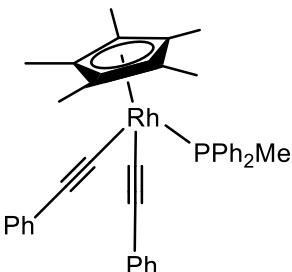
E / M (ESI): m/z 703 [M + Na]⁺, 463 [M + Na - HADPP]⁺

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 38.4 (d, ¹J_{PRh} = 126.5 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.63 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.36 (m, 2H, CH₂), 2.93 (m, 2H, PCH₂), 4.83 (m, 1H, =CH₂), 4.93 (m, 1H, =CH₂), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 7.11 (m, 2H, Ph, alquino), 7.22 (m, 4H, Ph, alquino), 7.36 (m, 4H, Ph, alquino), 7.49 (m, 6H, Ph, HADPP), 7.87 (m, 4H, Ph, HADPP) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.9 (s, C₅Me₅), 28.7 (s, CH₂), 31.0 (d, ¹J_{CP} = 36.2 Hz, PCH₂), 101.4 (m, C₅Me₅), 104.2 (d, ²J_{CRh} = 11.1 Hz, -C \equiv C-Ph), 104.7 (dd, ¹J_{CRh} = 53.3 Hz, ²J_{CP} = 33.2 Hz, -C \equiv C-Ph), 114.0 (s, =CH₂), 124.5 (s, Ph, alquino), 127.8 (s, Ph, alquino), 128.0 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, Ph, HADPP), 129.3 (s, ipso Ph, alquino), 130.3 (s, C_{para}, Ph, HADPP), 130.8 (s, Ph, alquino), 131.4 (d, ¹J_{CP} = 42.0 Hz, C_{ipso}, HADPP), 133.5 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, Ph, HADPP), 138.9 (d, ³J_{CP} = 16.1 Hz, CH=CH₂) ppm.

IR (KBr): 2093 (m, C \equiv C), 1635 (d, C=C) cm⁻¹

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]$	(32d)
 <p>The structure shows a central Rhodium (Rh) atom coordinated to a pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) ligand, two phenylacetylide ligands (C≡C-Ph), and a dimethylphenylphosphino ligand (PPh₂Me).</p>	<p>Fórmula molecular: C₃₉H₃₈PRh</p> <p>Peso molecular: 640.60 g/mol</p> <p>Color: amarillo</p> <p>Rendimiento: 67%</p>

Tiempo reacción: 30 min

Análisis elemental teórico (%): C₃₉H₃₈PRh: C (73.12), H (5.98)

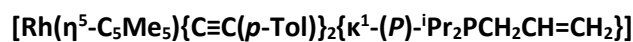
Análisis elemental encontrado (%): C (71.69), H (5.87)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 33.0 (d, ¹J_{PRh} = 125.1 Hz) ppm.

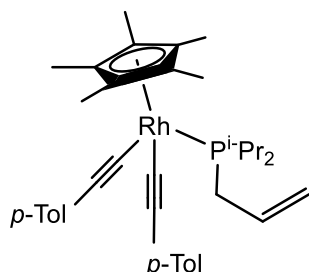
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.67 (d, ⁴J_{HP} = 3.0 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.30 (d, ²J_{HP} = 11.1 Hz, 3H, PPh₂(CH₃)), 7.06-7.70 (m, 16H, Ph), 7.79-7.89 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.0 (s, C₅Me₅), 18.1 (d, ¹J_{CP} = 42.3 Hz, PPh₂(CH₃)), 100.9 (s, C₅Me₅), 103.6 (d, ²J_{CRh} = 11.5 Hz, -C≡C-Ph), 105.2 (dd, ¹J_{CRh} = 52.3 Hz, ²J_{CP} = 31.2 Hz, -C≡C-Ph), 124.5-133.7 (Ph) ppm.

IR (KBr): 2105 (m, C≡C) cm⁻¹



(33a)



Fórmula molecular: C₃₇H₄₈PRh

Peso molecular: 626.66 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 75%

Tiempo reacción: 15 min

Análisis elemental teórico (%): C₃₇H₄₈PRh · 2CH₂Cl₂: C (58.81), H (6.58)

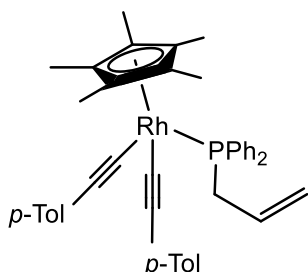
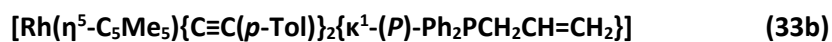
Análisis elemental encontrado (%): C (60.32), H (6.14)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 50.9 (d, ¹J_{PRh} = 125.1 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.20-1.45 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.95 (d, ⁴J_{HP} = 2.3 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.15-2.50 (m, 8H, PCH(CH₃)₂, CH₃ *p*-Tol), 3.39 (m, 2H, PCH₂), 5.13-5.24 (m, 2H, =CH₂), 6.30 (m, 1H, CH=CH₂), 7.05 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.23 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, *p*-Tol) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.1 (s, C₅Me₅), 18.7, 19.0 (2s, PCH(CH₃)₂), 20.9 (s, CH₃, *p*-Tol), 26.9 (d, ¹J_{CP} = 22.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 29.8 (d, ¹J_{CP} = 30.2 Hz, PCH₂), 100.8 (s, C₅Me₅), 103.3 (d, ²J_{CRh} = 10.1 Hz, -C \equiv C-*p*-Tol), 103.3 (dd, ¹J_{CRh} = 53.3 Hz, ²J_{CP} = 30.1 Hz, -C \equiv C- *p*-Tol), 117.1 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, =CH₂), 126.8 (s, C_{ipso}, C-CH₃), 128.5 (s, *p*-Tol), 130.5 (s, *p*-Tol), 131.3 (s, C_{ipso}, -C \equiv C-*p*-Tol), 134.2 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz, CH=CH₂) ppm.

IR (KBr): 2084 (f, C \equiv C), 1634 (d, C=C) cm⁻¹



Fórmula molecular: C₄₃H₄₄PRh

Peso molecular: 694.69 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 76%

Tiempo reacción: 15 min

Análisis elemental teórico (%): C₄₃H₄₄PRh · ½ CH₂Cl₂: C (70.87), H (6.15)

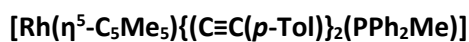
Análisis elemental encontrado (%): C (70.97), H (6.12)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 39.7 (d, ¹J_{PRh} = 127.6 Hz) ppm.

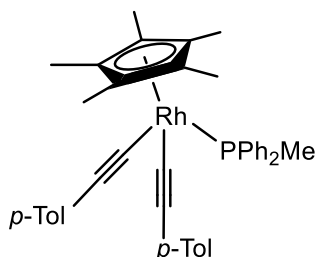
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.62 (d, ⁴J_{HP} = 3.0 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.35 (s, 6H, CH₃ *p*-Tol), 3.81 (m, 2H, PCH₂), 4.69-4.76 (m, 1H, =CH₂), 4.80-4.90 (m, 1H, =CH₂), 5.83 (m, 1H, CH=CH₂), 7.05 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.23 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.49 (m, 6H, Ph, ADPP), 7.90 (m, 4H, Ph, ADPP) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.9 (s, C₅Me₅), 20.9 (s, CH₃, *p*-Tol), 36.9 (d, ¹J_{CP} = 35.2 Hz, PCH₂), 100.8 (s, C₅Me₅), 103.5 (dd, ¹J_{CRh} = 54.3 Hz, ²J_{CP} = 32.2 Hz, -C≡C-*p*-Tol), 103.6 (d, ²J_{CRh} = 7.1 Hz, -C≡C-*p*-Tol), 118.2 (d, ³J_{CP} = 11.1 Hz, =CH₂), 126.3-134.2 (Ph, *p*-Tol y CH=CH₂) ppm.

IR (KBr): 2099 (m, C≡C), 1632 (C=C) cm⁻¹



(33d)



Fórmula molecular: C₄₁H₄₂PRh

Peso molecular: 668.65 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 58%

Tiempo reacción: 30 min

Análisis elemental teórico (%): C₄₁H₄₂PRh · ½ CH₂Cl₂: C (70.09), H (6.09)

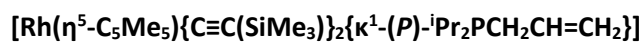
Análisis elemental encontrado (%): C (70.86), H (5.91)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 33.1 (d, ¹J_{PRh} = 124.9 Hz) ppm.

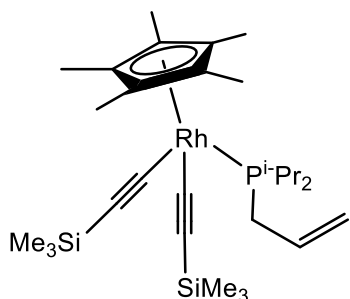
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.67 (d, ⁴J_{HP} = 3.1 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.29 (d, ²J_{HP} = 11.0 Hz, 3H, PPh₂CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃, *p*-Tol), 7.03 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.16 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.46 (m, 6H, Ph), 7.83-7.88 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.0 (s, C₅Me₅), 18.2 (d, ¹J_{PC} = 41.2 Hz, PPh₂(CH₃)), 22.7 (s, 6H, CH₃, *p*-Tol), 100.7 (s, C₅Me₅), 103.2 (d, ²J_{CRh} = 8.0 Hz, -C≡C-*p*-Tol), 103.3 (dd, ¹J_{CRh} = 54.3 Hz, ²J_{CP} = 33.2 Hz, -C≡C-*p*-Tol), 126.3-134.1 (Ph y *p*-Tol) ppm.

IR (KBr): 2095 (m, C≡C) cm⁻¹



(34a)



Fórmula molecular: C₂₉H₅₀PRhSi₂

Peso molecular: 588.76 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 70%

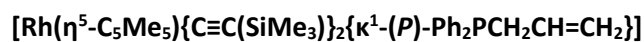
Tiempo reacción: 15 min

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 49.2 (d, ¹J_{PRh} = 125.1 Hz) ppm.

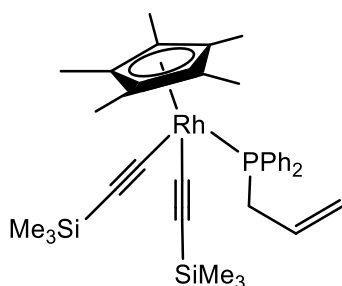
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 0.06 (s, 18H, SiMe₃), 1.22-1.29 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.82 (d, ⁴J_{HP} = 2.1 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.31-2.43 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.16-3.23 (m, 2H, PCH₂), 5.05-5.15 (m, 2H, =CH₂), 6.10-6.29 (m, 1H, CH=CH₂) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 0.9 (s, SiMe₃), 9.9 (s, C₅Me₅), 18.8, 19.3 (2s, PCH(CH₃)₂), 27.1 (d, ¹J_{CP} = 32.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 29.6 (d, ¹J_{CP} = 29.2 Hz, PCH₂), 100.7 (s, C₅Me₅), 107.6 (d, ²J_{CRh} = 7.1 Hz, -C≡C-SiMe₃), 116.8 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, =CH₂), 128.7 (dd, ¹J_{CRh} = 50.3 Hz, ²J_{CP} = 27.2 Hz, -C≡C-SiMe₃), 134.3 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz, CH=CH₂) ppm.

IR (CH₂Cl₂): 2028 (m, C≡C) cm⁻¹



(34b)



Fórmula molecular: C₃₅H₄₈PRhSi₂

Peso molecular: 658.81 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 75%

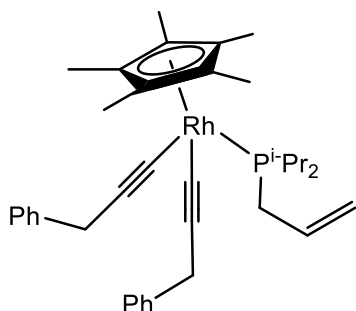
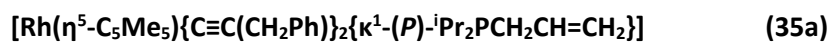
Tiempo reacción: 15 min

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 39.5 (d, ¹J_{PRh} = 127.6 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 0.14 (s, 18H, SiMe₃), 1.51 (d, ⁴J_{HP} = 3.0 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.76 (m, 2H, PCH₂), 4.60-4.80 (m, 1H, =CH₂), 4.85-4.96 (m, 1H, =CH₂), 5.72 (m, 1H, CH=CH₂), 7.45-7.48 (m, 6H, Ph), 7.87-7.92 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.0 (s, SiMe₃), 8.7 (s, C₅Me₅), 36.7 (d, ¹J_{CP} = 37.2 Hz, PCH₂), 100.7 (s, C₅Me₅), 107.6 (d, ²J_{CRh} = 6.1 Hz, -C≡C-SiMe₃), 118.3 (d, ³J_{CP} = 10.6 Hz, =CH₂), 127.5 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, Ph), 129.1 (dd, ¹J_{CRh} = 50.3 Hz, ²J_{CP} = 29.2 Hz, -C≡C-SiMe₃), 129.8 (d, ¹J_{CP} = 43.1 Hz, ipso, Ph), 130.2 (s, Ph), 131.8 (d, ²J_{CP} = 11.1 Hz, CH=CH₂), 134.1 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, Ph) ppm.

IR (CH₂Cl₂): 2029 (m, C≡C), 1632 (d, C=C) cm⁻¹



Fórmula molecular: C₃₇H₄₈PRh

Peso molecular: 626.66 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 65%

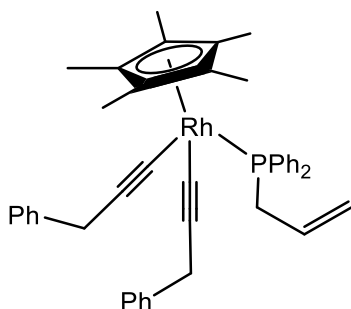
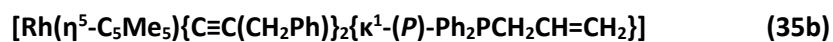
Tiempo reacción: 1h

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 50.8 (d, ¹J_{PRh} = 126.5 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.23-1.49 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.89 (s, 15H, C₅Me₅), 2.30 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 3.30 (m, 2H, PCH₂), 3.81 (s, 4H, CH₂Ph), 5.04 (m, 2H, =CH₂), 6.27 (m, 1H, CH=CH₂), 7.09-7.53 (m, 10H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 10.2 (s, C₅Me₅), 18.7, 19.1 (2s, PCH(CH₃)₂), 26.7 (d, ¹J_{CP} = 22.9 Hz, PCH(CH₃)₂), 28.5 (s, CH₂Ph), 29.7 (d, ¹J_{CP} = 29.8 Hz, PCH₂), 88.7 (dd, ¹J_{CRh} = 53.3 Hz, ²J_{CP} = 30.2 Hz, -C≡C-CH₂Ph), 96.9 (d, ²J_{CRh} = 8.0 Hz, -C≡C-CH₂Ph), 100.1 (s, C₅Me₅), 116.7 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, =CH₂), 125.4 (s, Ph), 127.9 (s, Ph), 128.2 (s, Ph), 134.5 (d, ²J_{CP} = 9.6 Hz, CH=CH₂), 141.0 (s, C_{ipso}) ppm.

IR (CH₂Cl₂): 2093 (m, C≡C) cm⁻¹



Fórmula molecular: C₄₃H₄₄PRh

Peso molecular: 694.69 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 93%

Tiempo reacción: 4h

Análisis elemental teórico (%): C₄₃H₄₄PRh: C (74.34), H (6.38)

Análisis elemental encontrado (%): C (73.90), H (6.45)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 41.2 (d, ¹J_{PRh} = 127.9 Hz) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.50 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 3.63 (m, 2H, PCH₂), 3.79 (s, 4H, CH₂Ph), 4.48 (m, 1H, =CH₂), 4.72 (m, 1H, =CH₂), 5.52 (m, 1H, CH=CH₂), 7.09-7.39 (m, 16H, Ph), 7.70-7.80 (m, 4H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 9.1 (s, C₅Me₅), 28.9 (s, CH₂Ph), 36.2 (d, ¹J_{CP} = 35.2 Hz, PCH₂), 89.4 (dd, ¹J_{CRh} = 54.3 Hz, ²J_{CP} = 34.2 Hz, -C \equiv C-Ph), 97.2 (d, ²J_{CRh} = 13.1 Hz, -C \equiv C-Ph), 100.1 (s, C₅Me₅), 118.3 (d, ³J_{CP} = 13.1 Hz, =CH₂), 125.3-134.2 (Ph y CH=CH₂) ppm.

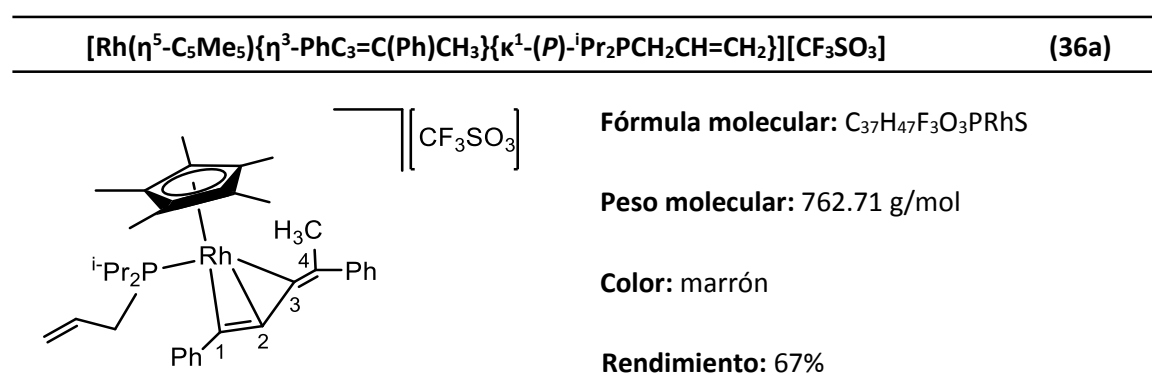
IR (KBr): 2121 (f, C \equiv C), 1627 (m, C=C) cm⁻¹

3. III. 2 Reactividad general frente a electrófilos como triflato de metilo.

3. III. 2. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3\text{=C(Ph)CH}_3\}\{\text{PR}_3\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (36a), $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (36b), $\text{PR}_3 = \text{HADPP}$ (36c), $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (36d)).

Sobre una disolución del complejo alquinilo correspondiente $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)]$ [0.17 mmol, 100 mg (32a), 113 mg (32b), 116 mg (32c), 109 mg (32d)] se añade un exceso de CH_3OTf (0.43 mmol, 47.8 μL) en CH_2Cl_2 (10 mL). La disolución resultante se agita durante 2h a temperatura ambiente. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se disuelve en una mezcla Et_2O :heptano (1:1) y se agita durante 2 h. La disolución resultante se concentra parcialmente por evaporación a presión reducida hasta la precipitación de un sólido marrón. Se decanta los disolventes y el precipitado se lava con heptano (2 x 10 mL) y se seca a presión reducida.

Para la obtención de muestras analíticamente puras en la mayoría de los casos se procedió a la reacción de metátesis con NaBPh_4 . En todos los casos sobre una disolución de 50 mg del complejo correspondiente en 10 mL de CH_2Cl_2 se añade un exceso 1:10 de la sal tetrafenilborato de sodio. La disolución se agita durante 2 h a temperatura ambiente. A continuación, se filtra sobre kieselguhr y se lleva a vacío. La adición de 20 mL de heptano da lugar a la precipitación de los sólidos marrón claro [36a-d][BPh_4].



RMN ^{31}P { ^1H } (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 39.5$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 155.7$ Hz) ppm.

RMN ^{19}F { ^1H } (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = -77.9$ (s, CF_3) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 1.07$ -1.31 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.84 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.17-2.27 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, PCH_2), 2.78 (s, CH_3), 5.01-5.09 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.61 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.43 (m, 1H, Ph), 7.51-7.58 (m, 5H, Ph), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H_{orto} , Ph), 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H_{orto} , Ph) ppm.

RMN ^{13}C { ^1H } (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 10.2$ (s, C_5Me_5), 18.3, 18.4, 18.6, 18.9 (4s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3$), 25.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 19.1$ Hz, PCH_2), 44.6 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 4.1$ Hz, C-2), 102.8 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 4.1$ Hz, C_5Me_5), 109.8 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 14.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C-1), 119.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, $=\text{CH}_2$), 120.1 (q, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 318.8$ Hz), 123.9 (C_{ipso} , Ph), 125.6-129.5 (Ph), 130.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.1-132.1 (Ph), 134.8 (s, C-4), 139.6 (C_{ipso} , Ph), 141.6 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 23.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C-3) ppm.

