

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

FACULTAD DE QUÍMICA DE SAN SEBASTIÁN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA APLICADA
UNIDAD DE QUÍMICA INORGÁNICA

**“ACTIVACIÓN DE ENLACES E-H (E = C, P, Si) POR METALES DE
TRANSICIÓN. INFLUENCIA EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA”**

MEMORIA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
que presenta

NAROA ALMENARA PÉREZ

2020

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis directores la Dra. María Ángeles Garralda y el Dr. Miguel Ángel Huertos por la confianza depositada en mí desde el primer momento y por la ayuda y el apoyo ofrecido siempre que lo he necesitado durante todo el doctorado. Me gustaría agradecer también a la Dra. Lourdes Ibarlucea por ayudarme en mis inicios en el laboratorio de investigación.

Gracias a todos los compañeros de laboratorio que he conocido durante todo este tiempo, a los que ya son doctores y a los que actualmente siguen, por crear un entorno de trabajo agradable y por los buenos momentos pasados tanto dentro del laboratorio como fuera.

A mi familia, amigos y Fran agradecer su apoyo, por ver siempre el lado bueno de las cosas y por estar a mi lado.

Por último, quiero agradecer a Patxi por guiarme y ayudarme a dar el primer paso el cual ha sido fundamental para llegar hasta este punto.

ABREVIATURAS

acac	Acetilacetona
bpy	2,2'-bipiridina
cod	1,5-ciclooctadieno
COP	Contaminante orgánico persistente
DDD	Diclorodifenildicloroetano
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
HCH	Hexaclorociclohexano
KIE	Efecto isotópico cinético
nbd	Biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno; norbornadieno
nbyl	Norbornenil
NCHO	Quinolina-8-carbaldehído
NCO	Quinolina-8-acilo
ntyl	Nortricicilil
phen	1,10-fenantrolina
SPO	Óxido de fosfina secundaria

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	9
I.1. ACTIVACIÓN DE ENLACES E-H (E = Si, P, C) EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN	11
I.2. BIBLIOGRAFÍA.....	25
II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
II.1. ALQUIL-ACIL COMPLEJOS DE RODIO (III). POSIBLES INTERMEDIOS EN LA HIDROACILACIÓN DE NORBORNADIENO CON QUINOLINA-8-CARBALDEHÍDO.....	31
II.1.1. INTRODUCCIÓN	35
II.1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
II.1.2.1. Síntesis y caracterización de complejos alquil-acil-Rh(III) e hidruro-acil-Rh(III)	47
II.1.2.2. Hidroacilación catalítica de norbornadieno	58
II.1.3. CONCLUSIONES	71
II.1.4. BIBLIOGRAFÍA	75
II.2. ACTIVACIÓN DEL ENLACE P-H EN PPh₂(O)H CON COMPLEJOS DIIMINA DE RODIO (I)..	79
II.2.1. INTRODUCCIÓN	83
II.2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	97
II.2.2.1. Síntesis de complejos hidrurofosfinito-Rh(III) con bipyridinas	97
II.2.2.2. Reactividad de los hidruro complejos conteniendo ligandos 2,2'-bipyridina...	105
II.2.2.2.1. Intercambio hidruro/cloro de los complejos [Rh(bipy)Cl(H)(PPh ₂ OH)(PPh ₂ O)]	105
II.2.2.2.2. Reactividad del puente O-H...O de los hidrurocomplejos con BF ₃ ·OEt ₂	110
II.2.2.3. Síntesis de complejos hidrurofosfinito-Rh(III) con fenantrolinas.....	114
II.2.2.4. Reactividad de los hidrurocomplejos conteniendo ligandos fenantrolina	120
II.2.2.4.1. Intercambio hidruro/cloro de los complejos [RhCl(H)(phen)(PPh ₂ OH)(PPh ₂ O)]	120
II.2.2.4.2. Reactividad del puente O-H...O del hidrurocomplejo [RhCl(H)(2,9-Me ₂ phen)(PPh ₂ OH)(PPh ₂ O)] con BF ₃ ·OEt ₂	122

II.2.2.5. Hidrofosforilación catalítica de fenilacetileno	124
II.2.3. CONCLUSIONES	130
II.2.4. BIBLIOGRAFÍA	134
II.3. DESHALOGENACIÓN DE HALUROS DE ALQUILO CON HIDROSILANOS CATALIZADA POR COMPLEJOS HIDRURO-SILIL-Rh(III)	138
II.3.1. INTRODUCCIÓN	142
II.3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	155
II.3.2.1. Deshalogenación de haluros de alquilo con silanos.....	155
II.3.2.2. Declorinación de compuestos policlorados potencialmente contaminantes..	159
II.3.2.3. Estudios cinéticos de la reacción de deshalogenación	162
II.3.2.4. Experimentos de control.....	167
II.3.2.5. Ciclo catalítico propuesto.....	169
II.3.3. CONCLUSIONES	173
II.3.4. BIBLIOGRAFÍA.....	177
II.4. SOLVÓLISIS DE HIDROSILANOS CATALIZADA POR COMPLEJOS HIDRURO-SILIL-Ir(III) .	181
II.4.1. INTRODUCCIÓN	185
II.4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	197
II.4.2.1. Estudio de la reacción de hidrólisis y alcoholisis de silanos.....	198
II.4.2.2. Detección del compuesto agóstico $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{SiMe}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)(\text{Et}_3\text{SiH})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ por RMN	205
II.4.2.3. Estudios cinéticos: orden de reacción, parámetros de la barrera de activación y KIE.....	207
II.4.2.3.1. Cálculo del orden de la reacción de hidrólisis de trietilsilano.....	207
II.4.2.3.2. Obtención de los parámetros de la barrera de activación ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔG^\ddagger	208
II.4.2.3.3. Estudios del efecto isotópico cinético en la solvólisis de Et_3SiH	211
II.4.2.4. Participación de túnel cuántico en la hidrólisis de Et_3SiH catalizada por $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{SiMe}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)(\text{THF})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$	213
II.4.2.5. Ciclo catalítico propuesto para la hidrólisis de Et_3SiH	217
II.4.3. CONCLUSIONES	221

II.4.4. BIBLIOGRAFÍA	225
II.5. SÍNTESIS DE COMPLEJOS HIDRUIOSILIL Y DIHIDRUIOSILILENO DE RODIO(III)	229
II.5.1. INTRODUCCIÓN	233
II.5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	245
II.5.2.1. Síntesis del ligando $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$	245
II.5.2.2. Reactividad del ligando $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$ con $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$	246
II.5.2.3. Cálculos DFT de los complejos hidruosilil y dihidruosilileno de rodio(III)	255
II.5.2.4. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{PPh}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ frente a nucleófilos	256
II.5.2.5. Mecanismo de hidrosililación de cetonas y síntesis del complejo $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OCHPh}_2)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$	260
II.5.3. CONCLUSIONES	267
II.5.4. BIBLIOGRAFÍA.....	271
III. CONCLUSIONES GENERALES	275
IV. PARTE EXPERIMENTAL	279
IV.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES	281
IV.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE PARTIDA.....	283
IV.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS	284
IV.4. PROCEDIMIENTOS CATALÍTICOS.....	304
IV.5. BIBLIOGRAFÍA.....	314

I. INTRODUCCIÓN

GENERAL

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

I.1. ACTIVACIÓN DE ENLACES E-H (E = Si, P, C) EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN

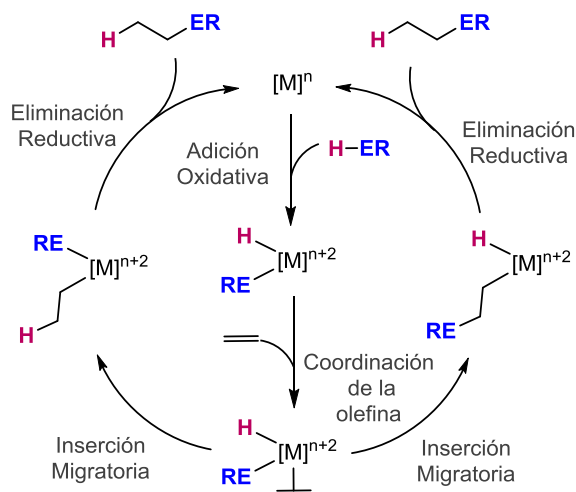
La industria química contribuye con el 10 % al comercio mundial total debido a la manufactura de una gran cantidad de productos con diferentes aplicaciones. Entre las principales materias primas se encuentran el carbón, el petróleo y el gas natural que se emplean para la fabricación de productos químicos básicos como metanol, etileno, propileno, butadieno, gasolina o gasóleo.¹

Hoy en día, se estima que la síntesis de más del 80 % de los productos químicos industriales requiere de un catalizador en alguna etapa del proceso de fabricación. Las tecnologías que implican procesos catalíticos actualmente son necesarias en áreas como el desarrollo sostenible, la producción de productos químicos libres de residuos y el control y reducción de la contaminación. El uso de un catalizador en una reacción contribuye al aumento en la eficacia atómica denominándola como una reacción “limpia”. En las últimas décadas se han realizado avances tanto en la preparación y aplicación de catalizadores en diferentes procesos como en el estudio de mecanismos de reacción buscando además evitar la desactivación del catalizador.²

Existen varios ejemplos en los que se emplean catalizadores homogéneos de metales de transición en la industria, entre ellos se encuentran la polimerización de olefinas de Ziegler-Natta con complejos de Ti y Zr,¹ la obtención de ácido acético por carbonilación de metanol mediante diferentes procesos con complejos de Rh e Ir,³ reacciones de hidrogenación asimétrica,^{4,5} o la hidroformilación de alquenos para la obtención de aldehídos con complejos de Co, Rh, Ru y Pt.^{6,7}

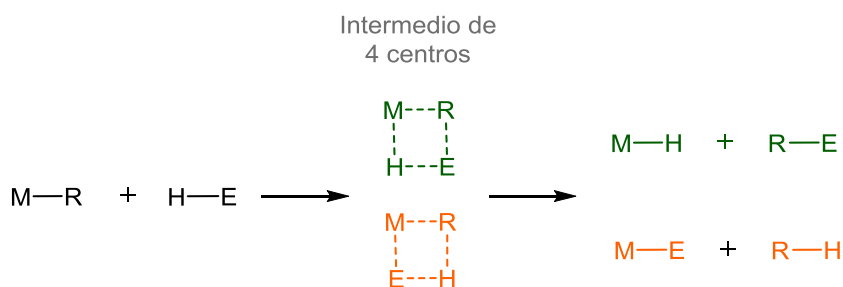
Los complejos de metales de transición se han empleado para llevar a cabo la activación del enlace E-H (E = H, C, O, N, Si, P, B) de los sustratos mediante procesos catalíticos homogéneos. La activación E-H del sustrato es uno de los pasos clave del mecanismo que puede llevarse a cabo mediante la adición oxidativa en presencia de complejos de metales de transición en bajos estados de oxidación. La adición oxidativa del enlace E-H al centro metálico da lugar a intermedios hidruro complejos metálicos H-M-E implicando un aumento en dos unidades del estado de oxidación del metal (Esquema I.1). La coordinación de un segundo sustrato insaturado y la inserción del mismo en el enlace M-H o M-E generan nuevos complejos intermedios que por eliminación reductiva conducen a los productos de la reacción catalítica

(Esquema I.1). En esta última etapa se produce una disminución en dos unidades en el estado de oxidación del metal regenerándose el catalizador de partida (Esquema I.1).⁸⁻¹³



Esquema I.1. Ciclo catalítico de la hidroelementación de olefinas con complejos metálicos.

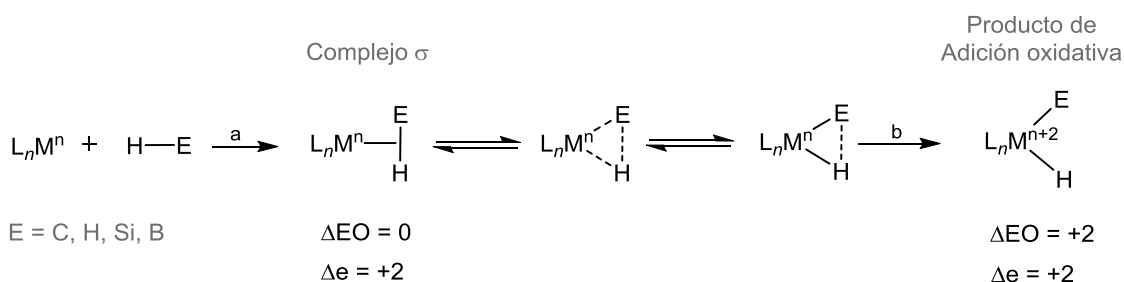
La metátesis del enlace σ se considera una alternativa a las rutas que implican las secuencias de adición oxidativa y eliminación reductiva (Esquema I.2). Esta reacción proporciona un intercambio de ligando mediante la formación de un intermedio de 4 centros manteniendo en todo momento el estado de oxidación del metal constante. En esta ruta participan los complejos de metales de transición que se encuentran en su máximo estado de oxidación y por lo tanto no pueden llevar a cabo la adición oxidativa de un sustrato.^{12, 14}



Esquema I.2. Metátesis del enlace σ .

La reacción de un sustrato con un centro metálico puede dar lugar a interacciones no clásicas (3 centros, 2 electrones). En esta interacción se produce la coordinación del ligando E-H al

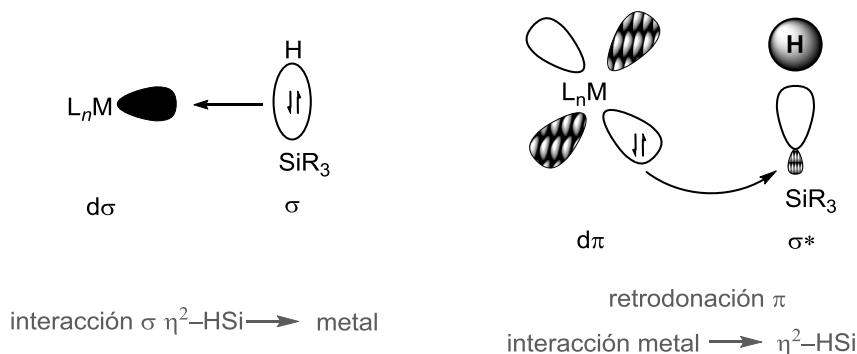
centro metálico formando un complejo sigma. Esta etapa implica un aumento de 2 electrones en el complejo sin cambiar el estado de oxidación del metal (Esquema I.3a). A veces este complejo σ resulta ser estable y por lo tanto la reacción se detiene en este paso. Sin embargo, la retrodonación del orbital d del metal al orbital σ^* del ligando, puede producir el debilitamiento y la ruptura del enlace σ E-H produciendo la adición oxidativa del sustrato y un aumento en dos unidades del estado de oxidación del metal (Esquema I.3b). La formación de complejos σ quedaría vista como una adición oxidativa incompleta. Estos complejos sigma son frecuentes cuando se utilizan sustratos con enlaces C-H,¹⁵ Si-H,¹⁶ B-H^{17, 18} o H-H.¹⁹ Las interacciones no clásicas o también conocidas como complejos σ o complejos η^2 generan un especial interés ya que se consideran intermedios en reacciones que implican la activación de enlaces E-H.²⁰ A pesar de que los complejos dihidrógeno han sido los más estudiados,²¹ el primer complejo σ publicado fue un complejo de renio η^2 -silano de fórmula $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)]$.²²



Esquema I.3. Activación del enlace E-H desde el complejo σ hasta el producto de adición oxidativa.

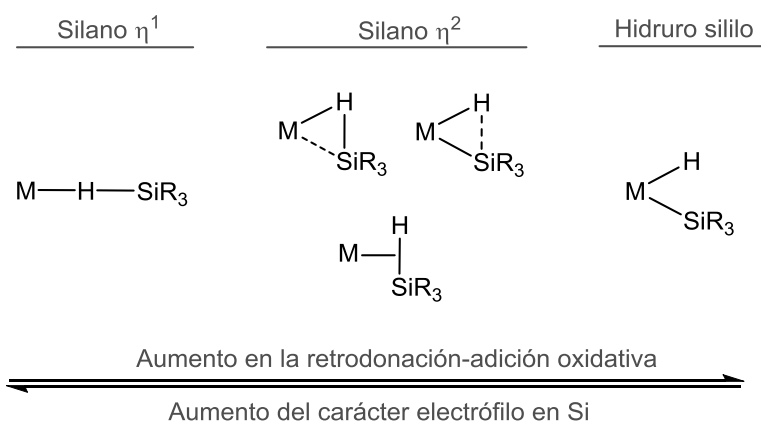
La reacción entre un metal y un sustrato dihapto se produce mediante una interacción sigma donde el orbital σ enlazante del ligando cede o comparte electrones a un orbital vacío d del metal. Varios estudios teóricos indican que el orbital sigma antienlazante (σ^*) de los silanos es de baja energía y por lo tanto proponen que el fragmento Si-H tiene un carácter σ^* aceptor fuerte (Esquema I.4). De manera que un aumento en la retrodonación del orbital $d\pi$ del metal al orbital σ^* del silano implicaría un debilitamiento del enlace Si-H e incluso la ruptura del mismo formando complejos hidruro-sililo con nuevos enlaces M-H y M-Si.^{23, 24}

Esta interacción metal-ligando afecta a la longitud del enlace Si-H que aumenta y varía en este tipo de complejos silanos dihapto (1.6-1.9 Å) en comparación con el silano libre (1.48 Å).²⁵



Esquema I.4. Interacciones de orbitales del enlace metal- η^2 -silano.

Tanto los sustituyentes del silano como el centro metálico tienen un impacto en la adición oxidativa. Los grupos electroaceptores de los silanos refuerzan el enlace del ligando al metal debilitando el enlace Si-H dando lugar a la ruptura del mismo. Además, los metales de transición ricos en electrones como los de los grupos 9 y 10, favorecen la adición oxidativa del ligando al metal. Sin embargo un incremento en la carga positiva o carácter ácido de Lewis en el metal del complejo produce una disminución en la retrodonación dando lugar a la coordinación monohapta y por lo tanto un aumento del carácter electrofílico en el átomo de silicio (Esquema I.5).²⁶

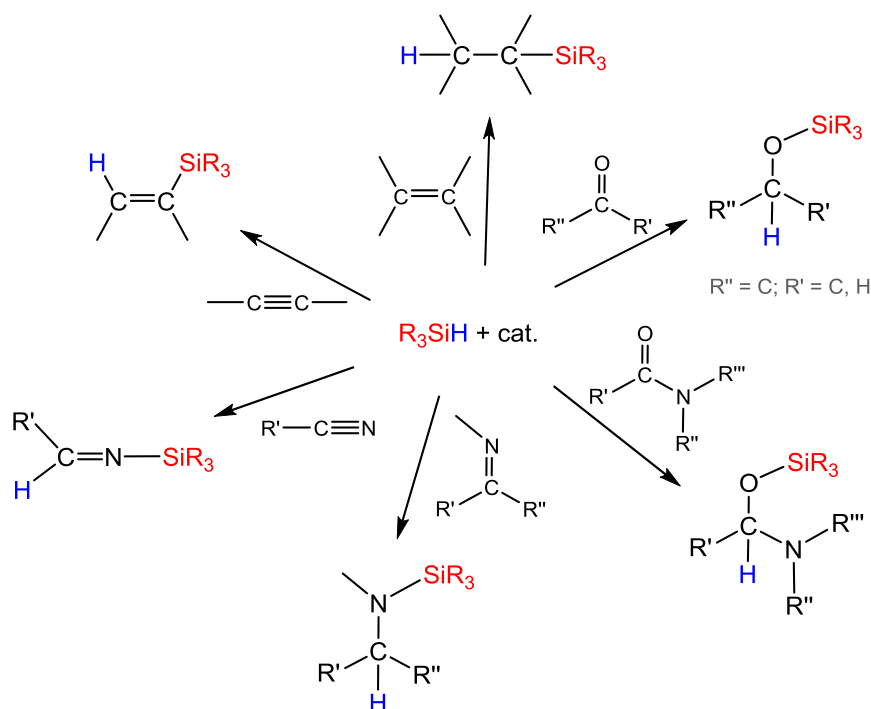


Esquema I.5. Diferentes interacciones entre metales de transición e hidrosilanos.

La activación del enlace Si-H es uno de los pasos clave en las reacciones catalíticas de silanos. La menor electronegatividad del silicio con respecto al hidrógeno conduce a una polarización del enlace covalente $\text{Si}^{\delta+}\text{-H}^{\delta-}$, de manera que en las reacciones con hidruros de sililo, éstos

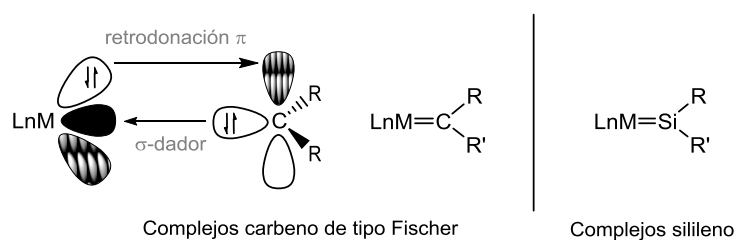
pueden sufrir tanto un ataque nucleófilo al átomo de silicio como un ataque electrófilo al átomo de hidrógeno.²⁷

Entre todas las reacciones que implican la activación silicio-hidrógeno, la hidrosililación catalítica es una reacción ampliamente utilizada. La activación Si-H del hidrosilano produce la reducción de sustratos insaturados C-C o C-heteroátomo tales como olefinas,^{28, 29} alquinos,^{30, 31} aldehídos,³² cetonas,^{32, 33} ésteres,³⁴ amidas,^{35, 36} iminas,³⁷ nitrilos³⁸ y compuestos con grupos nitro³⁹ para obtener productos silil derivados (Esquema I.6).



Esquema I.6. Hidrosililación catalítica de enlaces múltiples carbono-carbono, carbono-oxígeno y carbono-nitrógeno.

Tal y como se ha comentado, la activación del enlace Si-H de un hidrosilano a un centro metálico produce complejos hidruro sililo. Por su parte, los sustratos dihidrosilano pueden dar lugar a complejos silileno por pérdida de dos hidrógenos Si-H del silano. El doble enlace M=Si de los complejos silileno se puede describir como la donación σ del silicio al metal y la retrodonación π del metal al silicio al igual que en los complejos carbeno (Esquema I.7). Sin embargo, la retrodonación del metal al silicio es más débil que en los complejos carbeno, y por lo tanto el enlace metal-silicio está altamente polarizado $M^{\delta-} = Si^{\delta+}$. Esto indica una deficiencia electrónica en el átomo de silicio (carácter electrófilo) y una mayor susceptibilidad al ataque de un nucleófilo.^{40, 41}



Esquema I.7. Complejos carbeno tipo Fischer y complejos silileno.

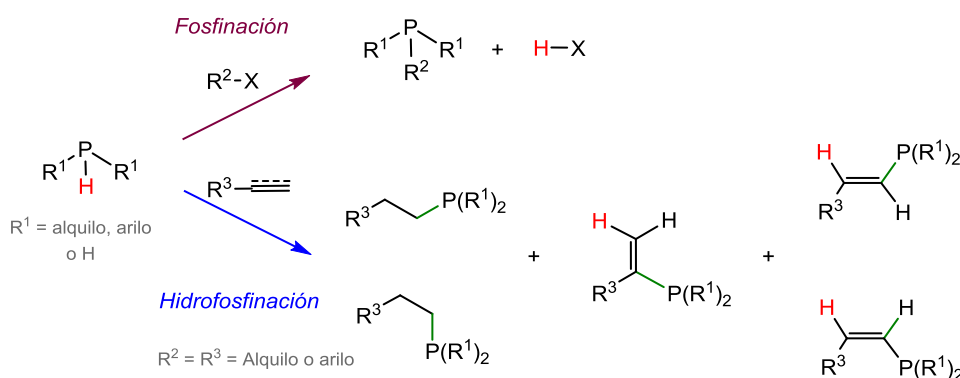
Los complejos silileno se han propuesto como posibles intermedios en reacciones catalíticas de silanos. En 1970 y 1971 se propuso un complejo silileno de platino como intermedio clave en la reacción de acoplamiento deshidrogenativo de hidrosilanos en presencia del precatalizador [*trans*-PtCl₂(PEt₃)₂].^{42, 43} Dos años más tarde, se publicó la formación de hidropolisilanos a partir de polihidromonosilanos en presencia del catalizador de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] en el que se proponía un complejo sililo(silileno) de rodio como intermedio clave.⁴⁴ La inestabilidad y la elevada reactividad que presentaban estas especies silileno, impedía la caracterización estructural de las mismas. En 1987 se publicaron los dos primeros complejos silileno caracterizados por difracción de rayos X en monocristal.^{45, 46} Desde entonces se han desarrollado diferentes métodos de síntesis de diferentes tipos de complejos silileno con una variedad de metales de transición tales como hierro, platino, rutenio, osmio, wolframio, cromo, rodio, níquel y paladio.⁴⁷

A diferencia de las reacciones catalíticas que implican la activación del enlace E-H (E = Si, B o N) tales como la hidrosililación, hidroboración e hidroaminación, la hidrofosfinación no ha sido tan estudiada, a pesar de que esta reacción se considera una herramienta muy útil para sintetizar compuestos organofosforados con una amplia variedad de aplicaciones.^{48, 49}

Las fosfinas son una clase de ligandos muy importante por las diversas propiedades electrónicas y estéricas que presentan las cuales proporcionan diferentes propiedades a los complejos. El diseño y síntesis de ligandos fosfina permite la preparación de catalizadores con una elevada actividad y selectividad para una variedad de reacciones catalíticas.⁵⁰ Las fosfinas terciarias son ligandos σ dadores fuertes; el par de electrones libre en el átomo de fósforo de las fosfinas trivalentes les proporciona un carácter básico de Lewis y les permite coordinarse a un centro metálico. Sin embargo, también pueden actuar como ácidos π mediante la retrodonación del orbital *d* del metal a orbitales vacíos disponibles en los ligandos PR₃. Los

sustituyentes de la fosfina pueden influir en la acidez de la misma. Por ejemplo los ligandos σ dadores fuertes y más básicos como $P(\text{alquilo})_3$ incrementan la densidad electrónica del metal, no obstante los ligandos π aceptores como PF_3 o fosfitos aceptan electrones por retrodonación del metal generando un carácter ácido en el mismo.^{51, 52}

La activación del enlace P-H y la incorporación de sus componentes a sustratos C-X (X = C, O, N) que pueden contener enlaces múltiples se ha convertido en un tema de interés en las dos últimas décadas. La formación del enlace C-P puede ocurrir mediante reacciones de fosfinación, hidrofosfinación o hidrofosforilación. Las dos primeras se describen como la reacción de fosfinas trivalentes, P(III), con haluros de arilo considerada como una reacción de acoplamiento cruzado, (fosfinación) o con hidrocarburos insaturados (hidrofosfinación) para dar lugar a fosfinas terciarias con nuevos enlaces C-P (Esquema I.8).



Esquema I.8. Reacción de fosfinación de haluros de arilo e hidrofosfinación de alquenos o alquinos con fosfinas trivalentes.

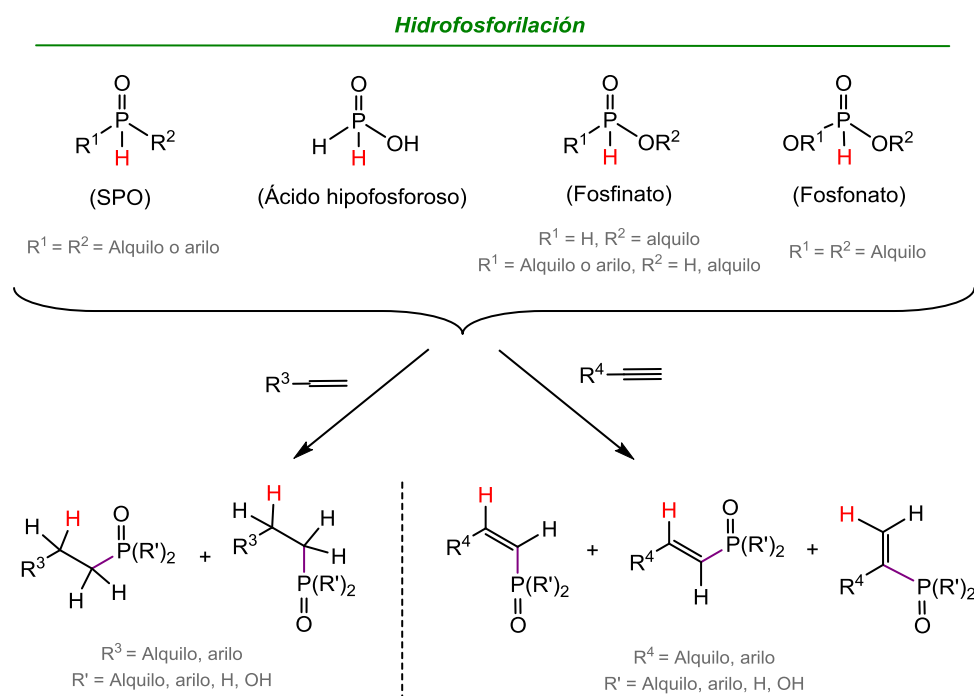
La reacción catalítica radicalaria, térmica y básica de compuestos organofosforados con alquinos ha sido ampliamente estudiada. Este tipo de reacciones se llevan a cabo mediante condiciones de reacción severas y normalmente se consiguen rendimientos bajos. Una alternativa a ello es la utilización de complejos de metales de transición tales como níquel, paladio o platino como catalizadores para la reacción de activación del enlace P-H de compuestos organofosforados con alquinos o alquenos. Estas reacciones catalizadas por complejos metálicos superan las limitaciones de los anteriores casos controlando la selectividad de la reacción.⁵³

Los complejos con lantánidos presentan una elevada regio- y estereoselectividad en las reacciones de hidrofosfinación intramolecular de alquinos con PPh_2 . Estas reacciones son

extremadamente rápidas y se llevan a cabo en condiciones suaves de reacción. Desde el punto de vista mecanístico se propone la formación del intermedio lantánido-PPh₂ y la inserción del alquino en el enlace lantánido-fósforo.⁵⁴

Los catalizadores de níquel, paladio, platino y rodio han sido los más utilizados en la hidrofosfinación intermolecular de alquinos. En general, los complejos de níquel dan lugar a productos regio- y estereoselectivos. En 1990 se publicó el primer trabajo de hidrofosfinación de alquenos con PH₃ catalizada por un complejo de platino, [Pt{P(CH₂CH₂CN)₃}]₃. El uso de fosfinas secundarias en este tipo de reacciones, debido a su manejo más fácil en comparación con las primarias, dio lugar a la propuesta de un mecanismo en el que pueden intervenir intermedios dinucleares con ligandos fosfido puente para la hidrofosfinación de alquenos.⁵⁵

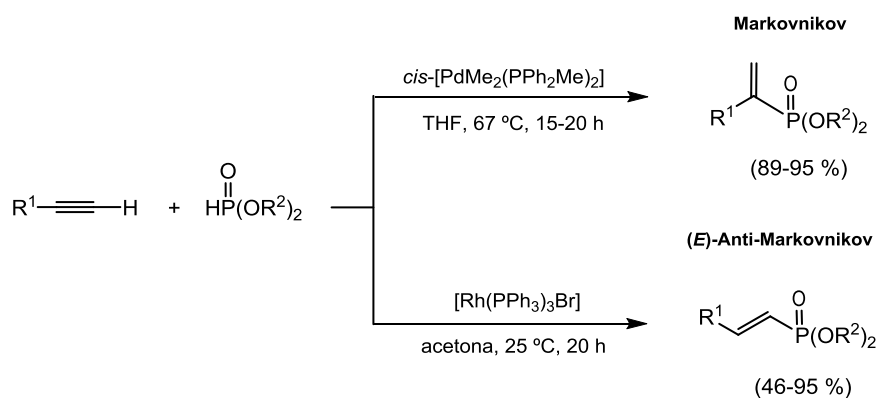
La adición de especies de fósforo pentavalente, P(V), con un grupo funcional fosfilideno [P(=O)H] a reactivos con enlaces insaturados se denomina reacción de hidrofosforilación cuando se utilizan óxidos de fosfina secundaria (SPO), fosfinatos (en los que el átomo de fósforo está enlazado a dos oxígenos), o fosfonatos (3 átomos de oxígeno enlazados al fósforo), Esquema I.9.^{56,57}



Esquema I.9. Reacciones de hidrofosforilación.

El mecanismo general de la hidrofosforilación catalítica de alquenos y alquinos consta de tres partes: 1) adición oxidativa del enlace P-H; 2) coordinación e inserción del alqueno o alquino en el enlace M-H o M-P; 3) eliminación reductiva P-C o P-H tal y como se representa en el Esquema I.1.

