

# **UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**“MÁSTER UNIVERSITARIO EN QUÍMICA Y DESARROLLO  
SOSTENIBLE”**

## **REACTIVIDAD DE COMPLEJOS INDENILO DE IRIDIO(III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO**

**ALBA SÁNCHEZ CONDADO**

JULIO, 2016

# Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

## Universidad de Oviedo

*Trabajo Fin de Máster*

*Curso 2015-2016*

D<sup>a</sup>. **Alba Sánchez Condado**, Graduada en Química, ha realizado la Memoria titulada **“REACTIVIDAD DE COMPLEJOS INDENILO DE IRIDIO(III) CON ALILDIIISOPROPILFOSFANO”** bajo la dirección de la Profesora Dña. M<sup>a</sup> Pilar Gamasa Bandrés, Catedrática de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica que la citada Memoria se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección y autoriza su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster del Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso 2015-2016.

Oviedo, a 14 de Julio de 2016

Fdo. Alba Sánchez Condado

Fdo. M<sup>a</sup> Pilar Gamasa Bandrés

## **ÍNDICE**

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>9</b>
<b>2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS PRECURSORES INDENILO DE IRIDIO(I) Y DE IRIDIO(III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO</b>	<b>11</b>
<b>2.1.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO <math>[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]</math></b>	<b>11</b>
<b>2.1.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> (1)</b>	<b>12</b>
<b>2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS INDENILO DE IRIDIO(III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO A PARTIR DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> (1)</b>	<b>15</b>
<b>2.2.1 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> FRENTE A FOSFITOS</b>	<b>15</b>
Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (2), Ph (3)) y $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})\}\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (4)	
<b>2.2.2. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> FRENTE A FOSFANOS</b>	<b>23</b>
Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{R})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (5a, 5b), Me (6a, 6b))	
<b>2.2.3 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> FRENTE A FOSFINITOS</b>	<b>28</b>
Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (7a, 7b) y $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (8)	

<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
<b>3.1. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA</b>	<b>32</b>
<b>3.2. TÉCNICAS GENERALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS</b>	<b>32</b>
<b>3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES DE IRIDIO(I) Y DE IRIDIO(III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO <math>[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]</math></b>	<b>36</b>
<b>3.3.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> (1)</b>	<b>37</b>
<b>3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS INDENILO DE IRIDIO(III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO A PARTIR DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> (1)</b>	<b>39</b>
<b>3.4.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> FRENTE A FOSFITOS</b>	<b>39</b>
Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Me (2), Ph (3)) y $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (4)	
<b>3.4.2. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO <math>[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]</math> FRENTE A FOSFANOS</b>	<b>45</b>
Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{R})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (5a, 5b), Me (6a, 6b))	

<b>3.4.3. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [IrCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){κ(<i>P</i>)-<sup><i>i</i></sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] FRENTE A FOSFINITOS</b>	<b>49</b>
Síntesis de los complejos [IrCl(η <sup>5</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ){κ <sup>2</sup> ( <i>P,C</i> )- <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH{P(OEt)Ph <sub>2</sub> }CH <sub>2</sub> }] [BPh <sub>4</sub> ] ( <b>7a</b> , <b>7b</b> ) y [IrCl(η <sup>5</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ){P(OEt)Ph <sub>2</sub> }] {κ( <i>P</i> )- <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> }] [BPh <sub>4</sub> ] ( <b>8</b> )	
<b>3.5. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO [IrCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){P(OMe)<sub>3</sub>}] {κ(<i>P</i>)-<sup><i>i</i></sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (2) POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X</b>	<b>51</b>
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>52</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>54</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

En todo el texto:

ADIP	Alildiisopropilfosfano, C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> P
ADPP	Alildifenilfosfano, C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> P
coe	Cicloocteno, C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>
Cp	$\eta^5$ -ciclopentadienilo, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cp*	$\eta^5$ -pentametilciclopentadienilo, C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>
CT01	Centroide del ciclopentadienilo del ligando indenilo
CT02	Centroide del anillo benzo del ligando indenilo
DCM	Diclorometano, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
DCVP	Diciclohexilvinilfosfano, C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> P
DPVP	Difenilvinilfosfano, C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> P
Elim.	Eliminación
E/M	Espectro de Masas
ESI	Electrospray Ionization
Et	Etilo, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Fosfíto bicíclico	4-etil-2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo[2,2,1]heptano
HADPP	Homoalildifenilfosfano, C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> P
HRMS	High Resolution Mass Spectra
Ind	Indenilo, C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>
Ins.	Inserción
IR	Infrarrojo
<i>m/z</i>	relación masa/carga
Me	Metilo, CH <sub>3</sub>
MeOH	Metanol, CH <sub>3</sub> OH
$\eta$	indicador de hapticidad del ligando

Ph	fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
iPr	iso-propilo, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
P(OEt)Ph <sub>2</sub>	etildifenilfosfinito
P(OMe) <sub>3</sub>	trimetilfosfito
P(OPh) <sub>3</sub>	trifenilfosfito
PPh <sub>2</sub> Me	metildifenilfosfano
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
t.a.	temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano

En los espectros de IR:

d	Débil
f	Fuerte

En los espectros de RMN:

COSY	Correlation Spectroscopy
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Herzios
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
ppm	partes por millón
s	Singulete
sa	Singulete ancho
d	Doblete
dd	Doble doblete
c	Cuatriplete



m

Multiplete

$\delta$

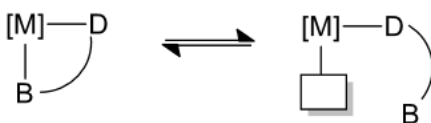
Desplazamiento químico

## **1. INTRODUCCIÓN**

## 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se aborda la síntesis y el estudio de la reactividad frente a reactivos nucleófilos de complejos indenilo de iridio(III) con un ligando alquenilfosfano hemilábil, como el alildiisopropilfosfano.

El uso de estos ligandos alquenilfosfanos está muy extendido debido a su potencial hemilabilidad<sup>1</sup>. Los ligandos hemilábiles son aquellos que contienen dos grupos dadores químicamente diferentes; uno duro (D) y otro blanco (B). La labilidad preferente de uno de ellos depende de la fortaleza de los enlaces de coordinación con el centro metálico. De esta forma, uno de los grupos puede coordinarse y descoordinarse reversiblemente, este fenómeno es el denominado hemilabilidad (**Figura 1.1**).

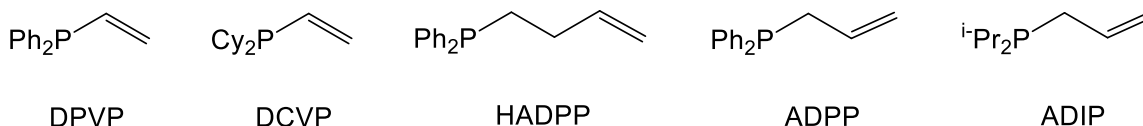


**Figura 1.1.** Ligandos hemilábiles.

Este tipo de ligandos cobra gran relevancia en química organometálica y la hemilabilidad resulta particularmente interesante en reacciones catalíticas para estabilizar el precatalizador en ausencia de sustrato con lo que se mejora la selectividad de estos sistemas catalíticos<sup>2</sup>.

Los ligandos hemilábiles más utilizados son aquellos en los que uno de los átomos dadores es el átomo de fósforo; algunos de los ya descritos son aquellos ligandos de tipo P,O (fosfano-éteres o fosfano-ésteres)<sup>3</sup> y P,N (fosfano-amina o fosfano-iminofosforano)<sup>4</sup>. El presente trabajo se centra en el empleo de un ligando fosfano-olefina, en donde el doble enlace C=C es el que confiere la hemilabilidad al ligando.

Los ligandos fosfano-olefina<sup>5</sup> más empleados en la bibliografía son del tipo vinilfosfano, difenilvinilfosfano (DPVP) y dicitclohexilvinilfosfano (DCVP), y los ligandos alquencilfosfano del tipo homoalildifenilfosfano (HADPP), alildifenilfosfano (ADPP) y alildiisopropilfosfano (ADIP) siendo este último el menos estudiado hasta la fecha (**Figura 1.2**).



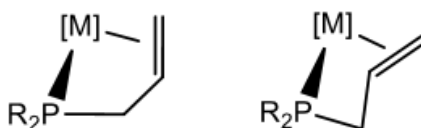
**Figura 1.2.** Ligandos fosfano-olefina.

Estos ligandos fosfano-olefina presentan dos modos de coordinación<sup>6</sup>: monodentado  $\kappa(P)$  o quelato  $\kappa^3(P,C,C)$  (**Figura 1.3**).



**Figura 1.3.** Modos de coordinación de los ligandos fosfano-olefina.

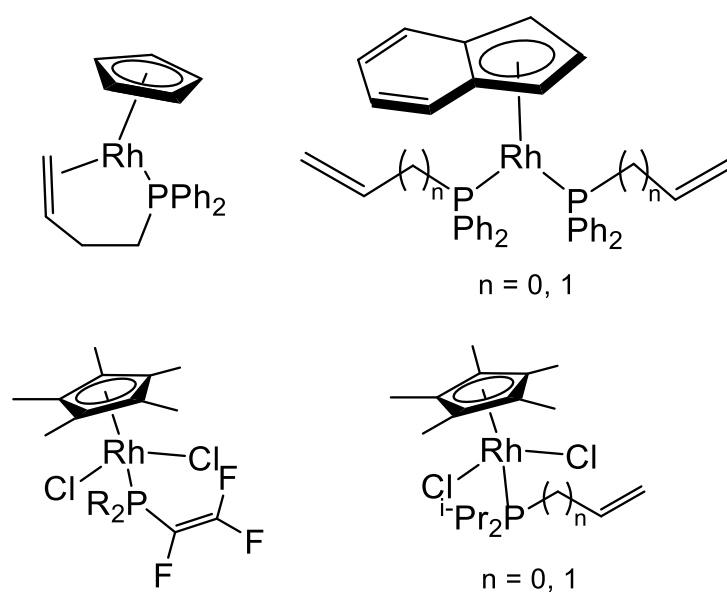
Cuando el ligando alquencilfosfano se encuentra coordinado en su forma quelato  $\kappa^3(P,C,C)$  a un centro metálico estereogénico, las dos caras de la olefina son diastereotópicas. Lo cual da lugar a la posibilidad de obtener diastereoisómeros según la olefina se coordine por su cara *re* o por su cara *si* (**Figura 1.4**).



**Figura 1.4.** Posibles diastereoisómeros en la forma quelato.

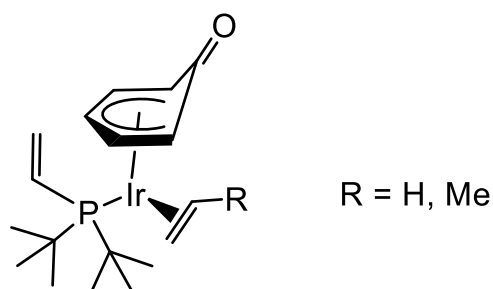
La coordinación  $\kappa^3(P,C,C)$  de los ligandos alquenilfosfano al centro metálico activa el grupo alqueno que puede participar en distintos tipos de reacciones como, por ejemplo, la adición de reactivos nucleófilos al doble enlace<sup>7</sup> y las reacciones de cicloadición intramolecular<sup>8</sup>.

El número de complejos de metales del grupo 9, rodio e iridio, con ligandos alquenilfosfano descritos hasta el año 2015 son muy escasos. En la **Figura 1.5** se recogen algunos ejemplos representativos de complejos semisandwich alquenilfosfano de rodio<sup>9</sup>.



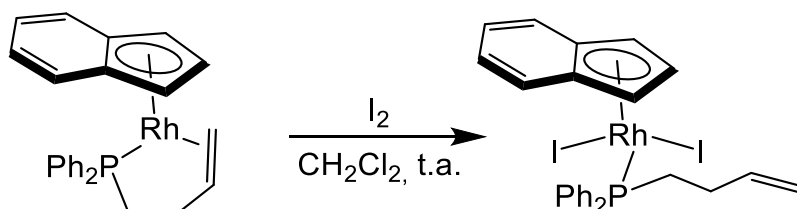
**Figura 1.5.** Ejemplos de complejos semisandwich alquenilfosfano de rodio utilizados.

Por otro lado, únicamente se conocía un complejo de iridio con un ligando vinilfosfano<sup>10</sup> (**Figura 1.6**).