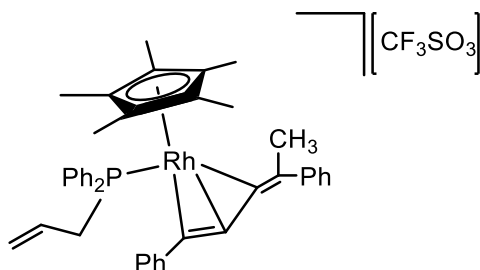
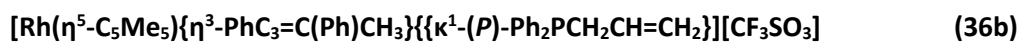
IR (Nujol): 1632 (m, C=C), 1261 (f, OTf), 1170 (mf, OTf), 1032 (mf, OTf) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 143 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Análisis elemental teórico $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (%):

$\text{C}_{60}\text{H}_{67}\text{BPRh} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (74.54), H (7.03)

Análisis elemental encontrado (%): C (74.32), H (6.55)



Fórmula molecular: C₄₃H₄₃F₃O₃PRhS

Peso molecular: 830.75 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 79%

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 32.9 (d, ¹J_{PRh} = 162.8 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -78.5 (s, CF₃) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.64 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.61 (s, 3H, CH₃), 2.64 (m, 1H, PCH₂), 2.79 (m, 1H, PCH₂), 4.68 (m, 1H, =CH₂), 4.86 (m, 1H, =CH₂), 5.29 (m, 1H, CH=CH₂), 7.43-7.61 (m, 20H, Ph) ppm.

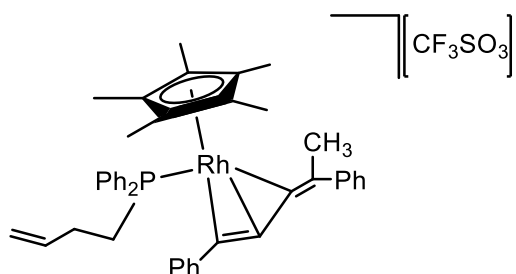
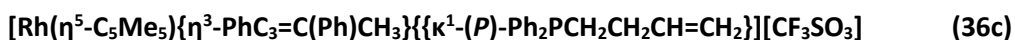
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.3 (s, C₅Me₅), 22.5 (s, =C(Ph)CH₃), 31.1 (d, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, PCH₂), 44.5 (s, C-2), 102.8 (s, C₅Me₅), 109.8 (d, ¹J_{CRh} = 11.1 Hz, C-1), 120.1 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 318.8 Hz), 122.8-127.0 (Ph), 128.1 (d, ²J_{CP} = 10.6 Hz, CH=CH₂), 128.6-134.1 (Ph), 135.0 (s, C-4), 139.1 (C_{ipso}, Ph), 142.6 (dd, ¹J_{CRh} = 23.1 Hz, ²J_{CP} = 9.7 Hz, C-3) ppm.

IR (Nujol): 1632 (m, C=C), 1259 (f, OTf), 1158 (mf, OTf), 1030 (mf, OTf) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 138 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

Análisis elemental teórico [Rh(η^5 -C₅Me₅){ η^3 -PhC₃=C(Ph)CH₃}{ κ^1 -(*P*)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (%):
C₆₇H₆₃BPRh · CH₂Cl₂: C (74.11), H (6.03)

Análisis elemental encontrado (%): C (74.85), H (6.29)



Fórmula molecular: C₄₄H₄₅F₃O₃PRhS

Peso molecular: 844.78 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 77%

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 32.1 (d, ¹J_{PRh} = 161.6 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -78.0 (s, CF₃) ppm.

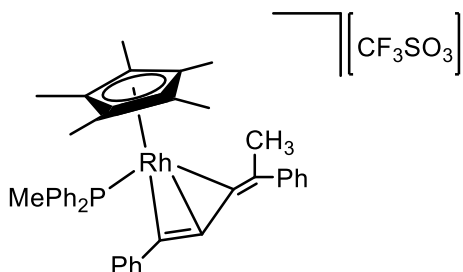
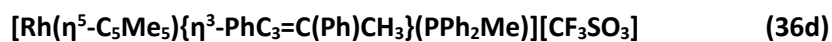
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.58 (d, ⁴J_{HP} = 2.4 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.63-1.91 (m, 3H, CH₂, PCH₂), 2.46 (m, 3H, CH₃), 3.45 (m, 1H, PCH₂), 4.71 (m, 1H, =CH₂), 4.80 (m, 1H, =CH₂), 5.49 (m, 1H, CH=CH₂), 7.36-7.90 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.4 (s, C₅Me₅), 22.4 (s, =C(Ph)CH₃), 23.9 (d, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, PCH₂), 27.5 (d, ²J_{CP} = 5.0 Hz, CH₂), 43.8 (s, C-2), 102.5 (d, ¹J_{CRh} = 4.0 Hz, C₅Me₅), 109.8 (dd, ¹J_{CRh} = 11.8 Hz, ²J_{CP} = 3.6 Hz, C-1), 115.3 (s, =CH₂), 120.3 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 318.9 Hz), 122.8-133.8 (Ph y CH=CH₂), 134.3 (s, C-4), 136.6-138.7 (Ph), 142.8 (dd, ¹J_{CRh} = 22.4 Hz, ²J_{CP} = 10.9 Hz, C-3) ppm.

IR (Nujol): 1635 (m, C=C), 1265 (f, OTf), 1153 (mf, OTf), 1031 (mf, OTf) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 143 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

E / M (ESI) [Rh(η^5 -C₅Me₅){ η^3 -PhC₃=C(Ph)CH₃}{ κ^1 -(P)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] [BPh₄]: m/z 695 [M]⁺



Fórmula molecular: C₄₁H₄₁F₃O₃PRhS

Peso molecular: 804.70 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 78%

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 25.7 (d, ¹J_{PRh} = 160.3 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -78.7 (s, CF₃SO₃) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.76 (d, ⁴J_{HP} = 3.1 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.88 (d, ²J_{HP} = 9.3 Hz, 3H, PPh₂(CH₃)), 2.72 (s, 3H, -C=C(Ph)(CH₃)), 7.28-7.51 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.8 (s, C₅Me₅), 13.4 (d, ¹J_{CP} = 33.2 Hz, PPh₂(CH₃)), 22.6 (s, =C(Ph)CH₃), 44.6 (s, C-2), 102.4 (d, ¹J_{CRh} = 3.0 Hz, C₅Me₅), 109.6 (dd, ¹J_{CRh} = 11.7 Hz, ²J_{CP} = 3.5 Hz, C-1), 120.4 (q, ¹J_{CF} = 321.0 Hz, CF₃), 123.1-132.6 (Ph), 134.2 (s, C-4), 138.8 (Ph), 143.3 (dd, ¹J_{CRh} = 22.4 Hz, ²J_{CP} = 10.7 Hz, C-3) ppm.

IR (Nujol): 1248 (f, OTf), 1181 (mf, OTf), 1036 (mf, OTf) cm⁻¹

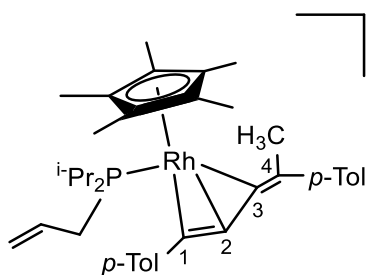
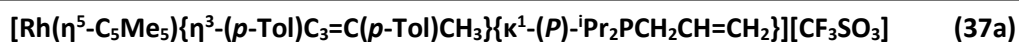
Conductividad (acetona): 122 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

E / M (ESI) [Rh(η^5 -C₅Me₅){ η^3 -PhC₃=C(Ph)CH₃}(PPh₂Me)][BPh₄]: m/z 655 [M]⁺

3. III. 2. B Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-(}p\text{-Tol)}\text{C}_3\text{=C}(p\text{-Tol)}\text{CH}_3\}\{\text{PR}_3\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADIP}$ (37a**), $\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (**37b**), $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (**37d**)).**

Se añade un exceso de CH_3OTf (0.40 mmol, 45.0 μL) sobre una disolución del complejo alquinilo correspondiente $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{C-}p\text{-Tol})_2(\text{PR}_3)]$ [0.16 mmol, 100 mg (**33a**), 111 mg (**33b**), 107 mg (**33d**) en CH_2Cl_2 (10 mL). La disolución resultante se agita durante 2h y 30 min a temperatura ambiente. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se disuelve en una mezcla Et_2O : heptano (1:1) y se agita durante 3 h. La disolución resultante se concentra parcialmente por evaporación a presión reducida hasta la precipitación de un sólido marrón. Se decanta los disolventes y el precipitado se lava con heptano (2 x 10 mL) y se seca a presión reducida.

Para la obtención de muestras analíticamente puras se procedió de manera similar a los complejos **36a-d**.



Fórmula molecular: $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{F}_3\text{O}_3\text{PRhS}$

Peso molecular: 790.77 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 58%

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 39.6$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 157.9$ Hz) ppm.

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = -79.1$ (s, CF_3) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 0.95\text{-}1.20$ (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 1.79 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.3$ Hz, 15H, C_5Me_5), 1.90-2.25 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$, PCH_2), 2.38, 2.46 (2s, 3H, CH_3 , $p\text{-Tol}$), 2.73 (s, 3H, CH_3), 4.82-5.03 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.46-5.68 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, $p\text{-Tol}$), 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, $p\text{-Tol}$), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, $p\text{-Tol}$), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, $p\text{-Tol}$) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ = 10.4 (s, C_5Me_5), 18.0-18.9 (4s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 21.1, 21.6 (2s, CH_3 , *p*-Tol), 23.3 (s, $=\text{C}(\textit{p}\text{-Tol})\text{CH}_3$), 24.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 25.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 34.2$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)$), 25.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 30.1$ Hz, PCH_2), 43.1 (s, C-2), 102.3 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 4.0$ Hz, C_5Me_5), 109.7 (m, C-1), 120.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $=\text{CH}_2$), 120.6 (q, $^1J_{\text{CF}} = 314.0$ Hz, CF_3), 125.6-140.7 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ y *p*-Tol), 130.9 (s, C-4), 140.6 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 21.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C-3) ppm.

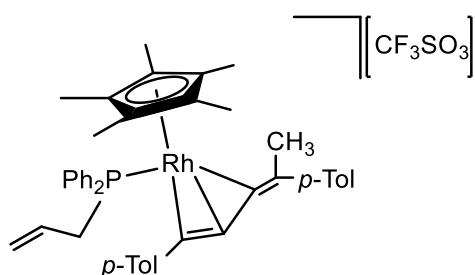
IR (Nujol): 1632 (m, C=C), 1260 (f, OTf), 1170 (mf, OTf), 1043 (mf, OTf) cm^{-1}

Conductividad (acetona): $141 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Análisis elemental teórico $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-(}i\text{p-Tol)}\text{C}_3=\text{C}(i\text{p-Tol})\text{CH}_3\}\{\kappa^1\text{-(}i\text{P)}\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (%): $\text{C}_{62}\text{H}_{71}\text{BPRh} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (74.78), H (7.15)

Análisis elemental encontrado (%): C (74.27), H (6.70)

$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-(}i\text{p-Tol)}\text{C}_3=\text{C}(i\text{p-Tol})\text{CH}_3\}\{\kappa^1\text{-(}i\text{P)}\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (37b)



Fórmula molecular: $\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{F}_3\text{O}_3\text{PRhS}$

Peso molecular: 858.79 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 79%

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 34.3 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 162.8$ Hz) ppm.

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = -79.0 (s, CF_3) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.73 (d, $^4J_{\text{HP}} = 3.1$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.37, 2.44 (2s, 3H, CH_3 , *p*-Tol), 2.67 (s, 3H, CH_3), 2.92-2.99 (m, 1H, PCH_2), 3.04-3.10 (m, 1H, PCH_2), 4.71-4.83 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.19-5.38 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.28-7.62 (m, 18H, Ph y *p*-Tol) ppm.

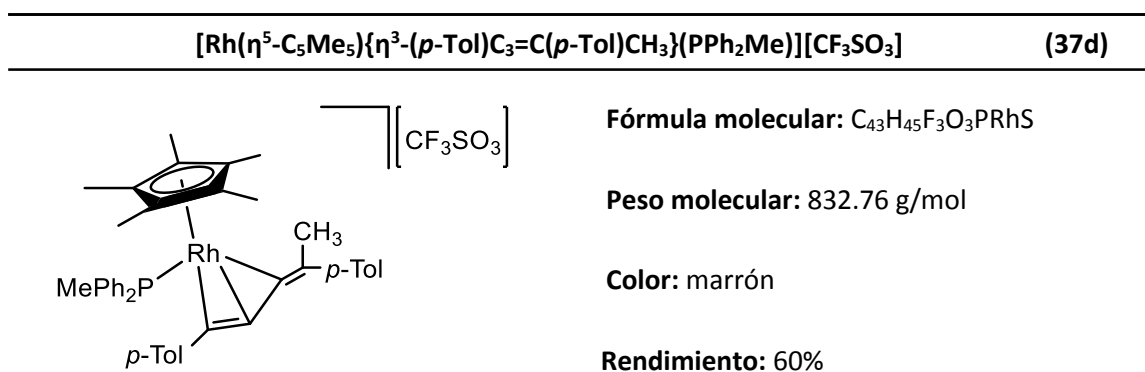
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ = 9.3 (s, C_5Me_5), 21.1, 21.7 (2s, CH_3 , *p*-Tol), 22.7 (s, $=\text{C}(p\text{-Tol})\text{CH}_3$), 30.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 25.1$ Hz, PCH_2), 43.0 (s, C-2), 102.3 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 3.5$ Hz, C_5Me_5), 109.1 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 12.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C-1), 120.4 (q, $^1J_{\text{CF}} = 317.9$ Hz, CF_3), 121.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, $=\text{CH}_2$), 125.6 (s, *p*-Tol), 128.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.6-131.9 (Ph y *p*-Tol), 132.3 (s, C-4), 133.9-141.4 (Ph y *p*-Tol), 141.4 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 23.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C-3) ppm.

IR (Nujol): 1632 (m, C=C), 1250 (f, OTf), 1168 (mf, OTf), 1031 (mf, OTf) cm^{-1}

Conductividad (acetona): $140 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Análisis elemental teórico $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-}(p\text{-Tol})\text{C}_3=\text{C}(p\text{-Tol})\text{CH}_3\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (%): $\text{C}_{68}\text{H}_{67}\text{BPRh} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (76.75), H (6.35)

Análisis elemental encontrado (%): C (76.72), H (6.35)



RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 26.0 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 161.6$ Hz) ppm.

RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = -77.8 (s, CF_3SO_3) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.73 (d, $^4J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz, 15H, C_5Me_5), 1.83 (d, $^2J_{\text{HP}} = 8.0$ Hz, 3H, $\text{PPh}_2(\text{CH}_3)$), 2.38, 2.45 (2s, 3H, CH_3 , *p*-Tol), 2.66 (s, 3H, $-\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})(\text{CH}_3)$), 7.19-7.51 (m, 18H, Ph y *p*-Tol) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ = 9.7 (s, C_5Me_5), 13.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32.9$ Hz, $\text{PPh}_2(\text{CH}_3)$), 21.1, 21.6 (2s, CH_3 , *p*-Tol), 22.9 (s, $=\text{C}(\textit{p}\text{-Tol})\text{CH}_3$), 43.7 (s, C-2), 102.2 (s, C_5Me_5), 109.4 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 11.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, C-1), 120.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 320.4$ Hz, CF_3), 119.7-132.4 (Ph y *p*-Tol), 133.5 (s, C-4), 136.0-141.2 (Ph y *p*-Tol), 142.2 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 23.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, C-3) ppm.

IR (Nujol): 1272 (f, OTf), 1154 (mf, OTf), 1032 (mf, OTf) cm^{-1}

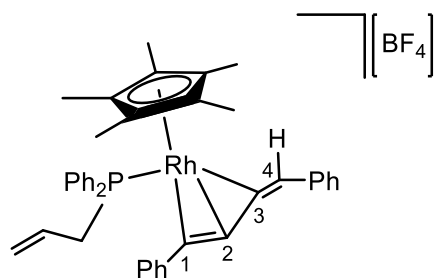
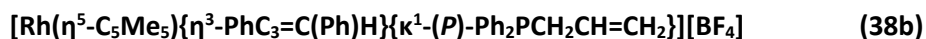
Conductividad (acetona): 103 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

E / M (ESI) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-}(\textit{p}\text{-Tol})\text{C}_3=\text{C}(\textit{p}\text{-Tol})\text{CH}_3\}(\text{PPh}_2\text{Me})][\text{BPh}_4]$: m/z 683 $[\text{M}]^+$

3. III. 3 Reactividad general frente a electrófilos como HBF_4 .

3. III. 3. A Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{H}\}(\text{PR}_3)][\text{BF}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ (**38b**); $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ (**38d**)).

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PR}_3)]$ [0.15 mmol, 100 mg (**32b**), 96 mg (**32d**)] se añade un equivalente de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.15 mmol, 20.7 μL) en CH_2Cl_2 (10 mL). La disolución granate se agita durante 15 min a temperatura ambiente. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se precipita con 20 mL de heptano. Se decantan los disolventes y el sólido obtenido se lava con heptano (2 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



Fórmula molecular: $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{PRh}$

Peso molecular: 754.20 g/mol

Color: verde

Rendimiento: 74%

Análisis elemental teórico (%): C₄₁H₄₁BF₄PRh · 2CH₂Cl₂: C (55.88), H (4.91)

Análisis elemental encontrado (%): C (55.44), H (4.95)

E / M (ESI): m/z 667 [M⁺]

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 33.0 (d, ¹J_{PRh} = 162.1 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -153.1 (s, BF₄) ppm.

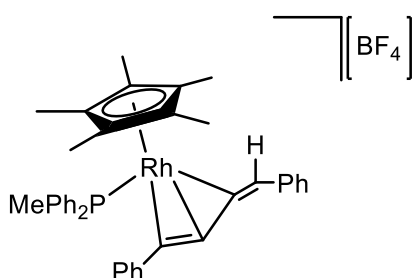
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.57 (d, ⁴J_{HP} = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.20 (m, 1H, PCH₂), 2.64 (m, 1H, PCH₂), 4.65 (m, 1H, =CH₂), 4.76 (m, 1H, =CH₂), 5.11 (m, 1H, CH=CH₂), 7.12 (s, 1H, =C(Ph)H), 7.25 -7.90 (m, 20H, Ph) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.1 (s, C₅Me₅), 30.6 (d, ¹J_{CP} = 25.1 Hz, PCH₂), 42.4 (s, C-2), 102.5 (s, C₅Me₅), 117.2 (dd, ¹J_{CRh} = 14.1 Hz, ²J_{CP} = 4.0 Hz, C-1), 120.6 (d, ³J_{CP} = 9.1 Hz, =CH₂), 122.8 (s, Ph), 124.7 (s, C-4), 125.4-134.7 (Ph y CH=CH₂), 142.8 (dd, ¹J_{CRh} = 21.1 Hz, ²J_{CP} = 8.0 Hz, C-3) ppm.

IR (KBr): 1635 (m, C=C), 1056 (f, BF₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 143 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

[Rh(η⁵-C₅Me₅){η³-PhC₃=C(Ph)H}(PPh₂Me)][BF₄] (38d)



Fórmula molecular: C₃₉H₃₉BF₄PRh

Peso molecular: 728.42 g/mol

Color: verde

Rendimiento: 79%

Análisis elemental teórico (%): C₃₉H₃₉BF₄PRh · 2CH₂Cl₂: C (54.82), H (4.82)

Análisis elemental encontrado (%): C (55.14), H (4.83)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 26.1 (d, ¹J_{PRh} = 160.3 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -153.1 (s, BF₄) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.75 (d, ⁴J_{HP} = 3.1 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.86 (d, ²J_{HP} = 9.3 Hz, 3H, PPh₂(CH₃)), 7.12 (s, 1H, =C(Ph)H), 7.20-7.70 (m, 20H, Ph) ppm.