Se ha observado que en las reacciones de hidrofosfinación e hidrofosforilación de alquinos la utilización de catalizadores de Pd da lugar a los productos Markovnikov vinilfosfina, óxidos de vinilfosfina o vinilfosfinatos. Sin embargo, la regioselectividad de la misma reacción catalítica utilizando complejos de rodio es la opuesta obteniéndose los productos anti-Markovnikov (Esquema I.10).^{58,59}



Esquema I.10. Reacciones de hidrofosforilación de alquinos con catalizadores de Pd y Rh.

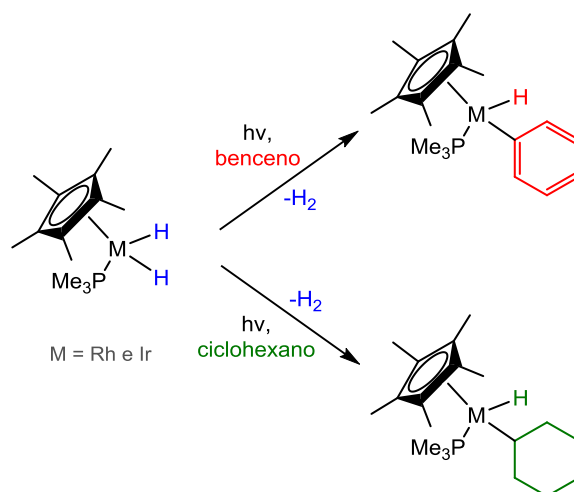
Tal y como se ha comentado al principio de esta introducción, desde hace unos años la síntesis de compuestos orgánicos está enfocada hacia procesos que implican la reducción de etapas o a la generación de menor cantidad de contaminantes o subproductos. Entre todas las reacciones de hidroelementación, la activación del enlace C-H lleva siendo de gran interés durante muchos años debido a la baja reactividad que presentan estos enlaces y al entorno apolar del mismo.⁶⁰ El principal inconveniente de estas reacciones mediante las rutas clásicas era la baja selectividad del proceso. Este problema se solucionó empleando metales de transición capaces de transformar selectivamente los enlaces C-H en moléculas más reactivas. Además, la activación de enlaces C-H catalizada por metales de transición permite la síntesis directa de nuevos enlaces C-X (X = C, O, N) reduciendo el número de etapas.⁶¹⁻⁶³

Los enlaces C-H ácido corresponden a compuestos orgánicos con pKa bajos tales como alquinos (pKa ≈ 23), mientras que los no ácidos corresponden a compuestos con valores de

pKa elevados como por ejemplo alcanos (pKa = 45-60), convirtiéndolos en enlaces robustos y menos reactivos. La energía de enlace C-H de alcanos está comprendida entre 96 y 105 Kcal/mol y por ello resulta complicado llevar a cabo su ruptura a diferencia de los enlaces C-Halógeno (entre 72 y 84 Kcal/mol).⁶⁴

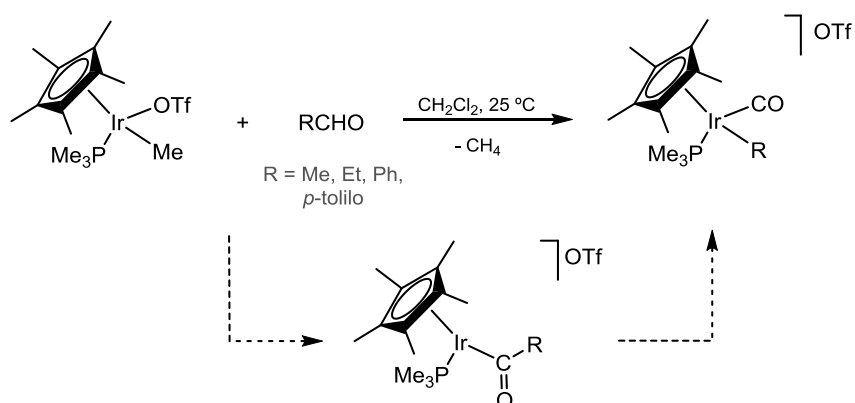
La interacción entre un metal de transición y un enlace C-H se puede llevar a cabo a través de la transferencia de electrones del orbital lleno del enlace C-H al orbital vacío del metal o del orbital *d* lleno del metal al orbital σ^* del enlace C-H (retrodonación π). Estas transferencias de carga contribuyen al debilitamiento y ruptura del enlace C-H. Dependiendo del carácter electrónico en el estado de transición del proceso de activación del enlace C-H, el mecanismo se puede identificar como un proceso nucleofílico o electrofílico. Por ejemplo, los metales de transición pobres en electrones se considera que tienen orbitales *d* π y *d* σ de baja energía y por lo tanto predomina la interacción σ del ligando al metal denominándose un mecanismo electrofílico. Al contrario, con metales de transición ricos en electrones se puede dar una activación nucleofílica ya que se produce una retrodonación π fuerte del metal al ligando.⁶⁵

En el año 1982 se publicaron los primeros ejemplos de la activación C(sp²)-H y C(sp³)-H de hidrocarburos mediante adición oxidativa a complejos de rodio e iridio de fórmula [MCp*(H)₂(PMe₃)] para dar lugar a complejos aril hidruro y alquil hidruro. La fotólisis del complejo dihidruro en benceno y ciclohexano producía la pérdida de hidrógeno molecular y la formación de la especie reactiva [MCp*(PMe₃)] que daba lugar a la activación del enlace C-H del disolvente (Esquema I.11).⁶⁶ Las especies Cp*Rh(III) son muy reactivas y permiten llevar a cabo procesos de activación de C-H de varios hidrocarburos, a veces en condiciones suaves de reacción y a temperatura ambiente.^{67,68} Desde entonces se han desarrollado diferentes reacciones catalíticas para la funcionalización de enlaces C-H y la síntesis de moléculas más complejas.



Esquema I.11. Adición oxidativa del enlace $C(sp^2)$ -H del benceno y $C(sp^3)$ -H del ciclohexano a complejos de rodio e iridio.

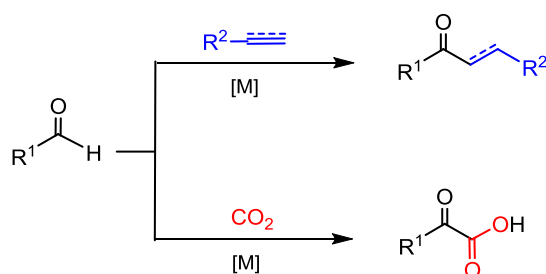
Años más tarde, en 1997, se publicó la activación del enlace C-H en aldehídos en presencia de complejos de iridio(III). La activación de varios aldehídos RCHO por el centro metálico del complejo $[IrCp^*(Me)(OTf)(PMe_3)]$ podría ocurrir mediante formación de un intermedio acil iridio catiónico $[IrCp^*(RCO)(PMe_3)][OTf]$, con liberación de metano, seguida de una rápida decarbonilación para dar lugar a complejos carbonil aril o carbonil alquil de iridio, $[IrCp^*(CO)(R)(PMe_3)][OTf]$ (Esquema I.12).⁶⁹



Esquema I.12. Activación del enlace C-H de aldehídos mediante el complejo $[IrCp^*(Me)(OTf)(PMe_3)]$.

Entre las reacciones que implican activación del enlace C-H en aldehídos, la hidroacilación catalítica de alquenos y alquinos ha sido una de las más estudiadas. Esta reacción catalítica

consiste en la activación del enlace C(sp²)-H de un aldehído y la adición del hidrógeno a un enlace múltiple para formar nuevos enlaces C-C en presencia de un catalizador (Esquema I.13). Durante años, se han desarrollado sistemas para la hidroacilación intermolecular con bajas cargas de catalizador, en condiciones suaves de reacción y con diferentes catalizadores de metales de transición.⁷⁰ También se conocen reacciones catalíticas de carboxilación de aldehídos con CO₂ que implican la activación C-H del primero para formar compuestos ácidos α-hidroxicarboxílicos, aunque éstas son menos frecuentes (Esquema I.13).⁷¹ Sin embargo, la carboxilación de alquinos y arenos con CO₂ para la síntesis de ácidos carboxílicos ha sido ampliamente estudiada.⁷²



Esquema I.13. Activación del enlace C-H de aldehídos con alquenos y alquinos (azul) y CO₂ (rojo) catalizada por complejos de metales de transición.

Los ligandos coordinados al centro metálico de un complejo adquieren un papel importante en las reacciones catalíticas ya que influyen en la reactividad del metal.^{73, 74} Los ligandos pueden actuar como espectadores o actores. Los ligandos espectadores permanecen inalterados durante las reacciones químicas mientras que los ligandos actores se disocian o sufren alguna transformación durante la reacción.

En química organometálica, la gran mayoría de los trabajos realizados se ha llevado a cabo con ligandos espectadores modificando sus propiedades electrónicas y estéricas para obtener cambios en la reactividad del centro metálico, ya que una mínima variación en las propiedades del centro metálico supone un impacto en la quimio- regio- y estereoselectividad del proceso. Los ligandos espectadores bloquean algunas posiciones de la esfera de coordinación del metal para dejar sitios específicos libres para que los ligandos actores puedan llevar a cabo la reacción. Estos ligandos suelen ser comúnmente polidentados, entre ellos bidentados y tridentados. Estos últimos, pueden enlazarse al metal con la disposición espacial *mer* (ligandos pincer) o *fac* (Figura I.1).⁸ Sin embargo, también se han descrito complejos con ligandos

actores tridentados que forman parte del proceso de activación de moléculas pequeñas tales como H_2 , H_2O , CO_2 , O_2 , alcoholes y silanos o en diferentes reacciones catalíticas para llevar a cabo la activación de enlaces E-H (E = C, H, O, N).⁷⁵ Por ejemplo, los ligandos multidentados sililo se utilizan frecuentemente para la síntesis de complejos de metales de transición. Estos ligandos presentan una elevada influencia *trans* dando lugar a la formación de centros metálicos ricos en electrones capaces de llevar a cabo la activación de reactivos en reacciones catalíticas.⁷⁶

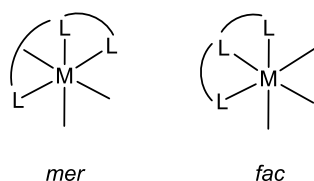


Figura I.1. Complejos de metales de transición con ligandos tridentados con disposición espacial *mer* y *fac*.

En esta memoria se describen los estudios realizados sobre activación de enlaces C-H, P-H o Si-H por complejos de rodio o de iridio. Se han utilizado reactivos con capacidad quelatante que pueden estabilizar intermedios de reacción y se ha incidido en la influencia de estas activaciones en el transcurso de diversas reacciones catalizadas por complejos de estos metales.

La memoria se ha dividido en cinco partes, conteniendo cada una de ellas una introducción más extensa al tema correspondiente. En la primera se discutirá sobre la activación del enlace C-H en aldehídos mediante la síntesis de nuevos complejos acil hidruro de rodio(III), los cuales se emplearán como catalizadores en la reacción de hidroacilación de norbornadieno (nbd) con quinolina-8-carbaldehído (NCHO). En esta parte se propone un ciclo catalítico donde dos de los complejos sintetizados son especies activas de dicho ciclo.

En la segunda parte se describirá la síntesis de complejos de rodio(III) formados mediante adición oxidativa del enlace P-H del óxido de difenilfosfina y la reacción catalítica de hidrofosforilación de fenilacetileno con dichos complejos.

En la tercera parte se estudia la reacción de deshalogenación de haluros de alquilo con un complejo catiónico sililo de rodio(III) insaturado, en la que finalmente se propone un mecanismo simplificado para la descloración de cloroformo.

En las dos últimas partes se estudia la activación del enlace Si-H. Concretamente, el capítulo 4 estudia la reacción catalítica de solvólisis de hidrosilanos con un complejo catiónico sililo de rodio(III) saturado y se estudia el mecanismo de reacción para la hidrólisis de trietilsilano.

Por último, en el capítulo 5 se describe la activación del ligando (bistioéter)dihidrosilano para formar nuevos complejos hidroxilado y alcoxisililo de rodio(III) y un complejo silileno de Rh(III) estabilizado por una trifenilfosfina. Algunos de estos complejos se proponen como intermedios para la reacción catalítica de hidrosililación de cetonas.

I.2. BIBLIOGRAFÍA

- 1 S. Bhaduri and D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*, Ed. John Wiley & Sons, 2014.
- 2 J. L. Figueiredo, M. M. Pereira and J. Faria, *Catalysis from Theory to Application: An integrated course*, Ed. Coimbra University Press, 2008.
- 3 A. W. Budiman, J. S. Nam, J. H. Park, R. I. Mukti, T. S. Chang, J. W. Bae and M. J. Choi, *Catal. Surv. from Asia*, 2016, **20**, 173–193.
- 4 R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 79–92.
- 5 T. L. Church and P. G. Andersson, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 513–531.
- 6 D. N. Gorbunov, A. V. Volkov, Y. S. Kardasheva, A. L. Maksimov and E. A. Karakhanov, *Pet. Chem.*, 2015, **55**, 587–603.
- 7 B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, ch. 2, pp 25-78, .
- 8 R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 6th Edition, Ed. John Wiley & Sons, 2014.
- 9 D. Bacciu, K. J. Cavell, I. A. Fallis and L.-L. Ooi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5282–5284.
- 10 U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 419–421.
- 11 M. J. Harper, C. J. Arthur, J. Crosby, E. J. Emmett, R. L. Falconer, A. J. Fensham-Smith, P. J. Gates, T. Leman, J. E. McGrady, J. F. Bower and C. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 4440–4445.
- 12 S. Niu and M. B. Hall, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 353–405.
- 13 V. P. Ananikov and M. Tanaka, *Hydrofunctionalization*, Ed. Springer, ch. 1, pp. 1-21, 2012.
- 14 R. N. Perutz and S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2578–2592.
- 15 D. J. Lawes, S. Geftakis and G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4134–4135.
- 16 R. C. West, A. F. Hill, *Advances in Organometallic Chemistry*, Ed. Elsevier, pp. 217-304, 2006.
- 17 S. Schlecht and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9435–9443.
- 18 V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne and B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5624–5625.
- 19 G. J. Kubas, *PNAS*, 2007, **104**, 6901–6907, DOI: 10.1073/pnas.0609707104.
- 20 Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 239–245.
- 21 G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Ed. Springer Science & Business

- Media*, 2006.
- 22 J. K. Hoyano, M. Elder and W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4568–4569.
- 23 M.-F. Fan and Z. Lin, *Organometallics*, 1999, **18**, 286–289.
- 24 M.-F. Fan, G. Jia and Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9915–9921.
- 25 M.-F. Fan and Z. Lin, *Organometallics*, 1997, **16**, 494–496.
- 26 J. Y. Corey and J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 175–292.
- 27 B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Ed. Elsevier, 2013.
- 28 I. E. Markó, S. Stérin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branlard, B. Tinant and J.-P. Declercq, *Science*, 2002, **298**, 204–206.
- 29 A. M. Tondreau, C. C. H. Atienza, K. J. Weller, S. A. Nye, K. M. Lewis, J. G. P. Delis and P. J. Chirik, *Science*, 2012, **335**, 567–571.
- 30 B. M. Trost and Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17644–17655.
- 31 Y. Na and S. Chang, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 1887–1889.
- 32 B. L. Tran, M. Pink and D. J. Mindiola, *Organometallics*, 2009, **28**, 2234–2243.
- 33 J. Yang and T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 10186–10188.
- 34 Z. Mao, B. T. Gregg and A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10139–10140.
- 35 S. Hanada, E. Tsutsumi, Y. Motoyama and H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15032–15040.
- 36 S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1770–1771.
- 37 B. H. Lipshutz and H. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2228–2230.
- 38 D. V. Gutsulyak and G. I. Nikonov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 7553–7556.
- 39 K. Junge, B. Wendt, N. Shaikh and M. Beller, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1769–1771.
- 40 H. Nakatsuji, J. Ushio and T. Yonezawa, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **258**, C1–C4.
- 41 A. Márquez and J. F. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2903–2909.
- 42 K. Yamamoto, H. Okinoshima and M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **23**, C7–C8.
- 43 K. Yamamoto, H. Okinoshima and M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **27**, C31–C32.
- 44 I. Ojima, S.-I. Inaba, T. Kogure and Y. Nagai, *J. Organometallic Chem.*, 1973, **55**, C7–C8.
- 45 G. M. and C. Zybilla, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 669–670.
- 46 D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold and S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5872–5873.

- 47 V. Y. Lee, *Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis)*, Ed. Academic Press, ch.8, pp. 361-513, 2017.
- 48 E. F. Birse, M. D. Ironside and A. W. Murray, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 6309–6312.
- 49 R. W. Stackman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1982, **21**, 328–331.
- 50 P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, Ed. John Wiley & Sons, 2012.
- 51 G. Pacchioni and P. S. Bagus, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4391–4398.
- 52 M. P. Mitoraj and A. Michalak, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 578–582.
- 53 S. R. Piettre, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 2233–2236.
- 54 K. Takaki, M. Takeda, G. Koshiji, T. Shishido and K. Takehira, *J. Org. Chem.*, 2001, **42**, 6357–6360.
- 55 P. G. Pringle and M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1701–1702.
- 56 L. Coudray and J. L. Montchamp, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 3601–3613.
- 57 V. Koshti, S. Gaikwad and S. H. Chikkali, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **265**, 52–73.
- 58 F. Alonso, I. P. Beletskaya and M. Yus, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3079–3159.
- 59 M. Arisawa and M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2387–2388.
- 60 J. J. Li, *C-H Bond Activation in Organic Synthesis*, Ed. CRC Press, 2015.
- 61 B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley and T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 154–162.
- 62 K. Godula and D. Sames, *Science*, 2006, **312**, 67–73.
- 63 F. Collet, R. H. Dodd and P. Dauban, *Chem. Commun.*, 2009, 5061–5074.
- 64 F. Roudesly, J. Oble and G. Poli, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2017, **426**, 275–296.
- 65 D. H. Ess, W. A. Goddard III and R. A. Periana, *Organometallics*, 2010, **29**, 6459–6472.
- 66 A. H. Janowicz and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 352–354.
- 67 T. Matsumoto, R. A. Periana, D. J. Taube and H. Yoshida, *J. Catal.*, 2002, **206**, 272–280.
- 68 G. Song, F. Wang and X. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3651–3678.
- 69 P. J. Alaimo, B. A. Arndtsen and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5269–5270.
- 70 M. C. Willis, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 725–748.
- 71 K. Masada, S. Kusumoto and K. Nozaki, *Org. Lett.*, , DOI:10.1021/acs.orglett.0c00995.
- 72 J. Hong, M. Li, J. Zhang, B. Sun and F. Mo, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 6–39.
- 73 F. Kallmeier, T. Irrgang, T. Dietel and R. Kempe, *Angew. Chem., Int. Ed. Int. Ed.*, 2016, **55**,

- 11806–11809.
- 74 Y. Du, H. Yang, C. Zhu, M. Ortiz, K. D. Okochi, R. Shoemaker, Y. Jin and W. Zhang, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7959–7963.
- 75 V. T. Annibale and D. Song, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 11432–11449.
- 76 M. Simon and F. Breher, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 7976–7997.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 1

II.1. ALQUIL-ACIL COMPLEJOS DE RODIO (III).
POSIBLES INTERMEDIOS EN LA
HIDROACILACIÓN DE NORBORNADIENO CON
QUINOLINA-8-CARBALDEHÍDO

II.1.1. INTRODUCCIÓN

II.1.1. INTRODUCCIÓN

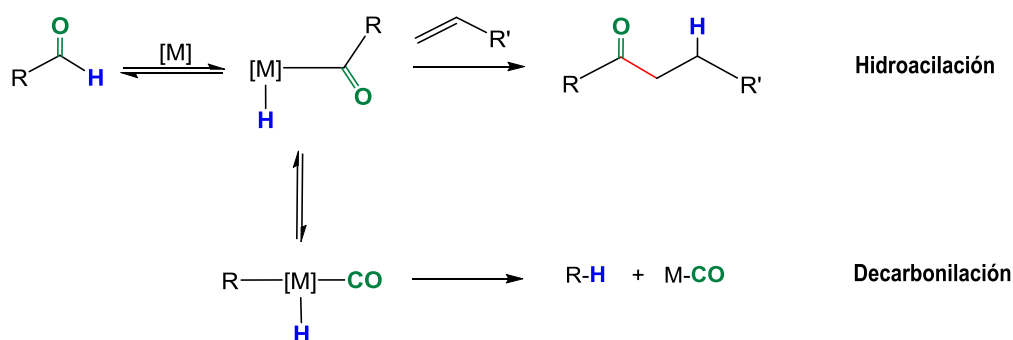
La activación del enlace C-H mediante complejos de metales de transición representa una ruta atractiva tanto para la síntesis de moléculas pequeñas como para las más complejas.¹⁻⁴

En los últimos años se han desarrollado catalizadores basados en metales de transición capaces de activar el enlace C-H en posiciones no reactivas y funcionalizarlo para formar nuevos enlaces C-C o C-heteroátomo.⁵ La funcionalización del enlace carbono-hidrógeno mediante catalizadores metálicos supone un especial interés en síntesis orgánica ya que no genera subproductos, permitiendo el aumento de la eficacia de la reacción.^{6, 7} Por ejemplo, se han podido llevar a cabo síntesis de productos naturales mediante etapas que implican la activación C-H, o también se ha reducido, en algunos casos hasta la mitad, el número de pasos en las rutas sintéticas de principios activos.^{8,9}

La activación del enlace C-H llevada a cabo por complejos de metales de transición tiene lugar mediante distintos procesos como son: adición oxidativa,^{10, 11} metátesis del enlace σ ,^{12, 13} metalación-desprotonación concertada¹⁴ o abstracción del protón.^{15, 16}

La activación de hidrocarburos ha sido un tema de gran interés ya que los enlaces Csp^3 -H son muy inertes y por lo tanto muy difíciles de activar. La poca reactividad que presentan es debida a que los alcanos carecen de orbitales vacíos de baja energía u orbitales ocupados de alta energía necesarios para participar en reacciones químicas.¹⁷ En cambio, los hidrocarburos insaturados como los alquenos o alquinos, cuyo enlace C-H (sp^2 o sp) es más reactivo, pueden experimentar su ruptura y funcionalización con mayor facilidad mediante la ayuda de catalizadores metálicos.^{18, 19}

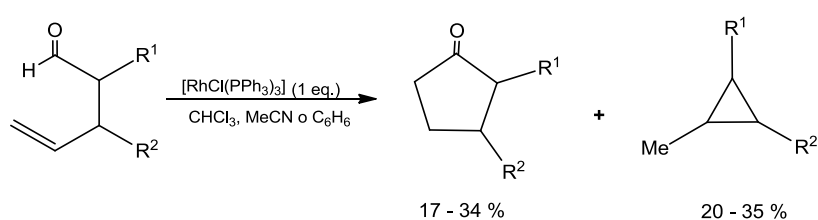
La activación del enlace C-H en el grupo aldehído mediante un metal de transición puede dar lugar a complejos de interés de tipo acilhidruro, los cuales pueden ser intermedios en reacciones que implican la formación de nuevos enlaces C-C (reacciones de hidroacilación) o en la ruptura de enlaces C-C (reacciones de decarbonilación) (Esquema II.1.1).²⁰⁻²³



Esquema II.1.1. Reacción de hidroacilación vs decarbonilación.

La reacción catalítica de un aldehído con un hidrocarburo insaturado (hidroacilación) puede dar lugar a la formación de una cetona. Este método presenta una elevada economía atómica puesto que todos los átomos del material de partida permanecen en el producto.²⁴ Los complejos de rodio con ligandos difosfina se encuentran entre los catalizadores más eficientes en las reacciones de hidroacilación de alquenos y alquinos con aldehídos.²⁵⁻²⁸

El primer ejemplo de hidroacilación de alquenos fue descrito por Sakai en 1972. Este proceso intramolecular consiste en hacer reaccionar estequiométricamente 4-pentenal con el catalizador de Wilkinson para producir la respectiva ciclopentanona. En esta reacción también se forma ciclopropano, el cuál es un subproducto debido a la reacción de decarbonilación de 4-pentenal (Esquema II.1.2).²⁹

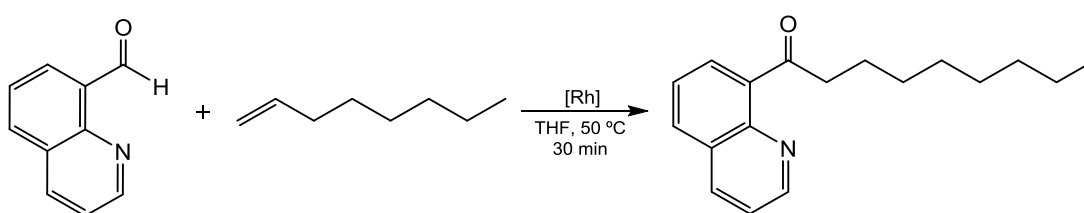


Esquema II.1.2. Reacción de hidroacilación intramolecular estequiométrica.

La decarbonilación es una reacción competitiva en el proceso de hidroacilación (Esquema II.1.1). Este proceso se piensa que ocurre a través de la decarbonilación del intermedio hidruro-acilo metálico formado en la reacción,³⁰ dando lugar a un complejo carbonilo-hidruro-alquilo, que por eliminación reductiva formaría un alcano y un complejo carbonílico (M-CO). Esta ruta de decarbonilación da lugar además a la formación de especies M-CO estables e

inactivas catalíticamente. La decarbonilación resulta por tanto un problema ya que compite con la reacción de hidroacilación.³¹

Se han buscado nuevas estrategias para evitar la indeseada ruta de decarbonilación. Una de estas estrategias sería estabilizar, mediante aldehídos quelatantes, la especie acilo metálica para que no se produjera la decarbonilación (Esquema II.1.1).^{32, 33} Los primeros ejemplos de la utilización de aldehídos bidentados fue un trabajo realizado por Suggs, en 1978, en el que utilizaba la quinolina-8-carbaldehído, NCHO, para la hidroacilación de 1-octeno catalizada por un complejo de rodio (Esquema II.1.3).³⁴



Esquema II.1.3. Hidroacilación intermolecular de 1-octeno con quinolina-8-carbaldehído.

Años más tarde, se emplearon como aldehídos quelatantes aldehídos en fosfinas β -sustituidas (Figura II.1.1b).³⁵ Asimismo, los tioéteres β -sustituidos (Figura II.1.1c) también se han utilizado como sustratos eficaces para la hidroacilación intermolecular de olefinas deficientes y ricas en electrones en función del catalizador utilizado.³⁶⁻³⁸ Otro tipo de aldehídos quelatantes son los salicilaldehídos (Figura II.1.1d).^{39, 40} En presencia de una base, el grupo fenolato del salicilaldehído puede coordinarse al centro de rodio, permitiendo la adición oxidativa del aldehído y la disminución de la probabilidad de que pueda producirse la reacción de decarbonilación.^{41, 42}

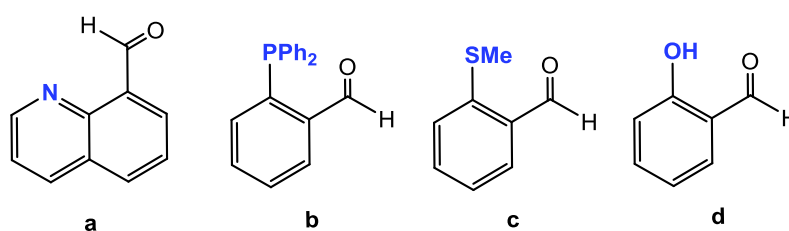
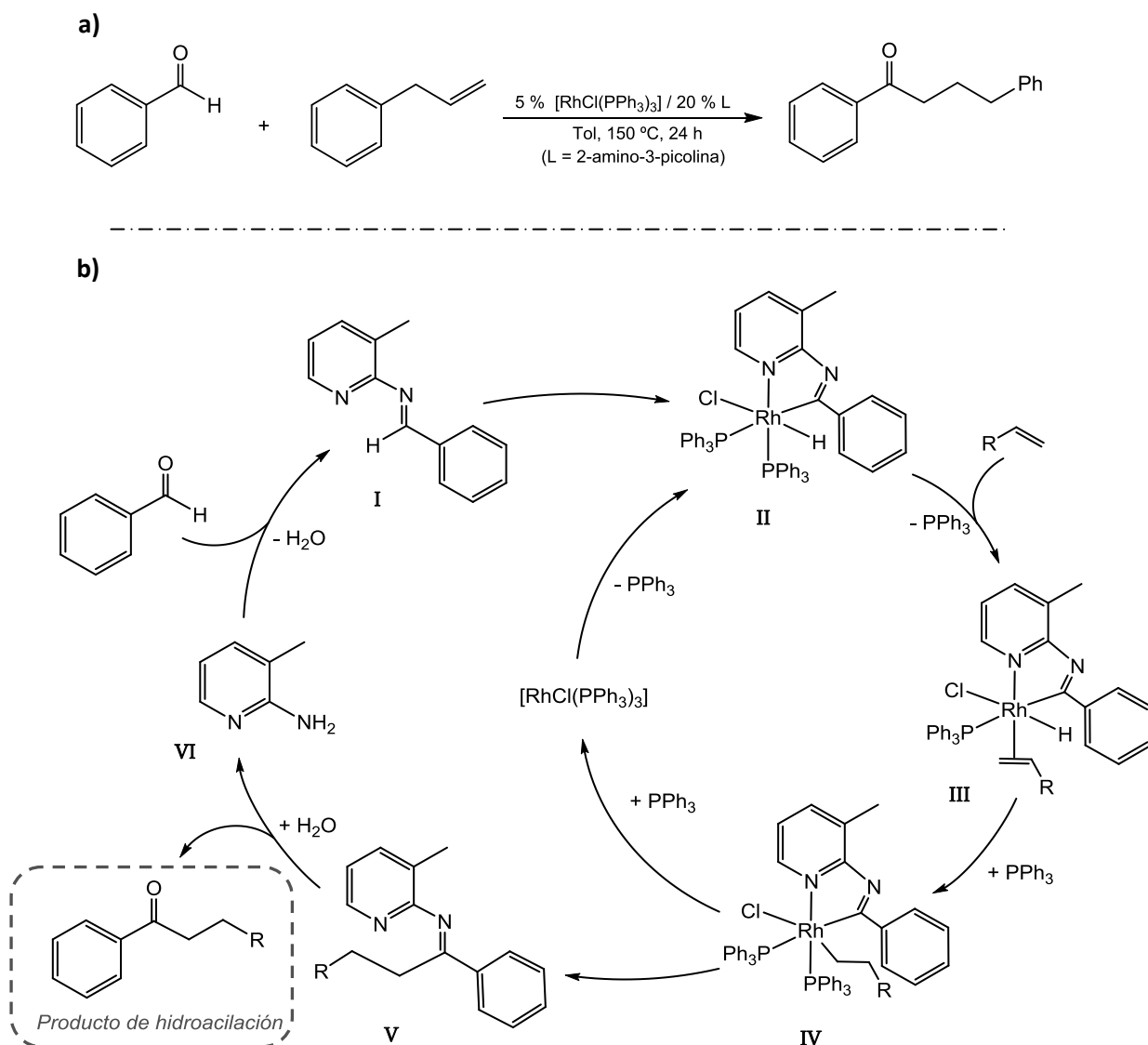


Figura II.1.1. Tipos de aldehídos quelatantes empleados en reacciones de hidroacilación.

Otra estrategia para evitar la reacción de decarbonilación fue el uso de auxiliares de quelatación. Esta estrategia se ha usado cuando los aldehídos empleados en la reacción de hidroacilación no son quelatantes.⁴³ Este método consiste en hacer reaccionar previamente el aldehído no quelatante con un sustrato que contenga un átomo coordinante, dando lugar a la formación de un metalaciclo e impidiendo la decarbonilación (Esquema II.1.4).

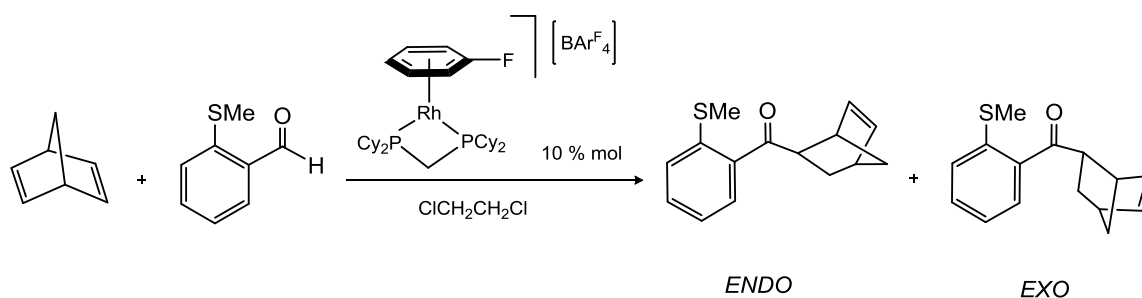
Centrándose en un estudio previo realizado por Suggs,⁴⁴ Jun y colaboradores descubrieron la formación de un producto de hidroacilación en presencia de 2-amino-3-picolina como co-catalizador (Esquema II.1.4a).⁴⁵ La reacción entre el co-catalizador y el aldehído de partida produce la formación de la imina, (N-2-piridil)aldimina (Esquema II.1.4b,I).