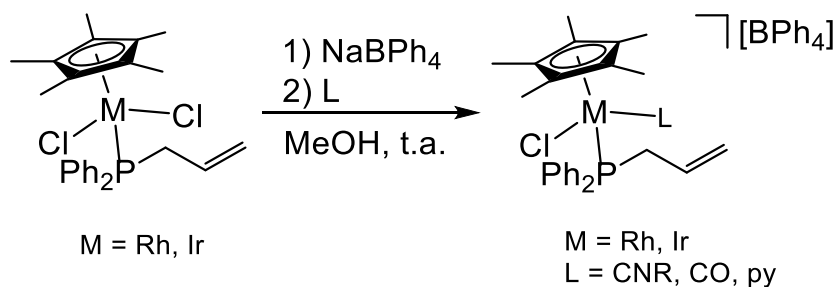


**Figura 1.6.** Complejo de iridio con un ligando vinilfosfano.

Recientemente, se han sintetizado en nuestro grupo nuevos complejos de rodio y se han descrito los primeros complejos de iridio con ligandos alilfosfano. También se han abordado estudios de reactividad sobre el centro metálico, como reacciones de adición oxidante<sup>11</sup> (**Esquema 1.1**). Por otra parte, los derivados  $\kappa(P)$ -alquenilfosfano reaccionan con algunos nucleófilos, en presencia de un extractor de halogenuro, generando, de forma quimioselectiva, complejos en los que el nucleófilo se coordina al centro metálico<sup>12</sup> (**Esquema 1.2**).

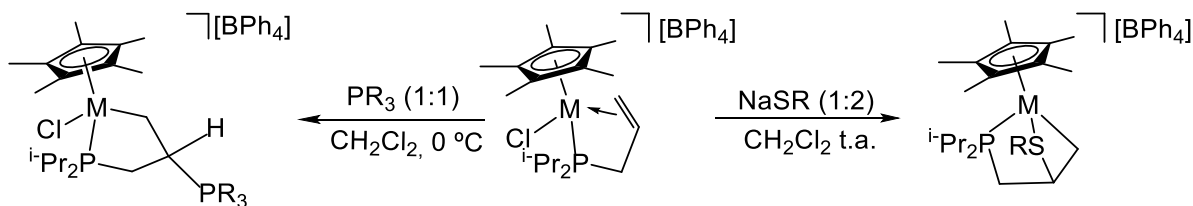


**Esquema 1.1**



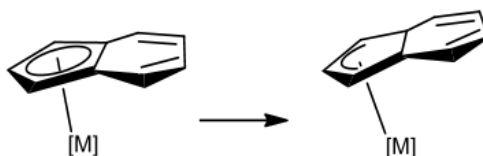
**Esquema 1.2**

También se ha estudiado la reactividad de los complejos  $[MCl(\eta^5-C_5Me_5)\{\kappa^3(P,C,C)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$  ( $M = Rh, Ir$ ) frente a nucleófilos neutros (fosfanos) y aniónicos ( $NaSR$ ) obteniéndose de forma quimio y regioselectiva el ataque nucleófilo sobre el ligando ADIP coordinado dando lugar a complejos con ligandos bidentados  $\kappa^2(P,C)$  o tridentados muy raros  $\kappa^3(P,C,S)$ <sup>13</sup> (**Esquema 1.3**).



**Esquema 1.3**

En la actualidad no se han descrito complejos semisandwich de iridio-alquencilfosfano con un ligando indenilo. Sin embargo, el ligando indenilo presenta un interés especial ya que induce un aumento en la velocidad de reacción en procesos de sustitución, ya sea por su capacidad para experimentar un desplazamiento haptotrópico  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$  en procesos asociativos o porque incrementa la densidad electrónica en el centro metálico, si lo comparamos con un ligando ciclopentadienilo, estabilizando mejor el intermedio de 16 electrones en procesos disociativos. Este efecto cinético se conoce como “*efecto indenilo*”, término utilizado por primera vez por Basolo<sup>14</sup> en 1983 (**Figura 1.7**).



**Figura 1.7.** Desplazamiento haptotrópico del ligando indenilo  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ .

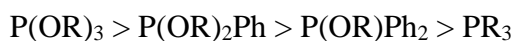
La capacidad de los ligandos  $\eta^5-C_5Me_5$  ( $Cp^*$ ),  $\eta^5-C_5H_5$  ( $Cp$ ) y  $\eta^5-C_9H_7$  ( $Ind$ ) para ceder densidad electrónica al centro metálico en un complejo disminuye en el orden:



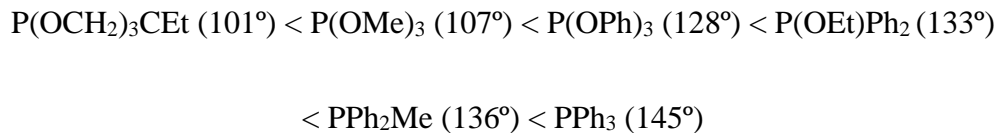
Esta ordenación de los ligandos se ha confirmado, por ejemplo, por medidas de voltametría cíclica en los derivados  $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-anillo})(\text{PR}_3)_2]$  (anillo =  $\text{Cp}^*$ ,  $\text{Cp}$ ,  $\text{Ind}$ )<sup>15</sup>.

En este trabajo se emplearán nucleófilos P-dadores como fosfanos ( $\text{PR}_3$ ), fosfinitos  $\{\text{P}(\text{OR})\text{Ph}_2\}$  y fosfitos  $\{\text{P}(\text{OR})_3\}$ .

Para realizar una clasificación de los ligandos fosforados en función de su acidez se puede recurrir al *parámetro electrónico de Tolman*<sup>16</sup> ( $\sigma$ ), según el cual el carácter  $\pi$ -aceptor (mayor  $\pi$ -acidez) decrece en el sentido:



Por otra parte, los factores estéricos de los ligandos fosforados utilizados vienen determinados por el *ángulo cónico de Tolman*<sup>16</sup> ( $\Theta$ ), y aumentan según el siguiente orden:





En este contexto, el objetivo propuesto para este trabajo es la síntesis de los primeros complejos semisandwich  $\eta^5$ -indenilo de iridio(III) con el ligando auxiliar  $\kappa(P)$ -alildiisopropilfosfano (ADIP) y el estudio de su reactividad. En concreto en este trabajo se abordará:

1. La síntesis y caracterización del complejo precursor  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$

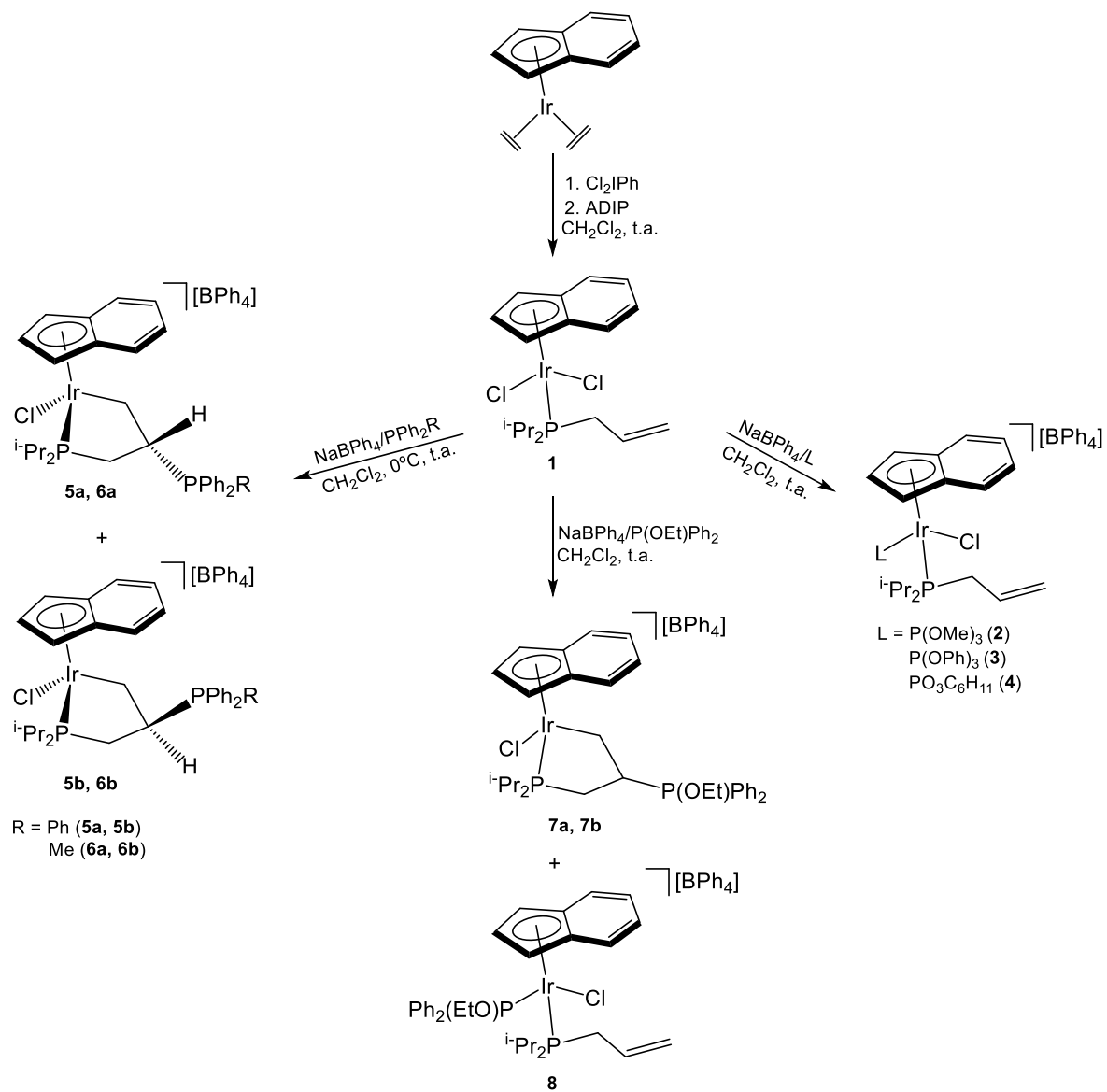
2. El estudio de su reactividad frente a reactivos nucleófilos P-dadores en presencia de un extractor de halogenuro. Se emplearán fosfanos ( $\text{PR}_3$ ), fosfinitos  $\{\text{P}(\text{OR})\text{Ph}_2\}$  y fosfitos  $\{\text{P}(\text{OR})_3\}$  que como se ha comentado presentan diferentes propiedades electrónicas y requerimientos estéricos.

En estas condiciones, dependiendo de la nucleofilia y de la capacidad coordinativa del reactivo/olefina, la reacción puede transcurrir por dos caminos: i) la coordinación directa del nucleófilo al metal o ii) la coordinación intramolecular de la olefina y posterior ataque del nucleófilo al doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  que se comporta como electrófilo. Las características de los nucleófilos empleados puede influir en el tipo de reactividad observada.

## **2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

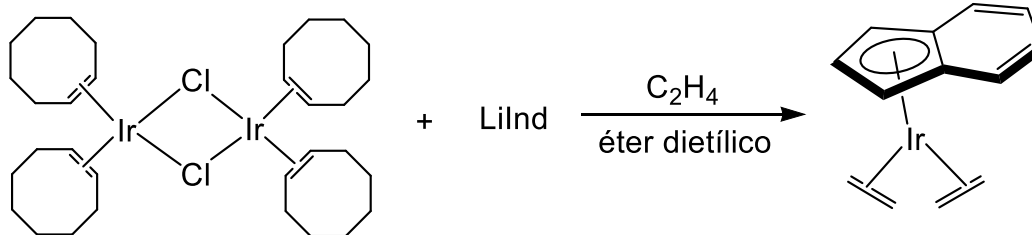
### ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



## 2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS PRECURSORES INDENILO DE IRIDIO(I) Y DE IRIDIO (III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO.

### 2.1.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$

Se borbotea etileno sobre una disolución del complejo dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  en éter dietílico a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, se enfría la mezcla a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y se añade indenilo de litio en éter dietílico y se mantiene la agitación durante 90 minutos a temperatura ambiente, lo cual conduce a la formación del complejo  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  que se aísla con un rendimiento del 61% (**Esquema 2.1**).