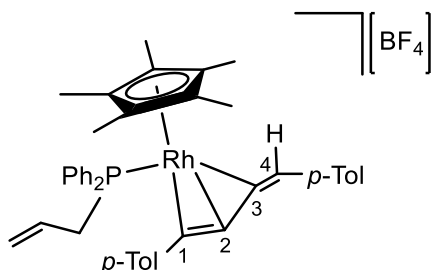
RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 12.9 (d, ¹J_{CP} = 32.2 Hz, PPh₂(CH₃)), 43.2 (s, C-2), 102.4 (s, C₅Me₅), 118.5 (m, C-1), 123.1 (s, C_{ipso}, Ph), 124.5 (s, C-4), 126.9-134.8 (Ph), 143.3 (dd, ¹J_{CRh} = 20.1 Hz, ²J_{CP} = 9.1 Hz, C-3) ppm.

IR (KBr): 1032 (f, BF₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 133 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

3. III. 3. B Síntesis y caracterización de los complejos [Rh(η⁵-C₅Me₅){η³-(*p*-Tol)C₃=C(*p*-Tol)H}(PR₃)] [BF₄] (PR₃ = ADPP (39b); PR₃ = PPh₂Me (39d)).

Sobre una disolución del complejo [Rh(η⁵-C₅Me₅)(C≡C-*p*-Tol)₂(PR₃)] [0.14 mmol, 100 mg (33b), 94 mg (33d)] se añade un equivalente de HBF₄·Et₂O (0.15 mmol, 19.3 μL) en CH₂Cl₂ (10 mL). La disolución granate se agita durante 15 min a -25°C (39b) o temperatura ambiente (39d). Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se precipita con 20 mL de heptano. Se decantan los disolventes y el sólido obtenido se lava con heptano (2 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



Fórmula molecular: C₄₃H₄₅BF₄PRh

Peso molecular: 782.50 g/mol

Color: granate

Rendimiento: 81%

Análisis elemental teórico (%): C₄₃H₄₅BF₄PRh · 3/2 CH₂Cl₂: C (58.78), H (5.28)

Análisis elemental encontrado (%): C (58.50), H (5.54)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 33.7 (d, ¹J_{PRh} = 162.0 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -152.3 (s, BF₄) ppm.

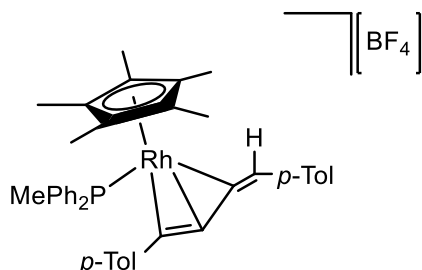
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.60 (d, ⁴J_{HP} = 3.1 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.48, 2.61 (2s, 3H, CH₃, *p*-Tol), 2.65-2.94 (m, 2H, PCH₂), 4.57-4.63 (m, 1H, =CH₂), 4.73-4.98 (m, 1H, =CH₂), 5.03-5.18 (m, 1H, CH=CH₂), 7.05 (s, 1H, -C=C(*p*-Tol))(H)), 7.33 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.44 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, *p*-Tol), 7.57-7.67 (m, 14H, Ph y *p*-Tol) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.1 (s, C₅Me₅), 21.4, 21.7 (2s, CH₃, *p*-Tol), 30.4 (d, ¹J_{CP} = 24.1 Hz, PCH₂), 41.5 (s, C-2), 102.3 (d, ¹J_{CRh} = 3.0 Hz, C₅Me₅), 117.0 (dd, ¹J_{CRh} = 14.1 Hz, ²J_{CP} = 3.6 Hz, C-1), 119.7 (Ph), 120.6 (d, ³J_{CP} = 10.6 Hz, =CH₂), 123.8 (s, C-4), 125.4-126.9 (Ph y *p*-Tol), 128.2 (d, ²J_{CP} = 10.6 Hz, CH=CH₂), 128.6-139.4 (Ph y *p*-Tol), 141.6 (dd, ¹J_{CRh} = 20.1 Hz, ²J_{CP} = 4.0 Hz, C-3), 142.0 (*p*-Tol) ppm.

IR (KBr): 1632 (m, C=C), 1052 (f, BF₄) cm⁻¹

Conductividad (acetona): 135 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

Rh(η^5 -C₅Me₅){ η^3 -(*p*-Tol)C₃=C(*p*-Tol)H}(PPh₂Me)][BF₄] (39d)



Fórmula molecular: C₄₁H₄₃BF₄PRh

Peso molecular: 756.46 g/mol

Color: verde

Rendimiento: 82%

Análisis elemental teórico (%): C₄₁H₄₃BF₄PRh · CH₂Cl₂: C (59.95), H (5.39)

Análisis elemental encontrado (%): C (59.49), H (5.35)

RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 26.4 (d, ¹J_{PRh} = 162.1 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = -153.5 (s, BF₄) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 1.71 (d, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.78 (d, ²J_{HP} = 9.6 Hz, 3H, PPh₂(CH₃)), 2.37, 2.48 (2s, 3H, CH₃, *p*-Tol), 7.08 (s, 1H, =C(*p*-Tol)H), 7.16-7.36 (m, 18H, Ph y *p*-Tol) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 12.8 (d, ¹J_{CP} = 31.2 Hz, PPh₂(CH₃)), 21.3, 21.7 (2s, CH₃, *p*-Tol), 42.4 (s, C-2), 102.2 (s, C₅Me₅), 118.0 (dd, ¹J_{CRh} = 15.1 Hz, ²J_{CP} = 4.1 Hz, C-1) 120.1 (s, C_{ipso}, Ph), 123.7 (s, C-4), 126.7-141.7 (Ph), 142.1 (dd, ¹J_{CRh} = 21.1 Hz, ²J_{CP} = 9.1 Hz, C-3) ppm.

IR (KBr): 1029 (f, BF₄) cm⁻¹

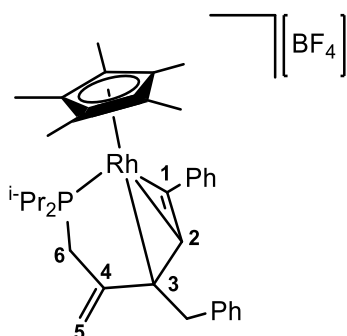
Conductividad (acetona): 152 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

3. III. 3. C Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-(P,C,C,C)-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C(=CH}_2\text{)C(CH}_2\text{R)C=CR}\}][\text{BF}_4]$ (R = Ph (40a**); R = *p*-Tol (**41a**)).**

Sobre una disolución del complejo alquínico correspondiente $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR})_2\{\kappa^1\text{-(P)-}^i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2\}]$ [0.17 mmol, 100 mg (**32a**), 106 mg (**33a**)] en CH_2Cl_2 (5 mL) se añade un equivalente de $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (0.17 mmol, 25.4 μL). La reacción se monitoriza mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y se agita a temperatura ambiente hasta completa desaparición del producto de partida [4h (**40a**); 2h y media (**41a**)]. Se elimina entonces el disolvente a presión reducida y el aceite obtenido se precipita con 20 mL de heptano. El sólido marrón obtenido se lava con heptano (2 x 10 mL) y se seca a presión reducida.



(40a)



Fórmula molecular: $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{PRh}$

Peso molecular: 685.61 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 76%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{PRh} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (56.06), H (6.14)

Análisis elemental encontrado (%): C (55.33), H (6.12)

E / M (ESI): m/z 599 $[\text{M}]^+$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 54.1$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 157.3$ Hz) ppm.

RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = -152.3$ (s, BF_4) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 1.13\text{-}1.37$ (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.85 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 15H, C_5Me_5), 1.95 (m, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.05 (m, 1H, PCH_2), 2.37 (m, 1H, PCH_2), 2.46 (m, 1H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$),

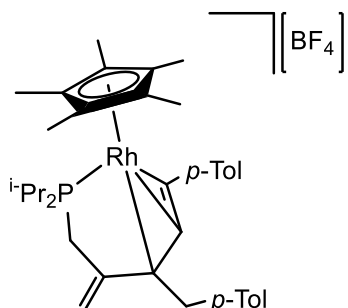
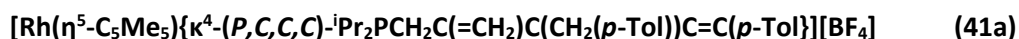
Capítulo 3

3.12 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 1H, CH_2Ph), 4.00 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 1H, CH_2Ph), 5.24 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.57 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 7.32-7.99 (m, 10H, Ph) ppm.

RMN ^{13}C { ^1H } (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 10.1$ (s, C_5Me_5), 17.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz, C-6), 25.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 20.1$ Hz, $^2J_{\text{CRh}} = 1.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 22.1$ Hz, $^2J_{\text{CRh}} = 1.4$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 39.7 (s, CH_2Ph), 80.4 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 2.0$ Hz, C-2), 83.6 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 8.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C-3), 92.7 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 17.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C-1), 101.3 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 6.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C_5Me_5), 115.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C-5), 122.8 (s, ipso Ph, Ph-C=C), 127.6-132.1 (Ph), 138.7 (s, ipso Ph, CH_2Ph), 142.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, C-4) ppm.

IR (KBr): 1032 (f, BF_4) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 138 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$



Fórmula molecular: $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{BF}_4\text{PRh}$

Peso molecular: 714.47 g/mol

Color: marrón

Rendimiento: 60%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{BF}_4\text{PRh} \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (59.54), H (6.60)

Análisis elemental encontrado (%): C (58.82), H (5.80)

RMN ^{31}P { ^1H } (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 53.8$ (d, $^1J_{\text{PRh}} = 156.7$ Hz) ppm.

RMN ^{19}F { ^1H } (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = -152.7$ (s, BF_4) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 1.10-1.38 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.85 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 15H, C_5Me_5), 1.86-1.95 (m, 1H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 2.07 (m, 1H, PCH_2), 2.34 (m, 1H, PCH_2), 2.40 (s, 3H, CH_3 , $-\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})$), 2.41-2.46 (m, 1H, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 2.48 (s, 3H, CH_3 , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 3.07 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 3.98 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 5.23 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.58 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H_{meta} , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H_{meta} , $-\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})$), 7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H_{orto} , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H_{orto} , $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2(p\text{-Tol}))$) ppm.

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 10.1 (s, C_5Me_5), 17.8 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.7 (s, CH_3 , $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2(p\text{-Tol}))$), 21.3 (s, CH_3 , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 25.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz, C-6), 25.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 19.1$ Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 30.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.1$ Hz, $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$), 39.4 (s, $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 79.5 (s, C-2), 83.7 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 7.0$ Hz, C-3), 92.7 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 16.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, C-1), 101.3 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 3.0$ Hz, C_5Me_5), 115.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, C-5), 119.6 (s, ipso $p\text{-Tol}$, $(p\text{-Tol})-\text{C}=\text{C}$), 127.5 (s, C_{meta} , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 129.4 (s, C_{orto} , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 130.2 (s, C_{orto} , $-\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})$), 132.1 (s, C_{meta} , $-\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})$), 135.8 (s, ipso $p\text{-Tol}$, $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 136.7 (s, ipso $p\text{-Tol}$, C- CH_3 , $\text{CH}_2(p\text{-Tol})$), 140.7 (s, ipso $p\text{-Tol}$, C- CH_3 , $-\text{C}=\text{C}(p\text{-Tol})$), 142.9 (s, C-4) ppm.

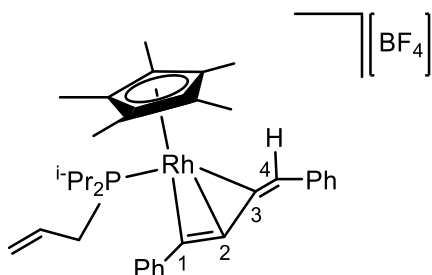
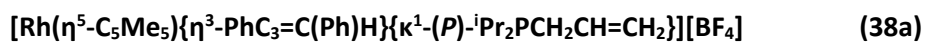
IR (KBr): 1051 (f, BF_4) cm^{-1}

Conductividad (acetona): 134 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

3. III. 3. D Caracterización del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\eta^3\text{-PhC}_3=\text{C}(\text{Ph})\text{H}\}\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BF}_4]$ (**38a**)⁷⁷.

Sobre una disolución del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CPh})_2\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**32a**) (0.08 mmol, 50 mg) en CH_2Cl_2 (3 mL) se añade un equivalente de $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (0.08 mmol, 12.7 μL). La disolución rojiza se agita a -20°C durante 4h. Se toma una alícuota de la disolución a la que se le añaden unas gotas de CD_2Cl_2 y se registran los espectros descritos a continuación a -30°C .

⁷⁷ El compuesto **38a** no se puede aislar como sólido puro, sólo es estable en disolución a -20°C



RMN ³¹P {¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 41.4 (d, ¹J_{PRh} = 155.8 Hz) ppm.

RMN ¹⁹F {¹H} (400.1 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = -153.1 (s, BF₄) ppm.

RMN ¹³C {¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ = 9.6 (s, C₅Me₅), 18.1, 18.6, 18.7, 19.0 (4s, PCH(CH₃)₂), 24.7 (d, ¹J_{CP} = 21.5 Hz, PCH(CH₃)₂), 25.1 (d, ¹J_{CP} = 23.1 Hz, PCH(CH₃)₂), 26.0 (d, ¹J_{CP} = 23.2 Hz, PCH₂), 43.8 (s, C-2), 102.4 (s, C₅Me₅), 118.5 (m, C-1), 119.9 (m, =CH₂), 123.6 (s, C-4), 125.8-135.0 (Ph y CH=CH₂), 142.8 (m, C-3) ppm.

Conclusiones

Conclusiones

1. Las reacciones de adición oxidante son un método eficiente para la síntesis de complejos de Rh(III) con HADPP a través de reacciones facilitadas por el desplazamiento del ligando indenilo η^5 - η^3 .
2. El dímero $[\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ es un buen precursor para la síntesis de complejos de Rh(III) con alquenilfosfinas $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$. Estos compuestos reaccionan en presencia de NaBPh_4 con ligandos neutros C, N y P-dadores, permitiendo sintetizar una gran batería de nuevos complejos de rodio(III) en que las fosfinas se coordinan $\kappa^1(P)$.
3. En ausencia de ligando, los complejos $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ reaccionan con NaBPh_4 generando los derivados $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ y $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$, mientras que el complejo análogo con ADPP no ha podido ser aislado.
4. La reacción del complejo $[\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3\text{-}(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**8a**) con fosfinas, hidruro y tiolatos da lugar al ataque nucleófilico sobre la olefina coordinada, generando rodafosfaciclos. En el caso de las fosfinas y el hidruro se forman ligandos bidentados $\kappa^2(P,C)$, mientras que en los tiolatos el átomo de azufre puede generar un segundo ataque al centro metálico, dando lugar a ligandos tridentados $\kappa^3(P,C,S)$.

5. Los complejos diazida neutros $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2]\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}$ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2](\text{PPh}_3)]$ reaccionan de forma regioselectiva en procesos de cicloadición 1,3 dipolares con alquinos y nitrilos conduciendo a la formación de compuestos triazolato y tetrazolato respectivamente.
6. Los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_3)_2(\text{PR}_3)]$ reaccionan con tetracianoetileno generando complejos con uno o dos ligandos tetrazol en función de la fosfina y de las condiciones de reacción.
7. La reacción de $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PR}_3)]$ con alquínulos de litio permite la síntesis de nuevos derivados del tipo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2]\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2\}$ con alquenilfosfinas como ADIP, ADPP y HADPP y fragmentos R' como fenilo, *p*-tolilo, bencilo y trimetilsililo.
8. La reacción de los complejos alquinilo con CH_3OTf genera los derivados que contienen un ligando buteninilo coordinado $\kappa^3(\text{C},\text{C},\text{C})$ al átomo de rodio a través de la formación de un complejo vinilideno intermedio y posterior migración del grupo alquinilo al fragmento vinilideno. Solamente los complejos que presentan sustituyentes aromáticos en el ligando buteninilo son estables probablemente debido a la deslocalización electrónica entre estos grupos y la cadena carbonada.
9. La reacción de los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2](\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = \text{ADPP}$ y PPh_2Me) con HBF_4 conduce a los derivados que contienen el ligando buteninilo coordinado $\kappa^3(\text{C},\text{C},\text{C})$ al rodio, mientras que los complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}\equiv\text{CR}')_2]\{\kappa^1\text{-}(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}$ reaccionan dando lugar a rodafosfaciclos de siete eslabones $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-}(P,\text{C},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{R}')\text{C}=\text{C}(\text{R}')\}][\text{BF}_4]$ coordinados $\kappa^4(P,\text{C},\text{C},\text{C})$ al átomo de rodio.

10. Los cálculos teóricos realizados para la síntesis del compuesto $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^4\text{-}(P,C,C,C)\text{-iPr}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2(\text{Ph}))\text{C}(\text{=C}(\text{Ph}))\}][\text{BF}_4]$ (**40a**) descartan un intermedio buteninilo análogo a los complejos descritos previamente. El mecanismo propuesto para la formación de **40a** comienza con la cicloadición intramolecular entre el doble enlace de la fosfina y el doble enlace terminal del vinilideno formado *in situ* en el medio de reacción.

Apéndice I

Datos Cristalográficos

**Tabla A.1: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RhBr₂(η⁵-C₉H₇){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH₂CHBrCH₂Br}] · CH₂Cl₂ (5)**

Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₆ Br ₄ Cl ₂ PRh
Peso molecular	862.89
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.4685(2) Å b = 24.3940(5) Å c = 14.6335(3) Å α = 90° β = 102.066(2)° γ = 90°
Volumen	2956.21(11) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.939 mg/m ³
Coefficiente de absorción	13.289 mm ⁻¹
F(000)	1664
Tamaño cristal	0.302 x 0.068 x 0.028 mm ³
Intervalo de θ	3.58 a 74.95°
Intervalo de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -29 ≤ k ≤ 29, -17 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	21507
Reflexiones independientes	5968 [R _{int} = 0.0434]
Completitud a θ _{max} (74.95°)	98.0 %
Restricciones / parámetros	1 / 320
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0440, wR ₂ = 0.1112
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0490, wR ₂ = 0.1155

**Tabla A.2: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RhCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-i-Pr₂PCH₂CH=CH₂}] (7a)**

Fórmula empírica	C ₁₉ H ₃₄ Cl ₂ PRh
Peso molecular	467.24
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celdad unidad	a = 8.4230(4) Å b = 8.9342(4) Å c = 14.7784(7) Å α = 67.674(5)° β = 85.644(4)° γ = 89.866(4)°
Volumen	1025.35(9) Å ³
Z	2
Densidad calculada	1.513 mg/m ³
Coefficiente de absorción	9.829 mm ⁻¹
F(000)	484
Tamaño del cristal	0.35 x 0.10 x 0.04 mm ³
Intervalo de θ	3.00 a 74.81°
Intervalo de los índices	-9<=h<=10, -10<=k<=11, -18<=l<=18
Reflexiones medidas	11386
Reflexiones independientes	4000 [R _{int} = 0.0358]
Completitud a θ _{max} (74.81°)	94.9%
Restricciones / parámetros	0 / 217
Índices R finales [I>2σ (I)]	R ₁ = 0.0374, wR ₂ = 0.1131
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0391, wR ₂ = 0.1147

**Tabla A.3: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[[RhCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹-(P)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] (7c)**

Fórmula empírica	C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ PRh
Peso molecular	549.30
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P b c a
Dimensiones de la celda unidad	a = 17.1790(13) Å b = 15.7776(6) Å c = 18.6645(9) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen	5058.9(5) Å ³
Z	8
Densidad calculada	1.442 mg/m ³
Coefficiente de absorción	8.068 mm ⁻¹
F(000)	2256
Tamaño del cristal	0.074 x 0.045 x 0.007 mm ³
Intervalo de θ	4.48 a 74.67°
Intervalo de los índices	-20 ≤ h ≤ 20, -14 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 23
Reflexiones medidas	14567
Reflexiones independientes	4977 [R _{int} = 0.3073]
Completitud a θ _{max} (74.67°)	95.8 %
Restricciones / parámetros	0 / 270
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.1010, wR ₂ = 0.2357
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.1768, wR ₂ = 0.3063

**Tabla A.4: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RhCl(η^5 -C₅Me₅){ κ^3 -(P,C,C)-Ph₂PCH₂CH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (8c)**

Fórmula empírica	C ₅₀ H ₅₂ BClPRh
Peso molecular	833.06
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones celdad unidad	a = 16.1246(2) Å b = 8.8855(1) Å c = 29.3166(4) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98.932(1)^\circ$ $\gamma = 90$
Volumen	4149.40(9) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.334 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.530 mm ⁻¹
F(000)	1736
Tamaño del cristal	0.322 x 0.244 x 0.171 mm ³
Intervalo de θ	3.05 a 74.55°
Intervalo de los índices	-17 ≤ h ≤ 19, -7 ≤ k ≤ 10, -32 ≤ l ≤ 36
Reflexiones medidas	15805
Reflexiones independientes	8193 [R _{int} = 0.0339]
Completitud a θ_{\max} (67°)	99.8 %
Restricciones / parámetros	0 / 492
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0876
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0394, wR ₂ = 0.0928