Esquema II.1.4. a) Reacción general de hidroacilación de benzaldehído con alilbenceno en presencia de 2-amino-3-picolina como agente quelatante. **b)** Ciclo catalítico de la reacción.

La (N-2-piridil)aldimina formada lleva a cabo la adición oxidativa favorecida por la coordinación del nitrógeno del grupo piridil al centro metálico, del mismo modo que los aldehídos β -sustituídos, produciendo un quelato de cinco miembros y el complejo que se muestra en el intermedio II del Esquema II.1.4b. En la siguiente etapa, se produce la coordinación de la olefina (III) y su posterior inserción en el enlace Rh-H (IV). La eliminación reductiva del intermedio IV genera dos productos. Por un lado, se forma la correspondiente cetimina (v) y por hidrólisis de la misma se obtiene el producto de hidroacilación, volviéndose a generar el co-catalizador de partida (vi). Por otro lado, la adición de trifenilfosfina al intermedio IV produce el catalizador de wilkinson que reacciona a su vez con la (N-2-piridil)aldimina (I) para dar lugar al intermedio II. De esta manera, se previene la decarbonilación del aldehído no quelatante, benzaldehído en este caso. Sin embargo, una desventaja de este procedimiento son las elevadas temperaturas necesarias para esta reacción.⁴⁶

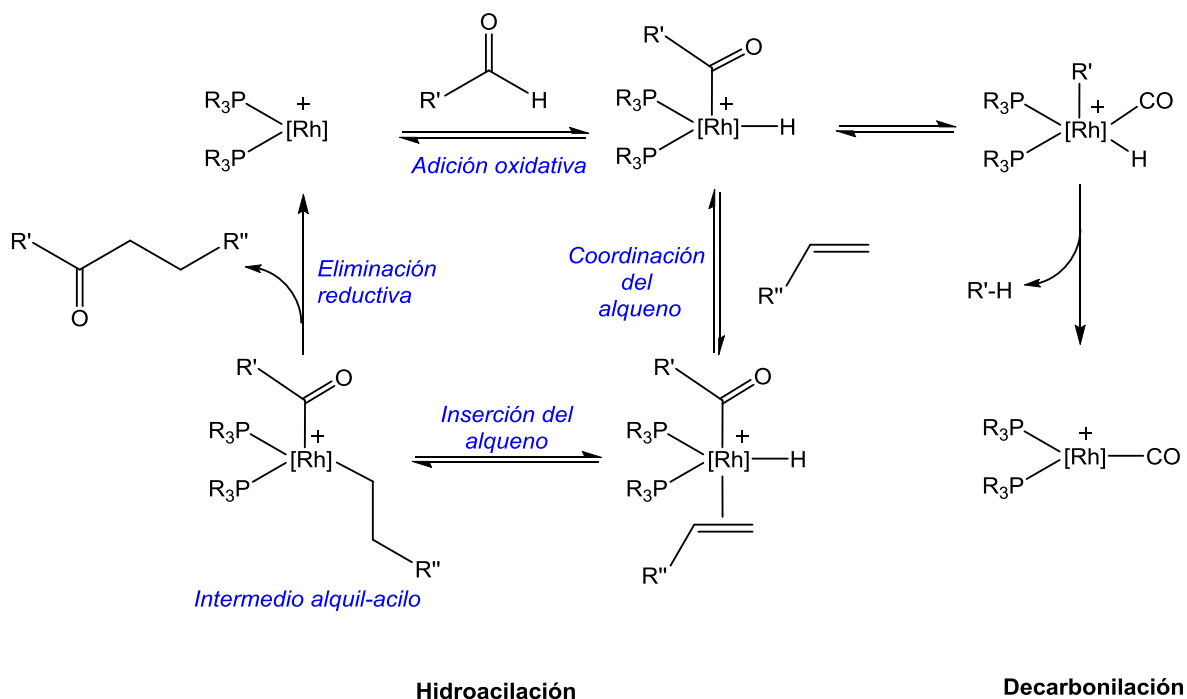
Se han llevado a cabo reacciones de hidroacilación estereoselectivas de alquenos bicíclicos como norborneno y norbornadienos sustituidos con salicilaldehídos catalizadas por complejos de rodio(I). La selectividad endo/exo del producto de hidroacilación varía según el intermedio formado debido a la olefina empleada. Aun así, los rendimientos obtenidos son ligeramente bajos y/o necesitan una carga de catalizador elevada.⁴⁷ En los últimos años se han publicado varios trabajos donde la hidroacilación de norbornadieno con aldehídos que contienen un tioéter β -sustituído ha dado conversiones del 98 %, produciendo una mezcla de los isómeros endo y exo (Esquema II.1.5).³⁵



Esquema II.1.5. Reacción de hidroacilación de norbornadieno con un tioéter β -sustituído.

Los complejos de rodio han sido ampliamente utilizados para la hidroacilación de alquenos, cuyo mecanismo también ha sido muy estudiado.^{35, 48-51} La reacción comienza con una adición

oxidativa del aldehído al centro metálico produciendo un intermedio hidruro-acil-rodio(III). La coordinación del alqueno al centro metálico seguida de la inserción del alqueno en el enlace Rh-H daría lugar a la formación de un intermedio alquil-acil-rodio(III). Finalmente, la eliminación reductora generaría la correspondiente cetona que es el producto de reacción y completaría el ciclo catalítico (Esquema II.1.6). Como se ha comentado anteriormente, durante el transcurso de esta reacción también se puede producir la reacción paralela de decarbonilación, formando un complejo carbonilo de rodio catalíticamente inactivo.



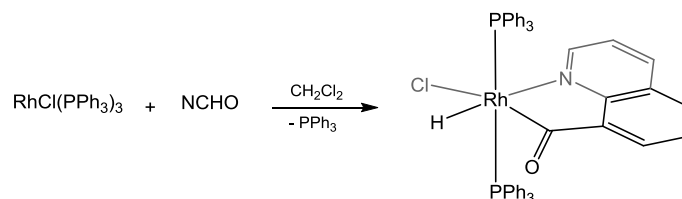
Esquema II.1.6. Mecanismo de reacción de hidroacilación y decarbonilación.

Sin embargo, aunque éste sea el mecanismo general aceptado, los detalles de un mecanismo en particular dependen del sustrato, el catalizador y de las condiciones de reacción. Por ejemplo, la etapa limitante propuesta para la hidroacilación intramolecular catalizada mediante complejos con difosfinas de rodio(I) puede ser la eliminación reductiva o la inserción del sustrato dependiendo de si el sustrato utilizado es una olefina o una cetona, respectivamente.^{31, 52}

Varios de los intermedios propuestos en la hidroacilación de alquenos y alquinos han sido previamente sintetizados y caracterizados mediante reacciones estequiométricas. Uno de

estos intermedios, los complejos hidruroacilo de rodio(III), se han sintetizado fácilmente por la adición oxidativa del aldehído al centro metálico.^{20, 53-55}

En 1978 Suggs aisló y caracterizó el primer intermedio hidruro-acil-rodio(III) mientras estudiaba la reacción de decarbonilación de un equivalente de NCHO con $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ en una disolución de diclorometano, formando un metalacilo de cinco eslabones y desprendiéndose una fosfina al medio de reacción (Esquema II.1.7).³⁴



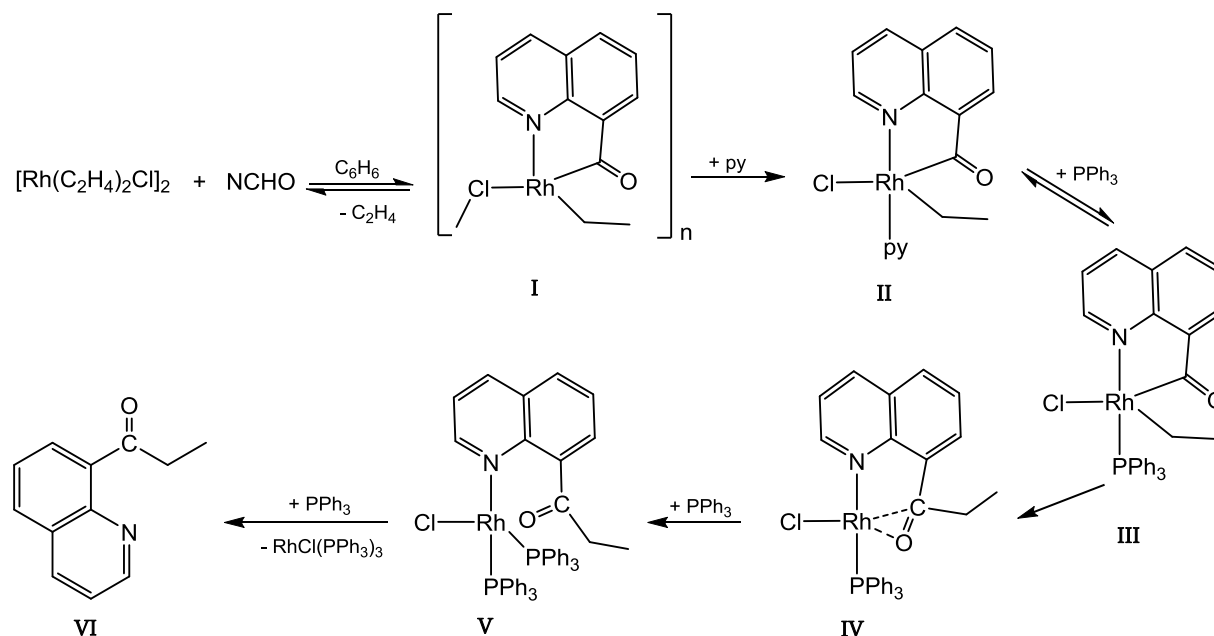
Esquema II.1.7. Reacción de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ con quinolina-8-carbaldehído (NCHO).

Suggs también consiguió sintetizar un complejo estable alquil-acil-rodio(III), el cual es propuesto como otro intermedio en la hidroacilación de alquenos, mediante la adición oxidativa del aldehído NCHO al centro metálico del dímero $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$, el cual ya contiene una olefina coordinada (Esquema II.1.8). En esta reacción, se produce un complejo etil-acilo de rodio polimérico (Esquema II.1.8, I). Posteriormente, la adición de piridina produce la formación de un complejo pentacoordinado estable etil-acilo de rodio(III) de 16e (II). De acuerdo con este mecanismo, se realizó un estudio con el aldehído marcado con deuterio (NCDO), donde se obtuvo el intermedio (II) con el grupo metilo deuterado $-\text{CH}_2\text{D}$.

La adición de ligandos duros N- σ -dadores como la trietilamina, dificulta la eliminación reductiva del complejo. Sin embargo, la presencia de ligandos blandos P-dadores como fosfinas o fosfitos y CO, produce una rápida eliminación reductiva formando complejos de Rh(I) con fosfinas o CO. Es por ello que la sustitución del ligando piridina del complejo II por PPh_3 (III) promueve la eliminación reductiva y la formación de 8-quinolinil etil cetona (VI) y $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Con el objetivo de observar algún intermedio en el proceso de eliminación reductiva, se realizó el seguimiento de la reacción *in situ* a -40°C partiendo del intermedio II y añadiendo PPh_3 . El primer compuesto formado fue el complejo III, mediante sustitución de la piridina con la fosfina. A medida que pasaba el tiempo, observaron la formación del complejo IV con una

coordinación dihapta del carbonilo ($\eta^2\text{-CO}$) al rodio. Se debe destacar que este intermedio es un ejemplo específico de un comportamiento general para la eliminación reductiva con grupos que contienen enlaces π o un par de electrones libres. Un exceso de fosfina en el medio hace que se forme el complejo V dando lugar a la formación del producto de hidroacilación (VI) y el catalizador de Wilkinson.

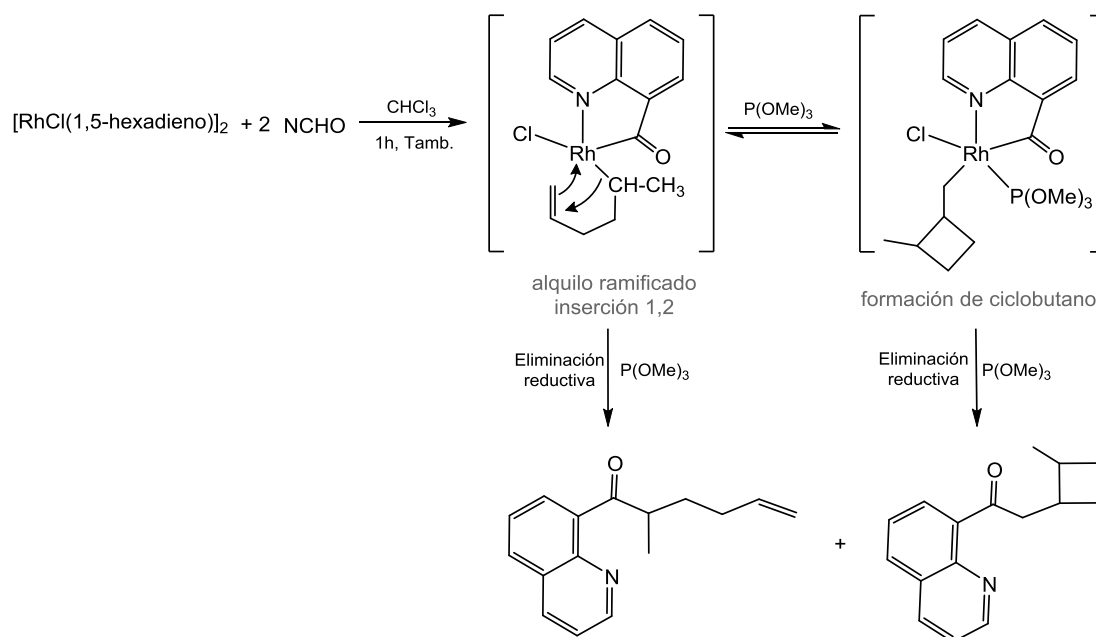


Esquema II.1.8. Reacción para la obtención del intermedio etilalrodio y la posterior eliminación reductiva y formación del producto de hidroacilación.

Como se ha comentado anteriormente, la velocidad de la eliminación reductiva depende de los diferentes efectos electrónicos de los ligandos utilizados. En este caso concreto, haciendo un estudio con dos fosfinas diferentes concluyeron que la basicidad de las mismas era clave en la velocidad de esta última etapa. Mientras que con la metildifenilfosfina (PMePh_2), más básica, aumentaba la velocidad de eliminación reductiva, con la tris-(paraclorofenil)fosfina ($\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$), menos básica, la velocidad de esta etapa disminuía.⁵⁶

En 1996, Jun consiguió aislar complejos hexacoordinados como $[\text{RhCl}(\text{alquilo})(\text{NCO})(\text{piridina})_2]$ (NCO = quinolina-8-acilo) caracterizados por RMN.⁵⁷ En este trabajo, la reacción del dímero cloro(1,5-hexadieno) de rodio(I) con NCHO forma un intermedio en el que el alquilo ramificado coordinado al rodio es consecuencia de la inserción 1,2 de una olefina en el enlace Rh-H (Esquema II.1.9). La adición del fosfito $\text{P}(\text{OMe})_3$ a este intermedio, produce la ciclación del

grupo 5-hexenil coordinado al rodio para formar un anillo de cuatro miembros. Finalmente, la adición de $P(OMe)_3$ a ambos intermedios, produce la eliminación reductiva para dar una mezcla de quinolinil-alkilcetonas. Es posible obtener el producto de hidroacilación con el alqueno terminal con elevado rendimiento debido a la inestabilidad del grupo ciclobutilalquilo unido al rodio que puede experimentar la apertura del ciclo volviendo al primer intermedio para dar el producto de hidroacilación mediante la eliminación reductiva.



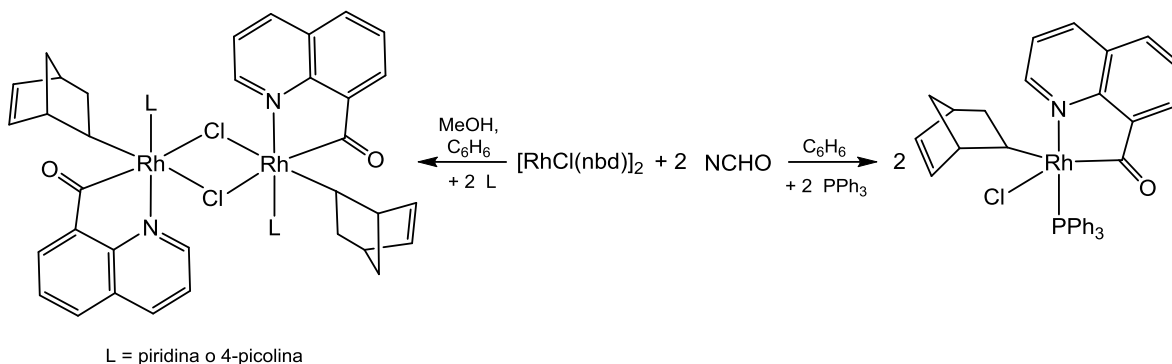
Esquema II.1.9. Reacción para la obtención del intermedio etilacilrodio y la posterior eliminación reductiva y formación del producto de hidroacilación.

Se han empleado aldehídos con tioéteres β -sustituidos para obtener complejos pentacoordinados como $[Rh(DPEphos)(alquilo)(C(O)C_6H_4SMe)][CB_{11}H_6Cl_6]$ y hexacoordinados como $[Rh(fac-k^3-DPEphos)(alquenal)(C(O)C_6H_4SMe)][CB_{11}H_{12}]$ (DPEphos = óxido de bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter) los cuales se han podido aislar.^{38, 53}

Recientemente, en nuestro grupo de investigación, se han publicado trabajos en los que se estudia la reacción del dímero $[RhCl(nbd)]_2$ con aldehídos P y N β -sustituidos que dan lugar a complejos dímeros saturados o monómeros insaturados alquil-acil-rodio(III) de 18 o 16 electrones dependiendo de la capacidad N o P dadora de los ligandos empleados.^{58, 59}

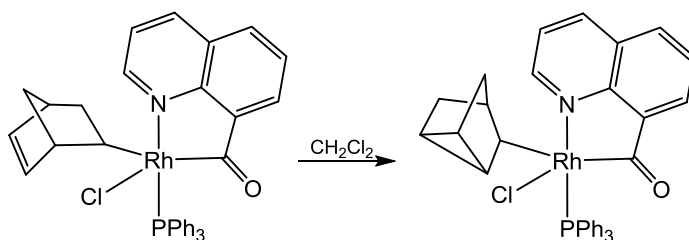
Concretamente en uno de ellos se ha puesto de manifiesto que la reacción del dímero $[RhCl(nbd)]_2$ con la quinolina-8-carbaldehído en presencia de trifenilfosfina (Esquema II.1.10)

produce una adición oxidativa del enlace C-H del aldehído al rodio, seguida por la inserción del norbornadieno en el enlace Rh-H y el desplazamiento de un doble enlace olefínico obteniéndose el complejo insaturado norbornenil-acil-rodio(III). Sin embargo, cuando se utilizan piridinas en lugar de trifenilfosfina, se da lugar a los dímeros σ -norbornenilacilo saturados de 18 electrones (Esquema II.1.10).



Esquema II.1.10. Reacción de $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ con $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ en presencia de trifenilfosfina o piridina.

La presencia de una vacante coordinativa en el complejo pentacoordinado descrito anteriormente, puede promover la formación de un intermedio en el que el norbornenil (Nbyl) se coordina vía π - σ enil conduciendo al correspondiente derivado nortrícilil (Ntyl). Es por ello que los complejos con Nbyl, producto cinético, se transforman en sus isómeros con Ntyl, el cual es el producto termodinámico (Esquema II.1.11).⁵⁸



Esquema II.1.11. Reacción de isomerización del complejo con Nbyl en complejo con Ntyl.

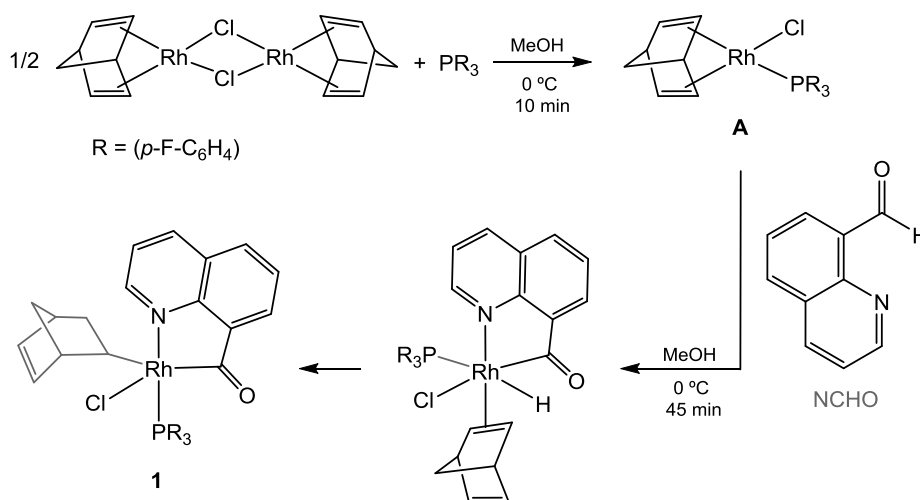
Teniendo en cuenta estos precedentes, en este capítulo se estudia la hidroacilación catalítica de norbornadieno utilizando como aldehído la quinolina-8-carbaldehído (NCHO). Se aislarán y caracterizarán intermedios de reacción y por último se propondrá un ciclo catalítico.

II.1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.1.2.1. Síntesis y caracterización de complejos alquil-acil-Rh(III) e hidruro-acil-Rh(III)

La reacción de $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ (nbd = norbornadieno) con tris-(4-fluorofenil)fosfina, $\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$ y NCHO en MeOH a 0 °C, da lugar a la formación del complejo alquil-acil-Rh(III), $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Nbyl})\{\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ (**1**). Este compuesto, que contiene el ligando norbornenil (Nbyl) en el producto cinético, se forma mediante la reacción del dímero con la fosfina que es capaz de romper los puentes halógeno produciendo el intermedio **A**.⁶⁰ La posterior adición de NCHO conduce a la adición oxidativa del aldehído favorecida por la formación de un quelato generando un complejo acil-hidruro, de manera que la inserción de una olefina del norbornadieno en el enlace Rh-H produce la formación del complejo pentacoordinado **1** (Esquema II.1.12).⁶¹



Esquema II.1.12. Reacción de síntesis del complejo **1**.

El complejo **1** se ha caracterizado en disolución mediante RMN y espectrometría de masas y en estado sólido por análisis elemental y difracción de Rayos X de monocristal.

En el espectro de ^1H RMN (Figura II.1.2), se puede observar en el rango de -0.74 a 2.97 ppm las señales correspondientes a siete protones alifáticos del ligando norbornenil. A campos más bajos, se pueden ver las señales de los dos protones olefínicos del Nbyl, ambas como singletes a 5.94 ppm y a 6.58 ppm.

La asignación de los átomos de hidrógeno del ligando norbornenil ha sido posible mediante espectros bidimensionales de RMN, COSY y HSQC, cuyos espectros se encuentran recogidos en el material suplementario.

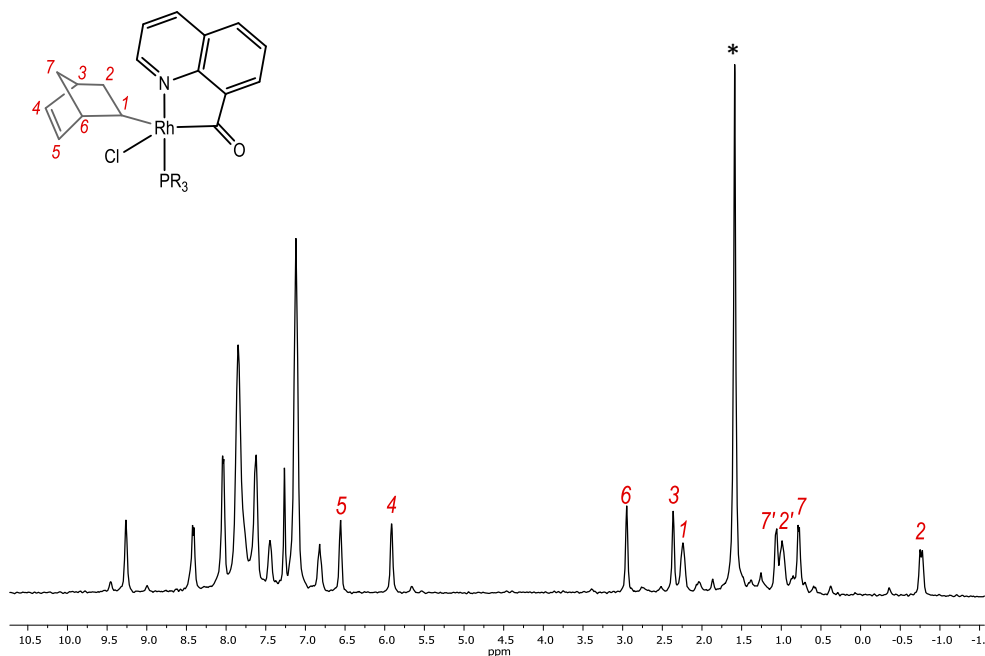


Figura II.1.2. Espectro ¹H RMN del complejo 1 en CDCl₃. (*H₂O)

En el espectro de ³¹P{¹H} RMN (Figura II.1.3), se observa un doblete a 40.4 ppm debido al acoplamiento al átomo de rodio y con una constante de acoplamiento de ¹J_{Rh,P} = 185 Hz que corresponde a un fósforo en posición *trans* respecto a un átomo electronegativo como sería el nitrógeno o el cloro.⁵⁸

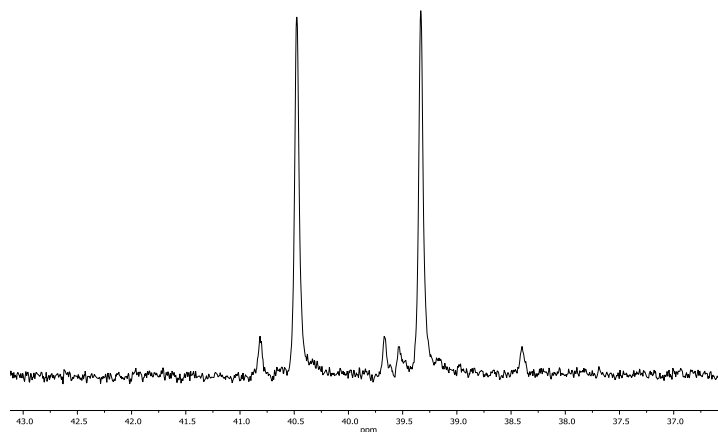


Figura II.1.3. Espectro de ³¹P{¹H} RMN del complejo 1 en C₆D₆.

No se ha podido realizar el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en ningún disolvente porque en el tiempo requerido para registrar este espectro, el ligando Nbyl isomeriza a su forma nortricicilil (Ntyl), como describiremos después.

En el análisis por espectroscopía de masas de **1**, ESI-MS, se observa una señal intensa a $m/z = 668.08$ (teórico 668.08) la cual corresponde al ión $[\text{M}-\text{Cl}]^+ [\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Nbyl})\{\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]^+$.

Se han obtenido monocristales del complejo **1**, por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución saturada del complejo en diclorometano a -20°C . Esta baja temperatura podría retardar la isomerización del ligando Nbyl de **1**, pudiendo ser esta la causa de haber obtenido monocristales de dicho complejo.

En estado sólido, el complejo **1** (Figura II.1.4) presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada con los átomos N1 y P1 en posiciones axiales y los átomos Cl1, C8 del grupo acilo y C1 del grupo norbornenil (Nbyl) en un plano perpendicular, en el que se incluye el átomo de rodio. Dicha geometría se confirma mediante los ángulos de los enlaces C1-Rh1-Cl1, C1-Rh1-C8 y C8-Rh1-Cl1 que suman casi un total de 360° (359.95°) y el ángulo del enlace N1-Rh1-P1 de $172.93(8)^\circ$.

En el grupo norbornenil, se observa como la distancia del enlace C4-C5 es de $1.327(6) \text{ \AA}$, menor que el resto de enlaces del biciclo (ver material suplementario) indicando la presencia del doble enlace. La distancia Rh-C1 del Nbyl $2.086(3) \text{ \AA}$, es mayor que Rh-C8 del acilo $1.945(3) \text{ \AA}$.

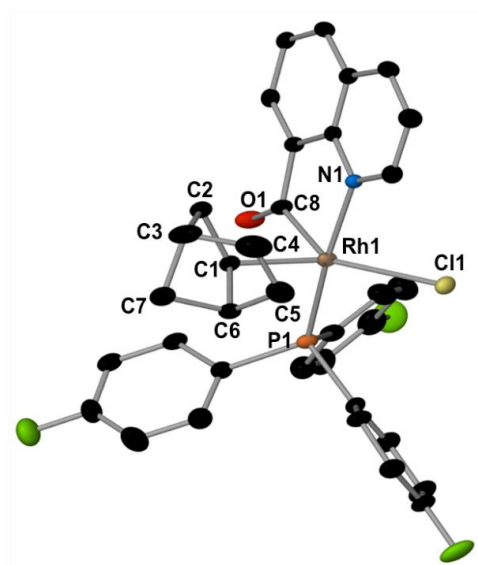
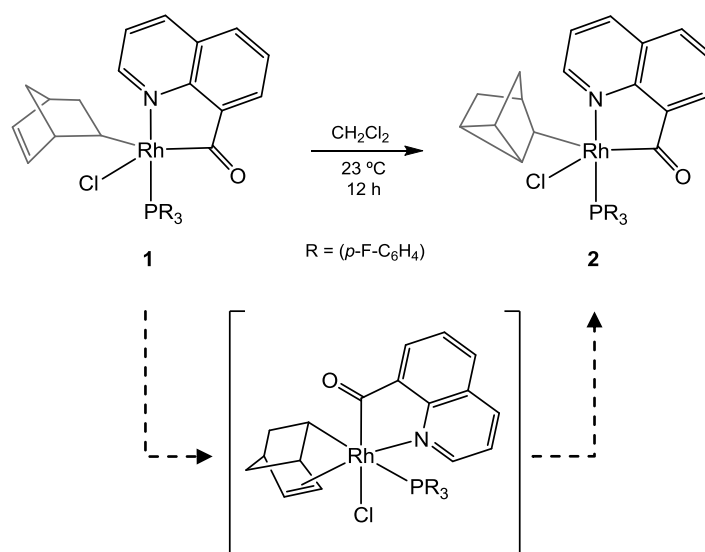


Figura II.1.4. Estructura molecular de **1**. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: Rh1-C1, $2.086(3)$; Rh1-C8, $1.945(3)$; Rh1-Cl1, $2.4372(8)$; Rh1-N1, $2.100(3)$; Rh1-P1, $2.3006(8)$; C8-O1, $1.212(4)$; C4-C5, $1.327(6)$; Cl1-Rh1-C1, $150.85(9)$; C1-Rh1-C8, $82.96(13)$; C8-Rh1-Cl1, $126.04(10)$; N1-Rh1-P1, $172.93(8)$.

Esta diferencia en las distancias de enlace podría deberse a la diferente hibridación de ambos carbonos, sp^3 del C1 y sp^2 del C8,^{62, 63} y también puede ser debido a la formación de un metalaciclo de 5 miembros del que forma parte C8.

La resolución de la estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal confirma la estructura propuesta a partir de los datos espectroscópicos en disolución.

La presencia de una vacante coordinativa en los complejos σ -norbornenil de rodio(III) puede dar lugar a la formación de un intermedio en el que el Nbyl se coordina vía π - σ -enil, dando lugar a una isomerización del complejo **1** hacia el complejo con un ligando σ -nortricicilil (**2**),⁵⁸ el cual es el producto termodinámicamente más estable (Esquema II.1.13). En una disolución de CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente y después de 12 h de reacción, el complejo **1** se transforma completamente en el complejo de fórmula $[RhCl(C_9H_6NCO)(Ntyl)\{P(p-F-C_6H_4)_3\}]$ (**2**).



Esquema II.1.13. Reacción de síntesis del complejo **2**.

El complejo **2** se ha caracterizado mediante técnicas de RMN multinuclear, análisis elemental, espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal.