**Esquema 2.1**

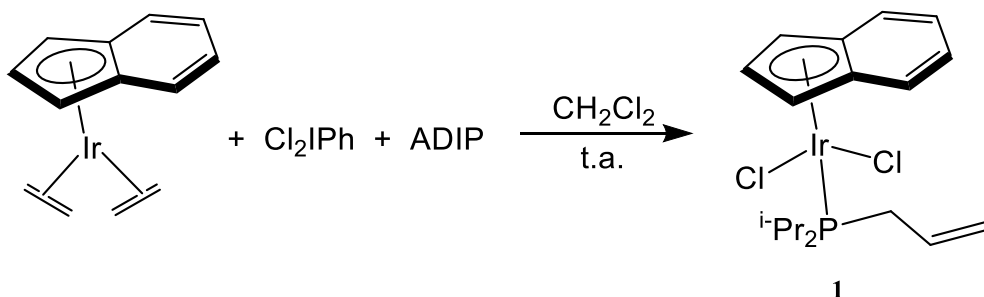
Este complejo se ha sintetizado según el método detallado en la bibliografía<sup>17</sup> y su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  coincide con el descrito.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirma la presencia de los ligandos indenilo y etileno coordinados al centro metálico. El espectro presenta 2 señales multiplete a 0.73 y 2.71 ppm que corresponden a los protones de los etilenos y que integran por cuatro hidrógenos cada una. Los hidrógenos del ligando indenilo resuenan como un doblete a 5.29 ppm ( $J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$ ) señal correspondiente a los protones H-1,3 y un triplete a 6.09 ppm ( $J_{\text{HH}} = 2.4\text{ Hz}$ ) del hidrógeno H-2, mientras que los protones del anillo benzo del indenilo H-4,5,6,7

se observan como dos doble dobletes a 7.22 ppm ( $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz) y 7.37 ppm ( $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz) donde cada señal integra por dos hidrógenos.

### 2.1.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**)

La reacción del complejo de iridio(I)  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  con dicloroiodobenceno y alildiisopropilfosfano en diclorometano a temperatura ambiente conduce a la formación del complejo de iridio(III)  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**1**) con alto rendimiento (79%), (**Esquema 2.2**).



**Esquema 2.2**

El complejo es un sólido amarillo anaranjado estable al aire. Es soluble en disolventes orgánicos como acetona, metanol, diclorometano, e insoluble en disolventes como *n*-hexano y éter dietílico.

Este compuesto se ha caracterizado analítica y espectroscópicamente.

En el espectro de IR se observa una banda característica de intensidad débil correspondiente a la tensión del enlace  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del fosfano ADIP a  $1630\text{ cm}^{-1}$  que aparece en todos los complejos de este trabajo que presentan una coordinación vía  $\kappa(P)$  del alquencilfosfano al iridio<sup>18</sup>.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo se observa una única señal singulete a 26.3 ppm correspondiente al fosfano ADIP, desplazada a campos bajos respecto a su posición en el fosfano libre (3.1 ppm) debido a la coordinación al centro metálico.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa la presencia de los ligando indenilo y alildiisopropilfosfano coordinados al centro metálico. Los hidrógenos del indenilo resuenan como singuletes anchos a 5.85 ppm (H-2) y 5.96 ppm (H-1,3) y dos multipletes a 7.61 ppm y 7.68 ppm que corresponden a los H-4,5,6,7. Los grupos isopropilo del ligando ADIP se observan como multipletes a 1.34-1.41 ppm ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ) y a 2.63 ppm ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). Por otra parte, para la cadena alilo se observan un doble doblete correspondiente al  $\text{PCH}_2$  a 3.34 ppm ( $J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz) y dos señales multiplete del doble enlace, que se encuentran en la zona habitual para este tipo de enlaces. Así, el CH olefínico resuena como un multiplete a 5.75 ppm y los hidrógenos del grupo metilideno aparecen como un multiplete a 5.20 ppm [estos hidrógenos en el fosfano ADIP libre resuenan a 5.71 ppm ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) y 4.80 ppm ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ )].

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observan dos singuletes para los carbonos de los isopropilos ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ) 18.4 y 18.8 ppm, para los carbonos restantes del mismo grupo ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ) se localiza un doblete a 28.5 ppm ( $J_{\text{CP}} = 35.0$  Hz). Para el ligando indenilo se encuentran 4 singuletes a desplazamientos de 59.9 ppm para los C-1,3, 80.3 ppm el C-2, los carbonos cuaternarios (C-3a,7a) se localizan a 116.7 ppm y los carbonos C-4,5,6,7 resuenan como singuletes a 125.4 y 131.7 ppm. Por último, para la cadena alilo, el carbono  $\text{PCH}_2$  se localiza como un doblete a 25.3 ppm ( $J_{\text{CP}} = 32.2$  Hz), el  $\text{CH}=\text{CH}_2$  como un singulete a 119.2 ppm y para el  $\text{CH}=\text{CH}_2$  se observa un doblete a 131.4 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz).

En esta reacción se ha empleado  $\text{Cl}_2\text{IPh}$  como fuente de cloro. Todos los intentos realizados para sintetizar este complejo usando cloro como reactivo han sido infructuosos. Por otra parte, las pruebas de coordinación vía  $\kappa^3(P,C,C)$  del ligando alildiisopropilfosfano han resultado ser en vano al estudiar la reactividad del complejo precursor **1** frente a diferentes sales extractoras de halogenuro (tetrafenilborato de sodio,  $\text{NaBPh}_4$  y sal de Brookhart,  $\text{NaB}\{\text{Ph}(\text{CF}_3)_2\}_4$ ) en diversos disolventes (diclorometano, metanol y acetona).

**2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS INDENILO DE IRIDIO(III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO A PARTIR DEL COMPLEJO  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (1)**

El estudio de este trabajo se centra en la reactividad del complejo precursor  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (1) frente a nucleófilos en presencia de un extractor de halogenuros. Se pueden esperar dos caminos de reacción en función del carácter nucleófilo y coordinante tanto del reactivo como de la olefina: i) coordinación directa del nucleófilo al metal y/o ii) coordinación intramolecular de la olefina seguido de un ataque nucleófilo al doble enlace C=C.

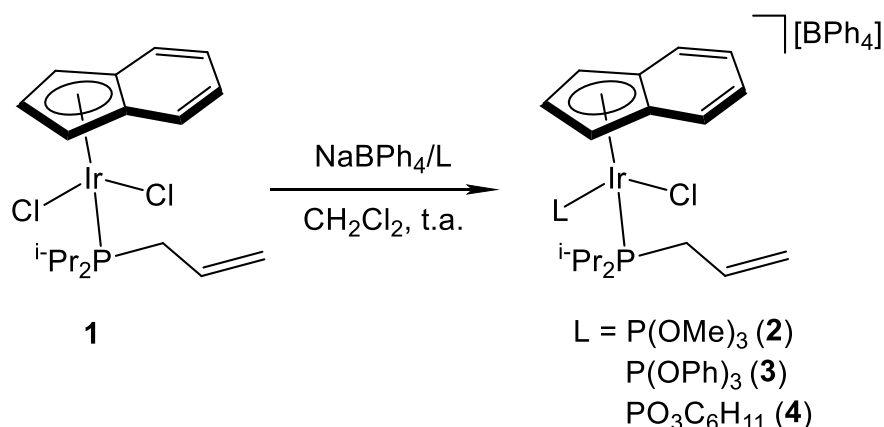
Como nucleófilos se han empleado fosfitos (complejos **2**, **3** y **4**), fosfanos (complejos **5** y **6**) y fosfinitos (complejos **7** y **8**).

**2.2.1 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  FRENTE A FOSFITOS.**

Síntesis de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = Me (**2**), Ph (**3**)) y  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**4**)

La reacción del complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (1) con fosfitos (en relación molar 1:1,5) y un exceso de tetrafenilborato de sodio en diclorometano a temperatura ambiente conduce a la formación de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = Me (**2**), Ph (**3**)) y  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**4**), con rendimientos del 81, 79 y 83 %, respectivamente, (**Esquema 2.3**).





**Esquema 2.3**

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

Estos compuestos se han caracterizado analítica y espectroscópicamente.

Los valores de conductividad molar para una disolución  $1 \cdot 10^{-3}$  M en acetona ( $\Lambda_M = 134$  (2), 141 (3), 137(4) S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) se encuentran dentro del rango habitual para electrolitos 1:1<sup>19</sup>.

En los espectros de masas de alta resolución se observa la fragmentación correspondiente a la parte catiónica del complejo al realizar dicho análisis en modo positivo. Así, para el complejo 2,  $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]^+$ , la masa exacta calculada es 625.1379 y la obtenida por HRMS (ESI) para el mismo fragmento 625.1359. Para los otros dos complejos, las masas exactas calculadas de los iones correspondientes tras la pérdida del contraión tienen un valor de 811.1849 (3) y 663.1536 (4) y las obtenidas por HRMS (ESI) 811.1834 (3) y 663.1518 (4).

En el espectro de IR de los complejos 2, 3 y 4 se observa una banda de intensidad débil debida a la tensión C=C del doble enlace del alilfosfano ( $\nu = 1580$  (2), 1579 (3), 1578 (4)

cm<sup>-1</sup>), característica para estos complejos con coordinación  $\kappa(P)$  del alilfosfano al metal. También se visualizan dos bandas características de intensidad fuerte correspondientes al contraión BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> a 731 y 703 (**2**), 733 y 705 (**3**), 733 y 704 (**4**) cm<sup>-1</sup>.<sup>18</sup>

En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de los complejos aparecen dos señales dobletes, debido a la presencia de dos ligandos inequivalentes, P(OR)<sub>3</sub> y <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, que dan lugar a un espectro correspondiente a un sistema tipo AX: a 60.6 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 37.5 Hz) (**2**), 49.2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 34.7 Hz) (**3**) y 69.5 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 39.6 Hz) (**4**) para el fósforo del fosfito y a 17.6 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 37.5 Hz) (**2**), 10.3 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 34.7 Hz) (**3**) y 22.2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 39.6 Hz) (**4**) para el fósforo del ligando alildiisopropilfosfano. Tras la coordinación del alildiisopropilfosfano al centro metálico la señal está desplazada a campos más bajos respecto a la del fosfano ADIP libre ( $\delta = 3.1$ ), al contrario ocurre para los ligandos fosfito, cuyas señales se desplazan a campos más altos respecto a sus análogos sin coordinar.

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H se pueden observar las señales correspondientes al grupo indenilo y al alildiisopropilfosfano coordinados al iridio. Para el complejo **2** se encuentran dos singuletes anchos y un multiplete: 5.80 (H-2), 5.82 (H-1,3) y 7.39-7.78 (H-4,5,6,7) ppm correspondientes a los hidrógenos del indenilo. Por otra parte, para el ligando ADIP se observan dos multipletes de los grupos isopropilos a 0.94-1.00 ppm y 1.12-1.32 ppm. Mientras, para la cadena alilo se observan las señales correspondientes al PCH<sub>2</sub> como multipletes (2.81 y 3.24 ppm) y las señales del doble enlace CH=CH<sub>2</sub>, que constan de dos multipletes a 5.28 y 5.34 ppm de los hidrógenos del grupo metilideno (CH=CH<sub>2</sub>) y un singulete a 5.88 ppm para el CH olefínico (CH=CH<sub>2</sub>). Para los complejos **3** y **4** se observan señales análogas, las cuales se encuentran recogidas en la *Parte Experimental*.

En cuanto a las señales características de los ligandos fosfitos empleados en la síntesis también se pueden observar en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H: para el complejo **2** una señal

doblete correspondiente a los hidrógenos de los grupos metoxi del fosfito, desplazados a 3.74 ppm ( $^3J_{HP} = 11.6$  Hz), para el complejo **3** los hidrógenos de los fenilos del ligando trifenilfosfito se encuentran con desplazamientos ubicados en la zona de aromáticos representados por multipletes a 7.20, 7.39 y 7.43 ppm y por último, para el complejo **4** que contiene el fosfito bicíclico, se observan varios multipletes en 0.87 ppm  $P(OCH_2)_3CCH_2CH_3$ , 1.09-1.39 ppm de los  $P(OCH_2)_3CCH_2CH_3$  solapados con los protones  $PCH(CH_3)_2$  y finalmente a 4.26 ppm  $P(OCH_2)_3CCH_2CH_3$ .