**Tabla A.5: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RhCl(η^5 -C₅Me₅)(CO){ κ^1 -(P)-i-Pr₂PCH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (9a)**

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₅₄ BClOPRh
Peso molecular	779.01
Temperatura	123(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.7928(3) Å b = 13.6854(4) Å c = 15.2829(5) Å α = 81.171(3)° β = 83.119(3)° γ = 78.766(3)°
Volumen	1976.58(11) Å ³
Z	2
Densidad calculada	1.309 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.731 mm ⁻¹
F(000)	816
Tamaño del cristal	0.092 x 0.105 x 0.223 mm ³
Intervalo de θ	2.939 a 74.475°
Intervalo de los índices	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	14626
Reflexiones independientes	7660 [R _{int} = 0.0358]
Completitud a θ_{\max} (67.000°)	99.1 %
Restricciones / parámetros	0 / 451
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0334, wR ₂ = 0.0919
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0369, wR ₂ = 0.0956

**Tabla A.6: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RhCl(η^5 -C₅Me₅)(PMe₃){ κ^1 -(P)-iPr₂PCH₂CH=CH₂}] [BPh₄] (14a)**

Fórmula empírica	C ₄₆ H ₆₃ BClP ₂ Rh
Peso molecular	827.07
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 16.3433(6) Å b = 13.8112(4) Å c = 19.3136(6) Å α = 90° β = 103.690(3)° γ = 90°
Volumen	4235.6(2) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.297 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.771 mm ⁻¹
F(000)	1744
Tamaño del cristal	0.083 x 0.05 x 0.031 mm ³
Intervalo de θ	3.97 a 74.68°
Intervalo de los índices	-20 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexiones medidas	30503
Reflexiones independientes	8524 [R _{int} = 0.0481]
Completitud a θ_{\max} (74.68°)	98.1 %
Restricciones / parámetros	0 / 472
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0347, wR ₂ = 0.0923
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0979

**Tabla A.7: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Rh(η^5 -C₅Me₅){ κ^2 -(P,C)-iPr₂PCH₂CH₂CH₂}(MeCN)][BPh₄] (19a)**

Fórmula empírica	C ₄₆ H ₆₀ BCl ₂ NPRh
Peso molecular	842.54
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.9219(3) Å b = 12.5234(4) Å c = 15.5992(5) Å α = 82.033(2)° β = 74.741(2)° γ = 75.953(3)°
Volumen	2172.75(12) Å ³
Z	2
Densidad calculada	1.288 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.883 mm ⁻¹
F(000)	884
Tamaño del cristal	0.082 x 0.054 x 0.018 mm ³
Intervalo de θ	2.946 a 74.832°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones medidas	25301
Reflexiones independientes	8657 [R _{int} = 0.0357]
Completitud a θ_{\max} (67.000°)	99.7 %
Restricciones / parámetros	0 / 479
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0372, wR ₂ = 0.0995
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1028

**Tabla A.8: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Rh(η^5 -C₅Me₅)(N₃){(*N*¹)-N₃C₂HCO₂Me}(PPh₃)] (25c)**

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₄ N ₆ O ₂ PRh
Peso molecular	668.53
Temperatura	150(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.3311(1) Å b = 18.0892(2) Å c = 20.5357(3) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.087(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3046.95(7) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.457 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.346 mm ⁻¹
F(000)	1376
Tamaño del cristal	0.04 x 0.11 x 0.17 mm ³
Intervalo de θ	3.278 a 69.671°
Intervalo de los índices	-10 ≤ h ≤ 7, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones medidas	28538
Reflexiones independientes	5672 [R _{int} = 0.0326]
Completitud a θ_{\max} (67.000°)	100.0 %
Restricciones / parámetros	0 / 515
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0262, wR ₂ = 0.0653

**Tabla A.9: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Rh(η^5 -C₅Me₅)(CN){(*N*¹)-N₃C₂H₂CN}(PPh₃)] (31c)**

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₁ N ₅ PRh
Peso molecular	619.50
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.0800(1) Å b = 13.7584(1) Å c = 17.8051(2) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99.727(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2916.69(5) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.411 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.478 mm ⁻¹
F(000)	1272
Tamaño del cristal	0.02 x 0.02 x 0.10 mm ³
Intervalo de θ	3.712 a 69.417°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 21
Reflexiones medidas	24805
Reflexiones independientes	5421 [R _{int} = 0.0466]
Completitud a θ_{\max} (67.680°)	100.0 %
Restricciones / parámetros	0 / 357
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0277, wR ₂ = 0.0633
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0357, wR ₂ = 0.0674

**Tabla A.10: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Rh(η^5 -C₅Me₅){ η^3 -PhC₃=C(Ph)CH₃}{ κ^1 -(P)-iPr₂PCH₂CH=CH₂}] [CF₃SO₃] (36a)**

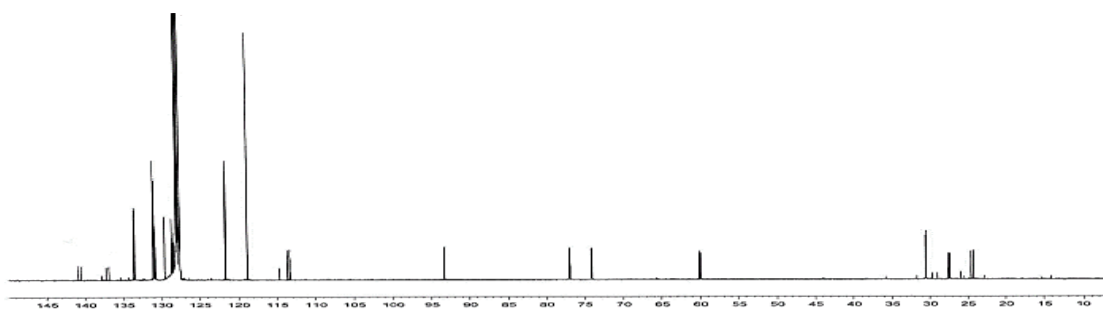
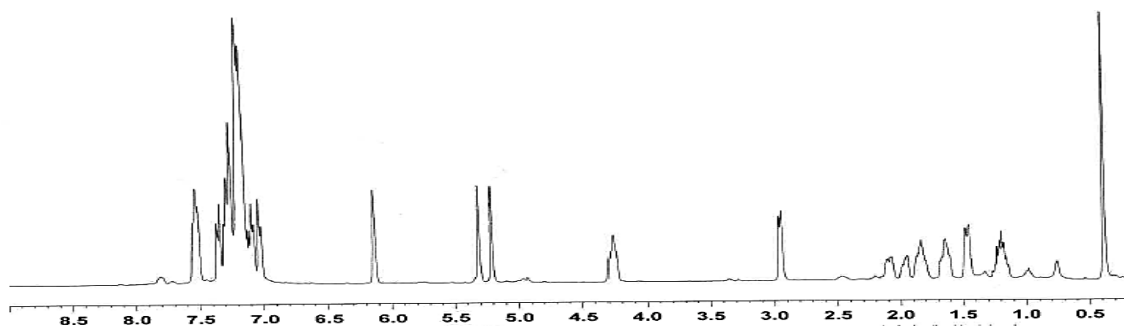
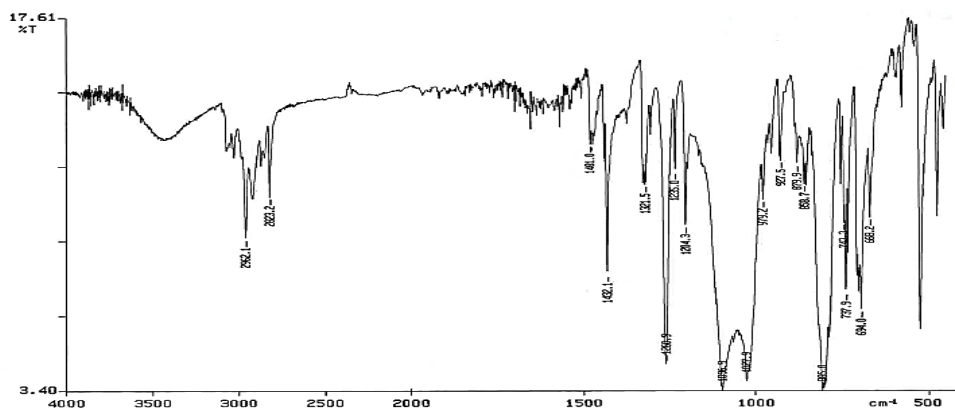
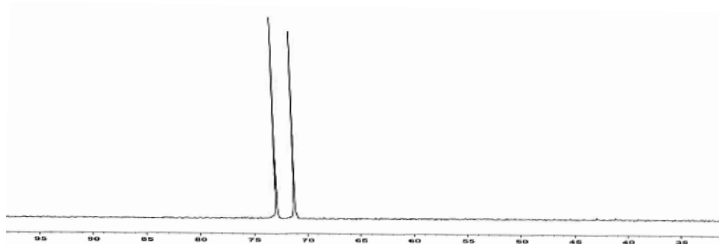
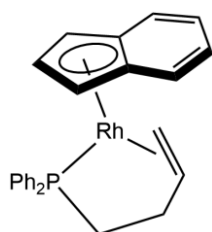
Fórmula empírica	C ₃₇ H ₄₇ F ₃ O ₃ PRhS
Peso molecular	762.68
Temperatura	293(2) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.0793(6) Å b = 11.8510(5) Å c = 32.869(2) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3536.7(4) Å ³
Z	4
Densidad calculada	1.432 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.306 mm ⁻¹
F(000)	1584
Tamaño del cristal	0.022 x 0.033 x 0.079 mm ³
Intervalo de θ	3.965 a 74.507°
Intervalo de los índices	-10 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 14, -40 ≤ l ≤ 40
Reflexiones medidas	9664
Reflexiones independientes	5985 [R _{int} = 0.0302]
Completitud a θ_{\max} (67.000°)	99.7 %
Restricciones / parámetros	0 / 425
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0761
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0777

**Tabla A.11: Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Rh(η^5 -C₅Me₅){ κ^4 -(P,C,C,C)-iPr₂PCH₂C(=CH₂)C(CH₂Ph)C=CPh}][BF₄] (40a)**

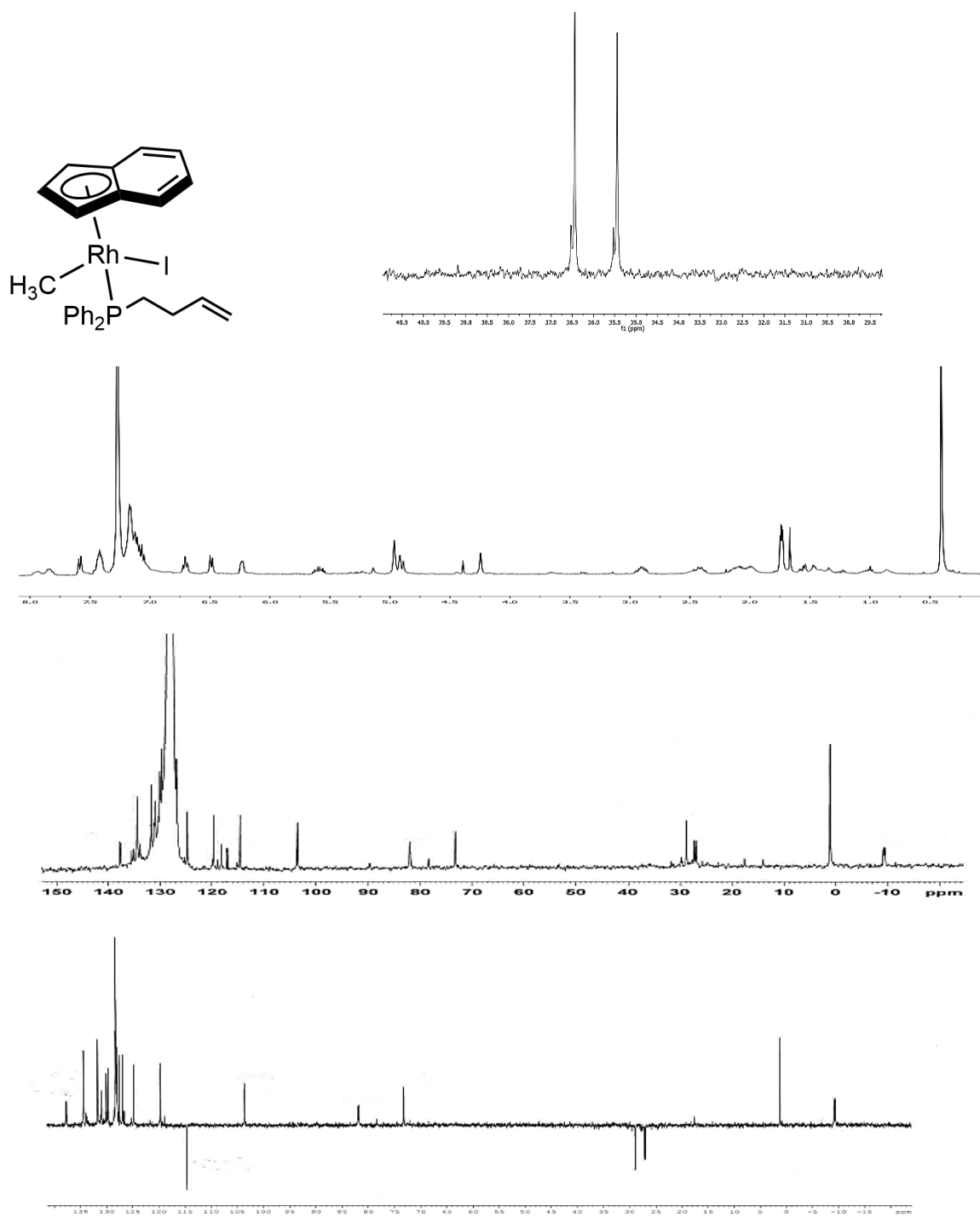
Fórmula empírica	C ₃₅ H ₄₅ BF ₄ PRh
Peso molecular	686.40
Temperatura	133(3) K
Radiación	1.5418 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pn2 ₁ a
Dimensiones de la celda unidad	a = 21.4176(2) Å b = 33.1623(4) Å c = 9.1658(1) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	6510.07(12) Å ³
Z	8
Densidad calculada	1.401 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.086 mm ⁻¹
F(000)	2848
Tamaño cristal	0.05 x 0.08 x 0.29 mm ³
Intervalo de θ	4.128 to 69.672°.
Intervalo de los índices	-26 ≤ h ≤ 24, -39 ≤ k ≤ 37, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexiones medidas	28988
Reflexiones independientes	11492 [R _{int} = 0.0335]
Completitud a θ_{\max} (67.000°)	100.0 %
Restricciones / parámetros	33 / 902
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0641, wR ₂ = 0.1788
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0698, wR ₂ = 0.1878

Apéndice II

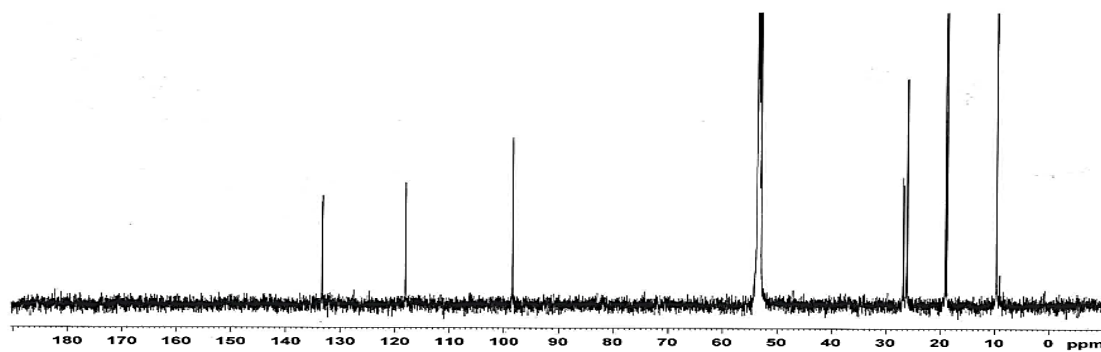
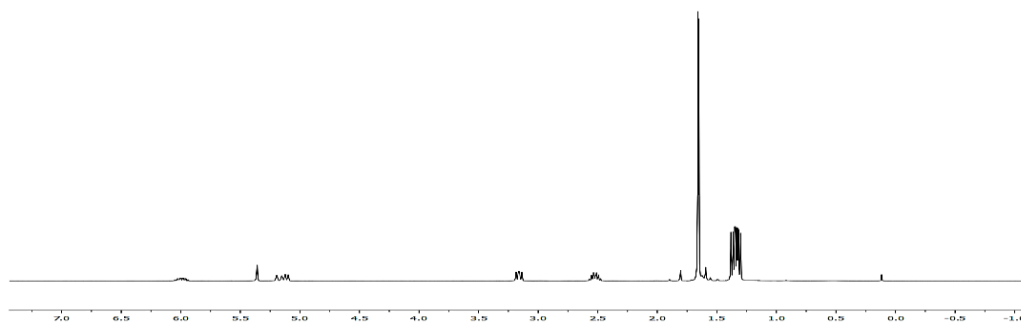
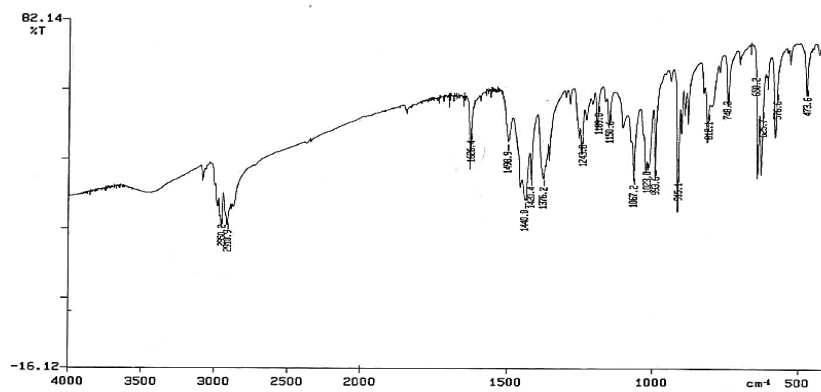
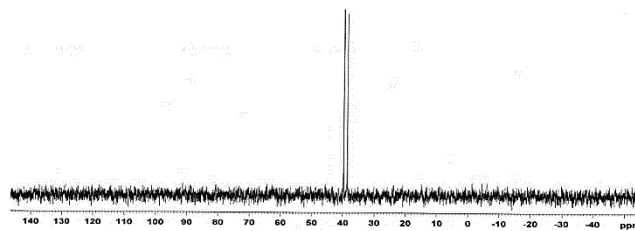
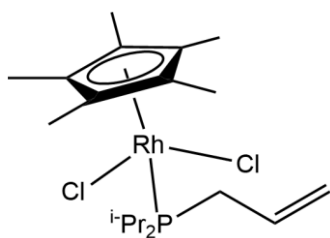
Espectros seleccionados



Espectros de IR y RMN de ^{31}P (^1H), ^1H y ^{13}C (^1H) del complejo **1**.