En la Figura II.1.5 se muestra el espectro de 1H RMN. La ausencia de señales en el intervalo 5.50-7.00 ppm, región de protones olefínicos del norbornenil, indica que se ha isomerizado completamente ya que todos los protones del Ntyl son alifáticos y están comprendidos en un rango de 2.09 a -0.33 ppm. Las señales correspondientes a los protones aromáticos tanto de la

fosfina como del NCHO se sitúan entre 9.49 y 7.08 ppm. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa un doblete a 41.5 ppm desdoblado por el rodio y con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 186$ Hz.

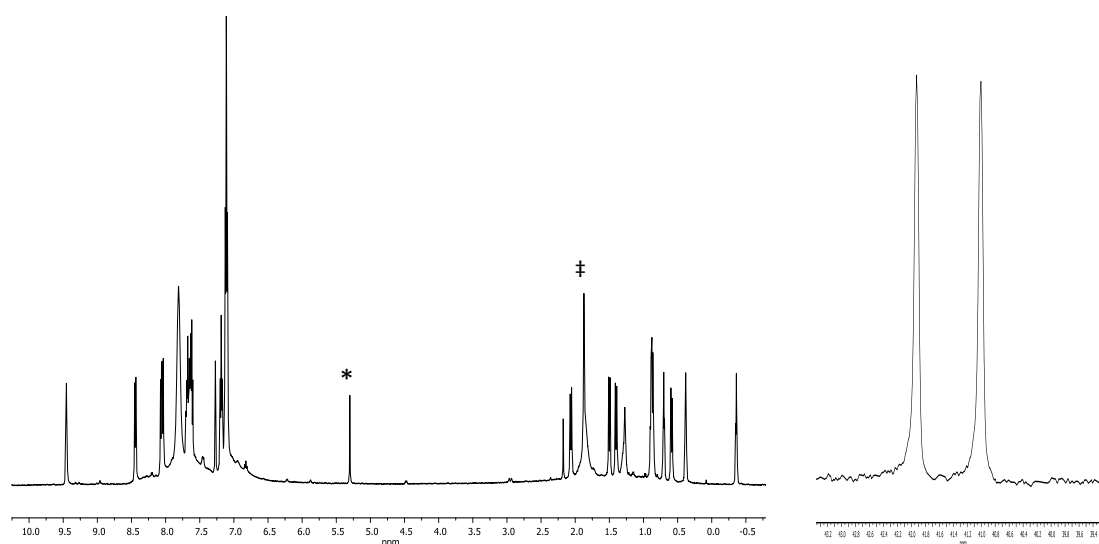


Figura II.1.5. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) del complejo **2** en CDCl_3 . (* CH_2Cl_2 , ‡ H_2O)

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura II.1.6) cabe destacar la señal correspondiente al carbono del acilo que se encuentra como doblete a 214.2 ppm y corresponde al acoplamiento de dicho carbono con el rodio y el fósforo en posición *cis* ($^1J_{\text{Rh,C}} = 38$ Hz y $^2J_{\text{P,C}} = 7$ Hz). Las señales correspondientes a carbonos aromáticos aparecen en un rango de 166.3 a 114.8 ppm.

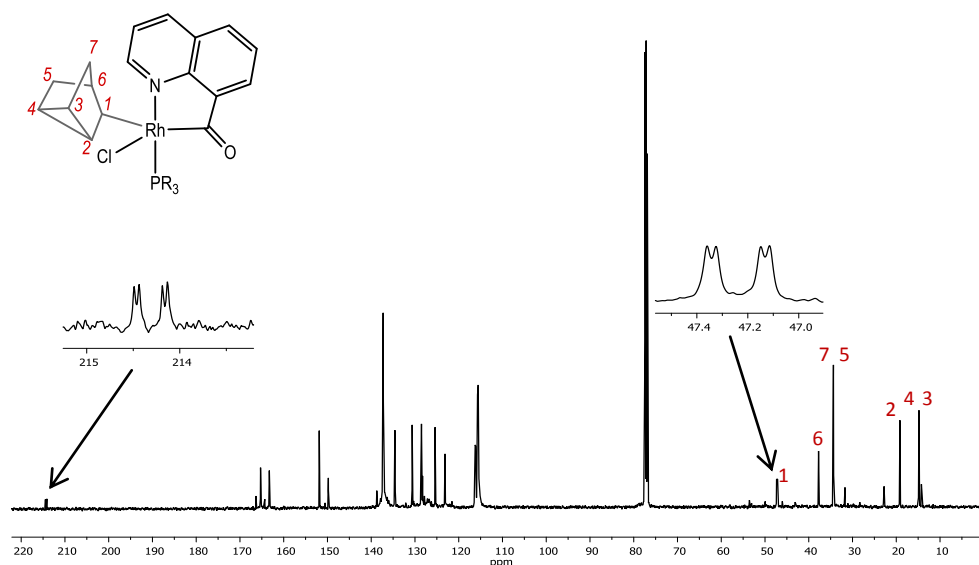


Figura II.1.6. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **2** en CDCl_3 .

Otra señal a destacar es la que aparece a 47.2 ppm como un doble doblete debido al acoplamiento del carbono de la posición 1 del Ntyl con el rodio y el fósforo, $^1J_{\text{Rh,C}} = 27$ Hz y $^2J_{\text{P,C}} = 4$ Hz. Las demás señales pertenecen a los 6 carbonos restantes del Ntyl, a 14.7, 14.8, 19.1, 34.2 (2 señales) y 37.7 ppm.

En el análisis por espectroscopía de masas de **2**, ESI-MS, se observa una señal intensa a $m/z = 668.08$ (teórico 668.08) la cual corresponde al ión $[\text{M}-\text{Cl}]^+ [\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Ntyl})\{\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]^+$.

Se han obtenido monocristales del complejo **2** mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura II.1.7). Al igual que **1**, se trata de un complejo con geometría bipirámide trigonal distorsionada donde el ángulo N1-Rh1-P1 es de $174.68(7)^\circ$ y los ángulos Cl1-Rh1-C8, Cl1-Rh1-C1 y C8-Rh1-C1 suman un total de 359.8° . Además, todas las distancias de enlace C-C del grupo Ntyl miden en torno a 1.5 Å. Hay que destacar la distancia del enlace C4-C5 que pasa de 1.327 Å en **1** (doble enlace) a 1.505 Å en **2** (enlace simple).

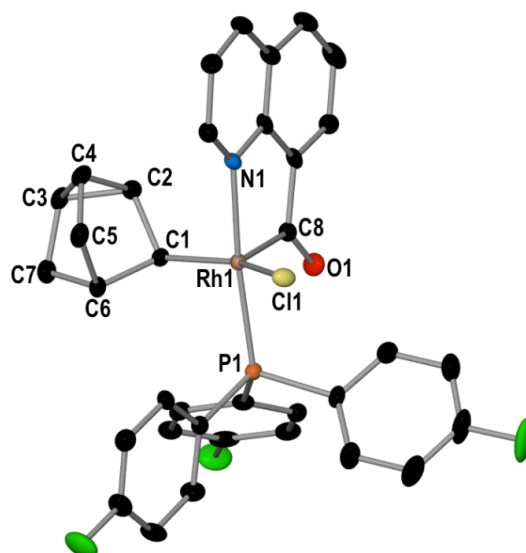
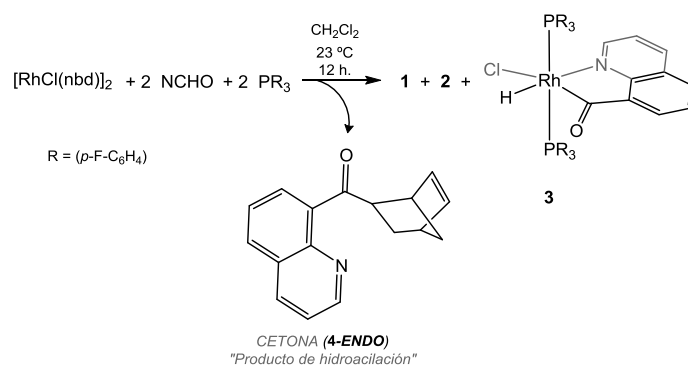


Figura II.1.7. Estructura molecular de **2**. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Rh1–C1, 2.091(3); Rh1–C8, 1.940(3); Rh1–Cl1, 2.4296(8); Rh1–N1, 2.100(2); Rh1–P1, 2.2891(8); C8–O1, 1.202(3); C4–C5, 1.505(5); Cl1–Rh1–C1, 153.15(9); C1–Rh1–C8, 81.89(12); C8–Rh1–Cl1, 124.75(9); P1–Rh1–N1, 174.68(7).

Con el objetivo de sintetizar directamente el complejo **2** en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente, se hizo reaccionar el complejo $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ con NCHO (L) y PR_3 ($\text{R} = p\text{-F-C}_6\text{H}_4$), en relación Rh:L:P = 1:1:1, durante 12 h (Esquema II.1.14). Esta reacción dio lugar a una mezcla de los complejos **1**, **2** y a un nuevo complejo que fue caracterizado como $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{H})\{\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ (**3**), resultando ser análogo al descrito por Suggs conteniendo trifenilfosfina.³⁴ Además de estos complejos, se observó la formación estereoselectiva del producto de hidroacilación del norbornadieno, (**4-ENDO**) el cual había sido caracterizado previamente en trabajos anteriores como producto de la reacción del aldehído NCHO con norbornadieno.⁵⁸



Esquema II.1.14. Reacción de $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ con 2 equivalentes de NCHO y 2 equivalentes de fosfina $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ en CH_2Cl_2 a 23 °C.

Como se muestra en el espectro de ^1H RMN (Figura II.1.8), la señal del complejo de hidruro de acilrodio(III) **3**, se identifica por el multiplete que se encuentra a $\delta = -12.07$ ppm. Las señales del Ntyl del complejo **2**, se pueden determinar fácilmente en el rango de 2.09 a -0.30 ppm.

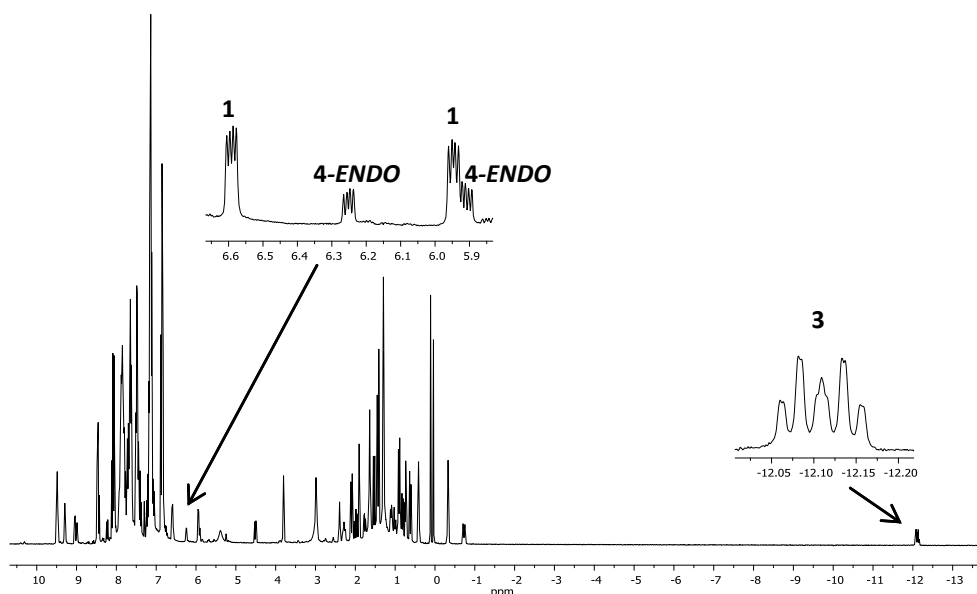


Figura II.1.8. Espectro de ^1H RMN del intento de la síntesis directa del complejo **2** en CDCl_3 .

El complejo **1** se puede distinguir mediante las dos bandas características de los protones olefínicos del Nbyl a 6.59 y 5.94 ppm desdoblados como doble dobles. Además, se observa la formación de una cetona, **4-ENDO**, que es el producto de hidroacilación formado mediante la reacción del aldehído NCHO con el alqueno, nbd. Las dos señales características de los dos protones olefínicos del **4-ENDO** se sitúan a 6.25 y 5.91 ppm con unas constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3$ Hz y $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3$ Hz respectivamente.

A la vista de los resultados obtenidos, se pensó en sintetizar el complejo **3**. Se probaron cuatro rutas diferentes para la formación de **3** (Esquema II.1.15). Probar cuatro rutas diferentes tiene como objetivo, por un lado optimizar su síntesis, y por otro y más importante, entender cómo se forma este compuesto.

En primer lugar, partiendo del dímero de nbd, $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$, y añadiendo 4 equivalentes de $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ y de NCHO en una disolución de diclorometano y a 40 °C en agitación durante 24 h se ha obtenido el complejo hidruro (**3**) con un rendimiento del 98.5 % (Esquema II.1.15a). Además, en esta ruta de síntesis de **3** se genera la quinolinilnorbornenilcetona (**4-ENDO**).

En segundo lugar, con el dímero de 1,5-ciclooctadieno (cod), $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$, se ha podido obtener el hidruro con un 91.3 % de rendimiento al añadir 4 equivalentes de $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ y dos equivalentes de NCHO en una disolución de diclorometano a temperatura ambiente y durante 72 h en agitación. En esta reacción se produce desplazamiento de diolefina y no se observa producto de hidroacilación (Esquema II.1.15b).

Los intentos de cristalización del complejo **3** obtenidos mediante esta segunda ruta por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución del complejo **3** en cloroformo a -20°C han puesto de manifiesto la formación de un subproducto que fue el que cristalizó, y que ha sido identificada como el descrito previamente $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ (**5**).⁶⁴ Este resultado apoya la propuesta de que el primer paso en la síntesis del complejo alquil-acil-rodio(III) explicado anteriormente es la coordinación de la fosfina al centro metálico. En la Figura II.1.9 se observa la resolución de la estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X.

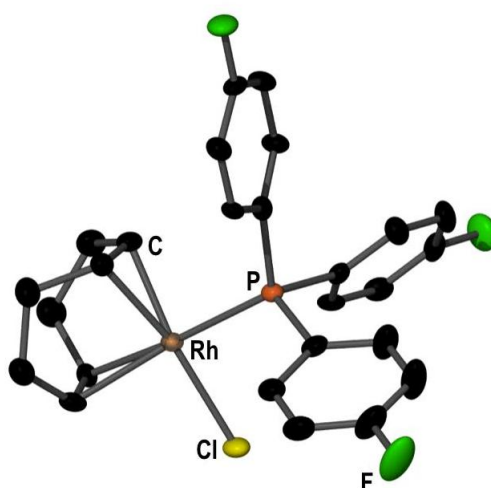
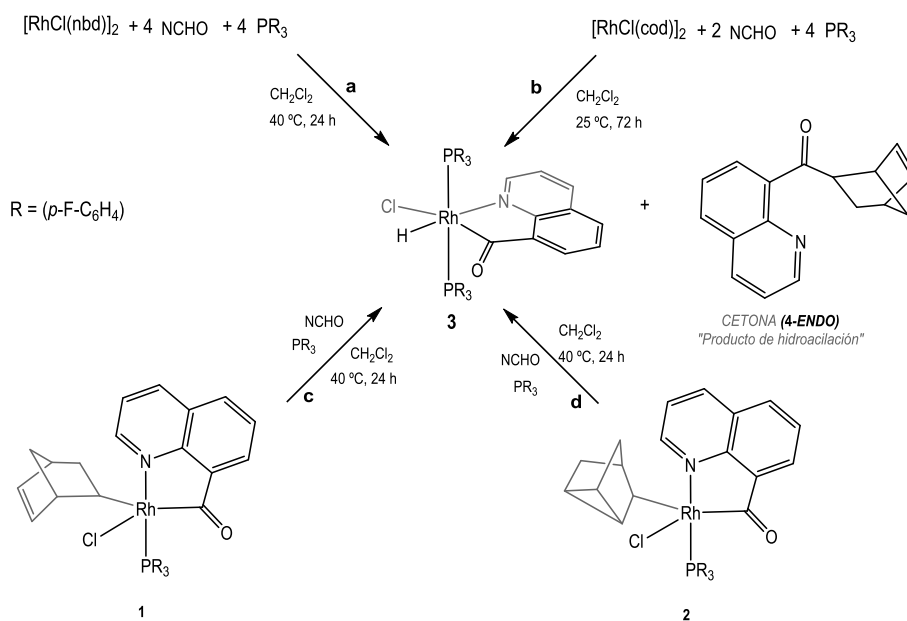


Figura II.1.9. Estructura molecular de **5**.

Otra ruta para sintetizar **3** fue partiendo del complejo **1** y añadiendo un equivalente extra de NCHO y otro de $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ a 40°C en diclorometano y durante 24 h (Esquema II.1.15c). Mediante esta ruta se ha conseguido un 90.5 % de complejo **3** y además se observa la formación de una pequeña cantidad de **4-ENDO**.

Por último, al añadir un equivalente de NCHO y $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ al complejo **2** con Ntyl a 40°C en diclorometano y durante 24 h se consiguió un 68 % de **3** (Esquema II.1.15d). Esta reacción es más lenta que con el complejo **1** y en este caso no hemos sido capaces de identificar el producto de hidroacilación.

La obtención de **3** partiendo de los complejos **1** y **2** nos indica que se podría llevar a cabo la eliminación reductiva generando el producto de hidroacilación y la coordinación de una fosfina así como la adición oxidativa de NCHO al centro metálico. En concreto, la formación del compuesto **3** y de **4-ENDO** a partir de **1** puede indicar que los complejos **1** y **3** podrían ser parte del mecanismo catalítico de hidroacilación de norbornadieno el cual se desarrollará más adelante.



Esquema II.1.15. Rutas alternativas para la síntesis de **3**.

El complejo **3** ha sido caracterizado en disolución y en estado sólido utilizando técnicas de RMN multinuclear, análisis elemental y espectrometría de masas.

En el espectro de ^1H RMN (Figura II.1.10), se observa una señal como doble triplete a -12.11 ppm debido al acoplamiento del hidruro con el rodio y las dos fosfinas con unas constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Rh,H}} = 15 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P,H}} = 7 \text{ Hz}$ y que corresponde a un hidruro coordinado al rodio en posición *cis* a dos átomos de fósforo.³⁴ Todas las demás señales correspondientes al complejo aparecen en la zona aromática, en la cual se pueden distinguir los protones de las dos fosfinas a 7.47 y 6.84 ppm por ser las más intensas y el resto de señales a 9.03, 8.06, 7.77, 7.42, 7.13 y 7.47 ppm pertenecientes a los protones de la NCHO, aunque algunas de éstas últimas se encuentran solapadas con las debidas a las fosfinas.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura II.1.10), en disolución de CDCl_3 , se observa una señal como doblete a 36.6 ppm debido al desdoblamiento de la señal de las dos fosfinas equivalentes por el rodio y con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 125 \text{ Hz}$.³⁴

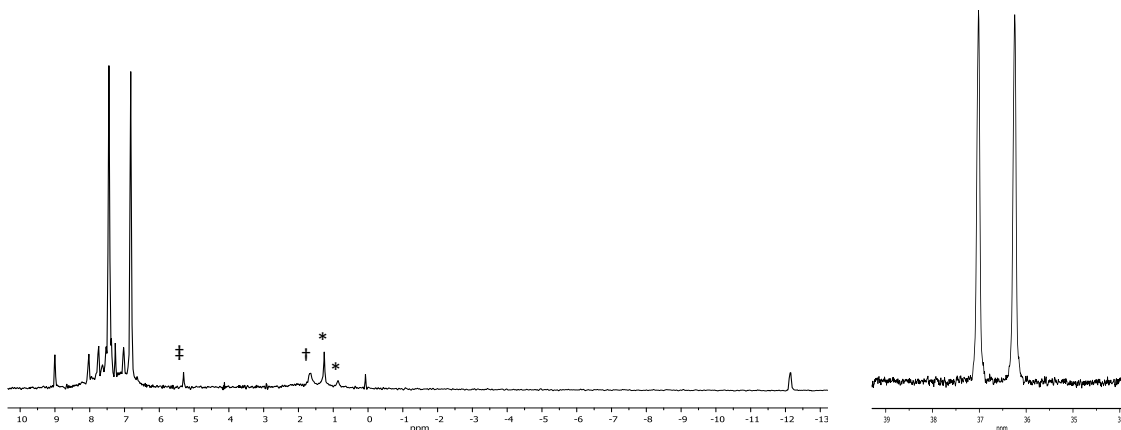


Figura II.1.10. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) del complejo **3** en CDCl_3 . (*pentano, $^\dagger\text{H}_2\text{O}$, $^\ddagger\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

Por último, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura II.1.11) cabe destacar la señal correspondiente al carbono del acilo que se encuentra como doble triplete a 225.8 ppm y corresponde al acoplamiento de dicho carbono con el rodio y los dos fósforos equivalentes con constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Rh,C}} = 31 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{P,C}} = 7 \text{ Hz}$. Todas las demás señales entre 164.4 ppm y 114.0 ppm corresponden a carbonos aromáticos tanto de las fosfinas como del NCO.

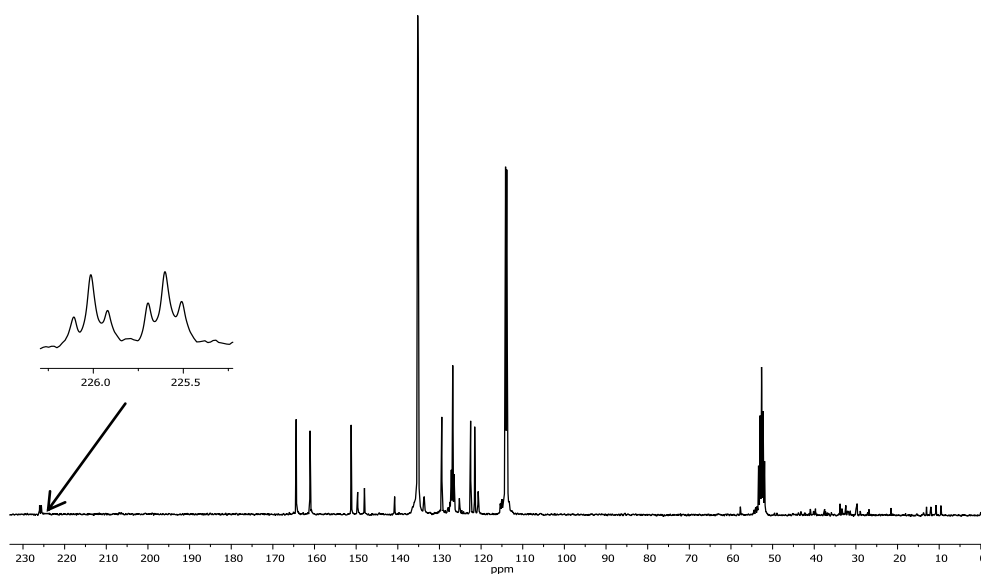


Figura II.1.11. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **3** en CD_2Cl_2 .

En el análisis por espectroscopía de masas de **3**, ESI-MS, se observa una señal intensa a $m/z = 892.08$ (teórico 892.08) la cual corresponde al ión $[M-Cl]^+ [Rh(C_9H_6NCO)(H)\{P(\rho-F-C_6H_4)_3\}_2]^+$.

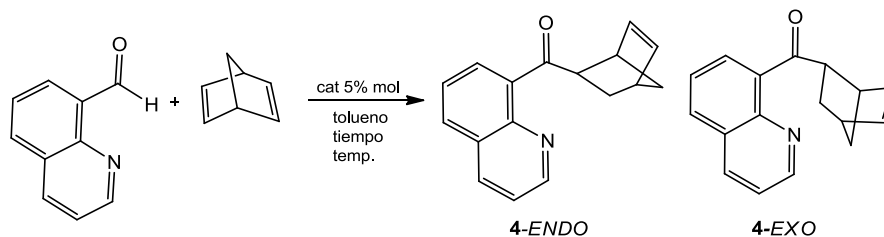
Se han obtenido monocristales del complejo **3** por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución del mismo complejo en diclorometano a -20°C . La determinación estructural de rayos X de monocristal confirma la estereoquímica propuesta, sin embargo, debido a la baja calidad de los cristales formados los datos no han sido lo suficientemente buenos como para discutir los ángulos y las distancias de enlace del mismo (ver material suplementario).

II.1.2.2. Hidroacilación catalítica de norbornadieno

Debido a la formación estequiométrica del producto de hidroacilación (**4-ENDO**) durante la síntesis de **3** (Esquema II.1.15), se ha planteado la posibilidad de hacer esta reacción catalítica. Para ello, se ha decidido determinar la actividad catalítica de los complejos **1** y **3** en reacciones de hidroacilación intermolecular de 2,5-norbornadieno usando quinolina-8-carbaldehído como aldehído. Se ha usado una carga de catalizador al 5% en moles y tolueno como disolvente.

El complejo **3** ha resultado ser un catalizador activo para la reacción de hidroacilación consiguiéndose una conversión cuantitativa al cabo de 50 minutos a 80°C . Mediante el seguimiento de esta reacción por ^1H RMN, se ha podido observar tanto la desaparición del aldehído NCHO como la formación de la correspondiente cetona.

A diferencia de la reacción estequiométrica, en la cual selectivamente se forma el producto **4-ENDO**, en la reacción catalítica se obtiene la mezcla de los dos isómeros, **4-ENDO** y **4-EXO** con una relación de intensidades 1:3.4 (Esquema II.1.16 y Figura II.1.12). Esta diferencia en la estereoselectividad puede atribuirse a la diferente coordinación del norbornadieno, puesto que la coordinación bidentada de la diolefina en las reacciones estequiométricas podría favorecer el isómero *ENDO* mientras que en las reacciones catalíticas, con la coordinación monodentada del nbd prevalecería la formación del isómero *EXO* a consecuencia del impedimento estérico.⁴⁷



Esquema II.1.16. Hidroacilación catalítica de 2,5-norbornadieno con NCHO.

En el espectro de ^1H RMN (Figura II.1.12), se observan las señales de los dos isómeros **4-ENDO:4-EXO**. Caben destacar los dos protones olefínicos de ambos productos que aparecen como doblete a 6.24 ppm con $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz y $^3J_{\text{H,H}} = 3$ Hz y a 5.90 ppm con $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz y $^3J_{\text{H,H}} = 3$ Hz para **4-ENDO**, mientras que para **4-EXO**, se sitúan a 6.19 ppm con constantes de acoplamiento de 5 y 3 Hz y a 6.13 ppm con constantes de acoplamiento idénticas.³⁵

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura II.1.13) aparecen las señales correspondientes al carbono del acilo a 209.0 ppm (**4-EXO**) y a 207.3 ppm (**4-ENDO**). Las señales correspondientes a carbonos aromáticos aparecen en un rango de 150.5 a 125.5 ppm mientras que las señales referidas al grupo norbornenilo se encuentran entre 53.0 y 28.3 ppm.

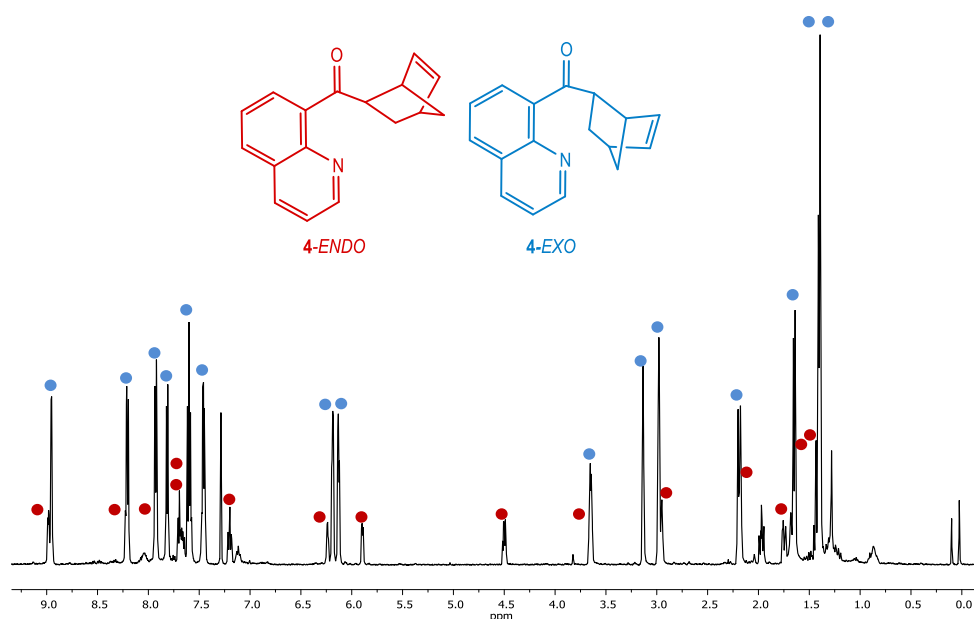


Figura II.1.12. Espectro de ^1H RMN de la mezcla de isómeros **4-ENDO** y **4-EXO** en CDCl_3 .

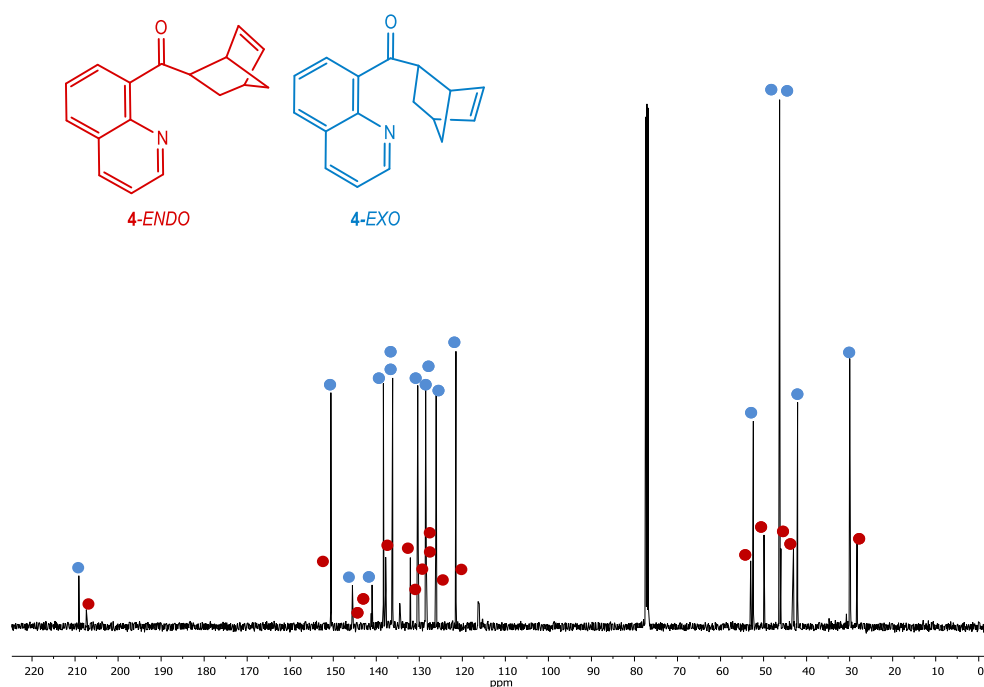


Figura II.1.13. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de la mezcla de isómeros **4-ENDO** y **4-EXO** en CDCl_3 .

Para evaluar y estudiar cinéticamente la actividad catalítica de **3**, se han realizado cuatro experimentos a diferentes temperaturas en un rango de 50 °C a 80 °C. En la Figura II.1.14a en la cual se ha representado la formación de cetona (mmoles) frente al tiempo (segundos), se puede observar el perfil de reacción a cada temperatura. La ausencia de la señal correspondiente al aldehído de NCHO en ^1H RMN indica que la reacción ha finalizado (material suplementario).