En los espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  se pueden apreciar también las señales que ponen de manifiesto la presencia de los ligandos indenilo y ADIP coordinados al centro metálico. Para el complejo **2** el ligando indenilo presenta señales a 66.8 ppm (d,  $^2J_{CP} = 11.7$  Hz) y 92.2 ppm correspondientes a los carbonos C-1,3 del mismo, el C-2 se presenta como un doblete a 70.1 ppm ( $^2J_{CP} = 5.3$  Hz), en 112.5 y 118.5 ppm se localizan dos singuletes pertenecientes a los C-3a,7a y el resto de los carbonos (C-4,5,6,7) del indenilo se hallan también como singuletes a 123.2, 125.4, 131.4 y 132.3 ppm. Las señales del alildiisopropilfosfano se localizan a 16.9, 17.3, 17.8 y 18.5 ppm, 4 singuletes correspondientes a los carbonos de los isopropilos, 3 dobletes debidos al  $PCH_2$  a 24.7 ppm ( $J_{CP} = 30.9$  Hz) y los carbonos  $PCH(CH_3)_2$  a 25.5 ppm ( $J_{CP} = 34.5$  Hz) y 30.3 ppm ( $J_{CP} = 30.4$  Hz). Por último los carbonos de la olefina del alquenilfosfano se encuentran a 120.6 ppm como un singulete del  $CH=CH_2$  y a 130.4 ppm un doblete ( $^2J_{CP} = 10.0$  Hz) del carbono  $CH=CH_2$ . Al igual que en el caso anterior, estas señales también se encuentran en los espectros de los complejos **3** y **4**, cuyos datos quedan recogidos en la *Parte Experimental*.

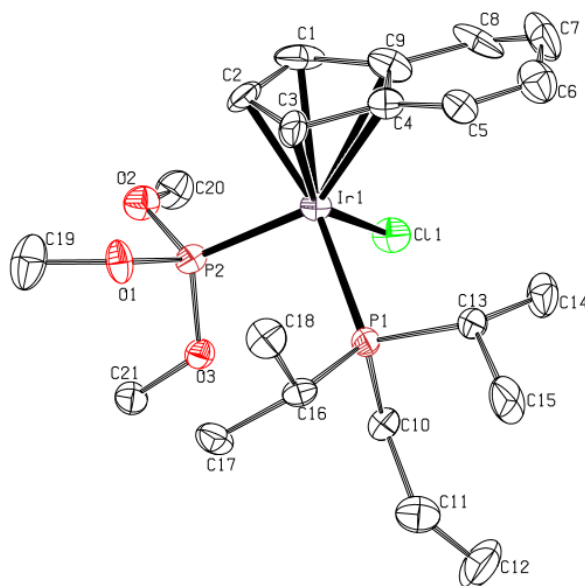
Para los ligandos fosfitos se localizan las siguientes señales en los espectros de RMN  $^{13}C\{^1H\}$ : en el trimetilfosfito (**2**) aparece un doblete a 55.9 ppm ( $^2J_{CP} = 9.9$  Hz) para los carbonos del mismo,  $P\{O(CH_3)_3\}$ , para los correspondientes al ligando trifenilfosfito (**3**)

los desplazamientos se encuentran en la zona de aromáticos, 120.8 ppm un doblete ( $^3J_{CP} = 4.3$  Hz) y 126.8 y 130.2 ppm como singuletes, los carbonos ipso cuaternarios del ligando se localizan a 150.8 ppm como doblete ( $^2J_{CP} = 14.0$  Hz); por último, las señales características de los carbonos del fosfito bicíclico (**4**) se encuentran en 6.9 ppm un singulete del  $P(OCH_2)_3CCH_2CH_3$ , un doblete a 23.0 ppm ( $^4J_{CP} = 2.1$  Hz) correspondiente a  $P(OCH_2)_3CCH_2CH_3$ , el carbono cuaternario del ligando se localiza a 36.2 ppm como doblete ( $^3J_{CP} = 3.5$  Hz) y a 76.9 ppm un doblete ( $^2J_{CP} = 7.2$  Hz) de los carbonos  $P(OCH_2)_3CCH_2CH_3$ .

En resumen, en este apartado se ha descrito la síntesis quimioselectiva de los complejos catiónicos  $[IrCl(\eta^5-C_9H_7)(L)\{\kappa(P)-iPr_2PCH_2CH=CH_2\}][BPh_4]$  ( $L = P(OMe)_3$  (**2**),  $P(OPh)_3$  (**3**) y  $P(O_3C_6H_{11})$  (**4**)) por ataque del nucleófilo (fosfito) al centro metálico del complejo **1** tras la extracción del halogenuro.

➤ **Determinación estructural del complejo**  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**2**)

La caracterización estructural del complejo **2** se ha realizado mediante difracción de Rayos X de monocristal. La estructura del compuesto se muestra en la **Figura 2.1**. Los datos más significativos de distancias, ángulos de enlace y ángulos entre planos se encuentran recogidos en las tablas: **Tabla 2.1**, **Tabla 2.2** y **Tabla 2.3**, respectivamente.



**Figura 2.1.** Dibujo tipo ORTEP del complejo catiónico **2** donde los elipsoides se muestran al 10% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y el anión se omiten para mayor claridad.

El cristal cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico  $C2/c$  indicando la presencia de una mezcla racémica. La **Figura 2.1** muestra el enantiómero con configuración  $S$  en el iridio.

La molécula muestra una estructura típica de “banqueta de piano de tres patas” con el átomo de iridio enlazado al anillo de cinco eslabones del ligando indenilo, al átomo de cloro y a los átomos de fósforo del alildiisopropilfosfano y del trimetilfosfito.

Distancia (Å)		Distancia (Å)	
Ir(1)-Cl(1)	2.377(4)	C(10)-C(11)	1.51(3)
Ir(1)-P(1)	2.343(5)	C(11)-C(12)	1.275(19)
Ir(1)-P(2)	2.186(5)	P(2)-O(1)	1.537(13)
Ir(1)-C*	1.9260(8)	P(2)-O(2)	1.565(13)
P(1)-C(10)	1.78(2)	P(2)-O(3)	1.569 (13)

CT01 (C\*): Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(9)

**Tabla 2.1.** Distancias de enlace (Å)

La distancia C(11)-C(12) (1.275(19) Å) corresponde a un doble enlace C=C, lo que confirma la coordinación  $\kappa(P)$  al centro metálico del fosfano alílico.

Ángulo de enlace (°)		Ángulo de enlace(°)	
P(1)-Ir(1)-P(2)	94.86(18)	P(1)-Ir(1)-C*	130.12(12)
P(2)-Ir(1)-Cl(1)	92.9(2)	P(2)-Ir(1)-C*	121.05(12)
P(1)-Ir(1)-Cl(1)	87.70(18)	Cl(1)-Ir(1)-C*	118.72(15)
Ir(1)-P(2)-O(1)	111.8(5)	Ir(2)-P(2)-O(3)	113.7(5)
Ir(1)-P(2)-O(2)	117.2(7)		

CT01 (C\*): Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(9)

**Tabla 2.2** Ángulos de enlace (°)

Los ángulos P(1)-Ir(1)-P(2) (94.86(18)°), P(2)-Ir-Cl(1) (92.9(2)°), P(1)-Ir(1)-Cl(1) (87.70(18)°) y aquellos formados entre el centroide del anillo de cinco eslabones, CT01, y los ligandos, P(1)-Ir(1)-C\* (130.12(12)°), P(2)-Ir(1)-C\* (121.05(12)°), Cl(1)-Ir(1)-C\* (118.72(15)°) muestran valores típicos de un octaedro distorsionado.

Ángulo entre planos (°)	
C*-C**-Ir(1) C*-Ir(1)-P(1)	59.81(13)
C*-C**-Ir(1) C*-Ir(1)-P(2)	170.63(10)

**CT01 (C\*):** Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(9)

**CT02(C\*\*):** Centroide de C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9)

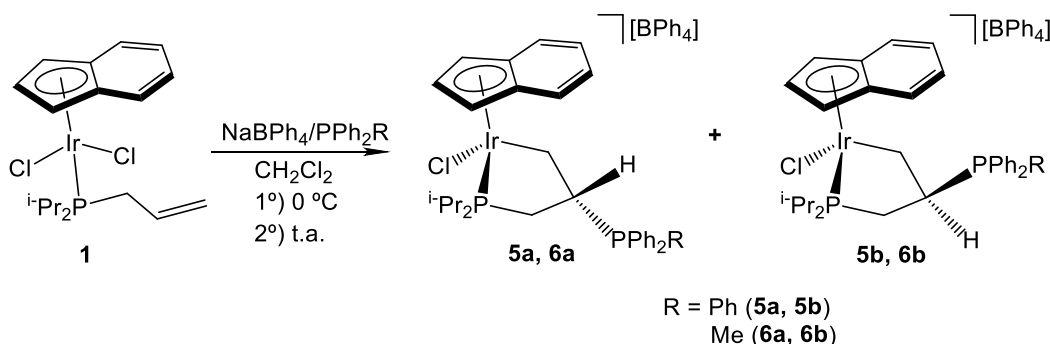
**Tabla 2.3** Ángulos entre planos (°)

El anillo benzo del ligando indenilo está situado casi *trans* al ligando P(OMe)<sub>3</sub>, siendo el ángulo que forman los planos C\*-C\*\*-Ir(1) y C\*-C\*\*-P(1) de 59.81 (13) ° y el ángulo entre los planos C\*-C\*\*-Ir(1) y C\*-C\*\*-P(2) de 170.63 (10) °.

**2.2.2. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  FRENTE A FOSFANOS.**

**Síntesis de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{R})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = Ph (5a, 5b), Me (6a, 6b))**

La reacción del complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**1**) con  $\text{PPh}_3$  o  $\text{PPh}_2\text{Me}$  (relación molar 1:1) y en presencia de exceso de tetrafenilborato de sodio, en diclorometano a 0 °C durante 45 minutos y manteniendo posteriormente la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente, conduce a la formación de dos complejos diastereoisómeros  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{R})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  R = Ph (**5a** y **5b**) y R = Me (**6a** y **6b**), que se aíslan con rendimientos del 78 y 82 %, respectivamente (**Esquema 2.4**).



**Esquema 2.4**

El transcurso de la reacción se ha seguido por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , observando la transformación del complejo **5a** (*complejo cinético*) en el derivado **5b** (*complejo termodinámico*) desde el primer minuto de reacción cuando la mezcla se mantiene con agitación a 0 °C. Después de 60 minutos a temperatura ambiente se origina una mezcla de estos productos en proporción 1:1 que se transforman en mezclas de **5a:5b** en relación 1:7 y de **6a:6b** en relación 1:6 después de 3 horas de agitación. Pasadas 5 horas se observa como la mezcla empieza a descomponer.



El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para la mezcla **5a** y **5b** presenta para el complejo **5a** dos señales dobletes a 21.1 y 55.6 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 58.6$  Hz) y para el derivado **5b** dos señales dobletes a 20.3 y 57.0 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 61.7$  Hz) que se asignan, en ambos complejos, a los fósforos de la sal de fosfonio y al del grupo  $^i\text{Pr}_2\text{PIr}$ , respectivamente.