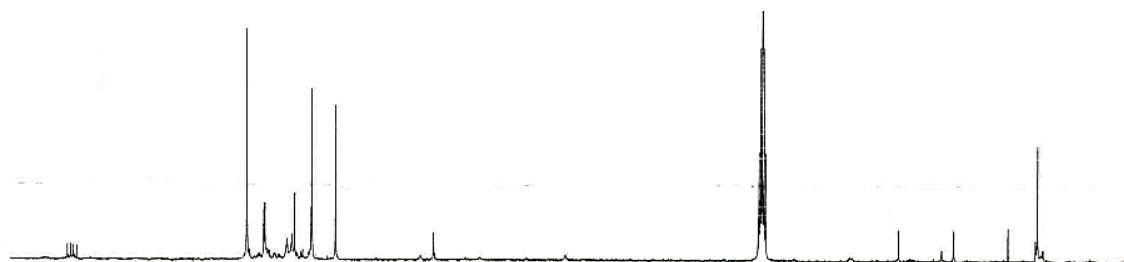
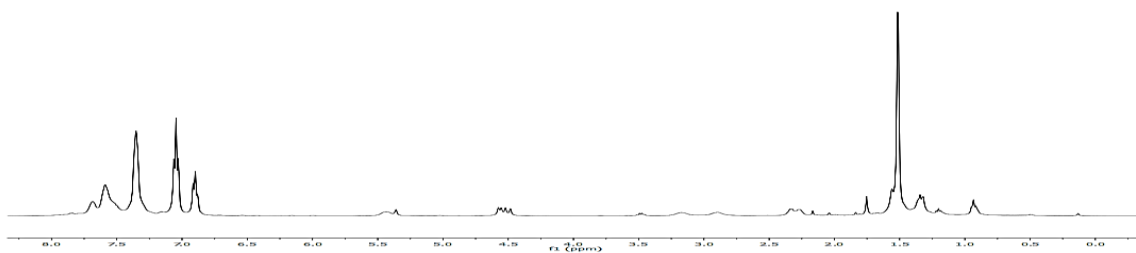
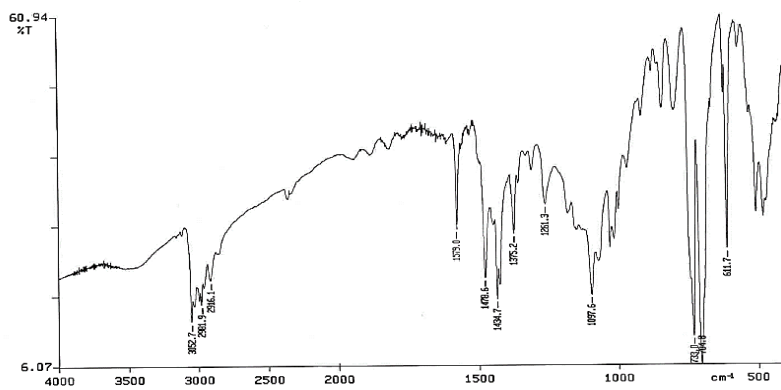
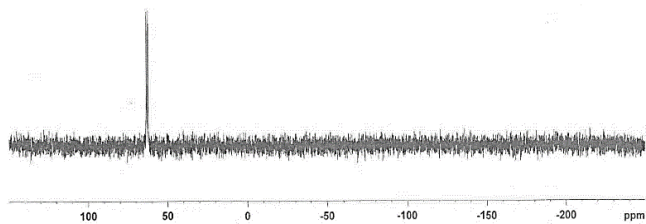
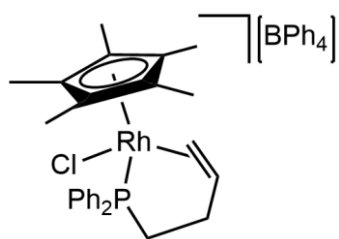


Espectros de RMN de ³¹P {¹H}, ¹H, ¹³C{¹H} y DEPT del complejo 6.

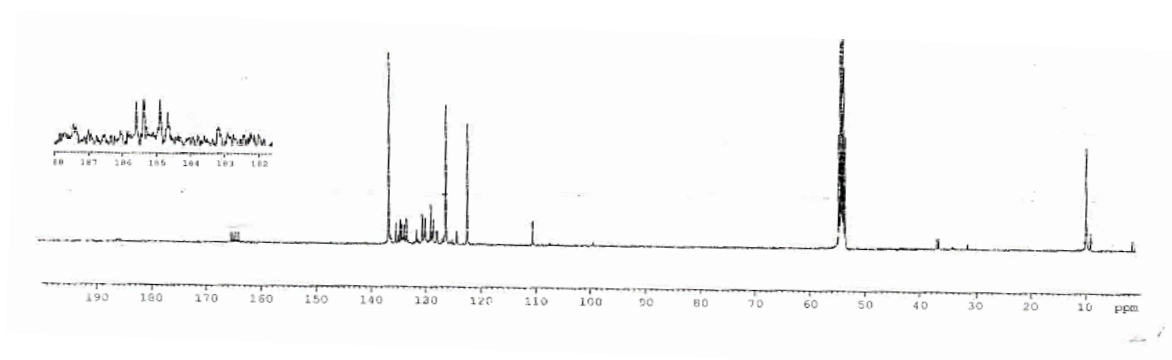
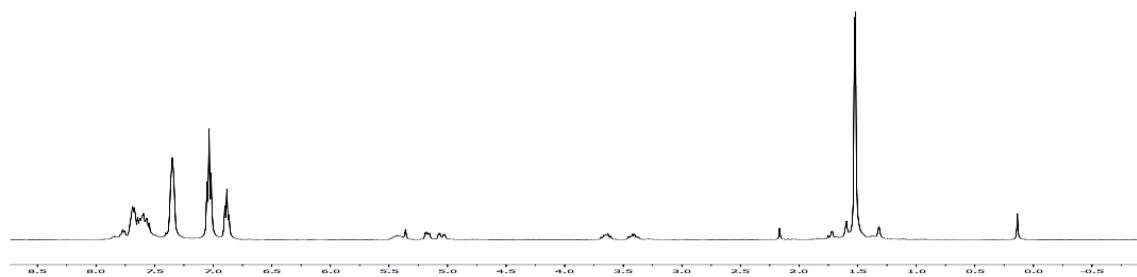
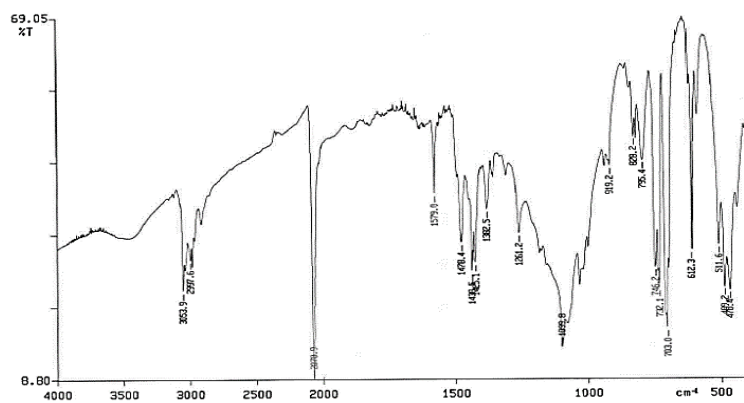
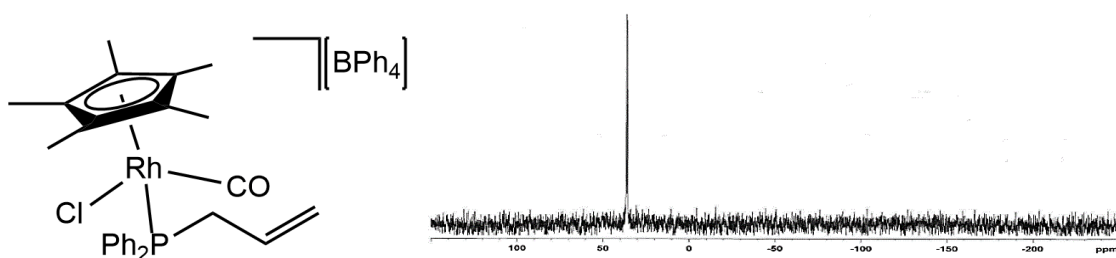


Espectros de IR y RMN de ^{31}P { ^1H }, ^1H y ^{13}C { ^1H } del complejo **7a**.

Apéndice II

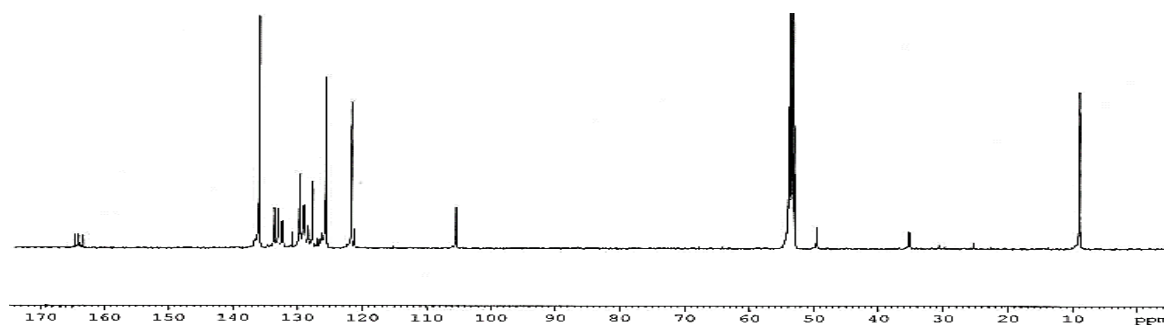
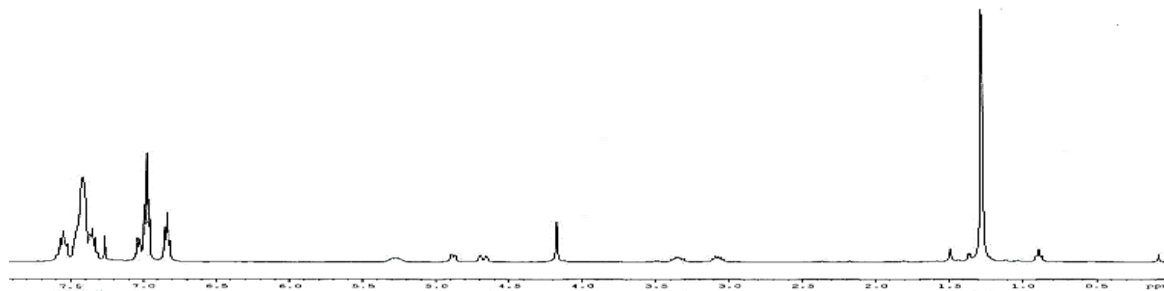
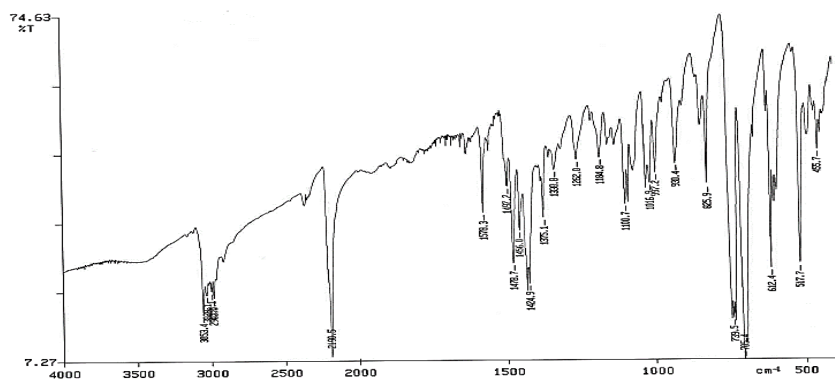
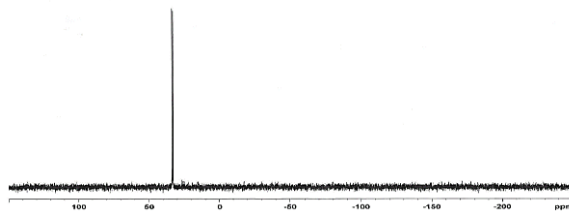
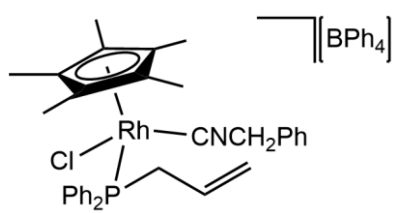


Espectros de IR y RMN de ³¹P {¹H}, ¹H y ¹³C{¹H} del complejo **8c**.

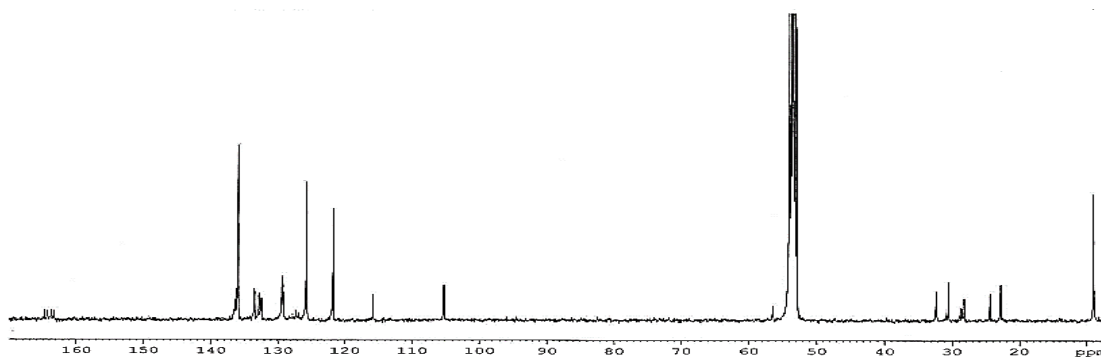
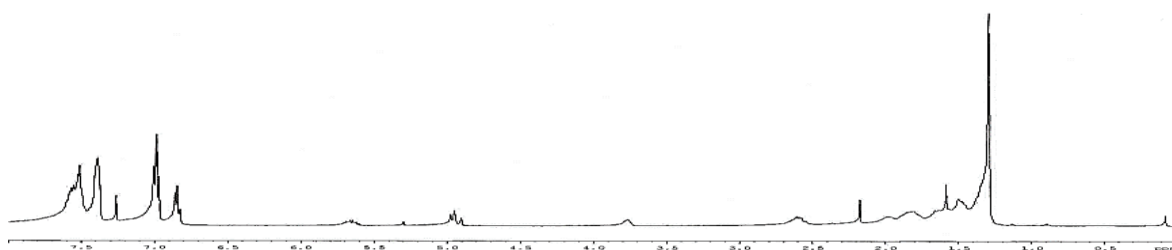
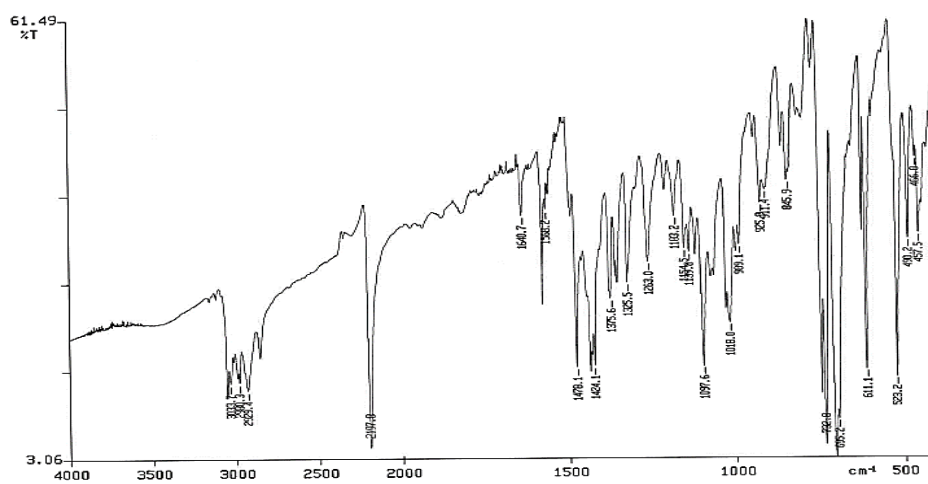
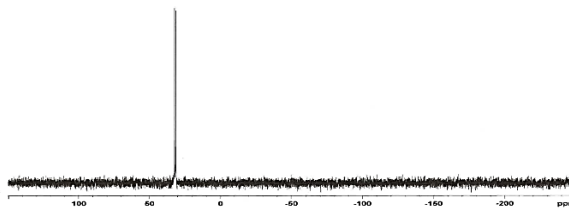
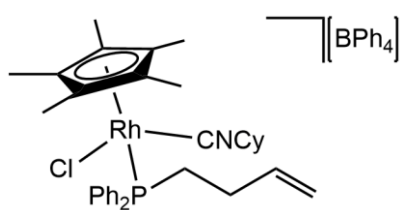


Espectros de IR y RMN de ^{31}P (^1H), ^1H y ^{13}C (^1H) del complejo **9b**.

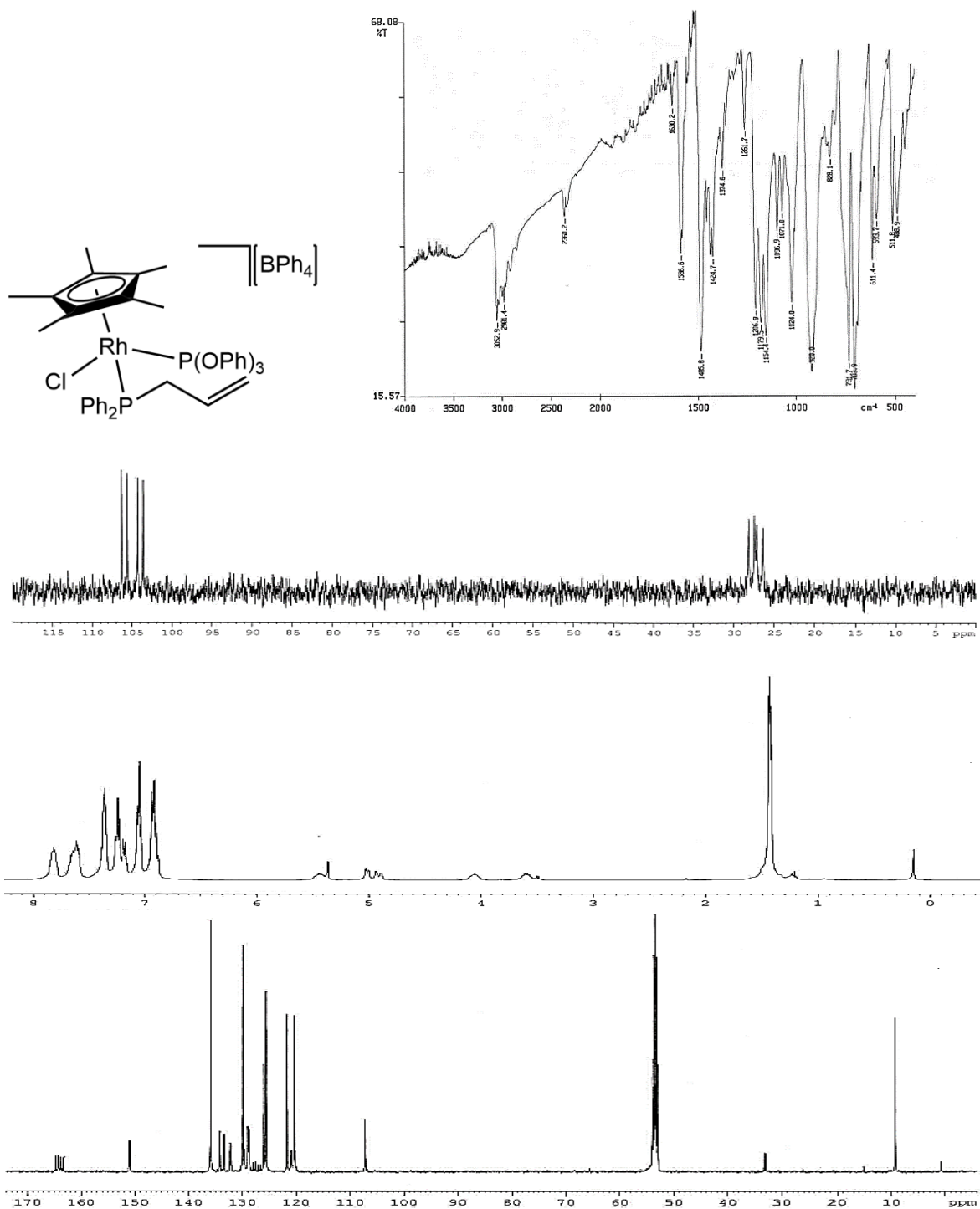
Apéndice II



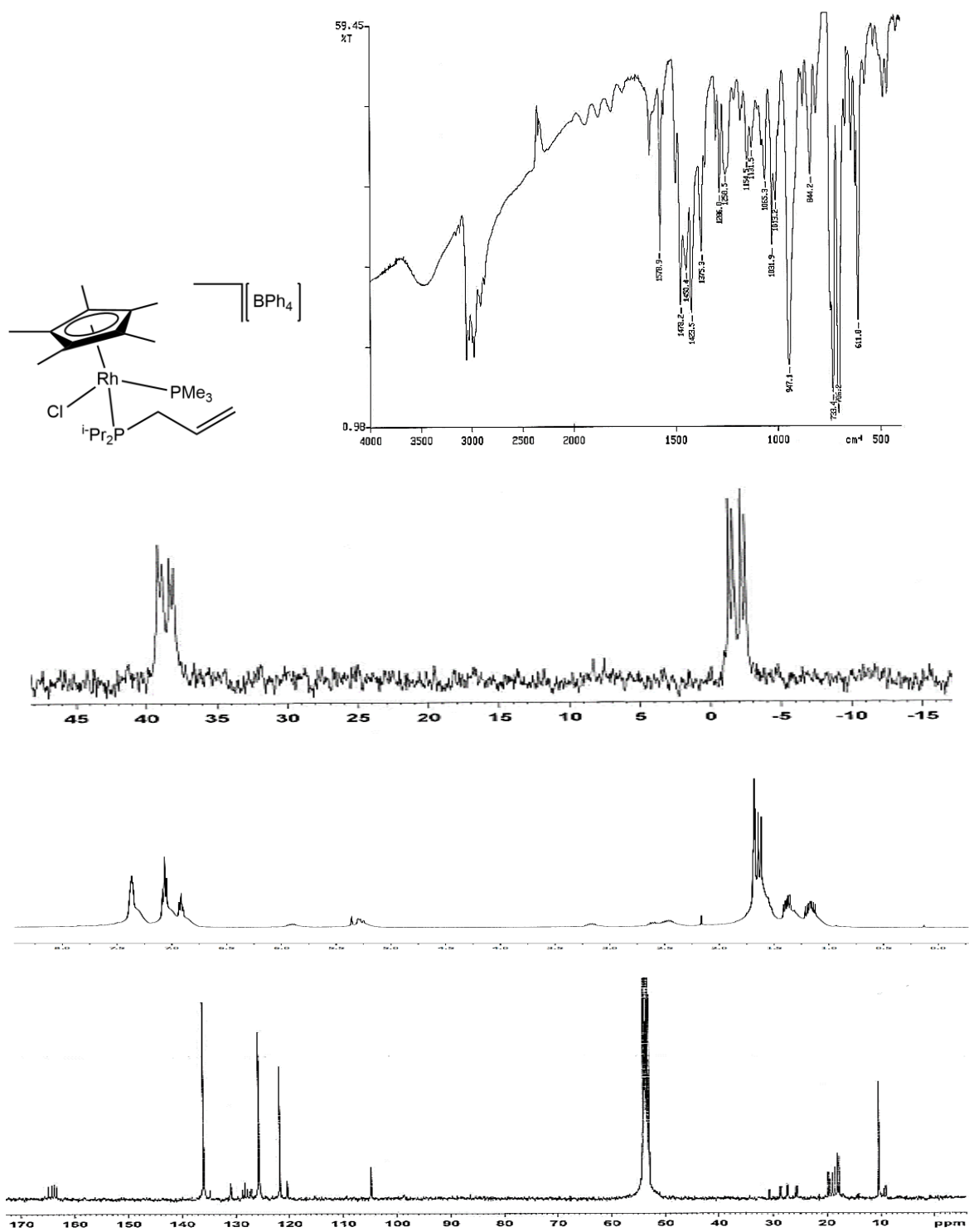
Espectros de IR y RMN de ^{31}P { ^1H }, ^1H y ^{13}C { ^1H } del complejo **10b**.