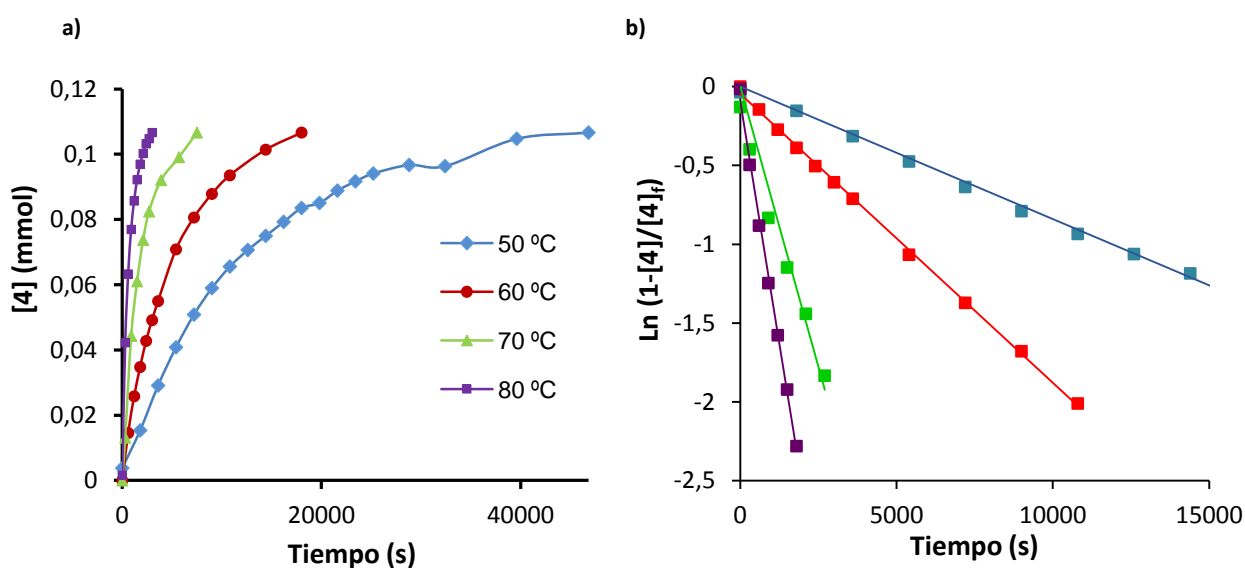


Figura II.1.14. Cinéticas de primer orden para la hidroacilación de nbd con NCHO mediante el catalizador **3**.

Un aspecto importante en el estudio cinético de las reacciones es el cálculo de las constantes de velocidad de la reacción. Para ello, es necesario obtener la ecuación de velocidad de la reacción que depende de la constante cinética y de la concentración de los sustratos y por lo tanto del orden de la reacción, como se observa en la Ecuación (1).

$$v = k[\text{catalizador}][\text{sustrato}] \quad \text{Ec. (1)}$$

De esta manera, obtendríamos una ecuación de segundo orden ya que la velocidad de la reacción depende de las concentraciones del catalizador y del sustrato. Sin embargo, la concentración de catalizador permanece constante durante la reacción, por lo que queda incluida en una constante cinética observada, la cual queda representada en la Ecuación (2)

$$v = k_{obs}[\text{sustrato}]; \text{ donde } k_{obs} = k[\text{catalizador}] \quad \text{Ec. (2)}$$

$$v = - \frac{d[\text{sustrato}]}{dt} = k_{obs}[\text{sustrato}] \quad \text{Ec. (3)}$$

Así, la ecuación de la velocidad de la reacción se corresponde a una cinética de pseudo-primer orden. Además, la velocidad se puede expresar como la derivada de la concentración de sustrato con el tiempo en valor negativo, puesto que los reactivos se van consumiendo a medida que se forma el producto (Ecuación 3), que simplificada mediante integrales quedaría de la siguiente manera:

$$\text{Ln} \left(1 - \frac{(\text{mmol } \mathbf{4})_t}{(\text{mmol } \mathbf{4})_f} \right) = -k_{obs} t \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde la constante cinética observada (k_{obs}) a cada temperatura se obtiene de la pendiente de la representación del logaritmo neperiano de la concentración de aldehído frente al tiempo (Ecuación 4). Por último, la constante cinética de la reacción (k) a cada temperatura se calcula dividiendo cada constante cinética observada por la concentración de catalizador (Ecuación 2). Así, para 50 °C la constante cinética es de $(1.30 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$, para 60 °C $k = (1.68 \pm$

$0.04) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$, siguiendo con la reacción a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ $k = (5.63 \pm 0.25) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ y por último a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ $k = (11.78 \pm 0.24) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$. De esta manera, las constantes cinéticas cumplen con los valores esperados ya que a medida que aumenta la temperatura la velocidad de la reacción es mayor y por lo tanto también lo es la constante cinética.

Para ver la relación de las constantes de velocidad con la temperatura se ha utilizado la ecuación de Eyring:

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \left(\frac{K_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

Representando $\ln \frac{k}{T}$ frente a $\frac{1}{T}$ (Figura II.1.15), se pueden calcular los parámetros de la barrera cinética de activación. Mediante la pendiente de la recta ($m = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R}$) se calcula la entalpía de activación y con la ordenada en el origen ($n = \ln \left(\frac{K_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$) se puede obtener la entropía de activación. De esta manera, los valores de entalpía, entropía y energía libre de activación para el estado de transición calculados son los siguientes: $\Delta H^\ddagger = 71.1 \pm 12.9 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -63.3 \pm 38.1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $\Delta G (298 \text{ K})^\ddagger = 90.0 \pm 24.2 \text{ kJmol}^{-1}$.

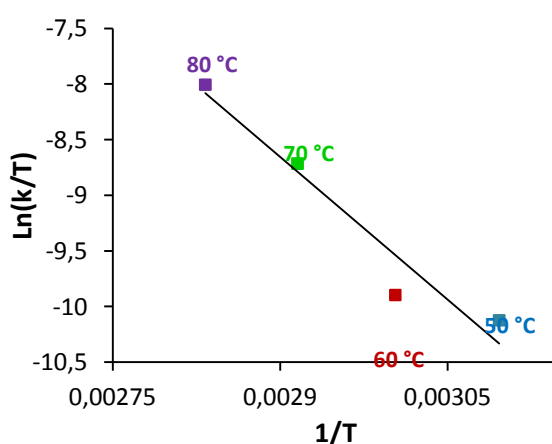


Figura II.1.15. Cinéticas de primer orden para la hidrocilación de nbd con NCHO mediante el catalizador 3.

Se ha propuesto que la hidrocilación estequiométrica de diolefinas con quinolina-8-carbaldehído se pudiera llevar a cabo a través de intermedios alquil-acilmetálicos

pentacoordinados partiendo de especies acilhidruros hexacoordinadas.^{33, 57} De esta manera, se plantea que el complejo **1** podría ser un intermedio en el ciclo catalítico, por lo tanto podría también catalizar la reacción. Por esta razón, se ha utilizado el complejo **1** para determinar su actividad catalítica en la reacción de hidroacilación de norbornadieno a 70 °C.

El tiempo requerido para convertir el 80 % de aldehído en cetona ha sido de 16 horas, mientras que para **3** se ha logrado una conversión mayor del 95 % al cabo de 2 horas y media. Por lo tanto, proponemos que la baja actividad del catalizador **1** puede ser debida a la carencia de una segunda fosfina que estabilizaría el centro metálico en alguna etapa del ciclo catalítico.

Por ese motivo, se ha decidido repetir el ensayo con el complejo **1** a la misma temperatura pero añadiéndole un equivalente de fosfina por átomo de Rh. La reacción ha dado como resultado una conversión mayor del 95 % de aldehído en poco más de 1 hora y media. En la Figura II.1.16 se observa la representación gráfica de la concentración de cetona formada en mmoles frente al tiempo en segundos y la representación del logaritmo neperiano de la concentración de aldehído frente al tiempo.

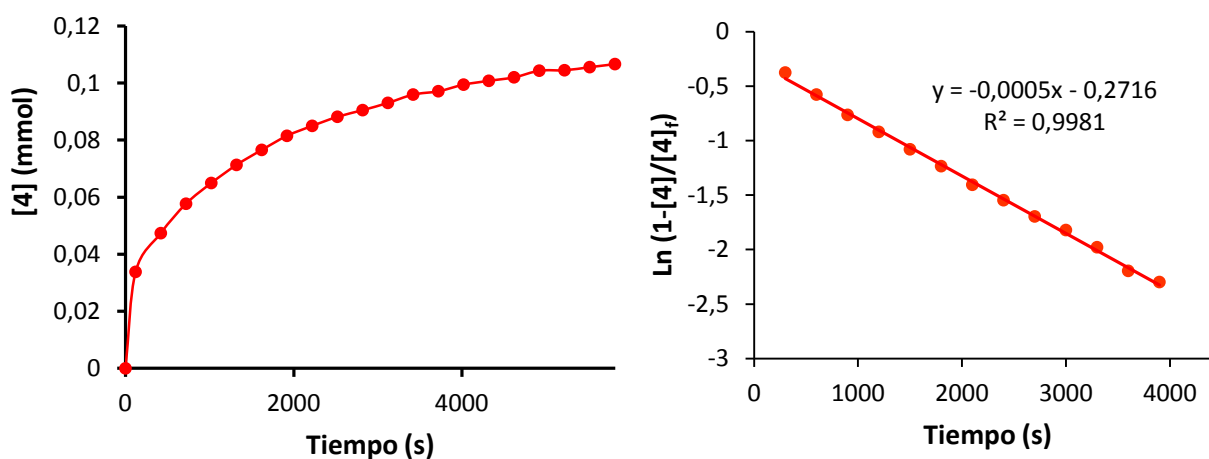


Figura II.1.16. Cinética de primer orden para la hidroacilación de nbd con NCHO mediante el catalizador **1** en presencia de la fosfina $P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$.

La constante cinética del complejo **1** en presencia de la fosfina $P(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$, $k = (5.54 \pm 0.43) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$, es semejante a la obtenida con **3**. Se han recogido en la siguiente tabla los

resultados obtenidos para las constantes cinéticas, el tiempo de reacción, conversión y temperatura tanto para **3** como para **1**.

Tabla II.1. 1. Resultados de la hidroacilación de norbornadieno catalizada por los complejos **3** y **1**.

Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)	Conversión ^a (%)	Relación ^b (%) <i>ENDO:EXO</i>	$K \cdot 10^{-2}$ ($s^{-1}M^{-1}$)
3	50	800	>95	1 : 3.4	1.30
3	60	300	>95	1 : 3.4	1.68
3	70	160	>95	1 : 3.4	5.63
3	80	50	>95	1 : 3.4	11.78
1	70	960	80	1 : 3.4	
1 + PR ₃ ^c	70	160	>95	1 : 3.4	5.54

^a Condiciones de reacción: NCHO (0.108 mmol), nbd (0.320 mmol) y complejo **1** o **3** (0.005 mmol) en tolueno-d₈. ^b Conversiones y relación *EXO:ENDO* calculadas por ¹H RMN. ^c PR₃ (R = *p*-F-C₆H₄) (0.005 mmol).

Es conocido que la utilización de ligandos blandos P-dadores, los cuales estabilizan el centro metálico en bajos estados de oxidación, Rh(I), producen la eliminación reductiva de cetonas a partir de especies de alquil-acil-rodio(III).^{56, 57} De este modo, el requerimiento de exceso de fosfina como aditivo para aumentar la actividad del complejo **1** podría ser relevante para este paso en la reacción catalítica.

Con la idea de obtener más información acerca del paso de eliminación reductiva, se añadió al complejo **1** un equivalente de fosfina, P(*p*-F-C₆H₄)₃ en un tubo de RMN y se calentó a 80°C durante 1 hora en tolueno-d₈. A continuación, en la Figura II.1.17, se muestran los espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} donde se observa la formación cuantitativa del producto de hidroacilación **4-ENDO**, y un nuevo complejo, **6**.

En el espectro de ³¹P{¹H} RMN (Figura II.1.17) se observa un doblete a 51.5 ppm con una constante de acoplamiento de 197 Hz. Este doblete corresponde a un dímero de rodio(I) con cuatro fosfinas equivalentes, que se ha identificado como [Rh(PR₃)₂Cl]₂, el cual se ha podido comparar con uno anteriormente publicado con una fosfina similar, R = *p*-CH₃-C₆H₄.⁶⁵

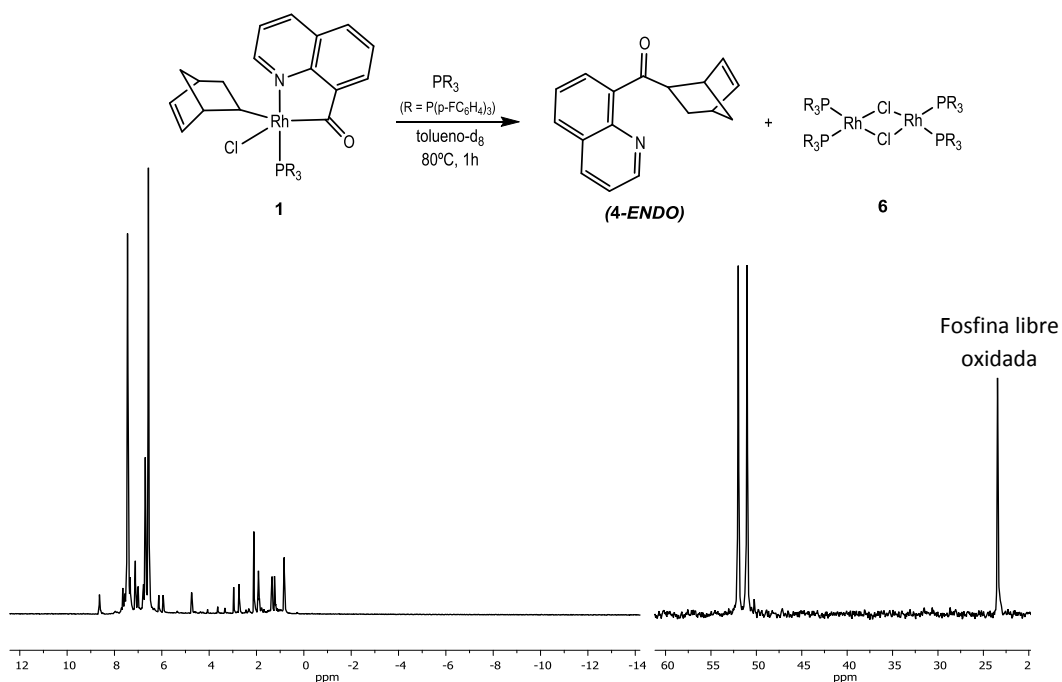


Figura II.1.17. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) de la reacción estequiométrica *in situ* de **1** con $\text{P}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ en tolueno- d_8 a 80°C durante 1 hora.

Sobre este tubo de RMN se añadió una cantidad estequiométrica de NCHO y se le volvió a hacer un RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro se observa la formación del complejo **3** al cabo de 5 minutos a 25°C (Figura II.1. 18).

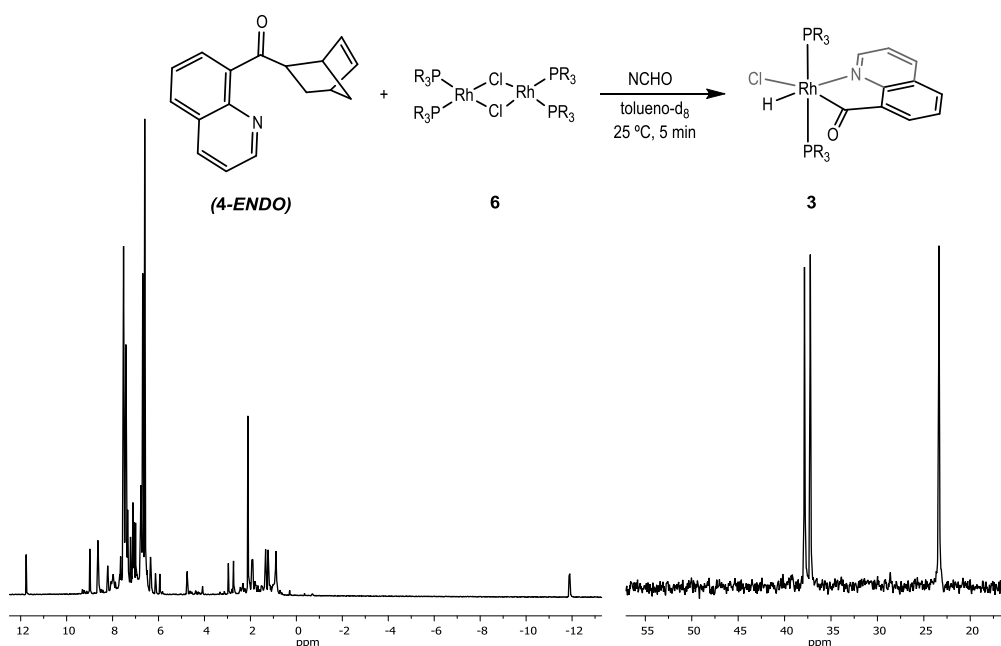
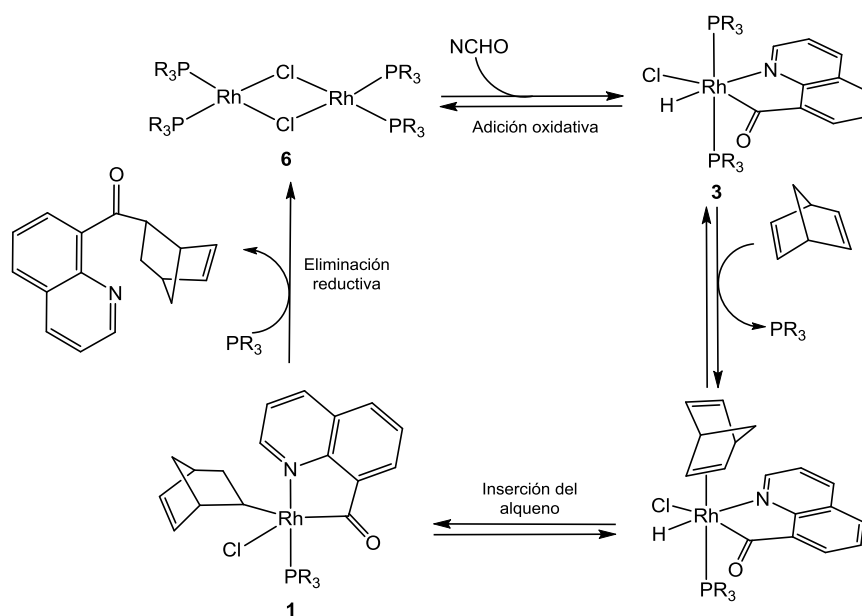


Figura II.1. 18. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) añadiendo NCHO al tubo anterior a 25°C .

Para descartar que la eliminación reductiva y la formación de la cetona se produzca por la adición de NCHO, se hizo un ensayo *in situ* añadiendo la quinolina-8-carbaldehído sobre el complejo **1** y dejándolo a 80 °C durante 1 hora en tolueno- d_8 . El resultado fue la formación de compuestos organometálicos no identificados sin la formación del producto de hidroacilación.

A la vista de los resultados obtenidos en reacciones tanto estequiométricas como catalíticas, se ha podido sugerir un ciclo catalítico simplificado basado en el mecanismo propuesto y aceptado en las reacciones de hidroacilación, en el cual se ha puesto de manifiesto que la actividad de los complejos norbornenil-acil-rodio(III) e hidruro-acil-rodio(III) es similar y que ambos son especies activas que catalizan la reacción de hidroacilación de 2,5-norbornadieno (Esquema II.1.17).

El mecanismo comenzaría con el complejo **6**, que por adición oxidativa de NCHO al centro metálico, formaría **3**. Al añadir nbd al complejo **3**, se produciría la disociación de una fosfina al medio y la coordinación monodentada de la diolefina al centro metálico. La posterior inserción del alqueno en el enlace Rh-H daría lugar a la especie pentacoordinada **1**. La presencia de fosfina libre en la reacción produciría la eliminación reductiva, paso que se asignaría como la etapa limitante de la reacción debida a la estabilidad que presenta **1**.²¹ El valor negativo tan alto de entropía de activación descrito anteriormente podría sugerir un proceso asociativo donde la coordinación de la fosfina se produciría antes que la eliminación reductiva. Sin embargo, las pequeñas imprecisiones causadas en la medición a diferentes temperaturas podrían ocasionar grandes cambios en el valor de la ordenada de origen, $\ln(k/T)$ y por tanto en el valor de ΔS^\ddagger . La formación del enlace C-C y la rápida eliminación de la cetona y posterior formación de **6**, completaría el ciclo volviendo al dímero de rodio(I) de partida. Cabe destacar que los complejos **1** y **3**, los cuales se proponen como especies activas en el ciclo catalítico, han sido aislados y caracterizados.



Esquema II.1.17. Ciclo catalítico propuesto.

II.1.3. CONCLUSIONES

II.1.3. CONCLUSIONES

1. La reacción de $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ con la quinolina-8-carbaldehído (NCHO) en presencia de la fosfina $(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ provoca la adición oxidativa del grupo aldehído, seguida de la inserción de la olefina en el enlace Rh-H, dando lugar al complejo pentacoordinado $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Nbyl})\{(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]$ **1** como producto cinético de la reacción. El complejo con norbornenil isomeriza fácilmente en disolución a su correspondiente producto termodinámico $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Ntyl})\{(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]$ **2**. La isomerización es posible debido a la insaturación del complejo $\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Nbyl})\{(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}$ que promueve la coordinación vía π - σ -enil del ligando norbornenil para dar lugar a la formación del ligando notricicilil.
2. Tanto la síntesis del complejo **1** como la síntesis directa de **2** a temperatura ambiente, da lugar a la formación de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{H})\{(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}_2]$ **3** como subproducto. La síntesis del complejo **3** ha sido posible mediante cuatro rutas alternativas, de las cuales el mejor resultado obtenido ha sido mediante la reacción del dímero de nbd, $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$, con 4 equivalentes de $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$ y 4 equivalentes de NCHO en una disolución de diclorometano a 40 °C durante 24h con una conversión de 98,5 %. Como subproducto de la reacción, se ha observado la formación de la cetona (8-quinolinil-norbornenil-cetona), la cual se forma por la hidroacilación estequiométrica de norbornadieno.
3. Los complejos **1** y **3** han sido utilizados como precatalizadores en la reacción de hidroacilación intermolecular de norbornadieno con quinolina-8-carbaldehído dando como producto los isómeros *ENDO* y *EXO* de la correspondiente cetona en una relación de 1:3.4. El complejo de 18e de rodio(III), **3**, presenta buena actividad. Con el complejo de 16e de rodio(III), **1**, se observaron resultados similares si se añade un equivalente extra de fosfina. Esto nos sugiere la importancia de una relación rodio/fosfina = 1/2 para conseguir mayor eficacia en el ciclo catalítico. Usando la ecuación de Eyring obtuvimos los parámetros de la barrera cinética de activación $\Delta H^\ddagger = 71.1 \pm 12.9 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -100.9 \pm 38.1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $\Delta G_{(298 \text{ K})}^\ddagger = 101.2 \pm 24.4 \text{ kJmol}^{-1}$.
4. Gracias a los resultados obtenidos, tanto estequiométricos como catalíticos, se ha podido proponer un ciclo catalítico en el cual los complejos de rodio(III) **1** y **3**, previamente aislados y caracterizados, son especies activas en dicho ciclo catalítico para la hidroacilación de norbornadieno. Se propone como etapa determinante de la reacción una eliminación

reductiva de cetona, que podría llevarse a cabo en una especie saturada de 18e, y que genera una especie de rodio(I) que puede reiniciar el ciclo catalítico.

II.1.4. BIBLIOGRAFÍA

II.1.4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 G. B. Shul'Pin, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 12794–12818.
- 2 N. Kuhl, M. N. Hopkinson, J. Wencel-Delord and F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 10236–10254.
- 3 M. T. Whited and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1607–1616.
- 4 F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 1077–1101.
- 5 C. Zhao, M. R. Crimmin, F. D. Toste and R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 517–529.
- 6 B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley and T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 154–162.
- 7 A. E. Shilov and G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2879–2932.
- 8 A. K. Ghosh and J. Li, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 66–69.
- 9 A. S. Tsai, R. G. Bergman and J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6316–6317.
- 10 J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2–24.
- 11 T. Zell and D. Milstein, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1979–1994.
- 12 J. Oliver, *J. Chem. Inf. Model.*, 2013, **53**, 1689–1699.
- 13 R. Waterman, *Organometallics*, 2013, **32**, 7249–7263.
- 14 S. Potavathri, K. C. Pereira, S. I. Gorelsky, A. Pike, A. P. Lebris and B. Deboef, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14676–14681.
- 15 M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo and K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8754–8756.
- 16 D. García-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras and A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1066–1067.
- 17 J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature*, 2002, **417**, 507–514.
- 18 R. M. Martin, R. G. Bergman and J. A. Ellman, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 2501–2507.
- 19 B. M. Trost, K. Imi and I. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5371–5372.
- 20 M. A. Garralda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2009, 3635–3645.
- 21 A. H. Roy, C. P. Lenges and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2082–2093.
- 22 G. Dyker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 1698–1712.
- 23 D. Milstein, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 221–226.
- 24 B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 259–281.
- 25 K. Kokubo, K. Matsumasa, Y. Nishinaka, M. Miura and M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,

- 1999, **72**, 303–311.
- 26 J. C. Leung and M. J. Krische, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 2202–2209.
- 27 M. C. Willis, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 725–748.
- 28 J. P. Young, J. W. Park and C. H. Jun, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 222–234.
- 29 K. Sakai, J. Ide, O. Oda and N. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 1287–1290.
- 30 C. F. Lochow and R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1281–1283.
- 31 D. P. Fairlie and B. Bosnich, *Organometallics*, 1988, **7**, 946–954.
- 32 C.-H. Jun, J.-B. Hong and D.-Y. Lee, *Synlett*, 1999, 1–12.
- 33 C.-H. Jun, E.-A. Jo and J.-W. Park, *European J. Org. Chem.*, 2007, 1869–1881.
- 34 J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 640–641.
- 35 A. B. Chaplin, J. F. Hooper, A. S. Weller and M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4885–4897.
- 36 G. L. Moxham, H. E. Randell-Sly, S. K. Brayshaw, R. L. Woodward, A. S. Weller and M. C. Willis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7618–7622.
- 37 M. C. Willis, S. J. McNally and P. J. Beswick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 340–343.
- 38 R. J. Pawley, M. A. Huertos, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller and M. C. Willis, *Organometallics*, 2012, **31**, 5650–5659.
- 39 M. M. Coulter, K. G. M. Kou, B. Galligan and V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16330–16333.
- 40 S. K. Murphy, M. M. Coulter and V. M. Dong, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 355–358.
- 41 M. Imai, M. Tanaka, S. Nagumo, N. Kawahara and H. Suemune, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 2543–2546.
- 42 M. Imai, M. Tanaka, K. Tanaka, Y. Yamamoto, N. Imai-ogata, M. Shimowatari, S. Nagumo, N. Kawahara and H. Suemune, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1144–1150.
- 43 C. H. Jun, C. W. Moon and D. Y. Lee, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2422–2428.
- 44 J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 489.
- 45 C.-H. Jun, H. Lee and J.-B. Hong, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 1200–1201.
- 46 V. Ritleng, C. Sirlin and M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1731–1769.
- 47 K. Tanaka, M. Tanaka and H. Suemune, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 6053–6056.
- 48 J. F. Hooper, R. D. Young, A. S. Weller and M. C. Willis, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 3125–3130.
- 49 C. P. Lenges and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3165–3166.
- 50 I. F. D. Hyatt, H. K. Anderson, A. T. Morehead and A. L. Sargent, *Organometallics*, 2008,

- 27**, 135–147.
- 51 A. Prades, M. Fernández, S. D. Pike, M. C. Willis and A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8520–8524.
- 52 Z. Shen, P. K. Dornan, H. A. Khan, T. K. Woo and V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1077–1091.
- 53 G. L. Moxham, H. Randell-Sly, S. K. Brayshaw, A. S. Weller and M. C. Willis, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 8383–8397.
- 54 V. S. Nacienceno, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco, I. Zumeta, C. Ubide and M. A. Garralda, *Organometallics*, 2014, **33**, 6044–6052.
- 55 F. Lorenzini, D. Moiseev, B. O. Patrick and B. R. James, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2111–2122.
- 56 J. W. Suggs, M. J. Wovkulich and S. D. Cox, *Organometallics*, 1985, **4**, 1101–1107.
- 57 C.-H. Jun, *Organometallics*, 1996, **15**, 895–897.
- 58 M. Barquín, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, E. Pinilla, V. San Nacienceno and M. R. Torres, *Organometallics*, 2011, **30**, 1577–1587.
- 59 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla and M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 1485–1495.
- 60 M. A. Bennett and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 1961, 1418–1419.
- 61 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres and M. Zarandona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1671–1677.
- 62 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla and M. R. Torres, *Organometallics*, 2000, **19**, 5310–5317.
- 63 C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck and R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, **49**, 435–440.
- 64 M. Iglesias, C. Del Pino, A. Corma, S. Garcia-Blanco and S. Martinez Carrera, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **127**, 215–221.
- 65 C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Lindner and J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2762–2774.

CAPÍTULO 2

II.2. ACTIVACIÓN DEL ENLACE P-H EN $\text{PPh}_2(\text{O})\text{H}$ CON COMPLEJOS DIIMINA DE RODIO (I)

II.2.1. INTRODUCCIÓN

II.2.1. INTRODUCCIÓN

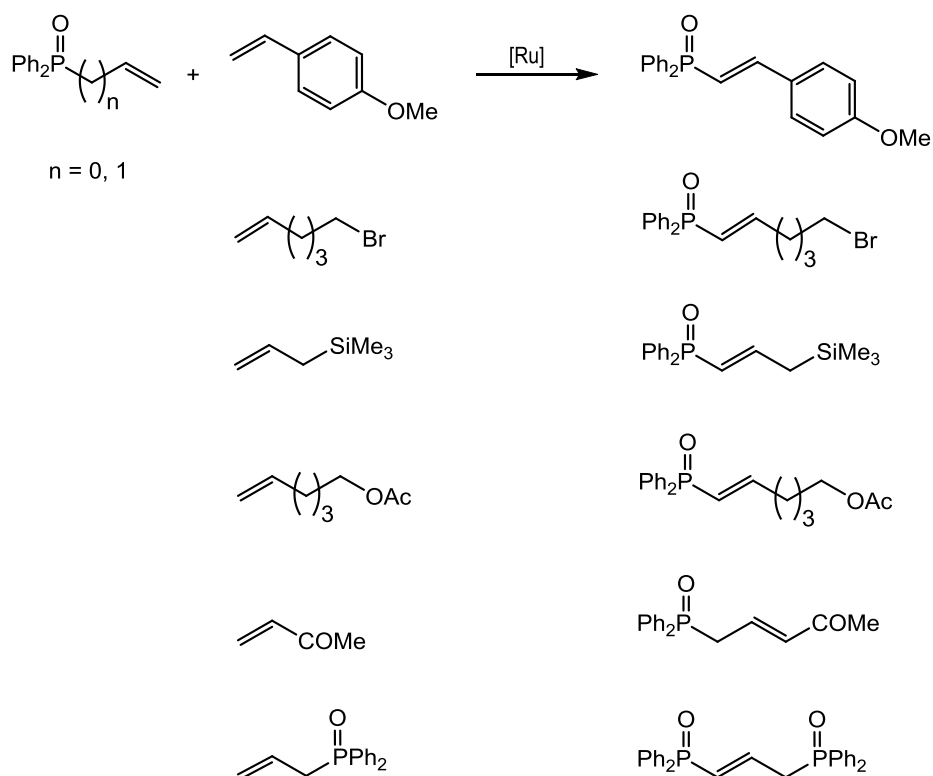
Los compuestos organofosforados han sido ampliamente utilizados en diversos campos como la medicina, la síntesis orgánica o la ciencia de materiales.

En concreto, los óxidos de vinilfosfina se utilizan como aditivos en materiales poliméricos. Los polímeros se procesan a altas temperaturas (250 °C o superiores) por lo que algunos aditivos se evaporan o presentan una inestabilidad térmica que produce un efecto adverso en el procesado de los mismos. Cabe destacar que la mayoría de los polímeros son inflamables y por lo tanto se necesitan aditivos para desarrollar materiales ignífugos térmicamente estables. Se ha descrito que los óxidos de fósforo obstaculizan el proceso de combustión y propagación de la llama. De esta manera, la combinación de compuestos poliméricos con aditivos organofosforados, da lugar a materiales ignífugos eficaces presentando un bajo nivel de degradación y una baja volatilidad y conservando, además, las propiedades de los polímeros originales.^{1,2}

Además, los óxidos de alquencilfosfinas son intermedios clave para la preparación de compuestos biológicamente activos como por ejemplo precursores de hormonas³ o hidrindanoles. Los hidrindanoles se describen como compuestos orgánicos cuya estructura general se basa en dos anillos ciclopentano y ciclohexano unidos con un grupo alcohol en una de las posiciones de éste último anillo, y que se consideran sintones de metabolitos de la vitamina D.^{4,5}

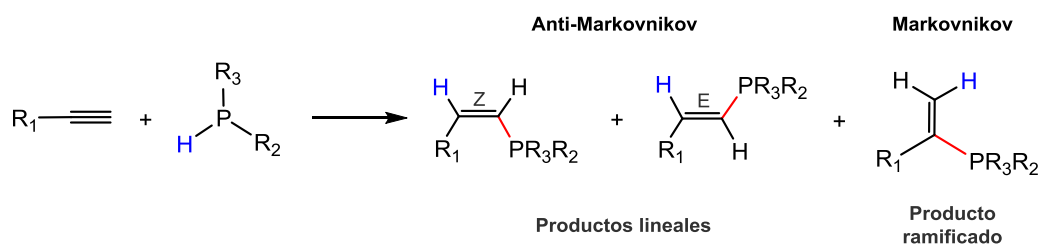
Los óxidos de vinil y alilfosfinas se han empleado para sintetizar una variedad de productos fosforados con diversos grupos funcionales mediante metátesis de olefinas prevaleciendo el isómero E (Esquema II.2.1).^{6, 7} Estos compuestos también se utilizan como reactivos para la síntesis de ligandos quirales que, combinándolos con metales de transición, actúan como catalizadores para las reacciones de hidrofosforilación asimétrica de vinilarenos con fosfonatos.^{8,9}

La hidrofosforilación de alquenos o alquinos con fosfinas es un procedimiento útil para la formación de productos de tipo alquil o vinilfosfina mediante la formación de nuevos enlaces C-P. Estas reacciones de hidrofosforilación se inscriben dentro de la denominada economía atómica puesto que todos los reactivos se combinan para generar un único producto sin producir residuos como subproductos.¹⁰



Esquema II.2.1. Metátesis de olefinas de óxidos de vinil y alildifenilfosfinas.