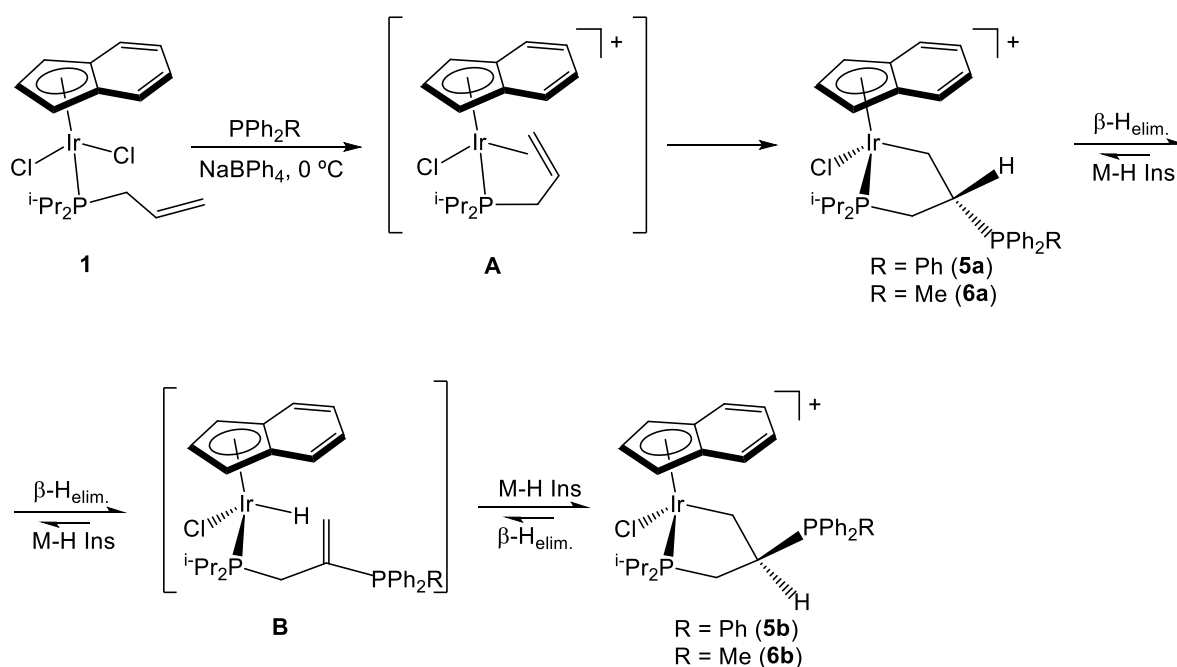
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la especie mayoritaria **5b** se observa la desaparición de las señales correspondientes al grupo alilo del fosfano  $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  coordinado  $\kappa(\text{P})$  al iridio y la aparición de nuevas señales en la zona de protones alifáticos. Así, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  concuerda con la formación de un iridaciclo de cinco eslabones. Las señales para los protones  $\text{IrCH}_2$  aparecen como multipletes a 1.71 y 2.33 ppm. También se observan las señales del grupo  $\text{PCH}_2$  como multipletes a 2.72 y 2.96 ppm y el  $\text{CHPh}_3$  del ciclo como un multiplete a 3.37 ppm, a la vez que se mantiene la presencia de señales correspondientes a los grupos isopropilos: 3 multipletes a 0.95 y 1.10-1.37 ppm ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ) y a 2.53 ppm ( $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). También se observan las señales correspondientes a los hidrógenos del ligando indenilo que resuenan como dos singuletes anchos a 5.65 (H-2) y 5.71 (H-1,3) ppm, y el resto de hidrógenos (H-4,5,6,7) están localizados como un multiplete en la zona de aromáticos, 7.22-7.90 ppm, solapados con los hidrógenos de los fenilos del fosfano.

En el espectros de RMN de de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **5b** se pueden observar también las señales que ponen de manifiesto la presencia de los ligandos coordinados al anillo. Así, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparecen las señales debidas a la formación del iridaciclo para el complejo **5b**: el  $\text{PCH}_2$  aparece a 30.3 ppm ( $J_{\text{CP}} = 36.4$  Hz), así como el del grupo  $\text{IrCH}_2$  como un doblete a 33.6 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz). Por otra parte, el carbono  $\text{CHPh}_3$  de la sal de fosfonio se observa como un doblete a 87.1 ppm ( $J_{\text{CP}} = 39.2$  Hz) y los carbonos de los fenilos se encuentran en la zona de aromáticos comprendidos entre 127.4-133.9 ppm. En el caso de los isopropilos, se observan 4 singuletes con

desplazamientos de 17.8, 18.9, 19.4 y 20.1 ppm de los metilos y dos dobletes a 26.5 ppm ( $J_{CP} = 34.4$  Hz) y 27.9 ppm ( $J_{CP} = 29.7$  Hz) correspondientes a los carbonos  $PCH(CH_3)_2$ . Por último, las señales del indenilo se localizan a 63.2 ppm y a 88.9 ppm dos singuletes, ambos desplazamientos debidos a los carbonos C-1,3 y a 65.0 ppm se encuentra un doblete ( ${}^2J_{CP} = 11.4$  Hz) perteneciente al C-2, los carbonos del indenilo C-3a,7a aparecen como dos singuletes a 111.0 y 117.7 ppm y el resto de carbonos del mismo (C-4,5,6,7), se hallan como singuletes comprendidos entre 127.4-133.9 ppm.

Similarmente, la reacción del complejo **1** con  $PPh_2Me$ , en las mismas condiciones de reacción, transcurre dando lugar a los complejos **6a** y **6b** en proporción 1:6 después de 3 horas agitación a temperatura ambiente. Los espectros de RMN de  ${}^{31}P\{^1H\}$  para los complejos **6a** y **6b**, así como los espectros de  ${}^1H$  y  ${}^{13}C\{^1H\}$  del isómero mayoritario **6b** se recogen en la *Parte Experimental*.

En el *Apartado 2.2.1*. se ha descrito la síntesis quimioselectiva de los complejos **2**, **3** y **4** por ataque nucleófilo (fosfito) al centro metálico del complejo **1**. Sin embargo, la reacción de **1** con fosfanos transcurre de forma diferente. La formación de los complejos **5a**, **5b** y **6a**, **6b** se puede explicar suponiendo que tras extracción del cloruro mediante  $NaBPh_4$  se produce la coordinación de la olefina al centro metálico para dar la especie **A**. Un posterior ataque regio y diastereoselectivo del fosfano al átomo de carbono  $C_\beta$  del doble enlace del ligando coordinado  $\kappa^3(P,C,C)$ -alildiisopropilfosfano genera inicialmente los complejos de control cinético **5a** y **6a** (**Esquema 2.5**) mientras que bajo condiciones de control termodinámico (temperatura ambiente) se forman los complejos más estable **5b** y **6b**. Una posible explicación para entender este equilibrio implicaría una reacción de  $\beta$ -H eliminación en **5a,6a** o **5b**, **6b** que dará lugar a un intermedio hidruro **B** donde puede ocurrir una inserción Ir-H intramolecular en el resto alqueno que deriva en la formación del otro diastereoisómero.



Esquema 2.5

Nuestro grupo de investigación ha confirmado el mecanismo en la reacción del complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P}, \text{C}, \text{C})\text{-i-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  con fosfanos. La reacción en diclorometano a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , da lugar al producto de control cinético  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P}, \text{C})\text{-i-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  ( $S_{\text{Ir}}S_{\text{C}}/R_{\text{Ir}}S_{\text{C}}$ ) cuya transformación en el producto termodinámico ( $S_{\text{Ir}}S_{\text{Ir}}/R_{\text{Ir}}R_{\text{C}}$ ) ocurre por agitación a temperatura ambiente tras 27-48 horas. La estructura del complejo de control termodinámico, donde  $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{Me}$ , se ha determinado por difracción de Rayos X de monocristal<sup>13</sup>. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **5a,6a** y **5b,6b** sigue el mismo patrón que el observado para el caso de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P}, \text{C})\text{-i-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ . Como caso más significativo es el de los productos de control termodinámico **5b, 6b** que en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparecen el  $^i\text{Pr}_2\text{PIr}$  y el  $\text{PPh}_2\text{R}$  a campos más altos y más bajos, respectivamente, en relación con los encontrados para los productos de control cinético, **5a, 6a**.<sup>13</sup>

Hasta el momento no se han podido obtener cristales adecuados para la resolución, por difracción de Rayos X de monocristal, de la estructura de los complejos de control termodinámico **5b** y **6b**, que permitan confirmar inequívocamente el diastereoisómero obtenido.

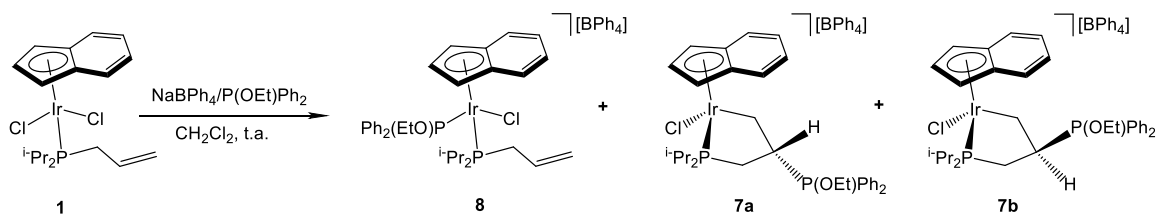
En resumen, el complejo **1** reacciona con fosfanos, en presencia de  $\text{NaBPh}_4$ , de forma quimio y regioselectiva, para dar los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{R})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = Ph (**5a**, **5b**), Me (**6a**, **6b**)) con ligandos bidentados  $k(P,C)$ . La formación de estos complejos puede explicarse a través de la extracción de cloruro, coordinación de la olefina al centro metálico y posterior ataque del fosfano al doble enlace C=C coordinado al metal. Los complejos **5a** y **6a** isomerizan para dar los diastereoisómeros más estables **5b** y **6b** (en una proporción de **5a:5b** de **1:7** y para **6a:6b** en relación **1:6**).

**2.2.3 REACTIVIDAD DEL COMPLEJO  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  FRENTE A FOSFINITOS.**

Se ha abordado también el estudio de la reactividad del complejo **1** frente a un nucleófilo P-dador fosfito ( $\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2$ ), que presenta unas características electrónicas intermedias entre los fosfitos y los fosfanos empleados en este *Trabajo*.

**Síntesis de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(\text{P},\text{C})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**7a**, **7b**) y  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**8**)**

La reacción del complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  con etildifenilfosfito (en relación molar 1:2) y en presencia de un exceso de tetrafenilborato de sodio en diclorometano agitando durante 1 hora a temperatura ambiente conduce a la formación de una mezcla de compuestos (**7a**, **7b** y **8**) **Esquema 2.6**.



**Esquema 2.6**

La reacción no es quimioselectiva y conduce a dos productos resultado del ataque nucleófilo  $\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2$ : i) al centro metálico (**8**) y ii) a la olefina del posible intermedio con el alildiisopropilfosfano coordinado  $\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})$  (ver Esquema 2.5) para dar el derivado iridafosfaciclo como una mezcla de dos diastereoisómeros (**7a/7b**). El análisis de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de esta mezcla indica que los compuestos **8** y **7** se obtienen inicialmente (15 minutos) con una relación de isómeros 3:1, que evolucionan a una proporción de 1:5 tras 1 hora de agitación. Mientras que, pasadas 3 horas la mezcla empieza a descomponer.

A continuación se recogen en la **Tabla 2.3** los datos observados en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para la mezcla de compuestos donde la relación de isómeros **7a,7b** es 1:5 y la relación de intensidades de las señales de ataque al anillo (**7**) respecto a las del ataque al centro metálico (**8**) es aproximadamente 5:1.

	<b><sup>i</sup>PrP</b>	<b>P(OEt)Ph<sub>2</sub></b>
<b>7a</b> (ataque al anillo)	58.2 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 70.6 \text{ Hz}$ )	66.7 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 70.6 \text{ Hz}$ )
<b>7b</b> (ataque al anillo)	58.0 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 63.3 \text{ Hz}$ )	68.8 ppm ( $^3J_{\text{PP}} = 63.3 \text{ Hz}$ )
<b>8</b> (ataque al metal)	7.0 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.0 \text{ Hz}$ )	75.2 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 27.0 \text{ Hz}$ )

**Tabla 2.3.** Desplazamientos de las señales y valores de las constantes de acoplamiento del espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para la mezcla de compuestos **7a, 7b** y **8**.

Cuando se produce un ataque al centro metálico las señales halladas en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se corresponden con la estructura  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ . Por otra parte, cuando se produce el ataque al anillo las señales se relacionan con la estructura  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(\text{P},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ .

Así, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto mayoritario **7b** concuerda con la formación de un iridaciclo de cinco eslabones. Las señales para los hidrógenos de  $\text{IrCH}_2$  aparecen como dos multipletes a 1.62 y 2.25 ppm. También se observan como multipletes las señales correspondientes al  $\text{PCH}_2$  a 2.54 y 2.78 ppm y el  $\text{CHP}(\text{OEt})\text{Ph}_2$  del ciclo como un multiplete a 3.29 ppm. Las señales debidas al ligando indenilo y los grupos isopropilos se encuentran recogidas en la *Parte Experimental*.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparece la señal del carbono  $\text{PCH}_2$  a 26.3 ppm como un doblete ( $J_{\text{CP}} = 31.8$  Hz), así como la del  $\text{IrCH}_2$  también como un doblete a 28.5 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz). Además, el carbono del grupo  $\text{CHP}(\text{OEt})\text{Ph}_2$  de la sal de fosfonio se observa como un doblete a 88.0 ppm ( $J_{\text{CP}} = 40.1$  Hz). Al igual que para el caso anterior, los desplazamientos de los carbonos de los isopropilos y del indenilo se encuentran detallados en la *Parte Experimental*.