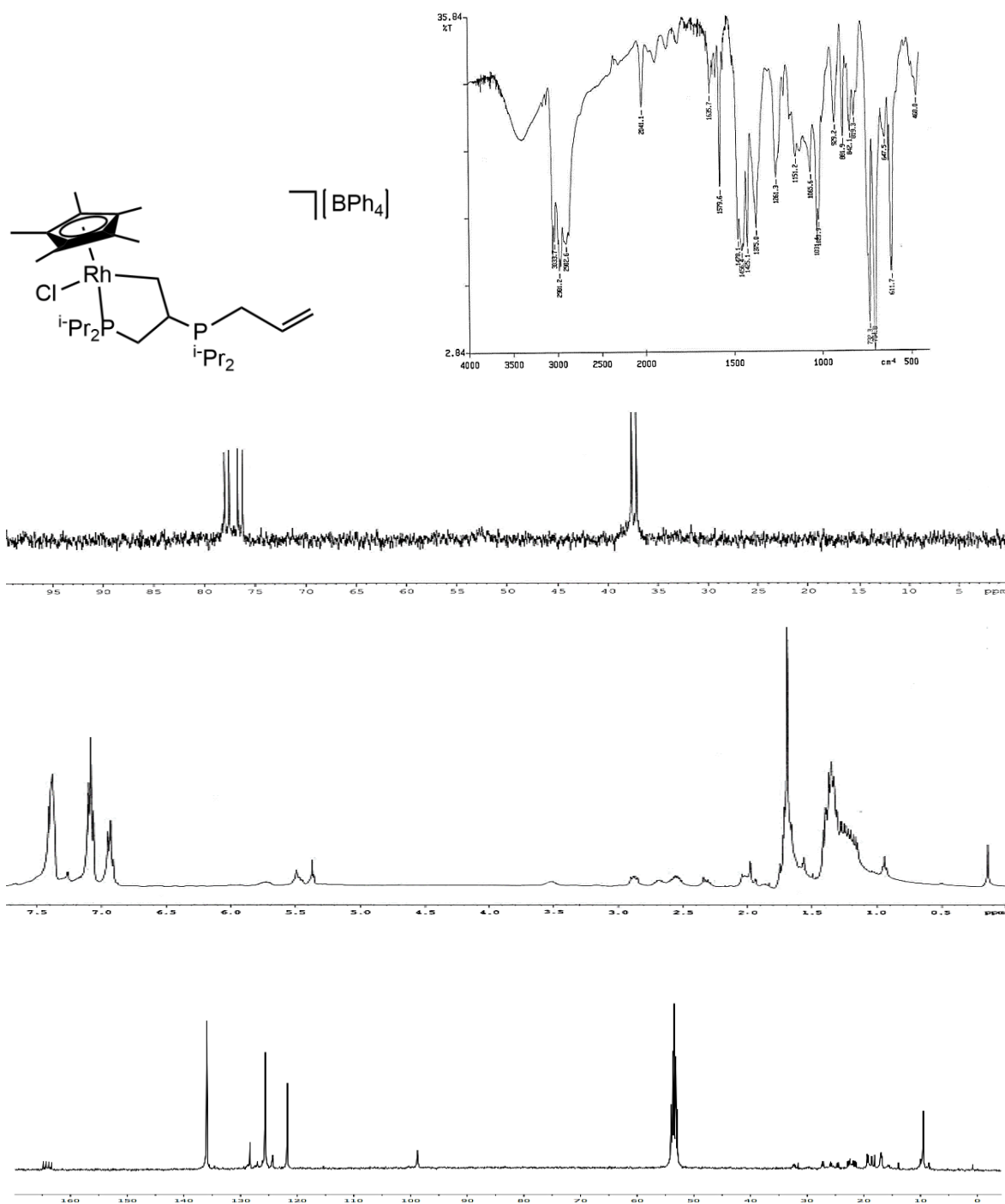
Espectros de IR y RMN de ^{31}P (^1H), ^1H y ^{13}C (^1H) del complejo **11c**.



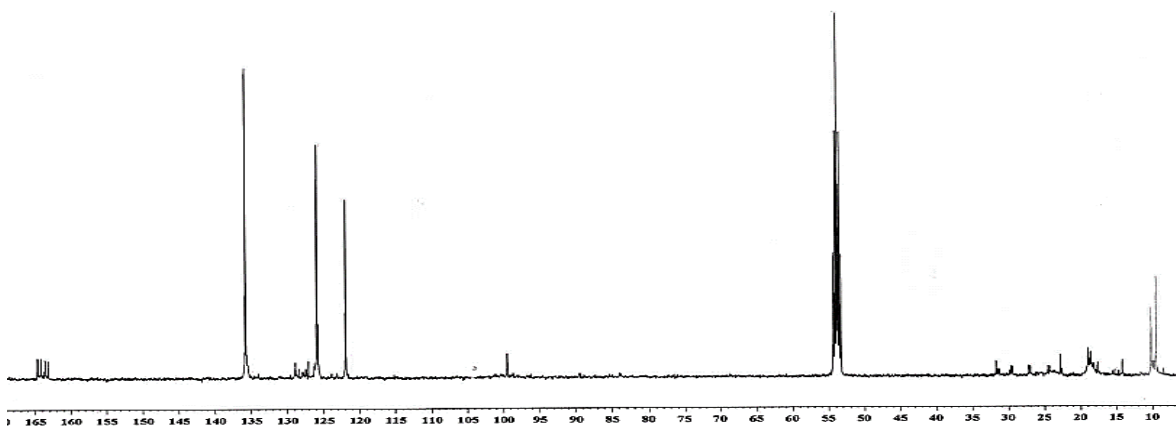
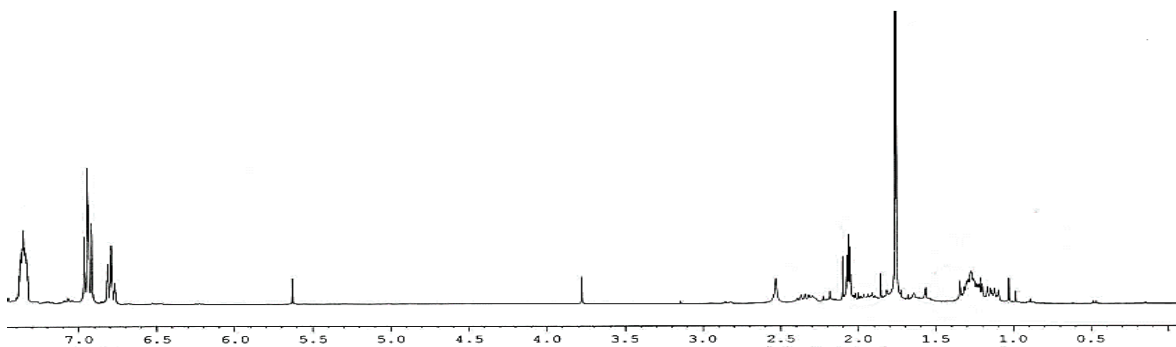
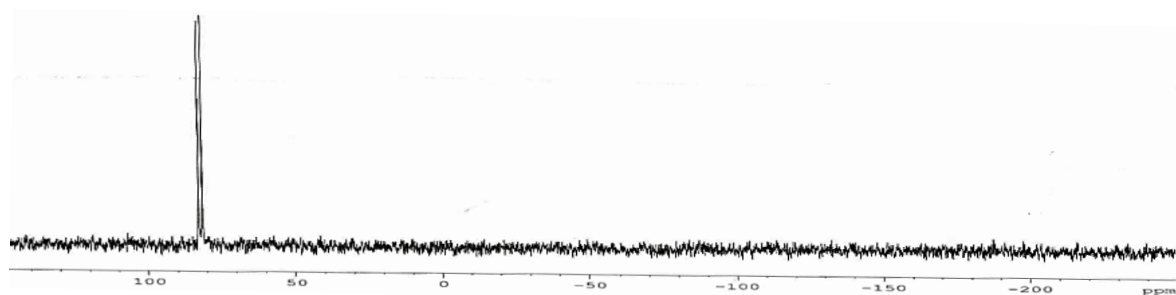
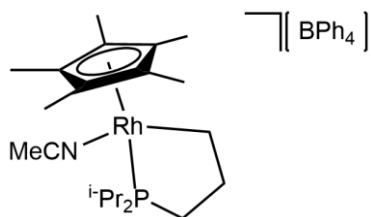
Espectros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **13b**.



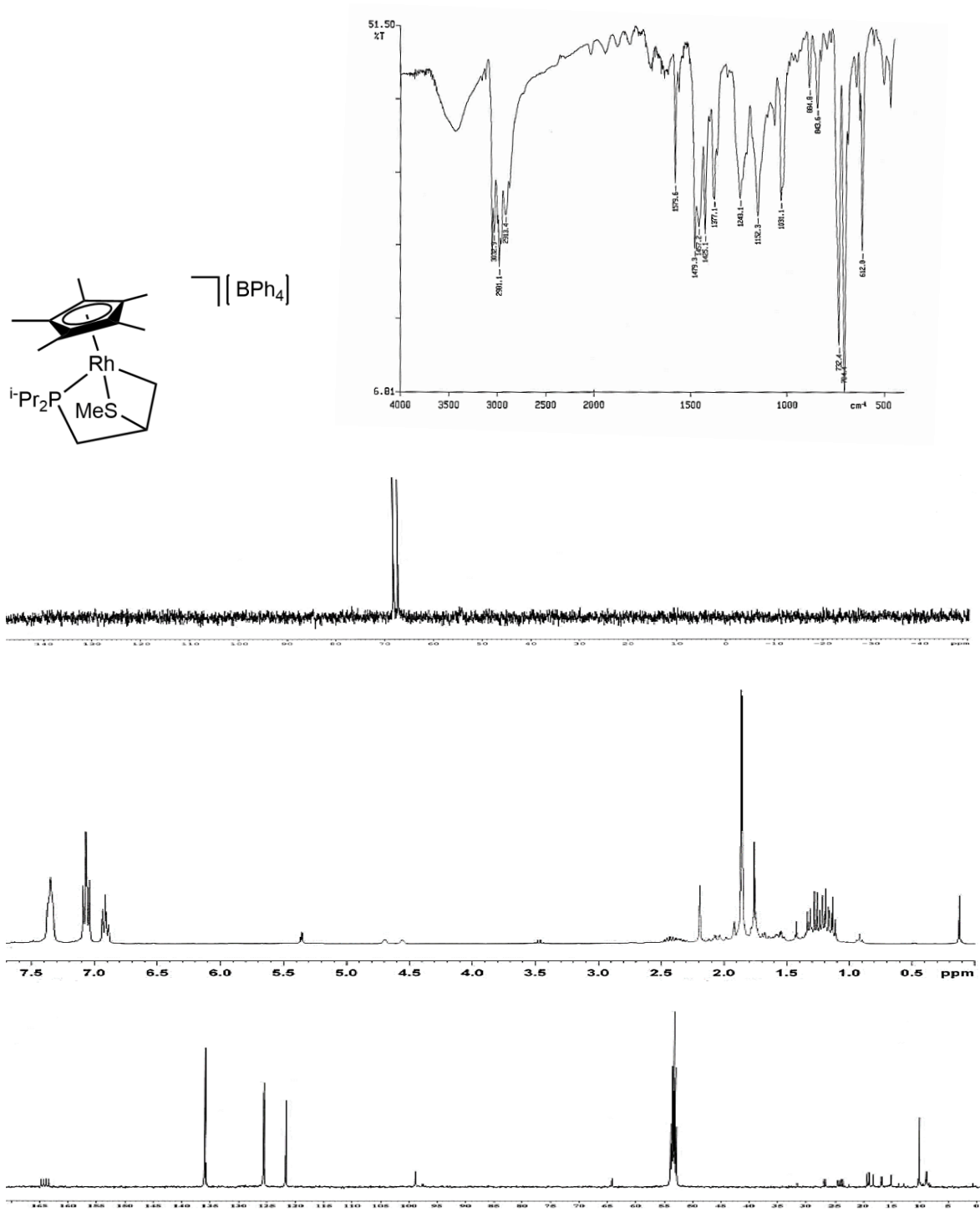
Espectros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **14a**.



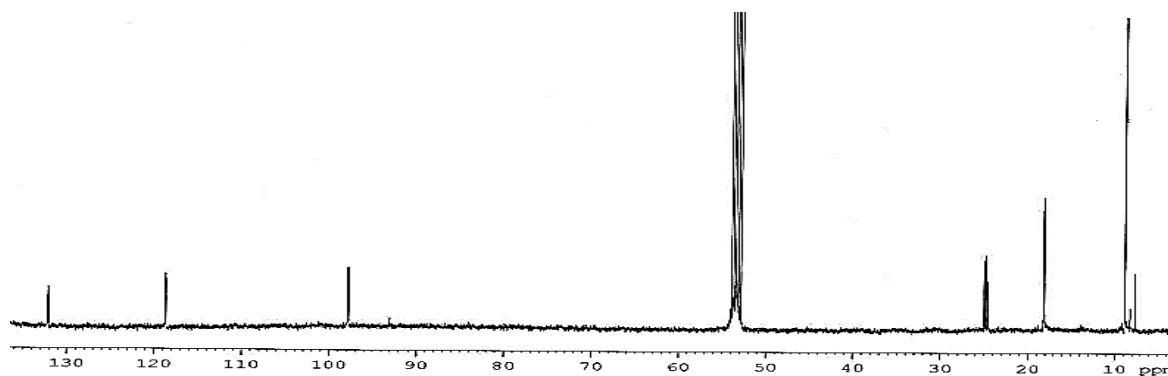
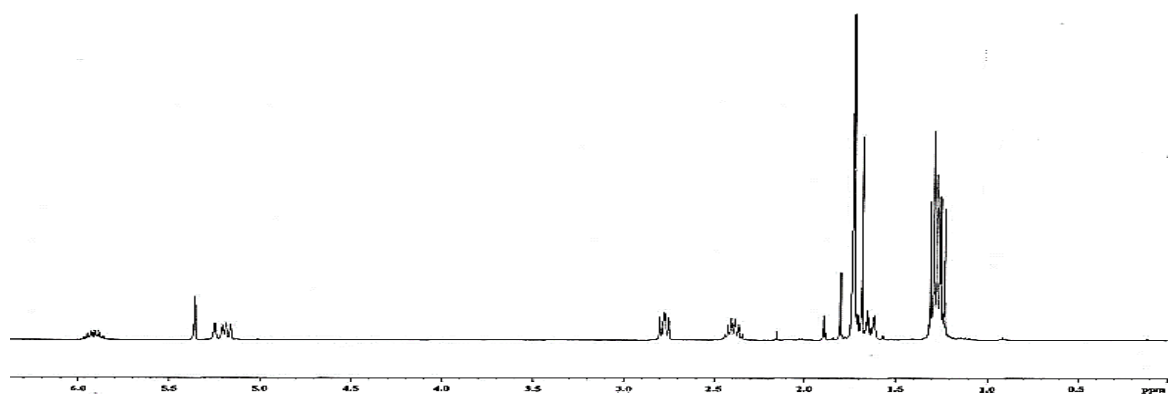
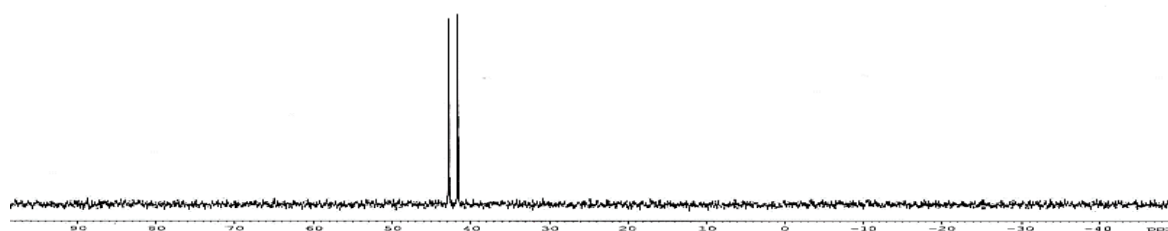
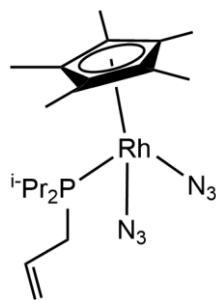
Espectros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **17a**.