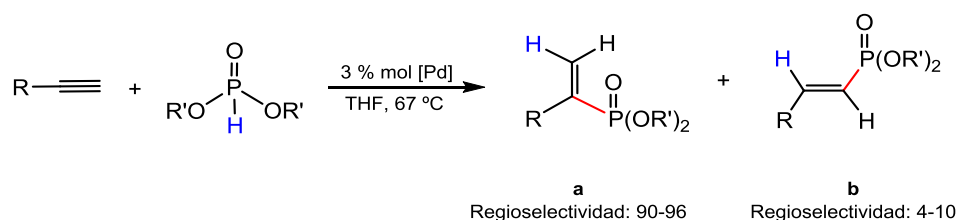
La hidrofosforilación de un alquino terminal, puede dar lugar a tres productos diferentes. Dos de ellos como productos anti-Markovnikov lineales *cis* y *trans* (Z y E) donde el hidrógeno de la fosfina se une al carbono más sustituido y un producto Markovnikov donde el hidrógeno de la fosfina se une al carbono del triple enlace menos sustituido formando el producto ramificado (Esquema II.2.2).^{11, 12}



Esquema II.2.2. Hidrofosforilación de un alquino terminal con fosfinas secundarias dando lugar a una mezcla de isómeros como productos.

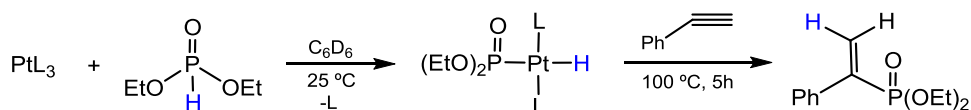
Si la hidrofosforilación de alquinos se realiza utilizando óxidos de fosfina, ésta dará lugar a la formación de óxidos de vinilfosfina por adición del grupo P-H al alquino, lo que genera nuevos enlaces P-C(sp²).

La hidrofosforilación de alquenos o alquinos necesita normalmente la presencia de un catalizador para que la reacción se lleve a cabo en forma eficaz. Los primeros sistemas catalíticos que se describen para catalizar este proceso fueron de paladio y platino. Tanaka publicó la hidrofosforilación de acetilenos con fosfonatos, (RO)₂P(O)H catalizada por una serie de catalizadores homogéneos de paladio y platino regio y estereoselectivos. Esta reacción da lugar a productos alquenilfosfonatos Markovnikov o ramificados (**a** en Esquema II.2.3) y anti-Markovnikov o lineales (**b** en Esquema II.2.3), siendo el primero el producto mayoritario.¹³



Esquema II.2.3. Hidrofosforilación de alquinos catalizada por complejos de paladio.

En este estudio también se describe, mediante una reacción estequiométrica, el primer ejemplo de adición oxidativa de un enlace P-H a un complejo de Pt(0) formando especies hidrurofosfonatos H-Pt-P(O)(OR)₂. Estos nuevos compuestos se consideran posibles intermedios en las reacciones de hidrofosforilación catalizadas por complejos metálicos. Asimismo, al añadir fenilacetileno al hidrurocomplejo de platino, se produce únicamente el producto fosforilado ramificado (Esquema II.2.4).¹³



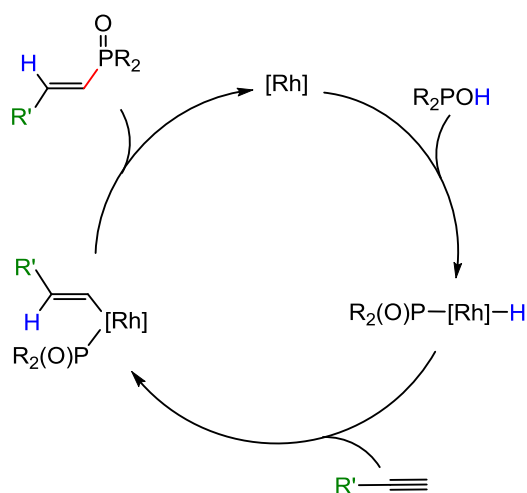
Esquema II.2.4 Reacción estequiométrica del fosfonato con el complejo de Pt para formar el intermedio P-Pt-H y la posterior adición del alquino que da lugar al producto regioselectivo de hidrofosforilación ramificado.

Desde entonces se han sintetizado numerosos catalizadores homogéneos de diferentes metales de transición tales como rodio,¹⁴ níquel,^{15, 16} cobre¹⁷ y molibdeno¹⁸ para la hidrofosforilación de una gran variedad de alquinos con óxidos de fosfina o fosfonatos. Además, también se han llevado a cabo hidrofosforilaciones radicalarias de alquenos y alquinos mediante fotoirradiación con luz visible,¹⁹⁻²¹ microondas^{22, 23} o iniciadores radicalarios.¹⁹

La naturaleza del catalizador en estas reacciones puede modificar la formación de un producto a favor de otro. En el caso de complejos con ligandos fosfina, la naturaleza de la misma puede afectar la selectividad de la catálisis. Por ejemplo, las fosfinas menos básicas favorecen la formación regioselectiva del producto *trans* anti-Markovnikov. Sin embargo, las fosfinas más básicas aumentan la selectividad del producto Markovnikov aunque sigue predominando el compuesto lineal en este caso como una mezcla de isómeros *cis/trans*.¹¹

Los metales presentes en los complejos usados como catalizadores en reacciones de hidrofosforilación de alquinos, también juegan un papel importante en la selectividad. Por ejemplo, con catalizadores de paladio se obtiene el aducto ramificado mientras que con catalizadores de rodio preferentemente se forma el isómero E del aducto lineal.^{24, 25} Además, se ha observado que la adición de cantidades catalíticas de ácido de difenilfosfina ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$) a la reacción de hidrofosforilación de alquinos catalizada por complejos de paladio, revierte la regioselectividad hacia la formación del alqueno E lineal y aumenta la actividad catalítica.²⁶

Aún no disponiendo de evidencias experimentales, se ha propuesto un ciclo catalítico (Esquema II.2.5) para la hidrofosforilación de alquinos con óxidos de fosfina secundarias (SPOs) catalizada por complejos de rodio.^{14, 27} La primera etapa del mecanismo consiste en la adición oxidativa del enlace P-H del óxido de fosfina al complejo de Rh(I) dando lugar a un compuesto hidrurofosfinito de rodio(III) como se observa en el Esquema II.2.5. En el siguiente paso, la adición del alquino produce la inserción 1,2 del mismo en el enlace Rh-H dando lugar al intermedio alquenilfosfinito de rodio(III), que por eliminación reductiva, regenera el catalizador liberándose el producto (E)-óxido de alquenilfosfina.



Esquema II.2.5. Ciclo propuesto para la hidrofosforilación de alquinos con SPO catalizada por complejos de rodio.

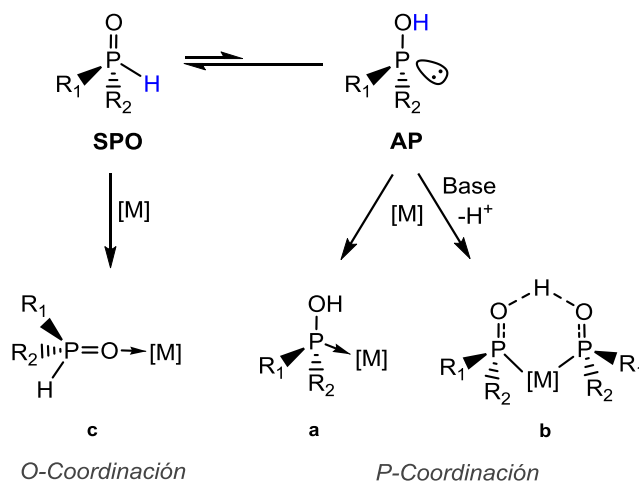
El uso de los óxidos de fosfina secundarios, conocidos como SPOs y de fórmula $R^1R^2P(O)H$, como ligandos en la química de coordinación no ha sido tan desarrollado como el de las fosfinas terciarias, aun cuando su uso ha conducido a la preparación de un buen número de complejos de metales de transición con propiedades catalíticas en muy variadas aplicaciones que incluyen la hidrofosforilación anteriormente mencionada.²⁸⁻³⁰

En estado libre y en disolución, el SPO en forma de especie tetracoordinada pentavalente ($\sigma^4\lambda^5$) se encuentra en equilibrio tautomérico con el ácido fosfínico (AP) tricoordinado trivalente ($\sigma^3\lambda^3$), de manera que la interconversión entre los isómeros está favorecida hacia la primera forma tautomérica (Esquema II.2.6).³⁰

La fácil interconversión entre las formas tautoméricas viene dada por factores electrónicos de los sustituyentes R. Por ejemplo, se ha demostrado teóricamente que para el óxido de fosfina $H_3P(O)$ existe una barrera energética elevada entre las dos formas tautoméricas. Sin embargo, esta barrera energética se puede disminuir sustituyendo los átomos de hidrógeno por grupos R. Los sustituyentes electrodonadores como los alquilos o arilos desplazan el equilibrio hacia la forma pentavalente. Por el contrario, los sustituyentes electroatrayentes estabilizan la forma ácido fosfínico.^{31, 32}

La prototropía se conoce como la transferencia de un protón entre dos formas tautoméricas, en este caso entre las dos bases P y O en disolución acuosa. Debido a la prototropía, la coordinación del ligando a un metal puede producirse a través del átomo de oxígeno o del átomo del fósforo, proporcionándole al ligando SPO un carácter ambidentado.³³ La forma

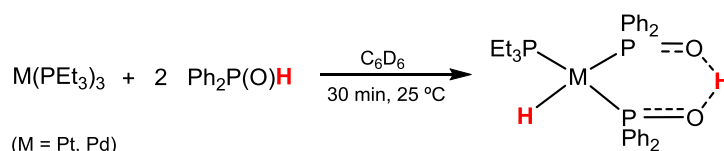
tautomérica del fósforo(III) tiene un par de electrones libres en el fósforo, mientras que la forma del fósforo(V) la tiene en el oxígeno. Ambas se pueden coordinar de manera monodentada, siendo la P-coordinación (**a** en Esquema II.2.6) más frecuente para metales de transición ricos en electrones^{34, 35} y la O-coordinación (**c** en Esquema II.2.6) para complejos de lantánidos,³⁶ molibdeno, wolframio³⁷ o cromo.³⁸



Esquema II.2.6. Equilibrio tautomérico SPO-ácido fosfínico (AP) y cada tipo de coordinación con un metal.

Estos ligandos también pueden actuar como ligandos bidentados mediante los fósforos enlazados entre sí por un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte.^{28, 29, 39} La coordinación bidentada por ejemplo ocurre por desprotonación de un H ácido con una base formando complejos con un ligando fosfinito y otro ácido fosfínico que se sitúan en *cis* estableciendo un enlace de hidrógeno intramolecular entre ellos (**b** en Esquema II.2.6). De este modo, la coordinación del P al metal desplazaría el equilibrio hacia la forma hidroxilo, AP.^{32, 40}

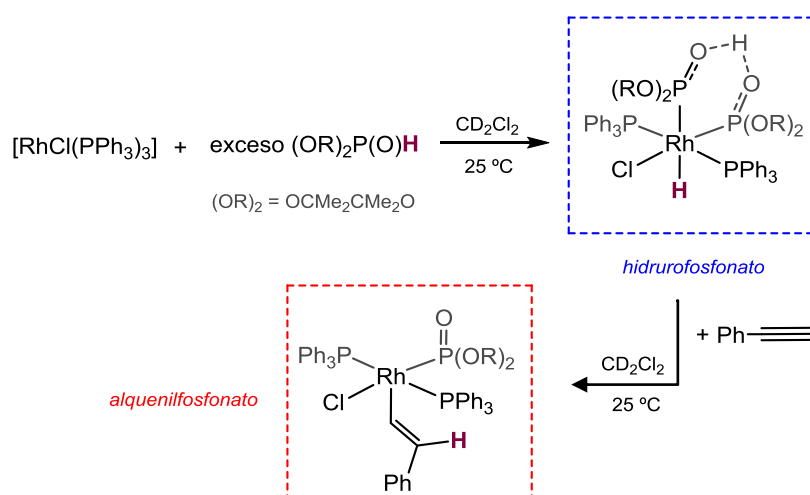
En las últimas dos décadas, se han descrito complejos de platino(II) y paladio(II) con ligandos óxido de difenilfosfina en coordinación bidentada mediante adición oxidativa del enlace P-H del óxido de fosfina al centro metálico con un estado de oxidación de M(0), Esquema II.2.7. La adición de dos SPOs al mismo centro metálico produce la activación P-H dando lugar a un ligando fosfinito y un hidruro, mientras que la segunda SPO se coordina al metal como el tautómero ácido fosfínico. Además la posición en *cis* de ambos fósforos genera un enlace de hidrógeno intramolecular P-O-H...O-P fuerte entre los dos oxígenos, estable incluso en disolventes próticos, formando un hidruro complejo “cuasi-quelato”.¹¹



Esquema II.2.7. Adición oxidativa de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ a $\text{M}(0)$ para dar hidrurocomplejos cuasi-quelato de $\text{M}(\text{II})$.

Si bien la adición oxidativa de SPO a $\text{Pd}(0)$ o $\text{Pt}(0)$ parece fácil, algunos complejos de $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ru}(\text{II})$ o $\text{Rh}(\text{I})$ reaccionan con SPOs conservando normalmente su estado de oxidación, aunque estudios teóricos sobre la formación de complejos $[\text{CpRu}(\text{PR}_2\text{OH})\text{L}_2]^+$ indican que la formación de un hidruro intermedio rebajaría de forma considerable la barrera de activación de la tautomería permitiendo la coordinación de la forma hidroxilo.³²

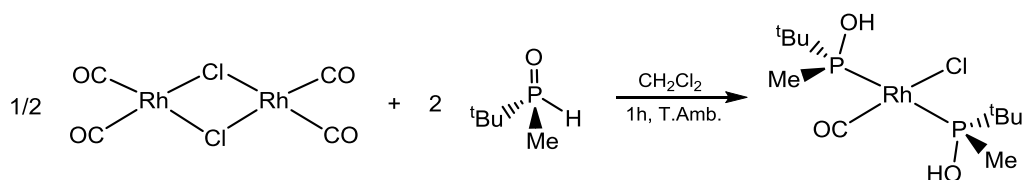
En el caso del rodio(I), la utilización de fosfonatos $(\text{OR})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ permitió observar la activación del enlace P-H por el centro metálico. En 2001 Tanaka aisló un complejo hidrurofosfonato de rodio(III) por adición oxidativa del fosfonato al rodio del catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, Esquema II.2.8. La reacción de este hidrurocomplejo con fenilacetileno dio lugar a la formación de un nuevo complejo mediante la inserción del alquino en el enlace Rh-H (Esquema II.2.8), que a 50°C se descompone generando el producto de hidrofosforilación $(\text{OR})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. De esta manera, los dos complejos se propusieron como intermedios de la hidrofosforilación de alquinos con fosfonatos.²⁷



Esquema II.2.8. Reacción de fosfonatos $(\text{OR})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ con el catalizador de Wilkinson y fenilacetileno.

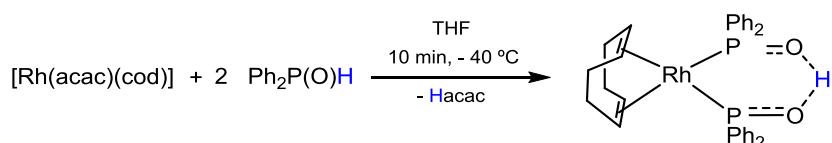
Sin embargo, los intentos para conseguir el mismo resultado con óxidos de fosfina en vez de fosfonatos han resultado infructuosos. Un ejemplo de ello, es la reacción del óxido de difenilfosfina con el dímero de rodio $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ donde se da lugar a la formación de un complejo neutro de rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{Ph}_2\text{POH})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H})_2]$.⁴¹ Este complejo se propone como un posible intermedio de la reacción catalítica de hidrofosforilación de alquinos con $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ catalizada por el dímero de rodio.

En otro trabajo, se ha observado que la reacción del dímero $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ con dos equivalentes del enantiómero (S)-^tBuMeP(O)H produce la P-coordinación de dos ácidos fosfínicos trivalentes al centro metálico dando lugar a la formación del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})\{(\text{S})\text{-}^t\text{BuMePOH}\}_2]$, Esquema II.2.9.⁴²



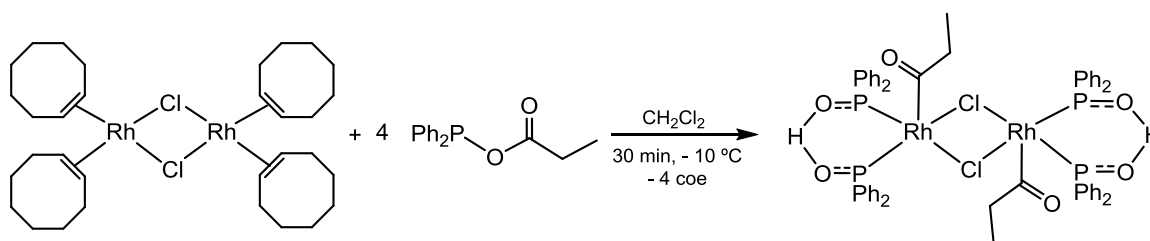
Esquema II.2.9. Reacción de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ con (S)-^tBuMeP(O)H para la obtención del complejo de rodio(I), *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})\{(\text{S})\text{-}^t\text{BuMePOH}\}_2]$.

La reacción del óxido de difenilfosfina con el complejo $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})]$ da lugar a la formación del complejo cuasi-quelato de rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Ph}_2\text{POH})(\text{Ph}_2\text{PO})]$, como se puede observar en el Esquema II.2.10.⁴⁰ La formación de este complejo, se lleva a cabo por coordinación de los fósforos de dos ácidos fosfínicos al rodio con liberación de acetilacetona que capta el protón de una de las SPOs. Al igual que en los dos casos anteriores, en el proceso no hay cambios en el estado de oxidación del metal, tratándose siempre de complejos de Rh(I).



Esquema II.2.10. Formación de complejo cuasi-quelato mediante $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})]$ y óxido de difenilfosfina.

Se ha descrito la formación de un complejo de rodio(III) con ligando bidentado mediante la reacción de un ligando tipo anhídrido, derivado de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ y de fórmula $\text{Ph}_2\text{POC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, con $[\text{RhCl}(\text{coe})_2]_2$ (coe = cicloocteno) generando el complejo $[\text{RhCl}\{(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}\}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3\}]_2$, Esquema II.2.11. Este dímero fosfinito de rodio(III) que contiene un fragmento propanoilo coordinado a cada centro metálico, se produce probablemente por la presencia de agua en el medio de reacción. Además, en esta reacción se genera otro producto identificado como el dímero $[\text{RhClPOP}]_2$ (POP = $\text{Ph}_2\text{POPPh}_2$) cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de agua. Cabe destacar que ambos dímeros son productos generados por reorganización de una mezcla de dos complejos iniciales en disolución.⁴³



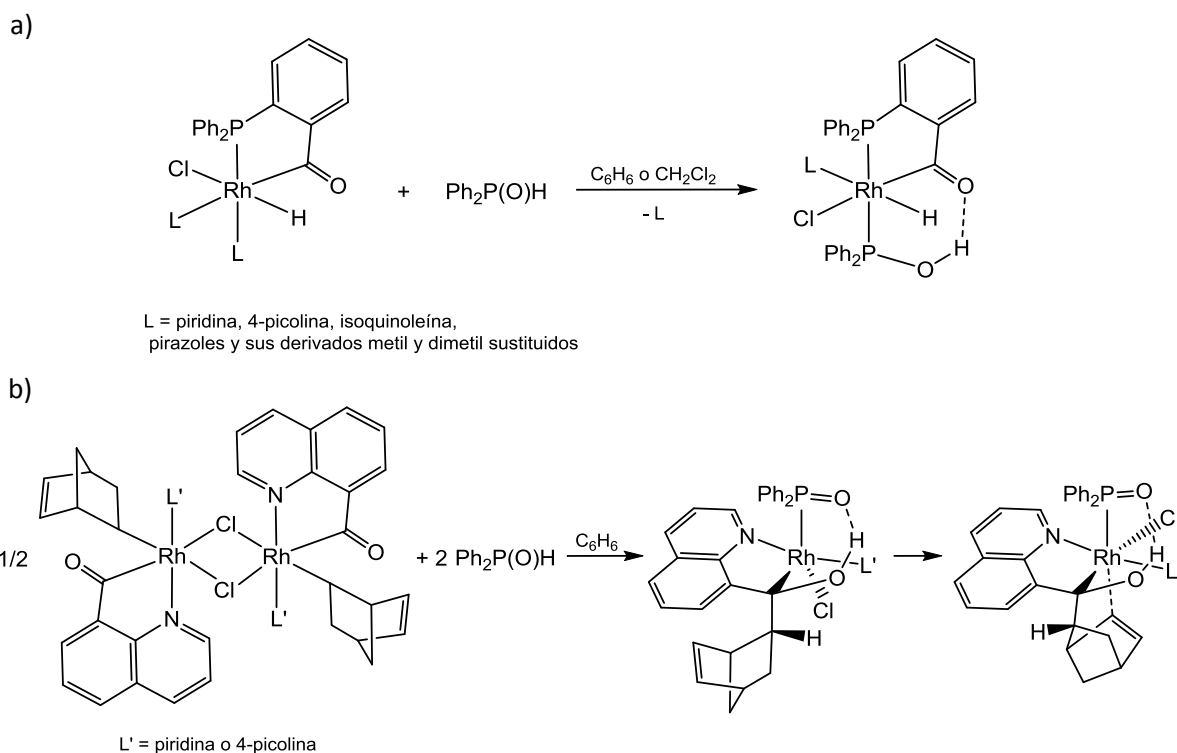
Esquema II.2.11. Obtención del dímero acilo-fosfinito de rodio(III) mediante reacción de $[\text{RhCl}(\text{coe})_2]_2$ con el ligando tipo anhídrido $\text{Ph}_2\text{POC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

También se ha descrito que la reacción de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ con un exceso de PPh_2Cl en una mezcla de disolventes metanol-agua y la posterior adición de una sal (YCl), conduce a la formación de complejos de rodio(III) aniónicos dinucleares con tres puentes cloro $\text{Y}[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3\{(\text{PPh}_2\text{O})_2\text{H}\}_2]$ donde $\text{Y} = \text{AsPh}_4^+$ o $\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{Ph})^+$. En esta reacción la mezcla de disolventes oxida la clorodifenilfosfina generando el óxido de difenilfosfina y llevando a cabo la coordinación de dos SPOs en forma PPh_2OH y PPh_2O^- en *cis* a cada centro de rodio formando un enlace de hidrógeno intramolecular.⁴⁴

En muchas reacciones catalíticas los catalizadores que contienen ligandos unidos por puentes de hidrógeno se suelen romper en disolventes próticos haciendo inviable la catálisis de hidrogenación o transferencia de hidrógeno en dichos disolventes. Los complejos con ligandos SPO se han convertido en motivo de estudio en reacciones catalíticas debido al fuerte enlace de hidrógeno intramolecular que forman dos fragmentos SPO coordinados al centro metálico. Este enlace de hidrógeno es estable incluso en disolventes próticos convirtiéndolos en catalizadores idóneos en reacciones catalíticas de hidrogenación e hidrólisis entre otras. Un

ejemplo de ello es la síntesis y aislamiento de dímeros de rodio(III) con tres puentes cloro que contienen varios ligandos ácido fosfínico-fosfinito pseudobidentados que resultan ser catalizadores activos en reacciones de transferencia de hidrógeno a cetonas en isopropanol.⁴⁵

Se han descrito hidruroacilcomplejos de rodio(III), por reacción de SPOs con precursores hidruro-acil-Rh(III) (Esquema II.2.12a) que contienen un ligando hidroxidifenilfosfina (PPh₂OH) coordinado al metal y que establece un enlace de hidrógeno intramolecular con el oxígeno del acilo.^{46,47} Algunos de estos complejos se han utilizado como catalizadores en reacciones de hidrólisis de amoníaco- y amino-boranos para la liberación de hidrógeno. Dímeros acil-alquil-Rh(III) reaccionan con PPh₂OH promoviendo la formación de un nuevo enlace carbono-carbono y una transferencia de hidrógeno de esfera externa entre oxígenos para generar complejos de hidroxialquilo lo que inhibe la eliminación reductiva de cetona (Esquema II.2.12b).⁴⁸



Esquema II.2.12. Síntesis de hidruroacilcomplejos (a) y de hidroxialquilcomplejos (b) de rodio(III) partiendo de precursores de Rh(III) con Ph₂P(O)H.

La ausencia de ejemplos de reacciones de adición oxidativa de enlaces P-H en SPOs a derivados de rodio nos ha movido a estudiar este tipo de reacciones sobre complejos de rodio(I) conteniendo ligandos duros y buenos dadores como son las diiminas aromáticas. Se conocen

complejos de rodio(III) conteniendo 2,2'-bipiridina, productos de adición oxidativa de MeI,⁴⁹ H₂^{50, 51} o ClCH₂C₆H₅⁵² a precursores de rodio(I). La reacción del ligando 6-(2-difenilfosfinoetil)-2,2'-bipiridina con [RhCl(C₂H₄)₂]₂ en diclorometano conduce a la coordinación terdentada del ligando y a la adición oxidativa del disolvente.⁵³

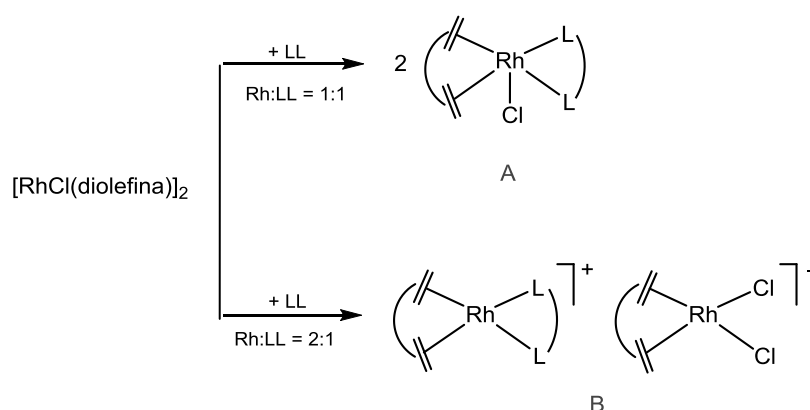
En éste capítulo, se han sintetizado una serie de complejos hidrurofosfinito de Rh(III) con ligandos bipiridina o fenantrolina mediante activación del enlace P-H y adición oxidativa del óxido de difenilfosfina a precursores de rodio(I) y estudiado la reactividad de los mismos. Además, estos complejos se han utilizado como catalizadores para la hidrofosforilación de fenilacetileno con PPh₂(O)H, ya que este tipo de complejos podrían ser intermedios en dicha reacción.

II.2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ligandos nitrogenados heterocíclicos han sido ampliamente utilizados para la síntesis de complejos de metales de transición.⁵⁴⁻⁵⁸ Es conocido que los ligandos N-heterocíclicos quelatantes, reaccionan con complejos diolefínicos de rodio y pueden dar lugar a complejos mononucleares neutros (A) o complejos de par iónico plano cuadrados (B) según la estequiometría Rh:LL y/o la basicidad del ligando. Los ligandos más básicos llevan solamente a A, mientras que los menos básicos dan lugar a A o B dependiendo de la estequiometría (Esquema II.2.13).⁵⁹

Ligandos quelatantes (L= 2,2'-bipiridina y fenantrolinas sustituidas)

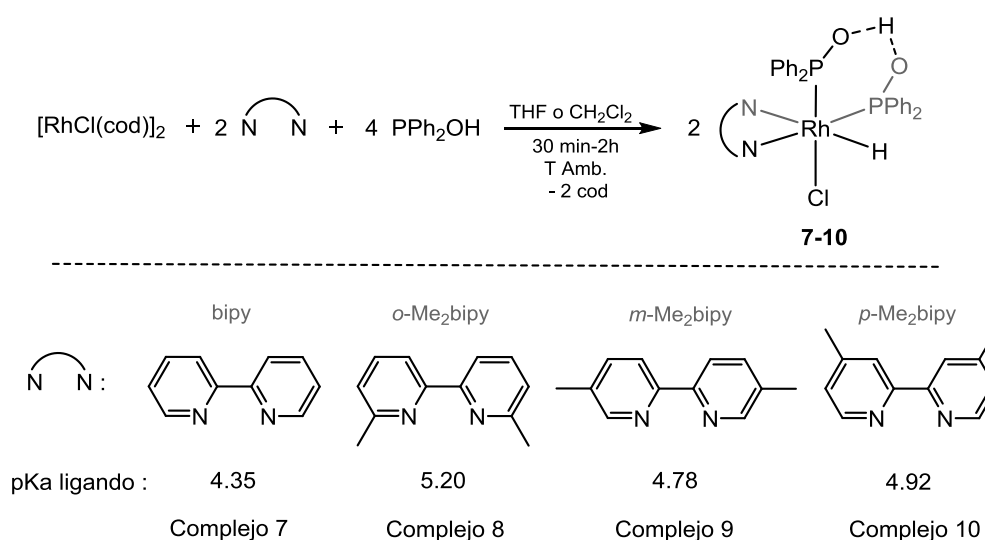


Esquema II.2.13. Síntesis de complejos de Rh(I) dependiendo de la relación Rh:LL y de la basicidad del ligando, partiendo de ligandos N-dadores quelatantes.

II.2.2.1. Síntesis de complejos hidrufofosfinito-Rh(III) con bipyridinas

La reacción de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ con 2 equivalentes de 2,2'-bipiridina o uno de sus derivados y 4 equivalentes de óxido de difenilfosfina, produce la ruptura de los puentes cloro y el desplazamiento de la diolefina al medio de reacción para llevar a cabo la coordinación bidentada de la bipyridina y P-monodentada de una de las moléculas de SPO al centro metálico. Asimismo, se produce la adición oxidativa del enlace P-H de la segunda SPO para dar lugar a complejos neutros hidrufofosfinito de rodio(III) de fórmula $[\text{Rh}(\text{bipy})\text{Cl}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]$, **7-10** (Esquema II.2.14).

Los ligandos biperidina utilizados en este trabajo son la 2,2'-biperidina (bipy) y sus derivados dimetilsustituídos, 6,6'-dimetil-2,2'-biperidina (*o*-Me₂bipy), 5,5'-dimetil-2,2'-biperidina (*m*-Me₂bipy) y 4,4'-dimetil-2,2'-biperidina (*p*-Me₂bipy) tal y como queda reflejado en el Esquema II.2.14.



Esquema II.2.14. Síntesis de hidrurocomplejos 7-10.

Todos los complejos se han caracterizado mediante espectroscopía de RMN en disolución. En el espectro de ³¹P{¹H} RMN de los complejos 7-10 se observan dos dobles dobles, indicativo de dos fósforos no equivalentes acoplados a su vez con el centro metálico. Las constantes de acoplamiento son muy similares siendo para ¹J_{Rh,P} = 127-130 Hz y para ²J_{PA,PB} = 29-32 Hz (Figura II.2.1). Los valores tan bajos para las constantes de acoplamiento fósforo-fósforo sugieren una posición en *cis* entre ambos ligandos.⁶⁰ La diferencia significativa entre los desplazamientos químicos de los dos fósforos en 8 con respecto a los demás complejos podría deberse al impedimento estérico de los dos metilos en posición *orto*.