En resumen, en este apartado la reacción del nucleófilo  $\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2$  con el complejo **1** no transcurre de forma quimioselectiva sino que se obtiene una mezcla de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(\text{P}, \text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**7a,7b**) y  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (**8**).

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**



### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Las reacciones descritas en este trabajo se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de argón seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Los disolventes hexano y éter dietílico se han utilizado directamente desde un sistema de purificación de disolventes “Pure-Solv 400 Solvent Purification System de Scharlab”. El diclorometano se ha destilado previamente, bajo atmósfera de argón, empleando hidruro de calcio como agente deshidratante.

El complejo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ <sup>20</sup> y los reactivos alildiisopropilfosfano ( $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)$ )<sup>21</sup>, indenilo de litio<sup>17</sup> y dicloriodobenceno ( $\text{Cl}_2\text{IC}_6\text{H}_5$ )<sup>22</sup> se han preparado según los métodos descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos empleados son comerciales y se han utilizado sin posterior purificación.

#### 3.2. TÉCNICAS GENERALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos descritos en este trabajo se han caracterizado empleando las siguientes técnicas:

- **Espectroscopía de Infrarrojo (IR)**

Los espectros de infrarrojo se han realizado utilizando un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 1720-XFT. Las vibraciones de tensión se expresan en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), siendo el error en la determinación de las posiciones de las absorciones del orden de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

Todos ellos se han llevado a cabo en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo la zona del espectro comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de las bandas de absorción se indica entre paréntesis de acuerdo con la siguiente secuencia: f = fuerte, d = débil.

- **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

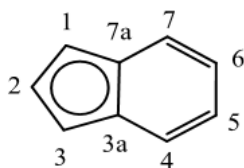
Los espectros de resonancia magnética nuclear se han realizado en espectrómetros BRUKER AV-300 [a 300.09 MHz ( $^1\text{H}$ ), 75.45 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) ó 121.48 MHz ( $^{31}\text{P}$ )] y BRUKER AV-400 [a 400.13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) ó 161.95 MHz ( $^{31}\text{P}$ )], empleando tubos de 5 mm de diámetro y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno.

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm). Se ha empleado como referencia interna la señal del tetrametilsilano para los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y ácido fosfórico (85%) como referencia externa para los espectros de  $^{31}\text{P}$ . Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) están expresadas en Hz.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  se han realizado con desacoplamiento total de protón ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ). Para la asignación de las señales de los espectros de algunos de los compuestos descritos en el presente trabajo se han realizado experimentos DEPT-135 así como experimentos de RMN bidimensionales (HSQC y COSY).

La multiplicidad de las señales aparece entre paréntesis de acuerdo con la secuencia detallada a continuación: s = singulete, sa = singulete ancho, d = doblete, dd = doble doblete, t = triplete, c = cuatriplete, m = multiplete.

Las señales correspondientes al ligando indenilo en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han asignado de acuerdo con la numeración de átomos que se muestra en la **Figura 3.1**:



**Figura 3.1.** Numeración de átomos empleada para describir el ligando indenilo en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Se ha utilizado cloroformo y diclorometano como disolventes deuterados, manteniéndose las disoluciones en atmósfera de argón.

- **Espectrometría de masas (ESI)**

Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se han realizado en un espectrómetro de masas en tándem (cuadrupolo-tiempo de vuelo, Q-ToF) con fuente de ionización de tipo electrospray, modelo Impact II de Bruker, en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Los espectros de masas electrospray (ESI) se han obtenido en un espectrómetro MICROTOF-Q de Bruker en la Universidad de Sevilla. En ambos casos operando en modo positivo y usando disoluciones en metanol.

- **Análisis elemental de C y H**

Los análisis elementales de C y H para los compuestos aquí descritos se han realizado en un microanalizador LECO CHNS-Truspec en la Universidad de Sevilla.

- **Medidas de conductividad**

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo a 20 °C con un conductímetro Jenway PCM3 Crison EC-meter Basic 30+ con disoluciones en acetona de concentración aproximadamente  $1 \cdot 10^{-3}$  M.

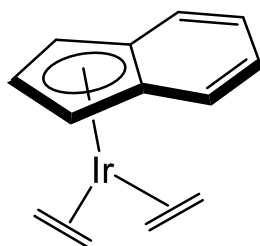
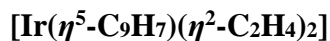
- **Determinación estructural por difracción de Rayos X**

La determinación estructural por difracción de Rayos X expuesta en este trabajo la ha realizado la Dra. Josefina Díez del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. La toma de datos se ha realizado utilizando un difractómetro de monocristal Oxford Diffraction Xcalibur Nova (Agilent) usando radiación Cu-K $\alpha$ .

### 3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS PRECURSORES DE IRIDIO (I) Y DE IRIDIO (III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO

#### 3.3.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$

Se disuelve el complejo dímérico  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ <sup>20</sup> (0.500 g, 0.71 mmol) en éter dietílico (15 mL) y se borbotea etileno sobre la disolución durante 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación se añade indenilo de litio (0.172 g, 1.42 mmol) a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  disuelto en éter dietílico (10 mL) y se continua con la agitación durante 90 minutos a temperatura ambiente. La suspensión resultante se filtra con una cánula y la disolución resultante se concentra a vacío y se produce la precipitación de un sólido amarillo. Se decanta el disolvente y el sólido se seca a vacío. Este complejo se ha preparado según el método descrito en la bibliografía<sup>17</sup>.



**Fórmula molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>Ir

**Peso molecular:** 363.48 g/mol

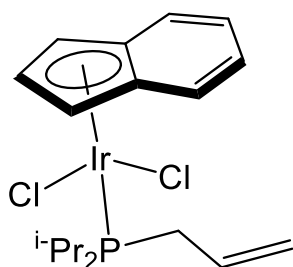
**Color:** amarillo-marrón

**Rendimiento:** 61%

**RMN <sup>1</sup>H (300.09 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.73 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.71 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 5.29 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2H, H-1,3), 6.09 (t,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1H, H-2), 7.22 (dd,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz, 2H, H-4,5,6,7), 7.37 (dd,  $J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz, 2H, H-4,5,6,7).

### 3.3.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1)

Sobre una disolución del complejo  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  (0.100 g, 0.275 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) se añade dicloroiodobenceno<sup>22</sup> (77 mL, 0.303 mmol). La disolución se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, se añade alildiisopropilfosfano (52.23  $\mu\text{L}$ , 0.330 mmol) y se mantiene la agitación durante 90 minutos. Transcurrido este tiempo, el disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen de 2 mL. Se añade hexano (10 mL) produciéndose la precipitación del complejo 1. Se decantan los disolventes y el sólido naranja se lava con hexano (3x10 mL) y se seca a vacío.



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{IrP}$

**Peso molecular:** 556.50 g/mol

**Color:** amarillo-anaranjado

**Rendimiento:** 79%

**Análisis elemental teórico (%):**  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{IrP}$ : C (40.30), H (4.89).

**Análisis elemental encontrado (%):** C (40.00), H (5.61).

**E/M (ESI):**  $m/z = 495.29$   $[\text{IrCl}_2(\text{C}_9\text{H}_7)(^i\text{Pr}_2\text{P})]^+$ .

**Calculado:**  $m/z = 495.04$   $[\text{IrCl}_2(\text{C}_9\text{H}_7)(^i\text{Pr}_2\text{P})]^+$ .

**IR (KBr):** 1630 (d)  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 26.3$  (s) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 1.34\text{-}1.41$  (m, 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.63 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.34 (dd,  $J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 5.20 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.75 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.85 (sa, 1H, H-2), 5.96 (sa, 2H, H-1,3), 7.61 (m, 2H, H-4,5,6,7), 7.68 (m, 2H, H-4,5,6,7).

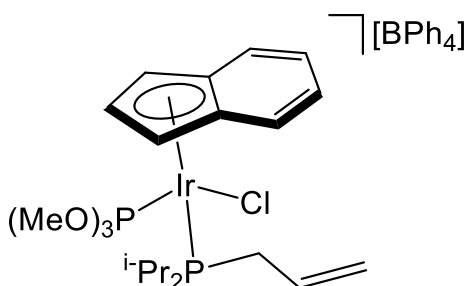
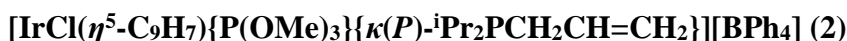
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 18.4, 18.8$  (2s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 32.2$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 28.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 35.0$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 59.9 (s, C-1,3), 80.3 (s, C-2), 116.7 (s, C-3a,7a), 119.2, (s,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 125.4 (s, C-4,5,6,7), 131.4 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 131.7 (s, C-4,5,6,7) ppm.

**3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS INDENILO DE IRIDIO (III) CON ALILDIISOPROPILFOSFANO A PARTIR DEL COMPLEJO [IrCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] (1)**

**3.4.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [IrCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] FRENTE A FOSFITOS.**

Síntesis de los complejos [IrCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){P(OR)<sub>3</sub>}{κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (R = Me (2), Ph (3)) y [IrCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){P(O<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>){κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] [BPh<sub>4</sub>] (4)

Sobre una disolución del complejo [IrCl<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){κ(P)-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>}] (1) (0.050 g, 0.093 mmol) se añade tetrafenilborato de sodio (0.079 g, 0.233 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL) y posteriormente el fosfito (trimetilfosfito (17 μL, 0.139 mmol), trifenilfosfito (37 μL, 0.139 mmol) o el fosfito bicíclico (0.023 g, 0.139 mmol)). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 45 minutos. Una vez finalizada la agitación se filtra la suspensión sobre tierra de diatomeas y la disolución resultante se concentra a vacío hasta unos 2 mL. El complejo se precipita añadiendo una mezcla hexano:éter dietílico (1:1) (20 mL). Se decantan los disolventes, se lava el sólido con hexano: éter dietílico (1:1) (3x10 mL) y se seca a vacío.



**Fórmula molecular:** C<sub>45</sub>H<sub>55</sub>BClIrP<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Peso molecular:** 944.36 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 81%



**Análisis elemental teórico (%):** C<sub>45</sub>H<sub>55</sub>BClIrP<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C (55.38), H (5.72).

**Análisis elemental encontrado (%):** C (56.09), H (6.25).

**HRMS (ESI):**  $m/z = 625.1359$  [IrCl(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){P(OMe)<sub>3</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

**Calculado:**  $m/z = 625.1379$  [IrCl(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){P(OMe)<sub>3</sub>}(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

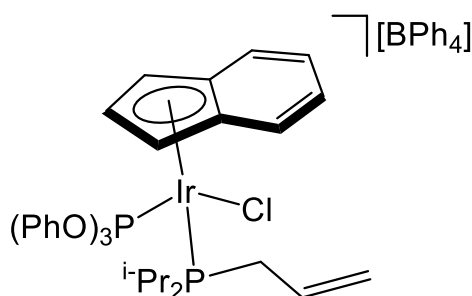
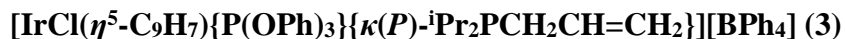
**Conductividad molar (acetona):** 134 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**IR (KBr):** 1580 (d)  $\nu$ (C=C), 731 (f) y 703 (f)  $\nu$ (BPh<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 17.6$  (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 37.5 Hz, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P<sup>i</sup>Pr), 60.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 37.5 Hz, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 0.94$ -1.00 (m, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12-1.32 (m, 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.07 (m, 1H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.61 (m, 1H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 3.24 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 3.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.6 Hz, 9H, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.28 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.34 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.80 (sa, 1H, H-2), 5.82 (sa, 2H, H-1,3), 5.88 (s, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.98 (t, J<sub>HH</sub> = 7.20 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.12 (t, J<sub>HH</sub> = 7.20 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.39-7.78 (m, 12H, BPh<sub>4</sub>, H-4,5,6,7) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\delta = 16.9$ , 17.3, 17.8, 18.5 (4s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.7 (d, J<sub>CP</sub> = 30.9 Hz, PCH<sub>2</sub>), 25.5 (d, J<sub>CP</sub> = 34.5 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.3 (d, J<sub>CP</sub> = 30.4 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 55.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 66.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11.7 Hz, C-1,3), 70.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.3 Hz, C-2), 92.2 (s, C-1,3), 112.5, 118.5 (2s, C-3a,7a), 120.6 (s, CH=CH<sub>2</sub>), 121.8 (s, BPh<sub>4</sub>), 123.2, 125.4 (2s, C-4,5,6,7), 125.7 (s, BPh<sub>4</sub>), 130.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.0 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 131.4, 132.3 (2s, C-4,5,6,7), 135.9 (s, BPh<sub>4</sub>), 164.4 (c, J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 49.3 Hz, C<sub>ipso</sub> BPh<sub>4</sub>) ppm.