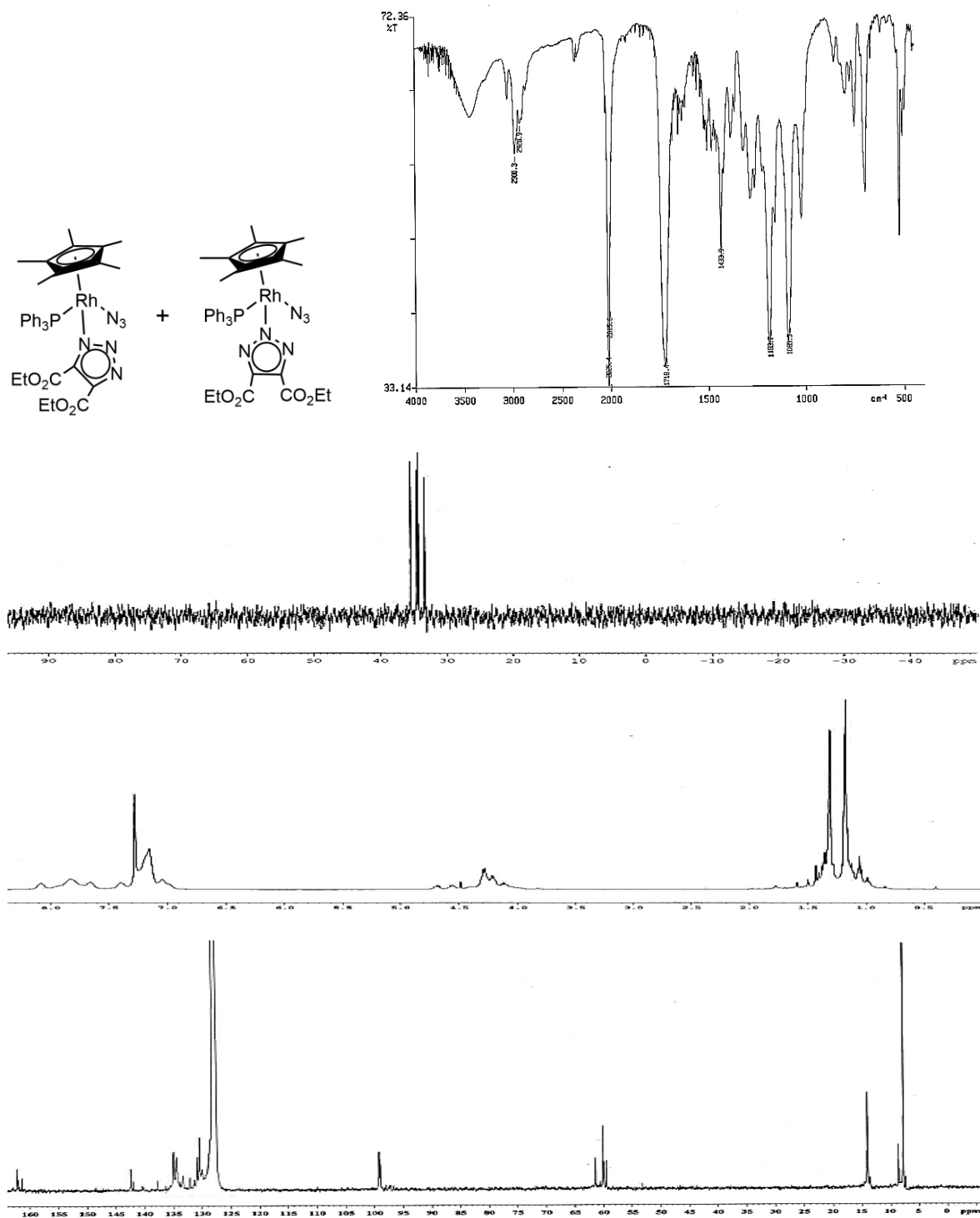
Espectros de RMN de ³¹P {¹H}, ¹H y ¹³C{¹H} del complejo **19a**.



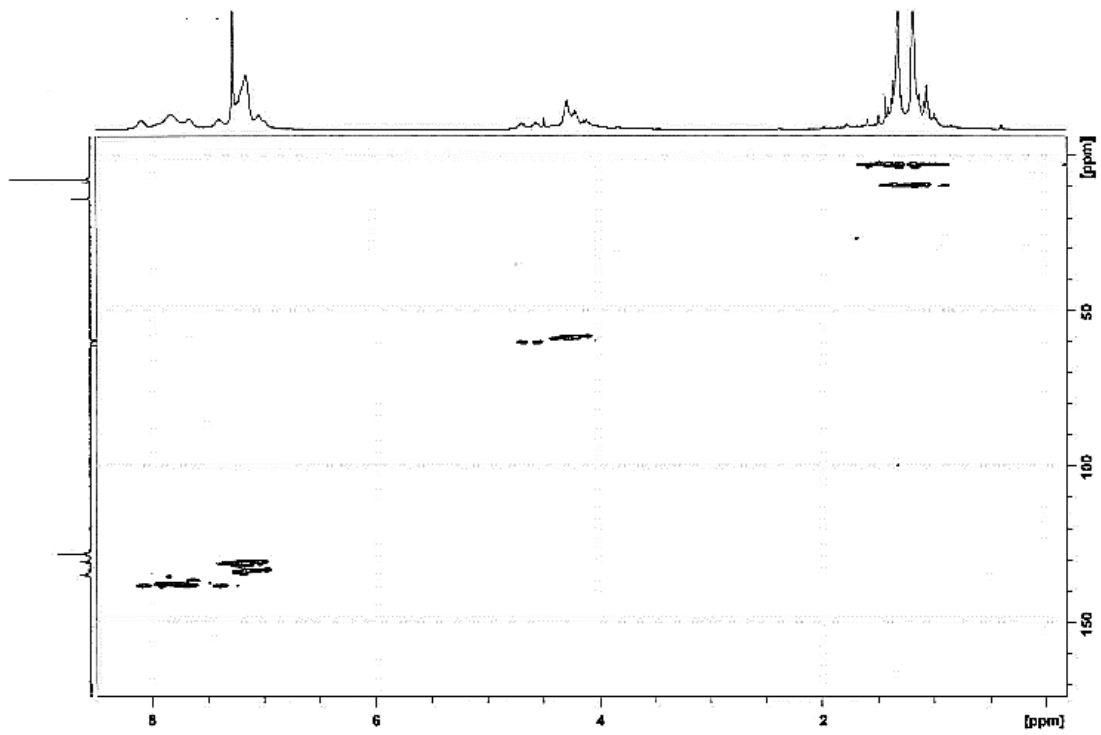
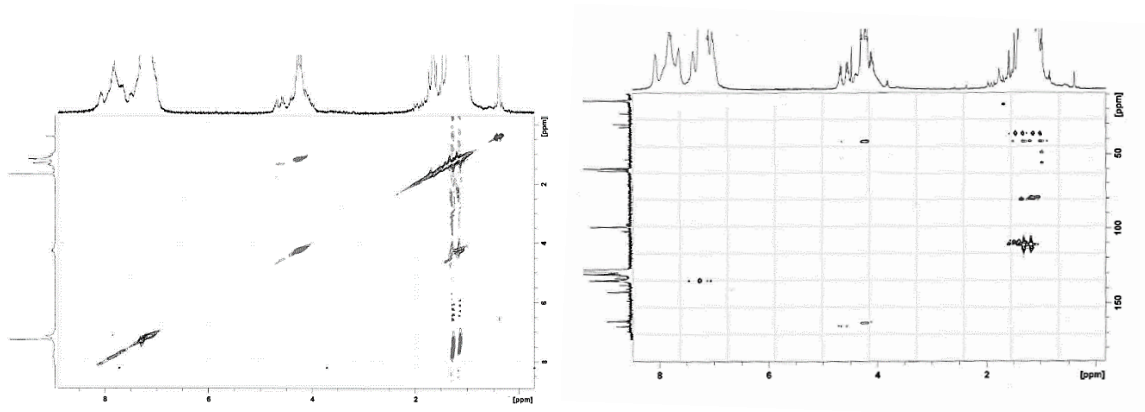
Espectros de IR y RMN de ³¹P {¹H}, ¹H y ¹³C {¹H} del complejo 20a.



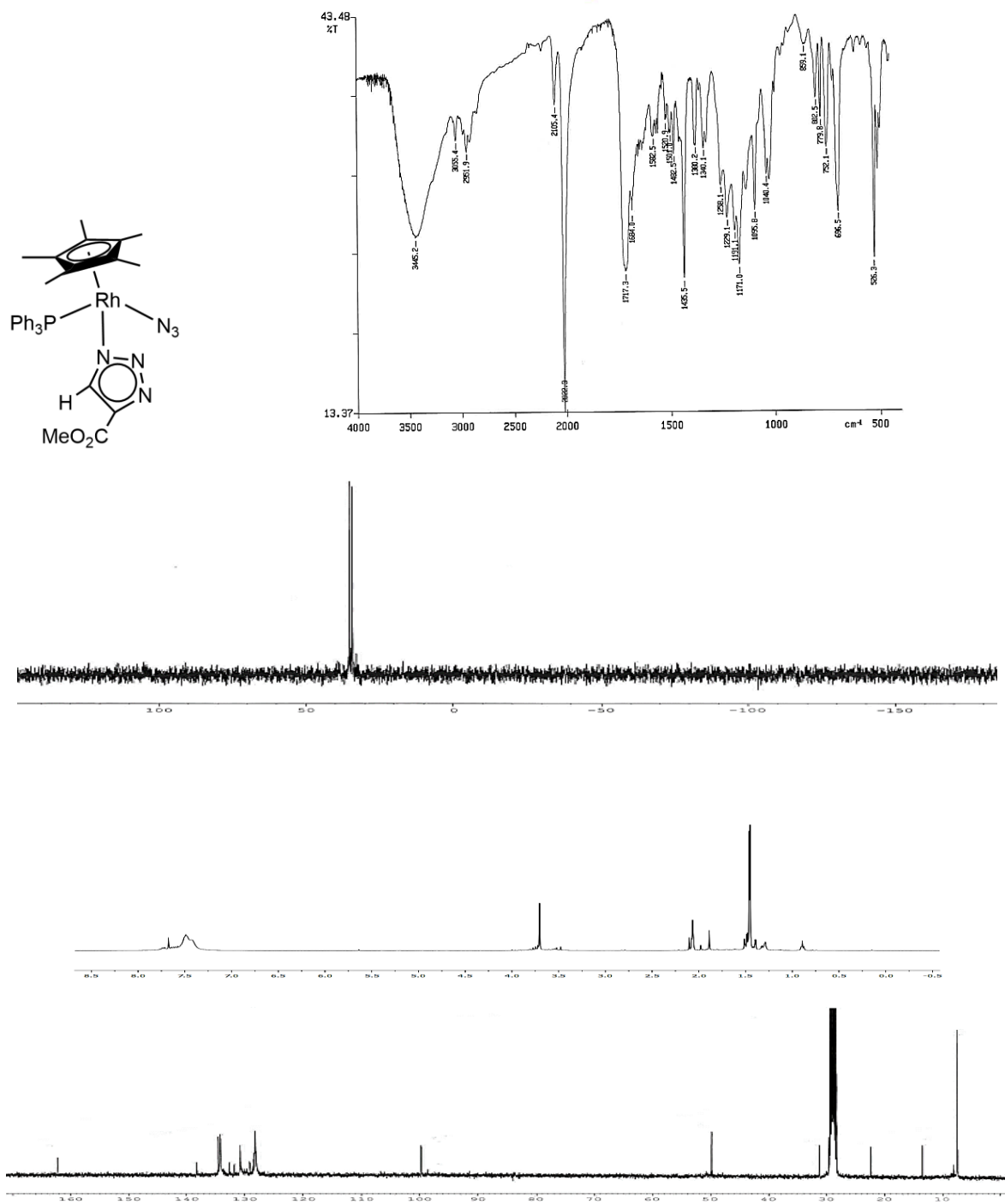
Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **22a**.



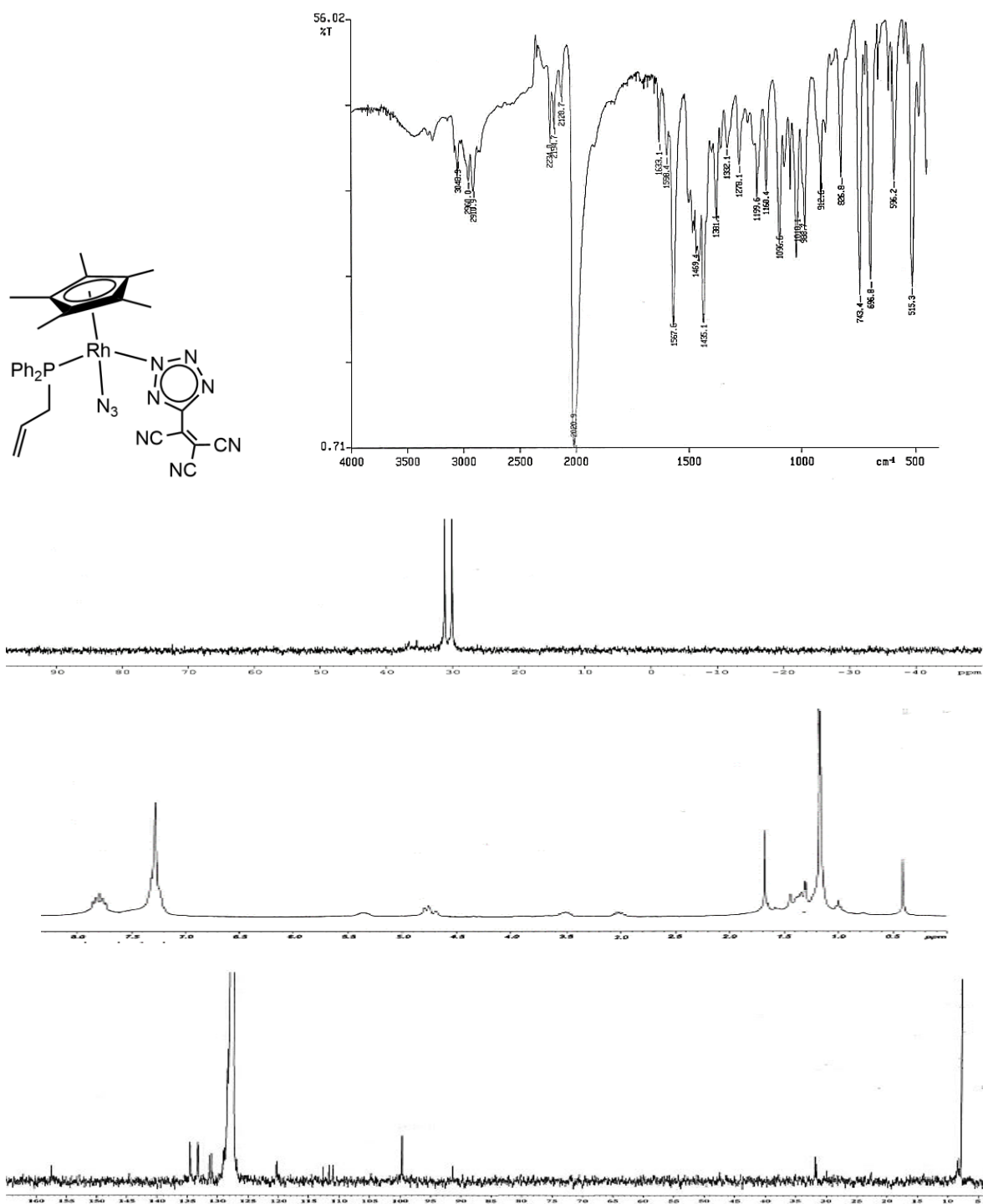
Espectros de IR y RMN de ³¹P {¹H}, ¹H y ¹³C {¹H} del complejo **24c**.



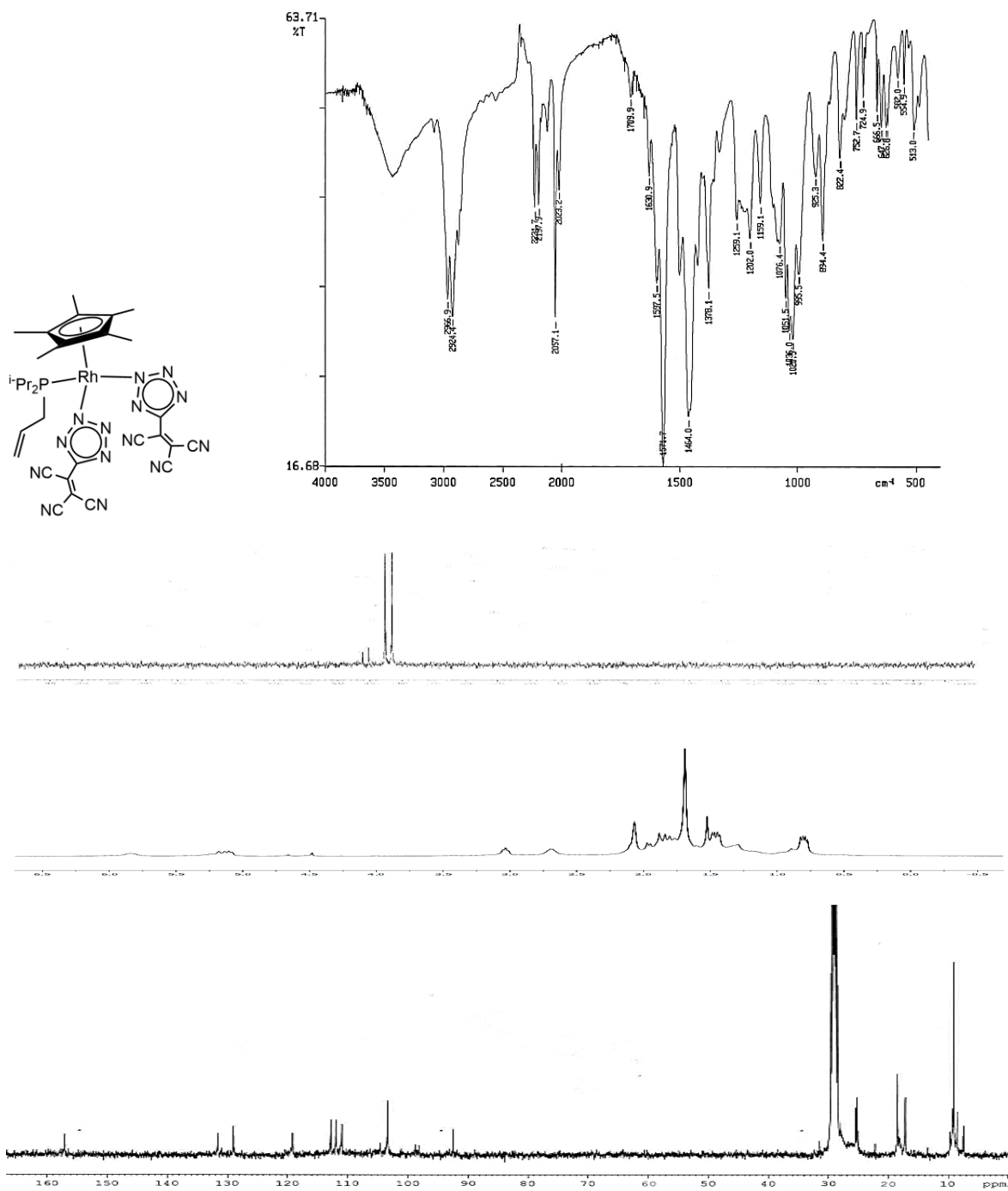
Espectros de RMN bidimensionales COSY, HMBC y HSQC del complejo **24c**.



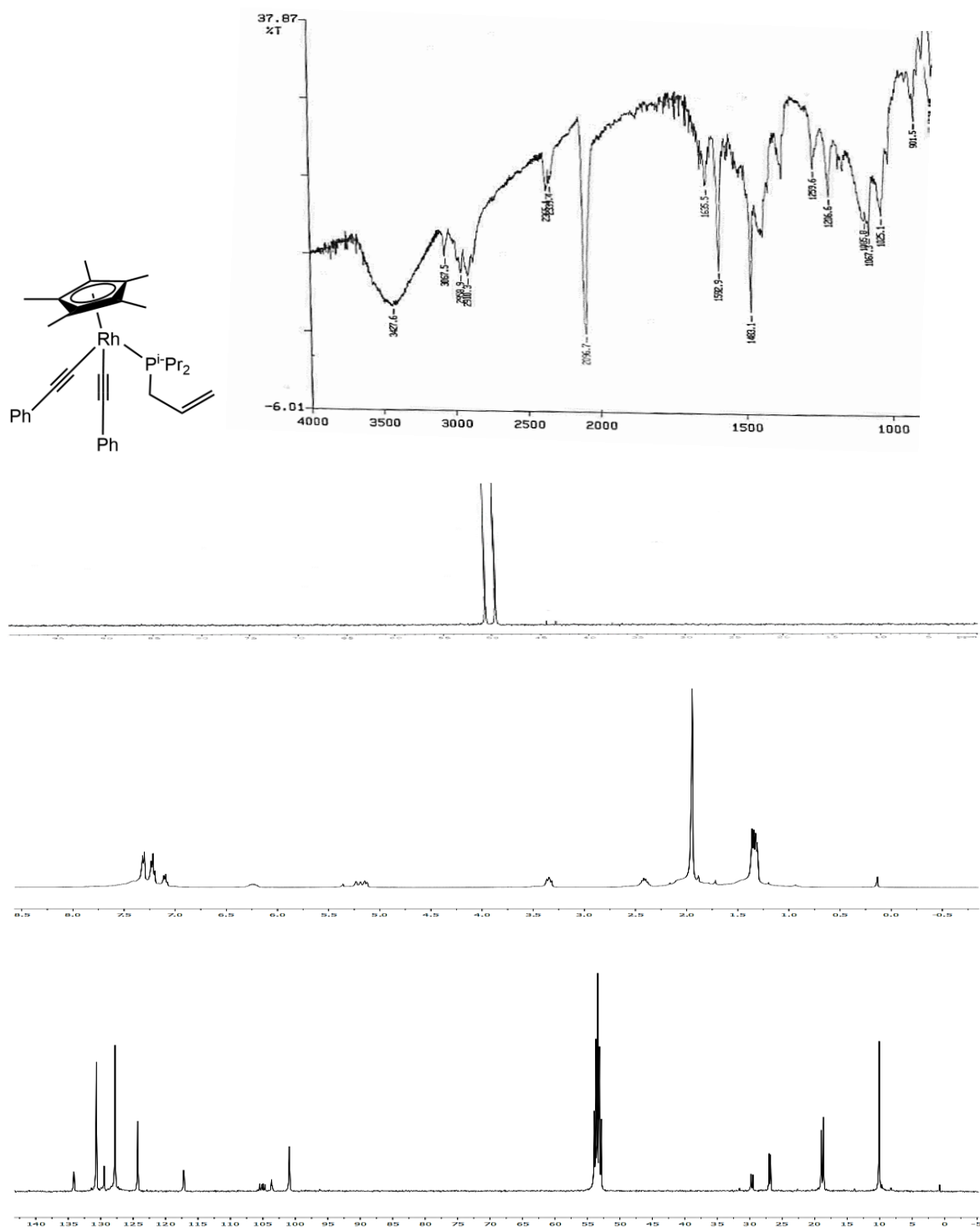
Espectros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **25c**.