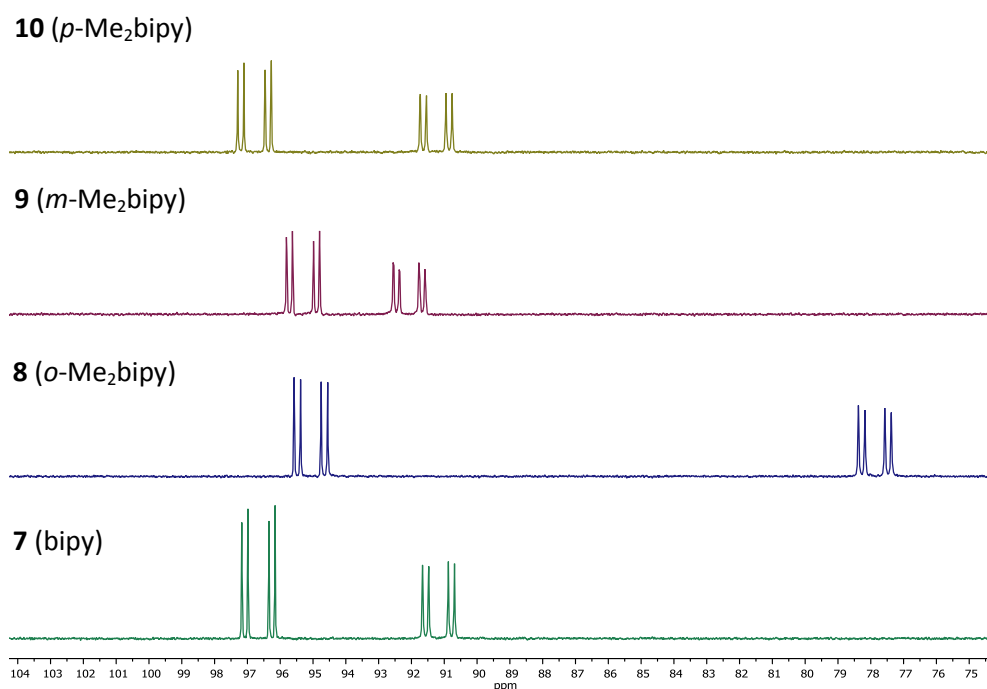


Figura II.2.1. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN para los complejos **7** en DMSO- d_6 y **8-10** en CD_2Cl_2 .

δ : 96.6, 90.0 (**7**); 95.1, 77.9 (**8**); 96.0, 92.1 (**9**); 97.2, 92.6 (**10**) ppm.

Una de las señales características en el espectro ^1H RMN de los complejos sintetizados con los derivados dimetilsustituídos de las bipyridinas (complejos **8-10**), son los metilos de la propia bipyridina, no equivalentes, que dan dos singletes integrando cada una de ellos por 3H. En **8**, las señales de los metilos se encuentran a 2.67 y 2.58 ppm, mientras que en **9** aparecen a 2.23 y 1.82 ppm con una distancia significativa entre ellas en comparación con el anterior. Sin embargo, en el complejo **10**, al igual que en **8**, la proximidad entre las mismas es mayor y se encuentran a $\delta = 2.42$ y 2.33. En la región entre 6.5 y 9 ppm aparecen las señales correspondientes a los H aromáticos tanto de la bipyridina como de los ligandos P-dadores.

La señal más característica en el espectro de ^1H RMN es el hidruro formado después de la adición oxidativa del enlace P-H. Los desplazamientos químicos de esta señal se muestran a valores negativos, sin embargo, existe un ligero desplazamiento según la bipyridina utilizada (Figura II.2.2). Por ejemplo el valor más alto se observa para el complejo **7** a -13.96 ppm mientras que el más bajo se muestra para **8** a -14.51 ppm. Estos valores indican que el hidruro se encuentra en posición *trans* a un átomo electronegativo.⁶¹ El desplazamiento químico del hidruro depende del carácter σ -dador del ligando en *trans* al hidruro. A mayor carácter dador del ligando, el enlace Rh-H es menos robusto y el desplazamiento químico del hidruro aparece a campos más bajos.⁶² En los complejos sintetizados **8-10**, el ligando en *trans* al hidruro

corresponde al átomo de nitrógeno de la bipyridina. La basicidad de los ligandos, es decir el pKa, afecta al desplazamiento químico del hidruro apareciendo a campos más bajos a mayores pKa de la bipyridina. La señal del hidruro de los complejos **9** y **10** que se encuentra a -14.12 y -13.90 ppm sigue la tendencia esperada con respecto a mayor desplazamiento químico, ya que el ligando del complejo **10** es más básico (pKa *p*-Me₂bipy = 4.92)⁶³ que el ligando de **9** (pKa *m*-Me₂bipy = 4.78)⁶⁴ y por lo tanto el hidruro del primero aparece a campos más bajos. Sin embargo, el hidruro del complejo **8** aparece a -14.51 ppm a pesar de contener el ligando más básico de las cuatro bipyridinas con un pKa de 5.20⁶⁵ cuya señal debería aparecer a campos menores que el resto. El valor encontrado en **8** puede atribuirse al impedimento estérico generado por los dos metilos del ligando en posición *orto* al nitrógeno. Este hecho debilitaría el enlace Rh-N disminuyendo el carácter N-dador del ligando.

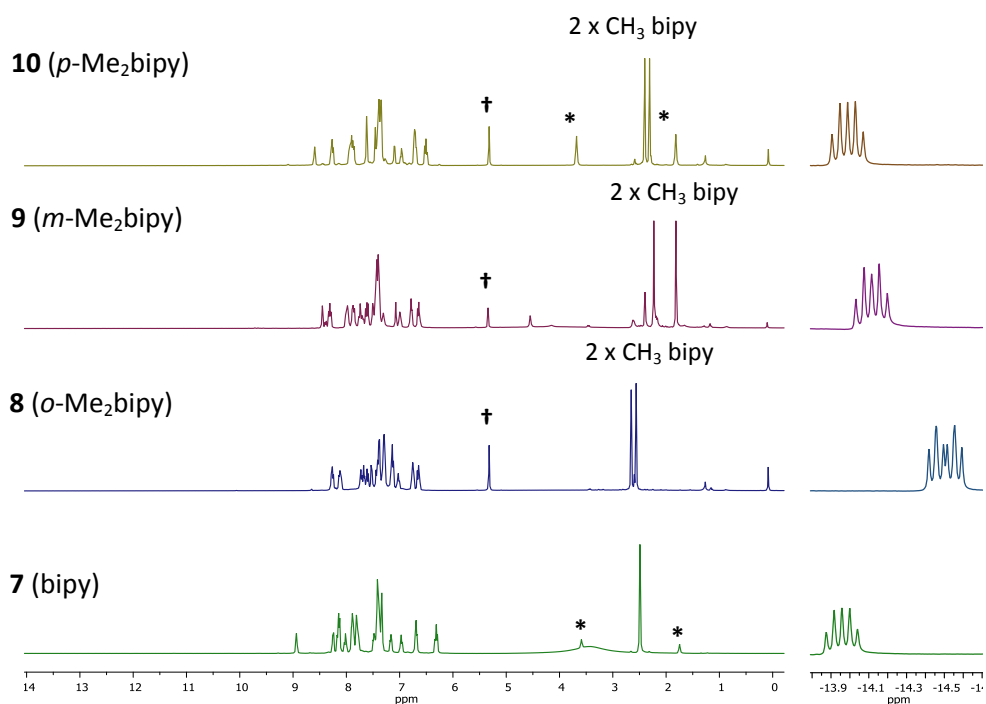


Figura II.2.2. Espectros de ¹H RMN de los complejos **7** en DMSO-d₆ y **8-10** en CD₂Cl₂. (*THF, †diclorometano)

δ (Hidruro): -13.96 (**7**); -14.51 (**8**); -14.12 (**9**); -13.90 (**10**) ppm.

La multiplicidad de pseudo-doble triplete del hidruro en todos los complejos se debe al desdoblamiento de la resonancia del átomo de hidrógeno por el rodio y por dos fósforos no equivalentes con constantes de acoplamiento de 33 Hz (39 Hz para *o*-Me₂bipy) y 17 Hz, donde dos de ellas son prácticamente iguales pudiendo ser ${}^2J_{PA,H} \approx {}^2J_{PB,H} \neq {}^1J_{Rh,H}$ o ${}^2J_{PA,H} \neq {}^2J_{PB,H} \approx {}^1J_{Rh,H}$.

Con el objetivo de asignar los valores de las constantes de acoplamiento Rh-H se ha realizado un espectro $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN para los compuestos **8** y **10** (Figura II.2.3). En el espectro, se observa un cambio de multiplicidad de doble triplete a doblete, ya que el hidruro únicamente se desdobra por el rodio con $^1J_{\text{Rh,H}} = 14$ y 16 Hz para **8** y **10** respectivamente (Figura II.2.3).

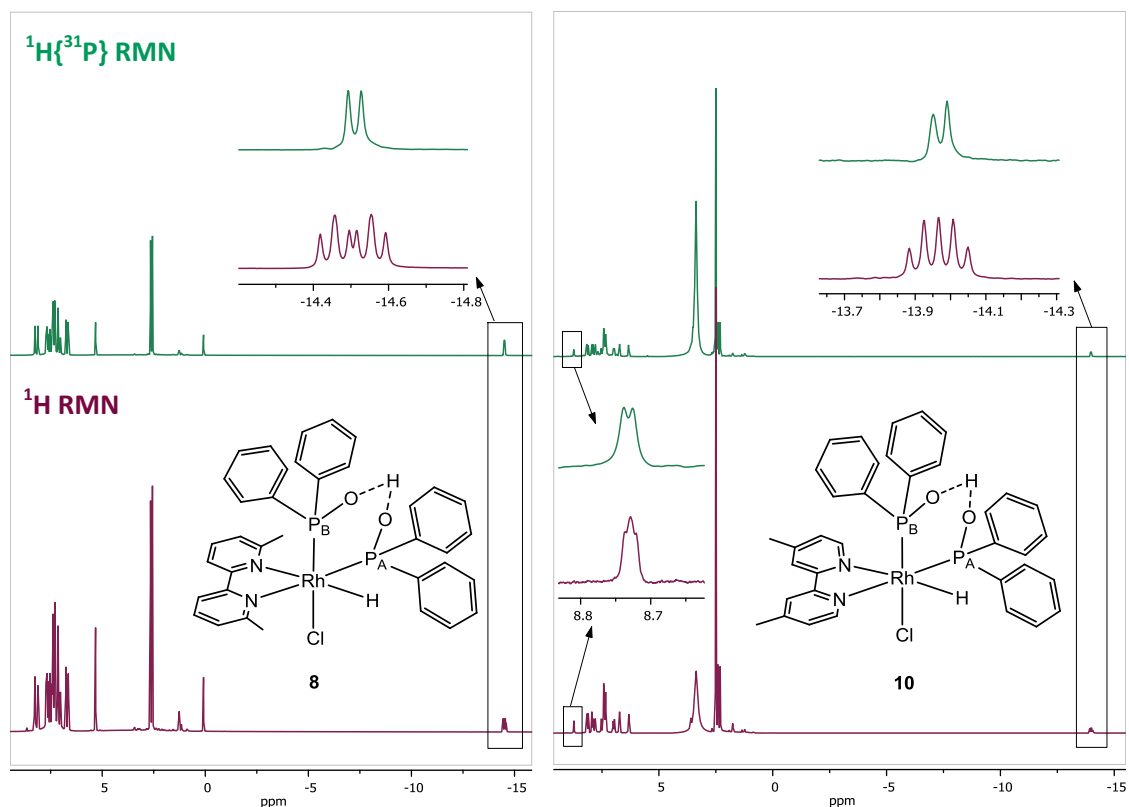


Figura II.2.3. Comparación de espectros ^1H RMN (abajo) y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN (arriba) de **8** en CD_2Cl_2 (izquierda) y **10** en DMSO-d_6 (derecha).

Esto indica que las constantes de acoplamiento observadas en los espectros de ^1H RMN de 17 Hz corresponden al desdoblamiento del hidruro por el rodio a un enlace y a dos enlaces por un fósforo ($^1J_{\text{Rh,H}} \approx ^2J_{\text{PB,H}}$), mientras que la constante de acoplamiento mayor corresponde a $^2J_{\text{PA,H}}$ del segundo fósforo siendo así diferentes entre ambos ($^2J_{\text{PA,H}} \neq ^2J_{\text{PB,H}}$).

Además, en la zona aromática del espectro de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN del complejo **10**, Figura II.2.3, se observa el cambio de multiplicidad de algunas señales con respecto a ^1H RMN. Concretamente, la señal a campos más bajos (8.74 ppm) cambia de triplete a doblete. Debido a su desplazamiento químico y al cambio en la multiplicidad, pensamos que dicha señal podría corresponder al hidrógeno del carbono contiguo al nitrógeno de la bipyridina que está en *trans*

al fósforo. Esta propuesta quedaría confirmada porque en el espectro 2D $\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ se observa una correlación entre esta señal a 8.74 ppm y la señal de fósforo que aparece a campos más altos (Figura II.2.4). En dicho espectro llama la atención la correlación existente entre el hidruro y el mencionado fósforo a campos altos lo que podría relacionarse con que fuera este fósforo en *trans* a nitrógeno el que llevara a una mayor constante de acoplamiento con el hidruro.

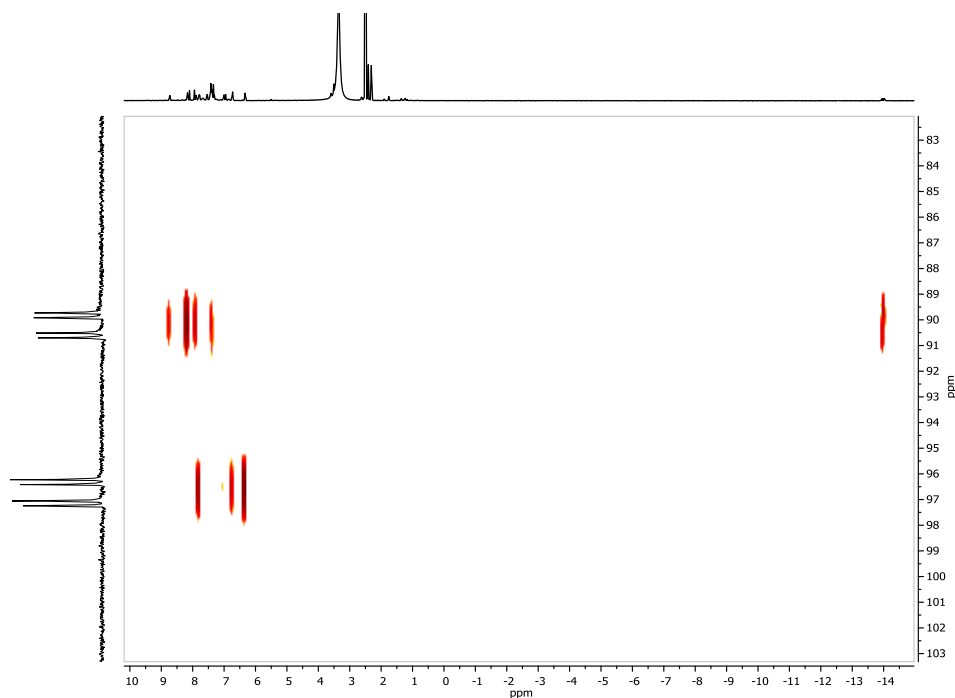


Figura II.2.4. Espectro 2D ^1H - ^{31}P RMN del complejo **10** en DMSO- d_6 .

Tal y como se refleja en las estructuras propuestas para estos complejos mediante los resultados experimentales obtenidos, los dos fósforos se encuentran en *cis* formando un posible enlace de hidrógeno entre el ligando fosfinito PPh_2O y el oxígeno de la segunda SPO PPh_2OH . Sin embargo, este protón ácido que aparece a campos bajos a unos desplazamientos químicos de aproximadamente 16 ppm,⁴⁰ no se observa en ningún espectro de RMN a temperatura ambiente. Por lo tanto, se han realizado experimentos a baja temperatura para los complejos **8** y **10** (Figura II.2.5). A medida que baja la temperatura se va viendo como aparecen singletes a 16.58 ppm para **8** y a 16.47 ppm para **10**, que van aumentando de intensidad llegando a integrar por 1H con respecto a la señal del hidruro a -80°C .

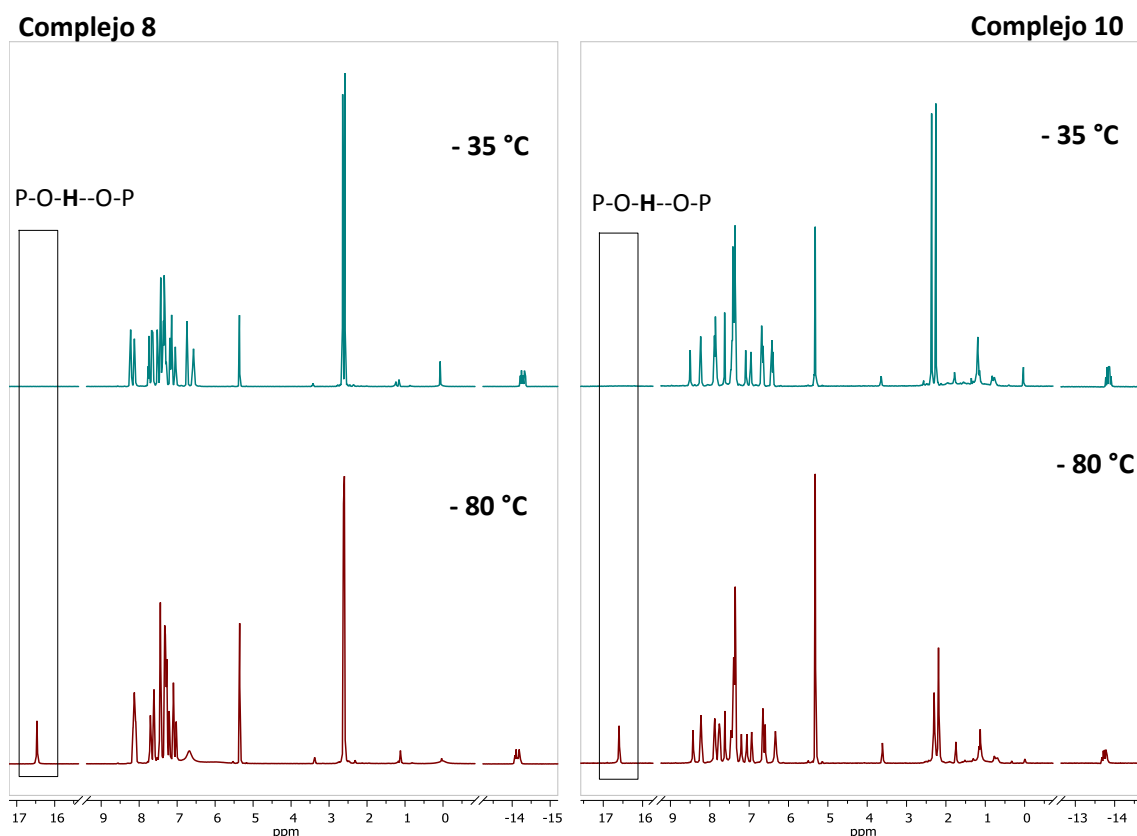


Figura II.2.5. Espectros de ^1H RMN a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ y $-80\text{ }^\circ\text{C}$ para los complejos **8** y **10** en CD_2Cl_2 .

Este resultado confirma la presencia del protón ácido, que corresponde al enlace de hidrógeno $\text{P-O-H}\cdots\text{O-P}$, y por lo tanto la posición en *cis* de ambos ligandos P-dadores. La ausencia de esta señal a temperatura ambiente sugiere un comportamiento dinámico que podría deberse al continuo movimiento del átomo de hidrógeno entre los dos oxígenos unidos a fósforo de forma que a medida que baja la temperatura este movimiento puede ralentizarse.

La caracterización completa en disolución de los complejos se ha realizado mediante espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y espectros bidimensionales como COSY y HSQC. Sin embargo, no se han podido realizar los espectros de carbono de los complejos **9** y **10** porque el tiempo requerido para obtenerlos es suficiente para que se produzca la cloración del complejo, cuya reactividad se comentará más adelante. Todos estos espectros, junto con la caracterización mediante espectrometría de masas, se encuentran en el material suplementario.

Además del estudio en disolución, hemos caracterizado estos complejos en estado sólido por espectroscopía infrarroja (ver material suplementario) y en el caso de **7** por difracción de rayos X de monocristal. La señal más característica de los hidrurocomplejos de rodio en el espectro

infrarrojo en estado sólido es la banda asociada a la vibración de tensión del enlace Rh-H en la zona comprendida entre 2000 y 2200 cm^{-1} . La frecuencia observada del enlace Rh-H depende del carácter σ -dador del ligando en *trans* al hidruro, de manera que cuanto mayor es la basicidad del ligando en *trans*, mayor es su pKa y menor es la frecuencia de vibración $\nu(\text{Rh-H})$.

Los valores de la frecuencia $\nu(\text{Rh-H})$ de los complejos **7-10** siguen la siguiente tendencia de mayor a menor frecuencia: **8** (2195 cm^{-1}) > **10** (2115 cm^{-1}) > **7** (2081 cm^{-1}) > **9** (2059 cm^{-1}). La posición de las bandas de los complejos **7, 9** y **10** se encuentra dentro de los valores esperados para complejos de rodio(III) con un hidruro en *trans* a ligandos piridínicos ($\approx 2050(15) \text{cm}^{-1}$).⁶⁶ Sin embargo el valor en el que aparece la frecuencia de vibración de tensión del enlace Rh-H del complejo **8** no concuerda con lo esperado puesto que en los complejos con ligandos 2,2'-bipiridina más básicos deberían aparecer a menores frecuencias que en los complejos con ligandos 2,2'-bipiridina menos básicos. Pensamos que este valor puede ser debido a factores estéricos del ligando presente en **8**, concretamente el efecto estérico ejercido de los dos metilos en *orto* del ligando que produce un debilitamiento del enlace Rh-N haciendo que el enlace Rh-H sea más robusto. Este efecto es análogo al observado en el desplazamiento químico del hidruro en el espectro de ^1H RMN del complejo **8**.

Las bandas debidas a la vibración de tensión P=O y P-O de los tautómeros SPO y ácido fosfínico aparecen en los rangos 1350-1150 cm^{-1} y 1040-910 cm^{-1} respectivamente.^{34, 48} No obstante en los complejos **7-10** aparece una única banda entre 1094 cm^{-1} y 1098 cm^{-1} . Esto puede indicar un orden de enlace intermedio entre doble y sencillo.

Se han obtenido monocristales del complejo **7** por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución del complejo en acetona a -20 °C. El complejo presenta una estructura octaédrica distorsionada con átomos de cloro y fósforo en posición axial y los dos nitrógenos, el hidruro y el segundo fósforo en posición ecuatorial (Figura II.2.6). Esta geometría se confirma mediante el ángulo de enlace Cl1-Rh-P1 de 175.04(8)°.

Las distancias de enlace Rh-P1 y Rh-P2 son similares con valores de 2.259(2) y 2.257(2) Å respectivamente. Las distancias de los átomos de fósforo con los correspondientes oxígenos con distancias de enlace P1-O1 de 1.546(6) Å y P2-O2 de 1.572(6) Å, apoyan el carácter intermedio del enlace P-O entre un enlace simple y uno doble.⁴⁰ Los ligandos SPO y fosfinito forman un cuasi-quelato a través del enlace de hidrógeno entre los átomos O1 y O2. La distancia más larga de N1-Rh 2.175(8) Å en comparación con N2-Rh 2.125(6) Å indica la gran

influencia *trans* del hidruro sobre el átomo de nitrógeno N1 afectando en la distancia de enlace.

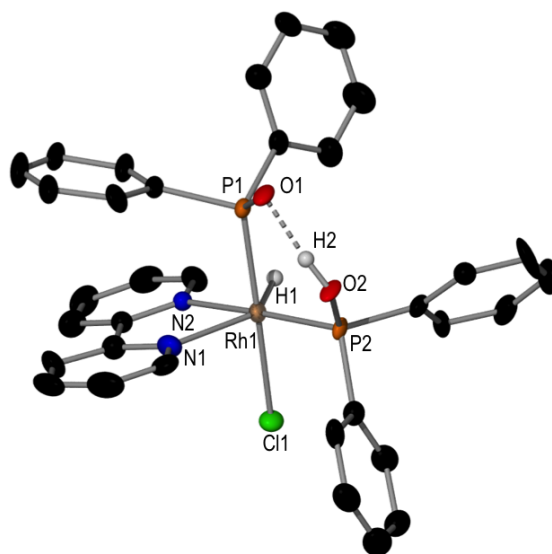


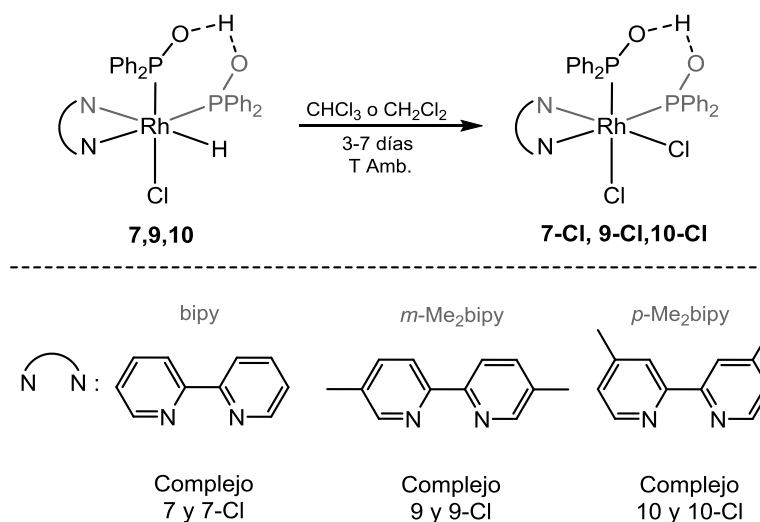
Figura II.2.6. Estructura molecular de **7**. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Rh-N1, 2.175(8); Rh-N2, 2.125(6); Rh-Cl1, 2.435(2); Rh-P1, 2.259(2); Rh-P2, 2.257(2); P1-O1, 1.546(6); P2-O2, 1.573(6); O1-O2, 2.445(8); P1-Rh-Cl1, 175.04(8).

Por último, cabe destacar que los compuestos sintetizados **7-10**, son los primeros complejos hidrurofosfinito de rodio(III) descritos formados a través de la adición oxidativa del enlace P-H del óxido de difenilfosfina a rodio(I).

II.2.2.2. Reactividad de los hidruro complejos conteniendo ligandos 2,2'-bipiridina

II.2.2.2.1. Intercambio hidruro/cloro de los complejos $[Rh(bipy)Cl(H)(PPh_2OH)(PPh_2O)]$

Durante la caracterización de los complejos **7**, **9** y **10** en disolución de $CDCl_3$ o CD_2Cl_2 se observó, a medida que pasaba el tiempo, la sustitución del hidruro por un cloro dando lugar a los compuestos **7-Cl**, **9-Cl** y **10-Cl** (Esquema II.2.15). Este comportamiento se ha observado en hidrurocomplejos de rodio(III), descritos previamente, donde se produce un fácil intercambio entre el hidruro y un cloro de disolventes clorados para formar compuestos dicloroderivados.⁴⁷



Esquema II.2.15. Síntesis de los complejos **7-Cl**, **9-Cl** y **10-Cl** a partir de los compuestos **7**, **9** y **10**.

Para ver la evolución del intercambio de H por Cl, se ha realizado una reacción *in situ* del complejo **10** en diclorometano. La señal más destacada en el espectro de ^1H RMN es el hidruro, ya que va disminuyendo su intensidad en el transcurso del tiempo hasta la desaparición de la misma (Figura II.2.7). Además, la formación de estos nuevos complejos con bipyridinas sustituidas, produce la aparición de dos nuevas señales correspondientes a los metilos de dicho ligando. Sin embargo, el cambio más visual de la transformación del hidrurocomplejo en su cloroderivado es mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, ya que las señales de los ligandos de éste último, aparecen a menores desplazamientos químicos. Asimismo, se observa que a medida que se va formando el complejo clorado, también aparecen pequeñas cantidades de otros productos en la zona comprendida entre 30 y 45 ppm (Figura II.2.7).

Los complejos **7** y **9** muestran la misma reactividad en disolventes clorados llevando a cabo la transformación en **7-Cl** y **9-Cl**. No obstante, los tiempos para obtener la cloración completa cambian de un complejo a otro siendo más largos para el complejo con *p*-Me₂-bipy. En cualquier caso, la tendencia al intercambio H/Cl en los hidruro complejos **7**, **9** y **10** es muy elevada. En un medio prático como metanol, donde se puede producir disociación de cloruro, el complejo **9-Cl** se obtiene en solo dos horas. Los intentos de cloración del complejo **8** han resultado infructuosos. Al cabo de 7 días en agitación en CH_2Cl_2 ni siquiera se observa la más mínima formación de **8-Cl** (material suplementario). Esta ausencia de reactividad puede atribuirse al impedimento estérico del ligando que impediría la aproximación del cloro al rodio que permitiera la reacción de intercambio.

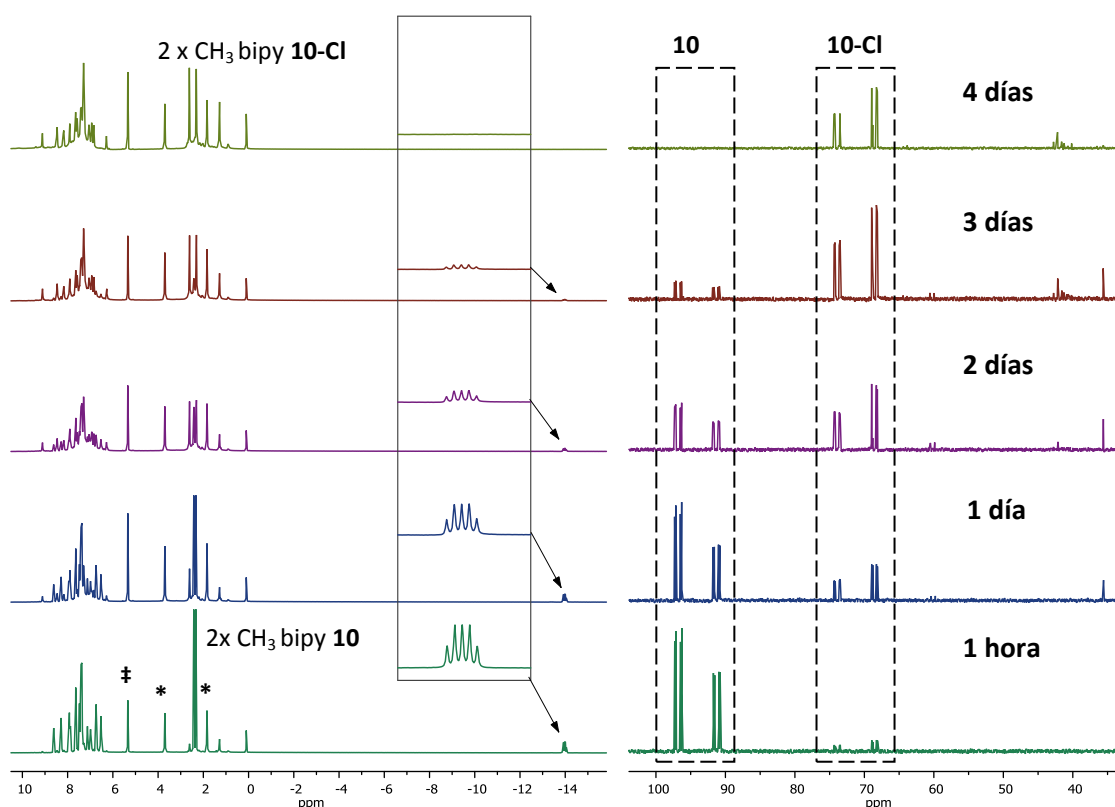


Figura II.2.7. Espectro ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) de la reacción in situ del complejo **10** en CD_2Cl_2 durante 4 días. (*THF, ‡ CH_2Cl_2)

Los complejos clorados **7-Cl**, **9-Cl** y **10-Cl** se han caracterizado en disolución mediante RMN multinuclear. En el espectro de ^1H RMN se observa la ausencia de la señal de hidruro y un mayor distanciamiento entre las dos señales correspondientes a los metilos de las bipyridinas sustituidas que en los hidrurocomplejos de partida (material suplementario). La señales del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en estos complejos, corresponden a dos dobles dobletes entre 68 y 75 ppm al igual que en los hidrurocomplejos (material suplementario).

Al igual que para los complejos **7-10**, el protón ácido que forma un enlace de hidrógeno entre los oxígenos de SPO y de fosfito, PPh_2OH y PPh_2O , no se observa en los espectros de ^1H RMN a temperatura ambiente. Por lo tanto, se ha realizado un ^1H RMN del complejo **10-Cl** en CDCl_3 a $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Tal y como se muestra en la Figura II.2.8, a esa temperatura se observa el singlete correspondiente al enlace $\text{P-O-H}\cdots\text{O-P}$ a 16.95 ppm. Este comportamiento sugiere que en disolución y a temperatura ambiente se produce un intercambio muy rápido del H entre los dos oxígenos, el cual se ralentiza hasta alcanzar un modo estático a bajas temperaturas.