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{BClIrP}_2\text{O}_3$

**Peso molecular:** 1130.57 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 79%

**Análisis elemental teórico (%):**  $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{BClIrP}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  : C (61.95), H (5.33).

**Análisis elemental encontrado (%):** C (62.41), H (6.00).

**HRMS (ESI):**  $m/z = 811.1834$   $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]^+$ .

**Calculado:**  $m/z = 811.1849$   $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OPh})_3\}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]^+$ .

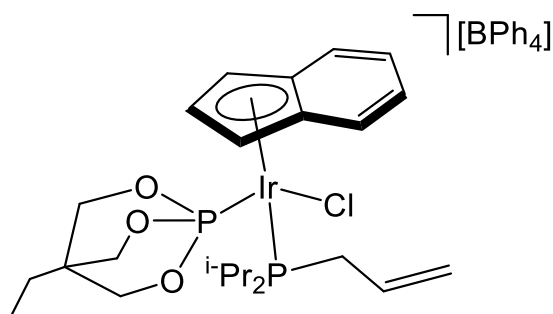
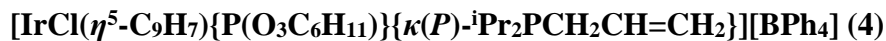
**Conductividad molar (acetona):**  $141 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**IR (KBr):** 1579 (d)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 733 (f) y 705 (f)  $\nu(\text{BPh}_4) \text{ cm}^{-1}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 10.3$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 34.7 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Ir})$ ),  $49.2$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 34.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ) ppm.

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 0.39$  (m, 3H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18-1.47 (m, 9H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.68 (m, 1H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.59 (m, 1H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.97 (m, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 4.91 (d,  $J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.09 (d,  $J_{\text{HH}} = 10.4 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.75 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.81 (sa, 1H, H-2), 5.97 (sa, 2H, H-1,3), 6.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.20 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.04 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.20 \text{ Hz}$ , 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.20 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ), 7.37 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.39 (m, 3H,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ), 7.43 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ), 7.52 (m, 2H, H-4,5,6,7), 7.73 (m, 2H, H-4,5,6,7) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 17.1, 18.7, 18.8, 19.5$  (4s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 29.8$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 24.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 33.4$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 28.8$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 60.1 (s, C-1,3), 75.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz, C-2), 89.7 (s, C-1,3), 115.1, 117.4 (2s, C-3a,7a), 120.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 120.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.3$  Hz,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ), 121.7 (s,  $\text{BPh}_4$ ), 123.2 (s, C-4,5,6,7), 125.5 (s,  $\text{BPh}_4$ ), 126.8 (s,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ), 129.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 15.9$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 130.2 (s,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ), 133.6, 133.8 (2s, C-4,5,6,7), 135.9 (s,  $\text{BPh}_4$ ), 150.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 14.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}} \text{P}(\text{OPh})_3$ ), 164.0 (c,  $J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}} \text{BPh}_4$ ) ppm.



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{BClIrP}_2\text{O}_3$

**Peso molecular:** 982.41 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 83%

**Análisis elemental teórico (%):**  $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{BClIrP}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  : C (56.84), H (5.70).

**Análisis elemental encontrado (%):** C (56.93), H (5.65).

**HMRS (ESI):**  $m/z = 663.1518$   $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})\}(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]^+$ .

**Calculado:**  $m/z = 663.1536$   $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})\}(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]^+$ .

**Conductividad molar (acetona):**  $137 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**IR (KBr):** 1578 (d)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 733 (f) y 704 (f)  $\nu(\text{BPh}_4) \text{ cm}^{-1}$

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 22.2$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 39.6 \text{ Hz}$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{PIr}$ ), 69.5 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 39.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{O}_3\text{C}_6\text{H}_{11})$ ) ppm.

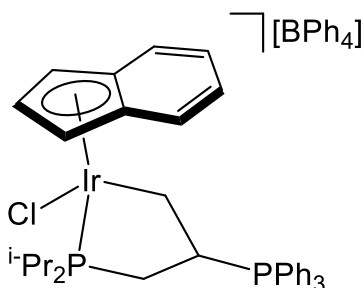
**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = 0.87$  (m, 3H,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.09-1.39 (m, 14H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.24 (m, 1H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.61 (m, 1H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.04 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.26 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 4.26 (m, 6H,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.37 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.79 (sa, 1H, H-2), 5.84 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.92 (sa, 2H, H-1,3), 6.90 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.20 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.02 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.20 \text{ Hz}$ , 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.33 (sa, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.53-7.76 (m, 2H, H-4,5,6,7) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.61MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  = 6.9 (s,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 17.4, 18.1, 18.4, 19.0 (4s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.0 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 25.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 31.4$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 25.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 31.8$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 32.4$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 36.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.5$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 68.5 (s, C-1,3), 69.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 16.7$  Hz, C-2), 76.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 7.2$  Hz,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 92.0 (s, C-1,3), 111.0, 117.4 (2s, C-3a,7a), 120.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.3$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 121.7, 125.6 (2s,  $\text{BPh}_4$ ), 127.0-132.6 (C-4,5,6,7), 135.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 135.9 (s,  $\text{BPh}_4$ ), 164.0 (c,  $J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{BPh}_4$ ) ppm.

**3.4.2. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  FRENTE A FOSFANOS.**

**Síntesis de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{R})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (R = Ph (5a, 5b), Me (6a, 6b))**

Sobre una mezcla del complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**1**) (0.050 g, 0.093 mmol) y tetrafenilborato de sodio (0.079 g, 0.233 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) a 0 °C se añade gota a gota una disolución de  $\text{PPh}_3$  (0.024 g, 0.093 mmol) o  $\text{PPh}_2\text{Me}$  (18  $\mu\text{L}$ , 0.093 mmol) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Tras la adición se agita la disolución durante 3 horas. La suspensión se filtra sobre tierra de diatomeas. La disolución resultante se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{BClIrP}_2$

**Peso molecular:** 1082.57 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 78%

**Análisis elemental teórico (%):**  $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{BClIrP}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C (64.59), H (5.56).

**Análisis elemental encontrado (%):** C (65.15), H (6.39).

**HRMS (ESI):**  $m/z = 763.1997$   $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}]^+$ .

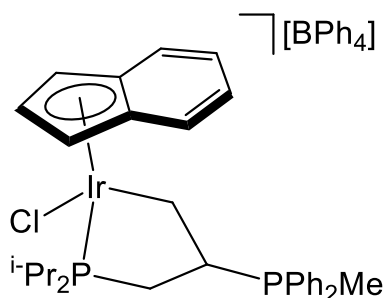
**Calculado:**  $m/z = 763.2001$   $[\text{IrCl}(\text{C}_9\text{H}_7)\{\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}]^+$ .

**Conductividad molar (acetona):** 134  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (complejo cinético, **5a**) = 21.1 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 58.6$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 55.6 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 58.6$  Hz,  $^i\text{Pr}_2\text{PIr}$ ) ppm.  $\delta$  (complejo termodinámico, **5b**) = 20.3 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 61.7$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ), 57.0 (d,  $^3J_{\text{PP}} = 61.7$  Hz,  $^i\text{Pr}_2\text{PIr}$ ) ppm

**RMN  $^1\text{H}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , **5b**):**  $\delta$  = 0.95 (m, 3H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.10-1.37 (m, 9H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.71 (m, 1H,  $\text{IrCH}_2$ ), 2.33 (m, 1H,  $\text{IrCH}_2$ ), 2.53 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.72 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 2.96 (m, 1H,  $\text{PCH}_2$ ), 3.37 (m, 1H,  $\text{CHPPh}_3$ ), 5.65 (sa, 1H, H-2), 5.71 (sa, 2H, H-1,3), 6.90 (t, 4H,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.11 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 8H,  $\text{BPh}_4$ ), 7.22-7.90 (m, 27H,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{BPh}_4$ , H-4,5,6,7) ppm.

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , **5b**):**  $\delta$  = 17.8, 18.9, 19.4, 20.1 (4s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 34.4$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 29.7$  Hz,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.3 (d,  $J = 36.4$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 33.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10.5$  Hz,  $\text{IrCH}_2$ ), 63.2 (s, C-1-3), 65.0 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11.4$  Hz, C-2), 87.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 39.2$  Hz,  $\text{CHPPh}_3$ ), 88.9 (s, C-1,3), 111.0, 117.7 (2s, C-3a-7a), 121.7, 125.6 (2s,  $\text{BPh}_4$ ), 127.4-133.9 (Ph, C-4,5,6,7), 135.1 (s,  $\text{BPh}_4$ ), 164.0 (c,  $J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}} \text{BPh}_4$ ) ppm.



**Fórmula molecular:** C<sub>55</sub>H<sub>59</sub>BClIrP<sub>2</sub>

**Peso molecular:** 1020.50 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 82%

**Análisis elemental teórico (%):** C<sub>55</sub>H<sub>59</sub>BClIrP<sub>2</sub> · 1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C (60.85), H (5.56).

**Análisis elemental encontrado (%):** C (60.67), H (5.43).

**E/M (ESI):**  $m/z = 701.1843$  [IrCl(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(PPh<sub>2</sub>Me)CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

**Calculado:**  $m/z = 701.1845$  [IrCl(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH(PPh<sub>2</sub>Me)CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

**Conductividad molar (acetona):** 138 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (complejo cinético, **6a**) = 19.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 58.7 Hz, PPh<sub>2</sub>Me), 55.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 58.7 Hz, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PIr) ppm.  $\delta$  (complejo termodinámico, **6b**) = 19.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 61.6 Hz, PPh<sub>2</sub>Me), 56.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 61.6 Hz, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PIr) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **6b**):**  $\delta$  = 0.89 (m, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.00-1.34 (m, 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.4 Hz, 3H, PPh<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 1H, IrCH<sub>2</sub>), 2.18 (m, 2H, IrCH<sub>2</sub>, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.35 (m, 1H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.53 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 3.59 (m, 1H, CHPPH<sub>2</sub>Me), 5.56 (sa, 1H, H-2), 5.60 (sa, 2H, H-1,3), 6.89 (t, J<sub>HH</sub> = 7.20 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.04 (t, J<sub>HH</sub> = 7.20 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.37-7.85 (m, 22H, BPh<sub>4</sub>, Ph, H-4,5,6,7) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **6b**):**  $\delta$  = 5.9 (d, J<sub>CP</sub> = 36.7 Hz, PPh<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.9, 18.4, 19.0, 20.2 (4s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (d, J<sub>CP</sub> = 30.8 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.1 (d, J<sub>CP</sub> = 28.9 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (d, J = 35.8 Hz, PCH<sub>2</sub>), 34.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, IrCH<sub>2</sub>), 62.2 (s, C-



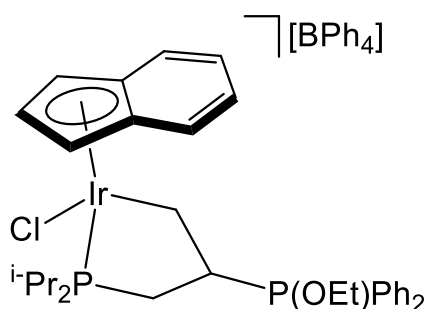
1,3), 77.2 (d,  $^2J_{CP} = 10.9$  Hz, C-2), 87.6 (d,  $J_{CP} = 39.5$  Hz, CHPPH<sub>2</sub>Me), 88.3 (s, C-1,3), 109.9, 118.4 (2s, C-3a-7a), 121.7 (s, BPh<sub>4</sub>), 125.6 (s, BPh<sub>4</sub>), 127.4-133.9 (Ph, C-4,5,6,7), 135.1 (s, BPh<sub>4</sub>), 164.0 (c,  $J_{C^{11}B} = 49.3$  Hz, C<sub>ipso</sub> BPh<sub>4</sub>) ppm.