Espectros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **28b**.

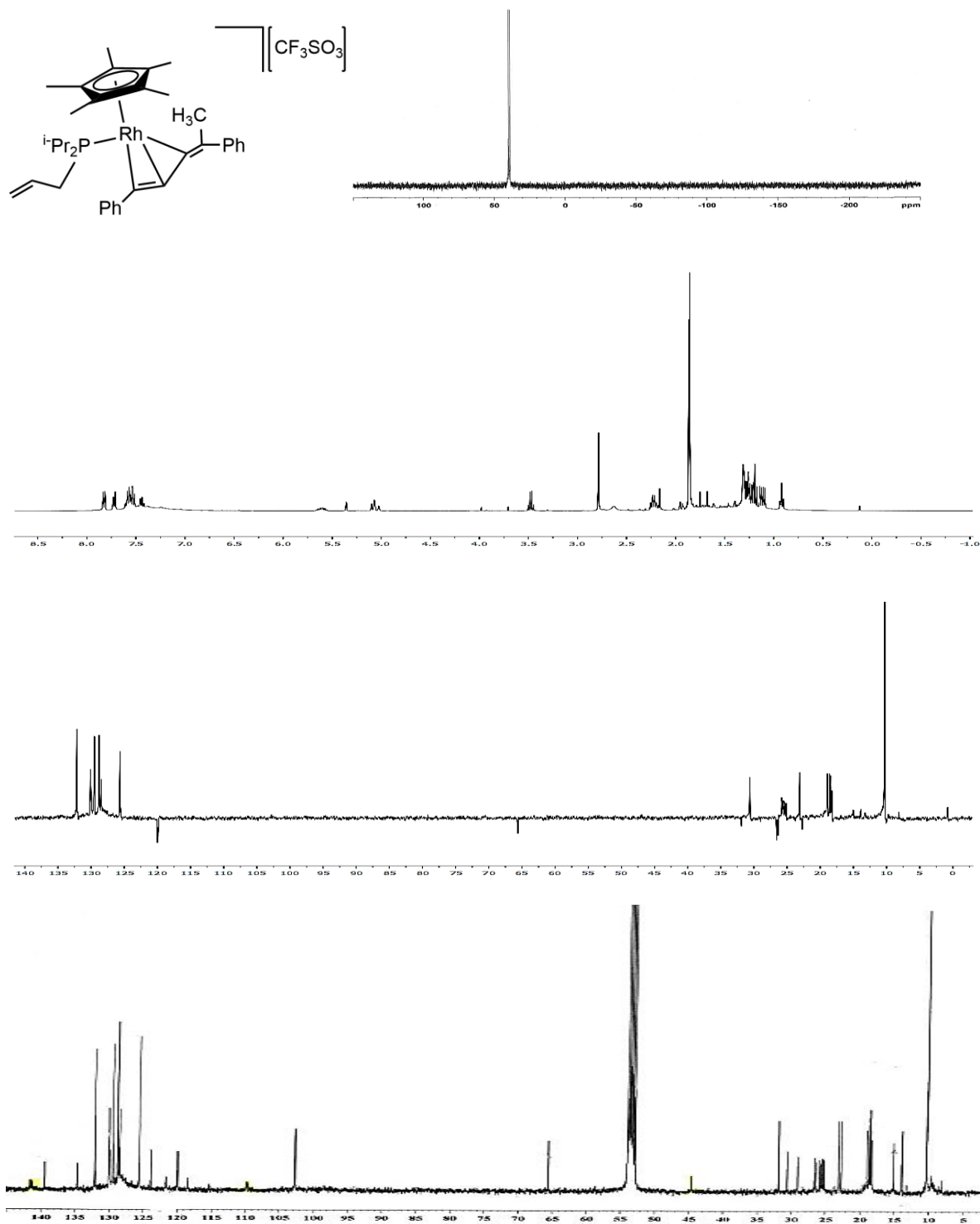


Espetros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **29a**.

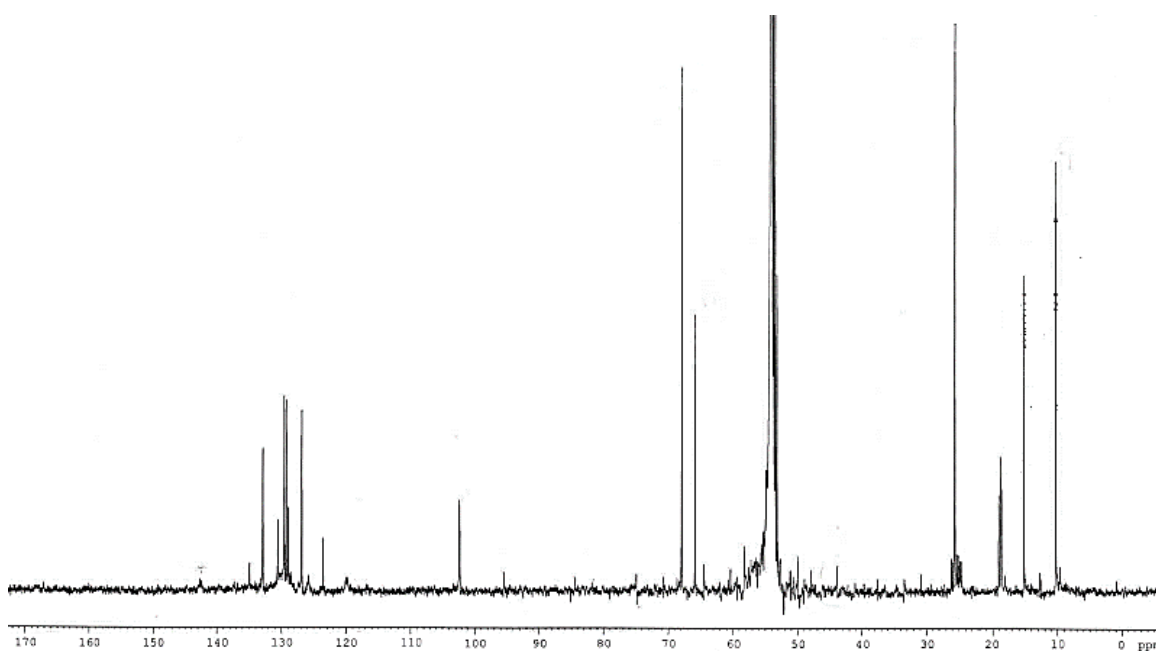
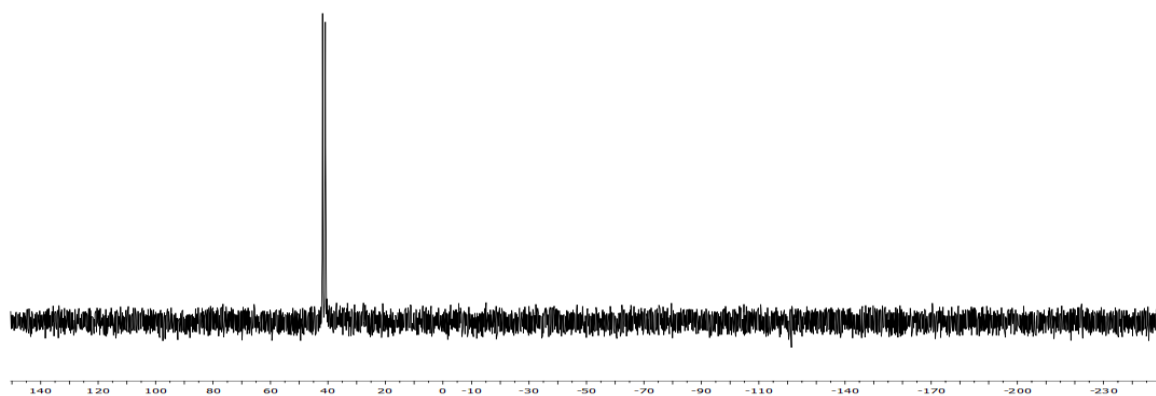
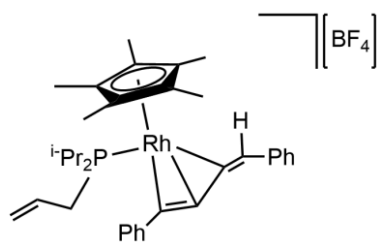


Espectros de IR y RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **32a**.

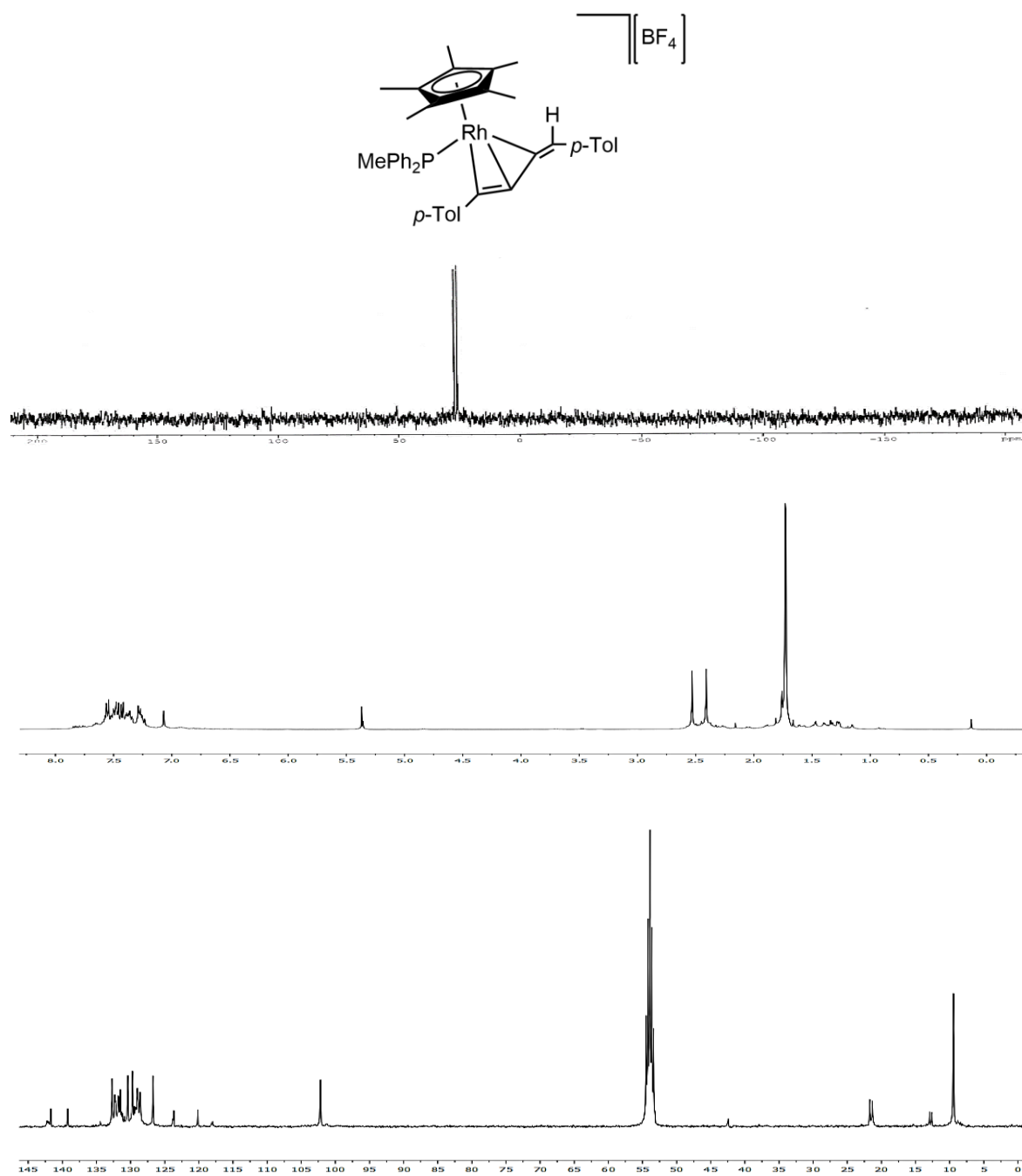
Apéndice II



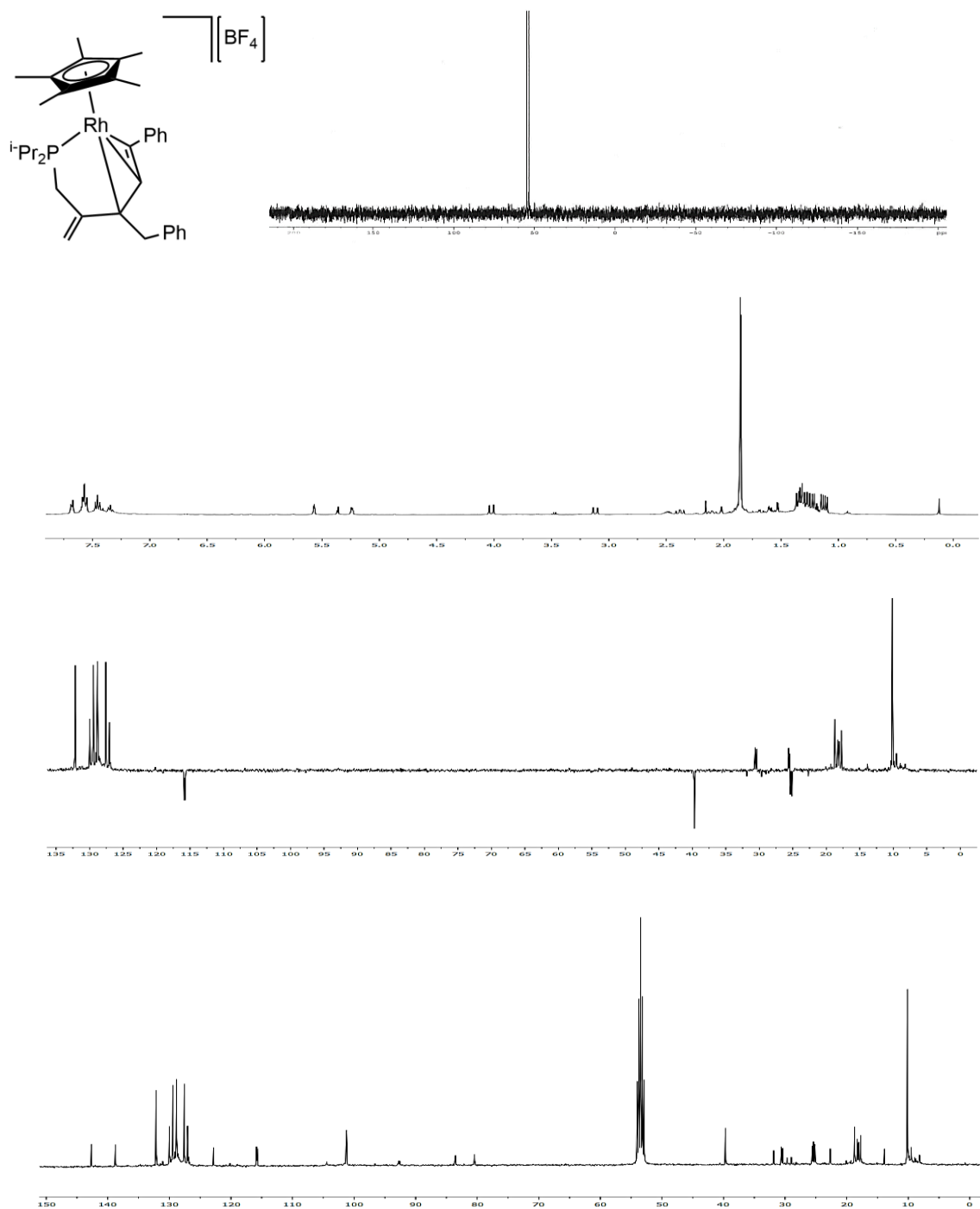
Espectros de RMN ³¹P {¹H}, ¹H, DEPT y ¹³C {¹H} del complejo **36a**.



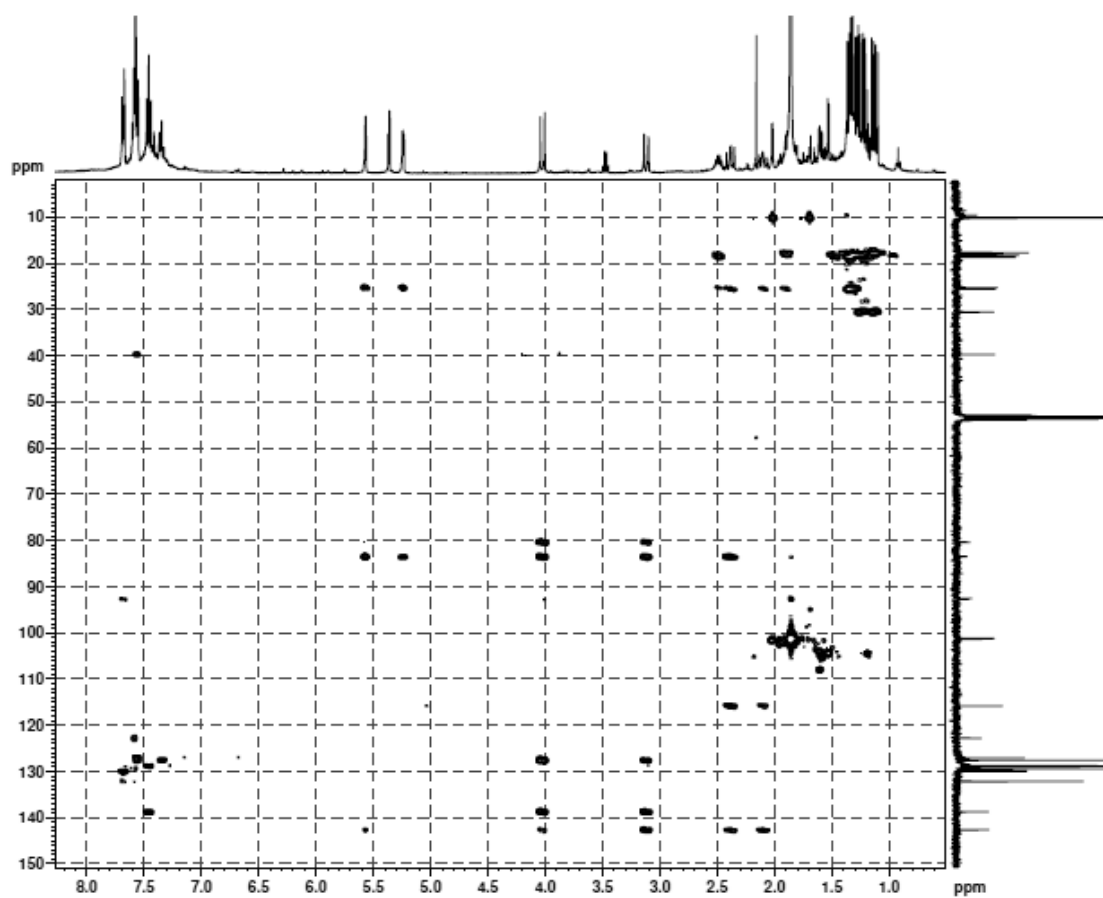
Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del complejo **38a**.



Espectros de RMN de ³¹P {¹H}, ¹H y ¹³C {¹H} del complejo **39d**.



Espectros de RMN de ³¹P {¹H}, ¹H, DEPT y ¹³C {¹H} del complejo 40a.



Espectro bidimensional HMBC del complejo 40a.