**3.4.3. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  FRENTE A FOSFINITOS.**

**Síntesis de los complejos  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (7a, 7b) y  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (8)**

Sobre una disolución del complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (1) (0.050 g, 0.093 mmol) se añade tetrafenilborato de sodio (0.079 g, 0.233 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 mL) y posteriormente etildifenilfosfinito (34  $\mu\text{L}$ , 0.139 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 45 minutos. Una vez finalizada la agitación se filtra la suspensión sobre tierra de diatomeas y se concentra a vacío hasta unos 2 mL. El complejo se precipita añadiendo una mezcla hexano:éter dietílico (1:1) (20 mL). Se decantan los disolventes, el sólido se lava con una mezcla de hexano: éter dietílico (1:1) (3x10 mL) y se seca a presión reducida.

$[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2)][\text{BPh}_4]$  (7a, 7b) y  
 $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  (8)



**Fórmula molecular:**  $\text{C}_{56}\text{H}_{61}\text{BClIrP}_2\text{O}$

**Peso molecular:** 1050.53 g/mol

**Color:** amarillo

**Rendimiento:** 69%

**HMRS (ESI):**  $m/z = 731.1930$   $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2)]^+$ .

**Calculado:**  $m/z = 731.1950$   $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{P}(\text{OEt})\text{Ph}_2\}\text{CH}_2)]^+$ .

**Conductividad molar (acetona):** 135 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (complejo cinético, **7a**) = 58.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 70.6 Hz, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PIr), 66.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 70.6 Hz, P(OEt)Ph<sub>2</sub>) ppm.  $\delta$  (complejo termodinámico, **7b**) = 58.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 63.3 Hz, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PIr), 68.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 63.3 Hz, P(OEt)Ph<sub>2</sub>) ppm.  $\delta$  (complejo **8**) = 7.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 27.0 Hz, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PIr), 75.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 27.0 Hz, P(OEt)Ph<sub>2</sub>) ppm.

**RMN <sup>1</sup>H (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **7b**):**  $\delta$  = 0.88 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.09 (m, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22-1.36 (m, 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.62 (m, 1H, IrCH<sub>2</sub>), 2.25 (m, 1H, IrCH<sub>2</sub>), 2.54 (m, 3H, PCH<sub>2</sub>, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78 (m, 1H, PCH<sub>2</sub>), 3.29 (m, 1H, CHP(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Ph<sub>2</sub>), 4.02 (m, 2H, P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 5.28 (sa, 1H, H-2), 5.69 (sa, 2H, H-1,3), 6.98 (t, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 4H, BPh<sub>4</sub>), 7.11 (t, J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.18-7.58 (m, 10H, Ph), 7.64 (sa, 8H, BPh<sub>4</sub>), 7.75 (m, 2H, H-4,5,6,7), 7.93 (m, 2H, H-4,5,6,7) ppm.

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **7b**):**  $\delta$  = 15.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 17.7, 18.7, 19.3, 20.1 (4s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3 (d, J<sub>CP</sub> = 31.8 Hz, PCH<sub>2</sub>), 27.9 (d, J<sub>CP</sub> = 29.6 Hz, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.6 Hz, IrCH<sub>2</sub>), 62.4 (s, C-1,3), 65.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, C-2), 68.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.0 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 88.0 (d, J<sub>CP</sub> = 40.1 Hz, CHP(OEt)Ph<sub>2</sub>), 88.9 (s, C1,3), 109.7, 117.1 (2s, C-3a,7a), 121.7 (s, BPh<sub>4</sub>), 125.4 (s, BPh<sub>4</sub>), 127.2-132.5 (m, Ph, C-4,5,6,7), 135.9 (s, BPh<sub>4</sub>), 164.0 (c, J<sub>C<sup>11</sup>B</sub> = 49.3 Hz, C<sub>ipso</sub> BPh<sub>4</sub>) ppm.

### 3.5. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL COMPLEJO $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2) POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La toma de datos se ha realizado utilizando un difractómetro de monocristal Oxford Diffraction Xcalibur Nova (Agilent) usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Los cristales para la realización de este estudio se han obtenido mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución del complejo  $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\{\kappa(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$  en diclorometano. La molécula cristaliza en el sistema cristalino monoclinico y en el grupo espacial  $C2/c$ . Las dimensiones de la celda unidad son  $a = 35.021 \text{ \AA}$ ,  $b = 22.898 \text{ \AA}$  y  $c = 47.447 \text{ \AA}$  y  $\beta = 112.4^\circ$ . Se han medido un total de 177715 reflexiones con 32982 reflexiones independientes [ $R(\text{int}) = 0.1127$ ]. Al refinar la estructura el valor de  $R$  es muy elevado ( $R1 = 0.1529$ ), pero no obstante se han podido determinar los contenidos de la molécula, con las distancias y ángulos de enlace correspondientes.

## **4. CONCLUSIONES**

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo:

1. Se ha sintetizado el complejo  $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\kappa(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$  (**1**), primer complejo indenilo de iridio con un ligando alquencilfosfano. Se ha estudiado su reactividad, en presencia de un extractor de halogenuro, frente a nucleófilos P-dadores (fosfitos, fosfanos y fosfinitos).
2. Se ha observado que las diferentes reactividades dependen de las características  $\pi$ -aceptoras del ligando P-dador (fosfitos, fosfanos y fosfinito), cuyo carácter  $\pi$ -aceptor (mayor  $\pi$ -acidez) según el parámetro electrónico de Tolman  $\rho$  decrece en el sentido:  $\text{P(OR)}_3 > \text{P(OR)}_2\text{Ph} > \text{P(OR)Ph}_2 > \text{PR}_3$ .
  - a. El ataque quimioselectivo al centro metálico se ha observado para los ligandos estudiados con mayor carácter  $\pi$ -aceptor, los fosfitos. Además, estos nucleófilos presentan los valores del ángulo cónico de Tolman más bajos ( $\text{P(OCH}_2)_3\text{CEt}$  ( $101^\circ$ ),  $\text{P(OMe)}_3$  ( $107^\circ$ ),  $\text{P(OPh)}_3$  ( $128^\circ$ )).
  - b. Por otra parte, los fosfanos empleados reaccionan de forma quimio y regioselectiva por ataque nucleófilo al  $\text{C}_\beta$  de la olefina coordinada  $\kappa^3(P,C,C)$  al centro metálico. Al contrario que para el caso anterior, estos ligandos son los que cuentan con una menor  $\pi$ -acidez y con los ángulos cónicos de Tolman más elevados ( $\text{PPh}_2\text{Me}$  ( $136^\circ$ ),  $\text{PPh}_3$  ( $145^\circ$ )).
  - c. Por último, el estudio de la reactividad del nucleófilo fosfinito  $\text{P(OEt)Ph}_2$  cuya capacidad  $\pi$ -aceptora así como su demanda estérica ( $\text{P(OEt)Ph}_2$  ( $133^\circ$ )), se encuentran en un punto intermedio entre los fosfitos y los fosfanos estudiados, no ha dado lugar a una reacción quimioselectiva observándose ambos tipos de ataque.

## **5. BIBLIOGRAFÍA**

**5. BIBLIOGRAFÍA**

- <sup>1</sup> P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2006**, *196*, 134.
- <sup>2</sup> (a) P. Pongrácz, I. D. Kostas, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 149; (b) T. F. Wang, C. Y. Lai, C. C. Hwu, Y. S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218.
- <sup>3</sup> Algunos ejemplos recientes: (a) N. Ye, W.-M. Dai, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 831; (b) T. Achard, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, A. Riera, X. Verdaguer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3119; (c) J. W. Faller, T. Friss, J. Parr, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2644; (d) L. J. Hounjet, M. Bierenstiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Dalton Trans.* **2009**, 4213; (e) A. Hamada, P. Braunstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 1688; (f) S. C. N. Hsu, S.-C. Hu, Z.-S. Wu, M. Y. Chiang, M.-Y. Hung, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1912.
- <sup>4</sup> Algunos ejemplos recientes: (a) K. Gray, M. J. Page, J. Wagler, B. A. Messerle, *Organometallics* **2012**, *31*, 6270; (b) R. Lindner, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, *30*, 499; (c) M. Jimenez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, S. Moncho, G. Ujaque, A. Lledos, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6035; (d) A. R. Shaffer, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2009**, *28*, 2494; (e) S. Kealey, N. J. Long, P. W. Miller, A. J. P. White, A. D. Gee, *Dalton Trans.* **2008**, 2677.
- <sup>5</sup> (a) V. Lyaskovskyy, R. J. A. van Dijk-Moes, S. Burck, W. I. Dzik, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, B. de Bruin, K. Lammertsma, *Organometallics* **2013**, *32*, 363; (b) M. Bernechea, J. R. Berenguer, E. Lalinde, J. Torroba, *Organometallics* **2009**, *28*, 312; (c) D. Duraczynska, E. M. Serwicka, A. Waksmundzka-Gora, A. Drelinkiewicz, Z. Olejniczak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 510; (d) M. Baya, M. L. Buil, M. A. Esteruelas, E. Oñate, *Organometallics* **2005**, *24*, 2030; (e) J. H. Nelson, K. Y. Ghebreyessus, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2003**, *33*, 1329.



- <sup>6</sup> D. Julienne, F. Toulgoat, O. Delacroix, A. C. Gaumont, *Curr. Org. Chem* **2010**, *14*, 1195.
- <sup>7</sup> (a) Y. Zhang, S. A. Pullarkat, Y. Li, P.-H. Leung, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5535; (b) B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2004**, *23*, 6015; (c) I. García de la Arada, J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, *Organometallics* **2013**, *32*, 4342; (d) P. Álvarez, E. Lastra, J. Gimeno, P. Braña, J. A. Sordo, J. Gómez, L. R. Falvello, M. Bassetti, *Organometallics* **2004**, *23*, 2956.
- <sup>8</sup> Algunos ejemplos representativos: (a) X. Liu, K. F. Mok, J. J. Vittal, P.-H. Leung, *Organometallics* **2000**, *19*, 3722; (b) F. Liu, S. A. Pullarkat, K.-W. Tan, Y. Li, P.-H. Leung, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11394; (c) J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Villar, *Organometallics* **2005**, *24*, 1410; (d) P. Álvarez, E. Lastra, J. Gimeno, M. Bassetti, L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2386.
- <sup>9</sup> Algunos ejemplos ilustrativos: (a) J. L. S. Curtis, G. E. Hartwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1898; (b) C. N. Garon, D. I. McIsaac, C. M. Vogels, A. Decken, I. D. Williams, C. Kleeberg, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Dalton. Trans.* **2009**, 1624; (c) L. P. Barthel-Rosa, V. J. Catalano, K. Maitra, J. H. Nelson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3924; (d) N. A. Barnes, A. K. Brisdon, M. Nieuwenhuysen, R. G. Pritchard, G. C. Saunders, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 943.
- <sup>10</sup> M. V. Jiménez, I. I. Rangel-Salas, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2008**, *27*, 4229.
- <sup>11</sup> S. Martínez de Salinas, J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, *J. Organometal. Chem.* **2014**, 757, 1.
- <sup>12</sup> (a) S. Martínez de Salinas, I. Sánchez-Sordo, J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, resultados no publicados.

- <sup>13</sup> I. Sánchez-Sordo, S. Martínez de Salinas, J. Díez, E. Lastra, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2015**, *34*, 4581.
- <sup>14</sup> M. E. Rerek, L. N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1208.
- <sup>15</sup> M. P. Gamasa, J. Gimeno, C. González-Bernardo, B. Martín-Vaca, D. Monti, M. Bassetti, *Organometallics* **1996**, *15*, 302.
- <sup>16</sup> C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1997**, *77*, 313.
- <sup>17</sup> L. P. Szajek, R. J. Lawson, J. R. Shapley, *Organometallics* **1991**, *10*, 357.
- <sup>18</sup> *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, K. Nakamoto, Part B, 6th ed. 2009.
- <sup>19</sup> W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 8.
- <sup>20</sup> J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.* **1975**, *15*, 18.
- <sup>21</sup> P. W. Clarck, J. L. S. Curtis, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1714.
- <sup>22</sup> J. F. Zhao, C. Zhang, *Synthesis* **2007**, 551.