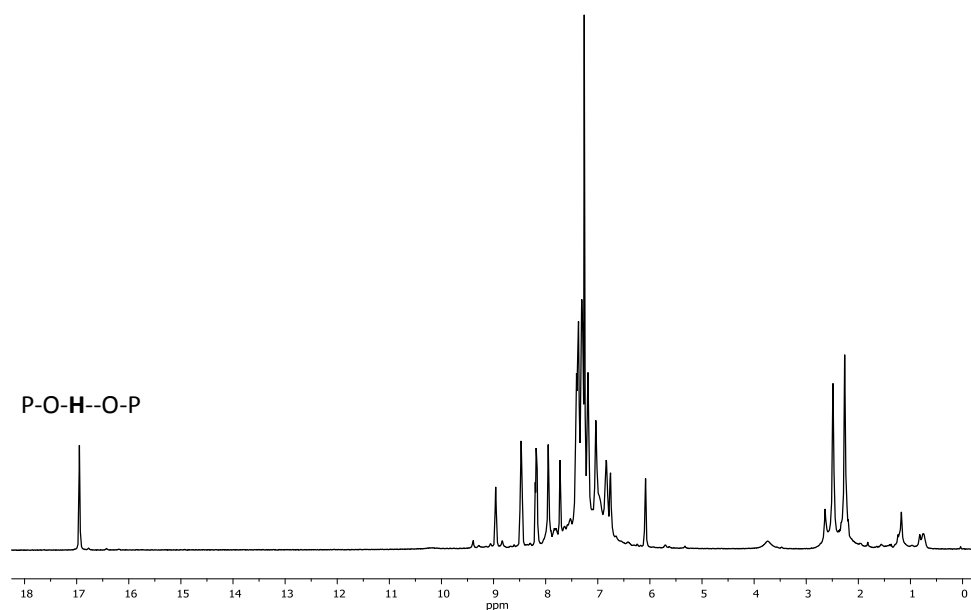


Figura II.2.8. Espectro de ^1H RMN de **10-Cl** a $-55\text{ }^\circ\text{C}$ en CDCl_3 .

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y 2D como HSQC y COSY al igual que la caracterización por espectrometría de masas, los cuales se encuentra en el material suplementario, confirman las estructuras propuestas para los complejos **7-Cl**, **9-Cl** y **10-Cl** en disolución.

La ausencia de señales en torno a 2050 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo debidas a la vibración de tensión del enlace Rh-H, indica el intercambio del hidruro por el cloro en los complejos (material suplementario). Al igual que en los hidrurocomplejos, aparece una banda en el rango $1095\text{-}1097\text{ cm}^{-1}$ debido a un enlace intermedio entre los enlaces P=O y P-O apoyado por la existencia de un fuerte enlace de hidrógeno P-O \cdots H-O-P en **7-Cl**, **9-Cl** y **10-Cl**.

Se han obtenido monocristales de los complejos **7-Cl** y **10-Cl** mediante difusión lenta de pentano sobre una disolución de los compuestos en diclorometano y cloroformo respectivamente a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. La determinación estructural por difracción de rayos X en estado sólido confirma las estructuras propuestas por espectroscopía de RMN en disolución. Ambos complejos presentan una geometría pseudo-octaédrica con los átomos de nitrógeno N1, N2, en *trans* a un átomo de cloro y otro de fósforo en un plano y el segundo átomo de cloro y fósforo en un plano perpendicular con ángulos de enlace Cl1-Rh-P1 = $176.76(3)\text{ }^\circ$ (**7-Cl**) y Cl2-Rh-P1 = $177.43(3)\text{ }^\circ$ (**10-Cl**), Figura II.2.9.

Los ligandos SPO PPh₂OH y fosfito PPh₂O forman un cuasi-quelato mediante un enlace de hidrógeno P-O...H-O-P con un ángulo de enlace de O...H-O = 171(4) ° y 175.194(29) ° para **7-Cl** y **10-Cl** donde el H no está simétricamente situado entre los átomos de oxígeno en estado sólido con unas distancias de enlace O1-H01 = 1.49(5) Å, O2-H01 = 0.97(5) Å (**7-Cl**) y O1-H1 = 0.922(10) Å, O2-H1 = 1.479(11) Å (**10-Cl**). Estos valores en ángulo y distancia de enlace además de la distancia O1...O2 de 2.464(4) Å en **7-Cl** y de 2.399(4) Å en **10-Cl** indican un enlace de hidrógeno fuerte.⁶⁷ Mientras que en el complejo de bipyridina **7-Cl** las distancias de enlace P-O son diferentes (P1-O1 = 1.532(3), P2-O2 = 1.575(3) Å), como ocurría en el hidruro complejo **7**, en el complejo con *p*-Me₂bipy **10-Cl** éstas son similares, P1-O1 = 1.547(3), P2-O2 = 1.558(3) Å. Sin embargo, las dos distancias de enlace P-O en ambos complejos apoyan el carácter intermedio entre enlace simple y doble.⁴⁰

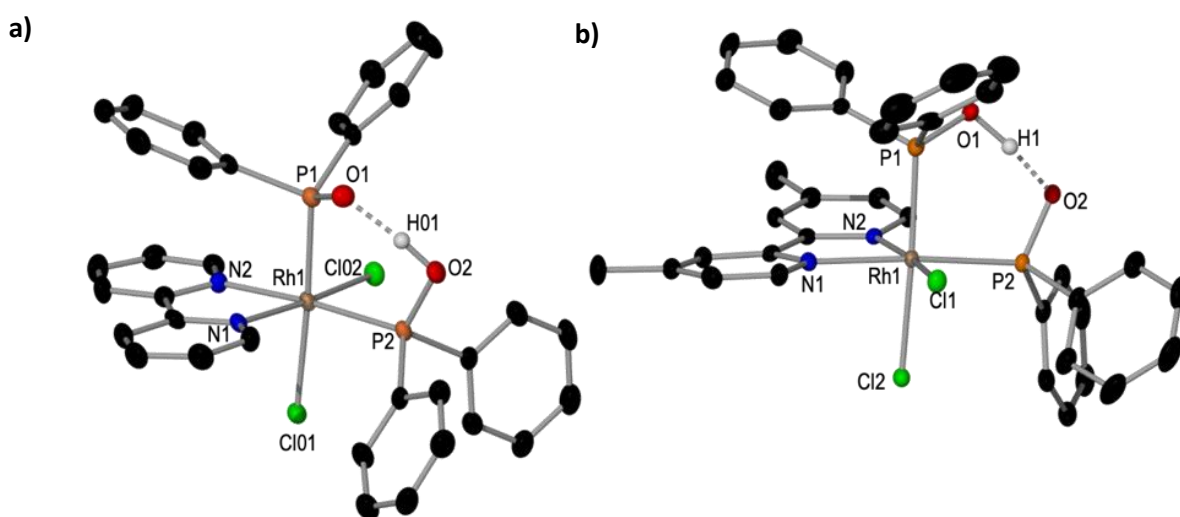


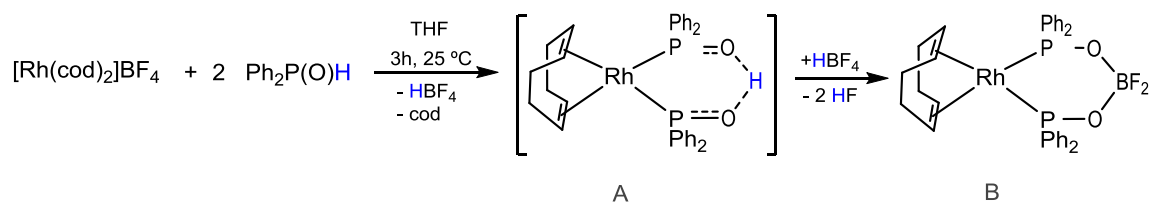
Figura II.2.9. Estructura molecular de a) **7-Cl** y b) **10-Cl**. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. La mayoría de átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente de cristalización se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: a) Rh-Cl01, 2.4676(9); Rh-Cl02, 2.3291(8); Rh-N1, 2.077(3); Rh-N2, 2.132(3); Rh-P1, 2.2845(9); Rh-P2, 2.3097(9); P1-O1, 1.532(3); P2-O2, 1.575(3); O1-H01, 1.49(5); O2-H01, 0.97(5); O1-O2, 2.464(4), Cl1-Rh-P1, 176.76(3); O1-H01-O2, 171(4). b) Rh-Cl1, 2.3319(9); Rh-Cl2, 2.4542(9); Rh-N1, 2.124(3); Rh-N2, 2.057(3); Rh-P1, 2.2877(9); Rh-P2, 2.3208(9); P1-O1, 1.547(3); P2-O2, 1.558(3); O1-H1, 0.922(10); O2-H1, 1.479(11); O1-O2, 2.399(4), P1-Rh-Cl2, 177.43(3), O1-H1-O2, 175.194(29).

Las distancias de enlace Rh-P son ligeramente diferentes, ya que en el complejo **7-Cl** se observan distancias de Rh-P1 = 2.2845(9) y Rh-P2 = 2.3097(9) al igual que en **10-Cl** (Rh-P1 = 2.2877(9) Å y Rh-P2 = 2.3208(9) Å). Los átomos P1 se encuentran en *trans* a un cloro mientras que los átomos P2 están en *trans* a un nitrógeno. A pesar de que la influencia *trans* del Cl y de

N es similar,⁶⁸ el nitrógeno de la biperidina resulta tener una mayor influencia *trans* y por lo tanto la distancia Rh-P2 es mayor que Rh-P1. Lo mismo ocurre con las distancias Rh-N (Rh-N1 = 2.077(3), Rh-N2 = 2.132(3) (**7-Cl**); Rh-N2 = 2.057(3) Å, Rh-N1 = 2.124(3) Å (**10-Cl**)) ya que una se encuentra en *trans* a un cloro y el otro nitrógeno está en *trans* a un fósforo. Puesto que el fósforo tiene mayor influencia *trans*, el nitrógeno que se encuentra a 180 ° respecto a P2 tiene una distancia de enlace mayor.

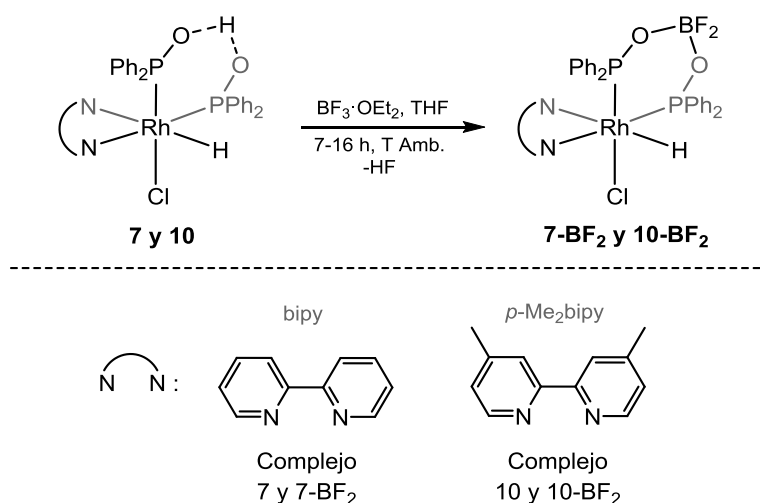
II.2.2.2. Reactividad del puente O-H...O de los hidrurocomplejos con BF₃·OEt₂

Es conocido que complejos conteniendo ligandos fosfito y SPO conectados por un enlace de hidrógeno pueden intercambiar el protón ácido por otros ácidos como BF₂ por reacción con BF₃·OEt₂⁴⁴ e HBF₄.⁶⁹ Este tipo de reactividad se ha descrito tanto en complejos de rodio^{70, 71} como en complejos de platino,⁷²⁻⁷⁴ níquel⁷⁵ e iridio.⁶⁹ Un ejemplo de ello es la reacción del complejo catiónico [Rh(cod)₂]BF₄ con Ph₂P(O)H que da lugar al complejo B [Rh(cod){(Ph₂PO)₂BF₂}], a través del intermedio A, por pérdida del protón ácido y liberación de dos moléculas de HF para generar un quelato de seis miembros con el boro unido por enlaces simples a los dos oxígenos (Esquema II.2.16).⁴⁰



Esquema II.2.16. Formación del complejo [Rh(cod){(Ph₂PO)₂BF₂}] mediante abstracción de H del intermedio A para obtener un quelato con BF₂.

La reacción de los hidrurocomplejos **7** y **10** con un exceso del aducto BF₃·OEt₂ en THF da lugar a la transformación del ligando cuasi-quelato (PO-H...O)P en el ligando quelato (PO-BF₂-OP) mediante sustitución del protón ácido por BF₂ formándose los complejos **7-BF₂** y **10-BF₂** (Esquema II.2.17). La reacción de BF₃·OEt₂ con el complejo **8** condujo a una compleja mezcla de compuestos (material suplementario).



Esquema II.2.17. Reactividad de los complejos **7** y **10** con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ para obtener **7-BF₂** y **10-BF₂**.

Los complejos **7-BF₂** y **10-BF₂** se han caracterizado en disolución mediante RMN multinuclear. En el espectro de ^1H RMN de **7-BF₂** se observa una señal a -13.58 (dt, $^2J_{\text{P,H}} = 33$, $^1J_{\text{Rh,H}} = ^2J_{\text{P,H}} = 16$ Hz) indicativo de un hidruro unido al rodio, Rh-H (Figura II.2.10). Además, en el rango de 6 a 10 ppm se encuentran los protones aromáticos de la bipyridina y del nuevo ligando quelato. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparecen dos dobles dobletes a 109.0 y 98.3 ppm con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 139$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 32$ Hz y $^1J_{\text{Rh,P}} = 126$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 32$ Hz, indicativo de dos átomos de fósforo no equivalentes unidos al centro metálico y en posición *cis* (Figura II.2.10).

En los espectros de ^1H RMN y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **7-BF₂** y **10-BF₂**, las señales debidas a hidruro y fósforo aparecen desplazadas hacia campos más bajos con respecto a **7** y **10**. Esto podría deberse a factores electrónicos del fragmento BF_2 , así como a modificaciones en los ángulos alrededor de los átomos de fósforo, consecuencia de la formación del quelato con respecto a los productos de partida con ligando quasi-quelato.

En el espectro de ^{19}F aparecen dos dobletes a -131.1 y -133.9 ppm con $^2J_{\text{F,F}} = 69$ y 70 Hz, que corresponden a dos átomos de flúor diastereotópicos (Figura II.2.11).⁷⁶ Por último, en el espectro de ^{11}B RMN únicamente se observa un singlete a 1.1 ppm, que estaría de acuerdo con la formación del enlace $\text{P-O-BF}_2\text{-O-P}$ como quelato en el complejo de rodio (Figura II.2.11).⁷⁷

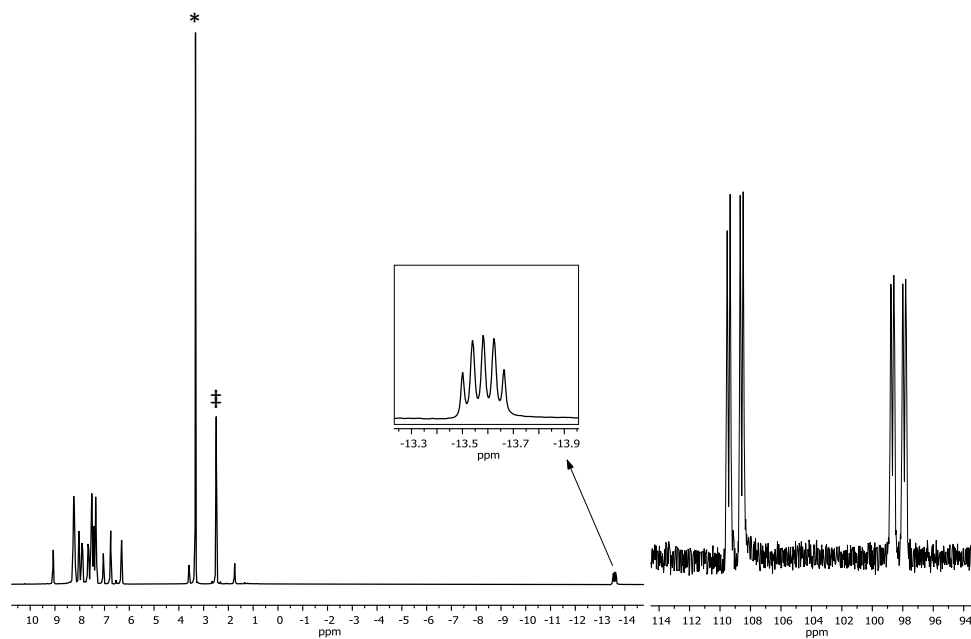


Figura II.2.10. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) de **7-BF₂** en DMSO-d_6 . (* H_2O , † DMSO)

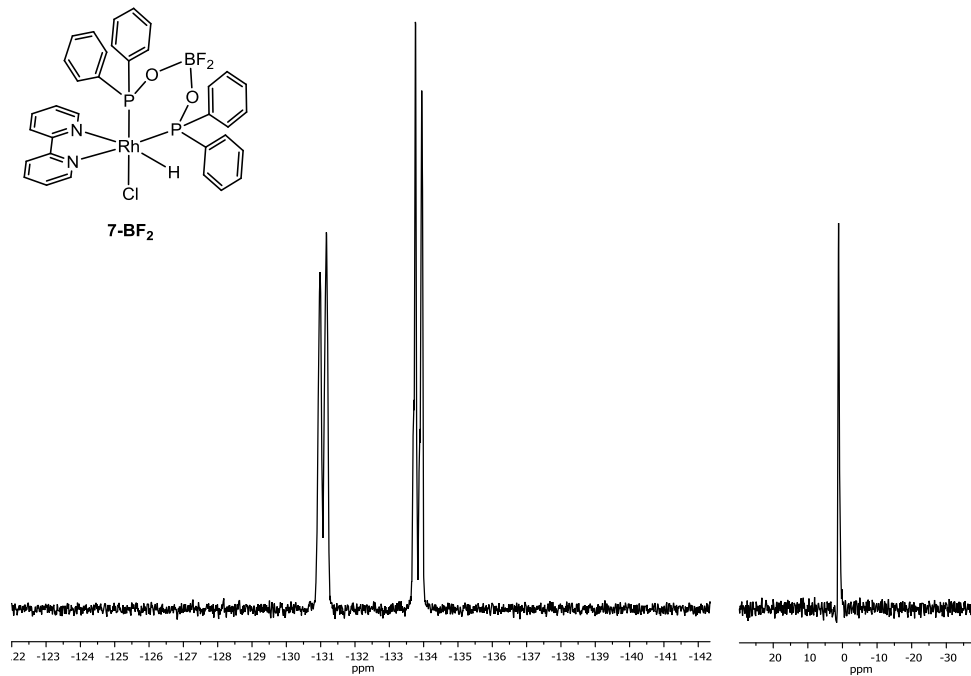


Figura II.2.11. Espectro de ^{19}F (izquierda) y ^{11}B RMN (derecha) de **7-BF₂** en DMSO-d_6 .

Una manera de confirmar la sustitución del protón ácido del enlace P-O...H-O-P por el fragmento BF₂, es mediante un espectro de ¹H RMN a -60°C en el cual no se observa la señal del protón característica en torno a 16.5 ppm, que sí aparece en el complejo **7** (material suplementario).

Los espectros de **10-BF₂** son similares a **7-BF₂** con desplazamientos químicos de las señales de RMN semejantes. Es por ello que los correspondientes espectros se encuentran adjuntos en el material suplementario.

En el espectro de infrarrojo en estado sólido de **7-BF₂** y **10-BF₂** se observan las bandas a 2104 y 2111 cm⁻¹ similares entre ambos complejos, que indican la presencia de un hidruro en el complejo tal y como se ha comentado anteriormente en los hidruro complejos (material suplementario).

Se han obtenido monocristales de **7-BF₂** por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución del mismo complejo en CH₂Cl₂. La determinación estructural de rayos X en estado sólido confirma la estructura propuesta mediante RMN en disolución. El complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada con los átomos de nitrógeno, el átomo de hidrógeno y un fósforo en un plano y el segundo átomo de P y el cloro en un plano perpendicular, cuyo ángulo de enlace P1-Rh-Cl1 es de 170.88(6) °, Figura II.2.12.

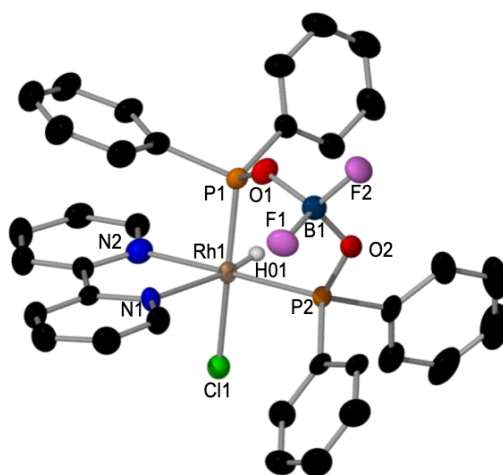


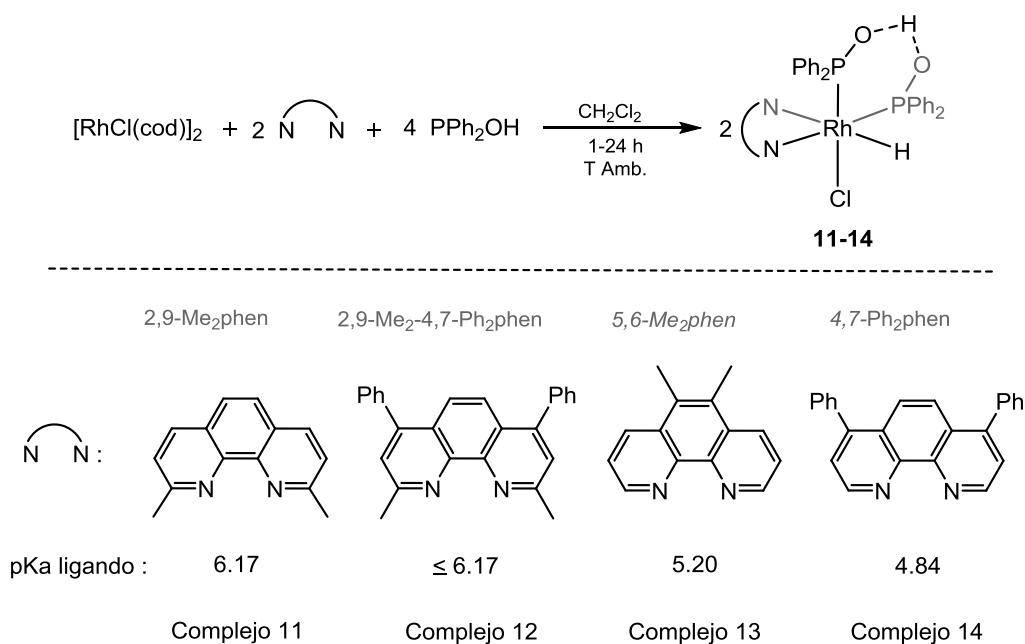
Figura II.2.12. Estructura molecular de **7-BF₂**. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. La mayoría de átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente de cristalización se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Rh-H01, 1.398(10); Rh-Cl1, 2.4333(16); Rh-N1, 2.196(5); Rh-N2, 2.136(4); Rh-P1, 2.2330(16); Rh-P2, 2.2487(11); P1-O1, 1.570(4); P2-O2, 1.574(5); O1-B1, 1.465(8); O2-B1, 1.479(9); F1-B1, 1.394(8); F2-B1, 1.378(8); P1-Rh-Cl1, 170.88(6), F2-B1-F1, 110.1(5), O1-B1-O2, 111.9(5), F2-B1-O1, 108.6(5), F1-B1-O2, 109.9(5).

El ligando P2-O2-BF₂-O1-P1 está coordinado de manera bidentada al centro metálico mediante los dos fragmentos PPh₂ formando un metalaciclo de 6 miembros. Las distancias de enlace rodio-fósforo son de Rh-P1 = 2.2330(16) Å y Rh-P2 = 2.2487(11) Å mientras que las distancias P-O son prácticamente iguales (P1-O1 = 1.570(4) Å y P2-O2 = 1.574(5) Å), y son semejantes a los encontrados en complejos de rodio con este tipo de ligando.⁴⁰

El átomo N2 se encuentra en posición *trans* al fósforo P1 con una distancia de enlace Rh-N2 = 2.136(4) Å mientras que el otro átomo de nitrógeno de la bipyridina se encuentra en posición *trans* al hidruro con una distancia de enlace Rh-N1 = 2.196(5) Å. Finalmente, el cloro se encuentra en posición *trans* al segundo átomo de fósforo P1.

II.2.2.3. Síntesis de complejos hidrurofosfinito-Rh(III) con fenantrolinas

Con el objetivo de extender el estudio de la reactividad de los complejos con ligandos diimina, se han empleado ligandos fenantrolina sustituida tales como la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (2,9-Me₂phen); 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (2,9-Me₂-4,7-Ph₂phen); 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (5,6-Me₂phen) y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (4,7-Ph₂phen) mostradas en el Esquema II.2.18.



Esquema II.2.18. Síntesis de hidrurocomplejos 11-14.

Al igual que cuando se empleaban ligandos tipo bipyridina, la reacción del dímero $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]_2$ con 1,10-fenantrolinas sustituidas y el óxido de difenilfosfina en estequiometría $\text{Rh:L:P} = 1:1:2$ y en diclorometano, produce la formación de los complejos neutros hidrurofosfinito de rodio(III), de fórmula $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{phen})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]$, **11-14** (Esquema II.2.18).

Los tiempos de reacción varían según el ligando nitrogenado utilizado, siendo los ligandos metilados en posición orto **11** y **12** los que más tiempo necesitan (2h y 18 h respectivamente, frente a 60 min y 90 min en **14** y **13**).

Los complejos **11-14** se han caracterizado en disolución mediante RMN y espectrometría de masas. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de los complejos **11-14** se observan dos dobles dobletes con constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Rh,P}}$ en el rango 132-134 Hz y $^2J_{\text{P,P}} = 31-34$ Hz. Las constantes de acoplamiento $^2J_{\text{P,P}}$ bajas indican que ambos ligandos P-dadores se encuentran en posición *cis* (Figura II.2.13).⁶⁰ Cabe destacar la distancia significativa entre los desplazamientos químicos de los fósforos PA y PB de **12** y **13**, que corresponden a los complejos con los metilos sustituidos en las posiciones orto del ligando 1,10-fenantrolina. Por este motivo se considera que el efecto estérico producido por los metilos en dicha posición pueda ser la causa de la diferencia de desplazamientos químicos en dichos complejos en comparación con **13** y **14**.

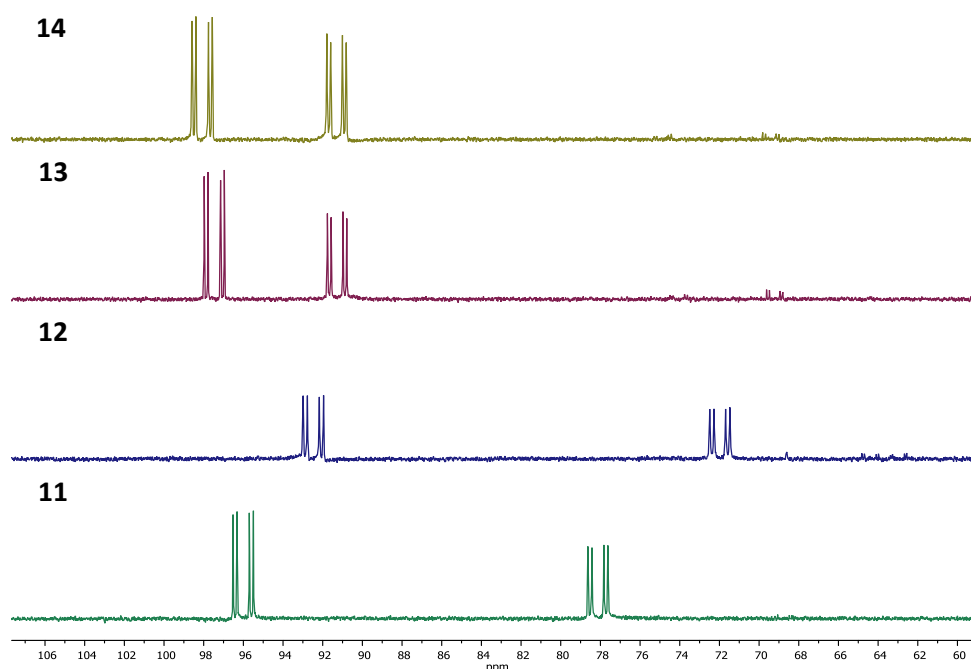


Figura II.2.13. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN para los complejos **11**, **12**, **13** y **14** en CD_2Cl_2 .

δ : 96.0, 78.1 (**11**); 92.4, 72.0 (**12**); 97.5, 91.3 (**13**); 98.1, 91.3 (**14**) ppm.

En la Figura II.2.14 se observan los espectros de ^1H RMN de los nuevos hidrurocomplejos. En los complejos con fenantrolinas dimetiladas se observan dos resonancias debidas a grupos metilo que indican la no equivalencia de los dos fragmentos de la diimina. La señal a destacar como en los casos anteriores es la del hidruro, proveniente de la activación P-H, que aparece a desplazamientos químicos negativos con una multiplicidad de doble triplete y con constantes de acoplamiento alrededor de 16 y 30 Hz. Estos valores bajos indican que el hidruro se encuentra en posición *cis* con respecto a los dos fósforos.⁷⁸

Al igual que en los complejos con bipyridina, el complejo con el ligando más básico^{79, 80} y con mayor impedimento estérico, 2,9-Me₂phen presenta el desplazamiento químico del hidruro a campos más altos (Figura II.2.14).

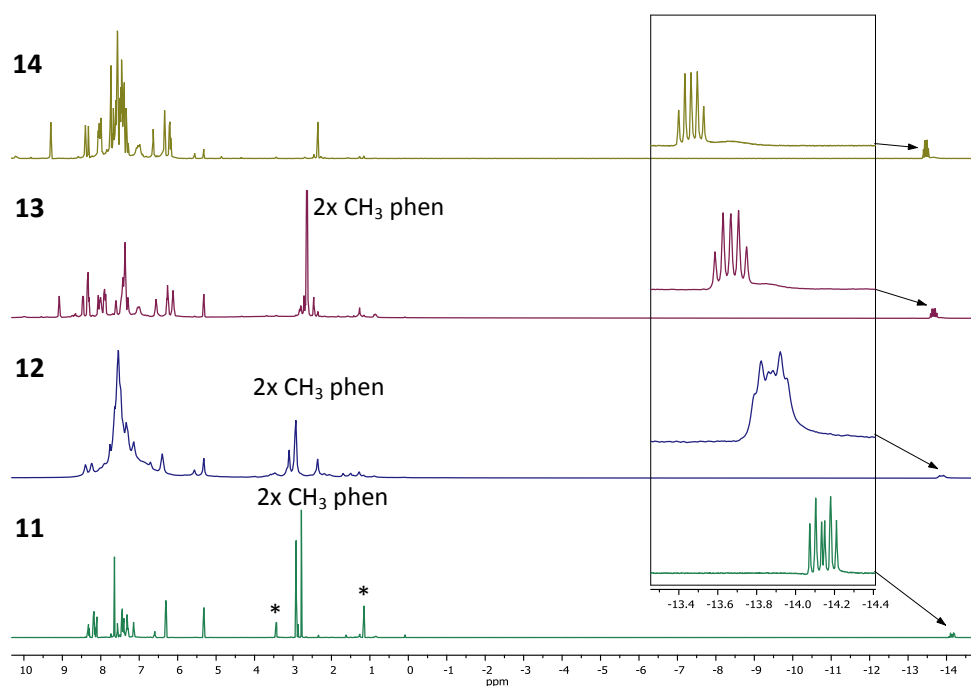


Figura II.2.14. Espectros de ^1H RMN de los complejos **11-14** en CD_2Cl_2 (*OEt₂)

δ (Hidruro): -14.13 (**11**); -13.86 (**12**); -13.75 (**13**); -13.45 (**14**) ppm.

Al igual que en los complejos anteriores, el protón ácido que forma un enlace de hidrógeno entre los oxígenos de PPh₂OH y PPh₂O sólo se observa a bajas temperaturas. Se ha realizado un ensayo a -60 °C con los complejos **11** y **14** donde se confirma la presencia de dicho protón mediante la señal a 16.41 y 16.67 ppm (Figura II.2.15).

Complejo 11

Complejo 14

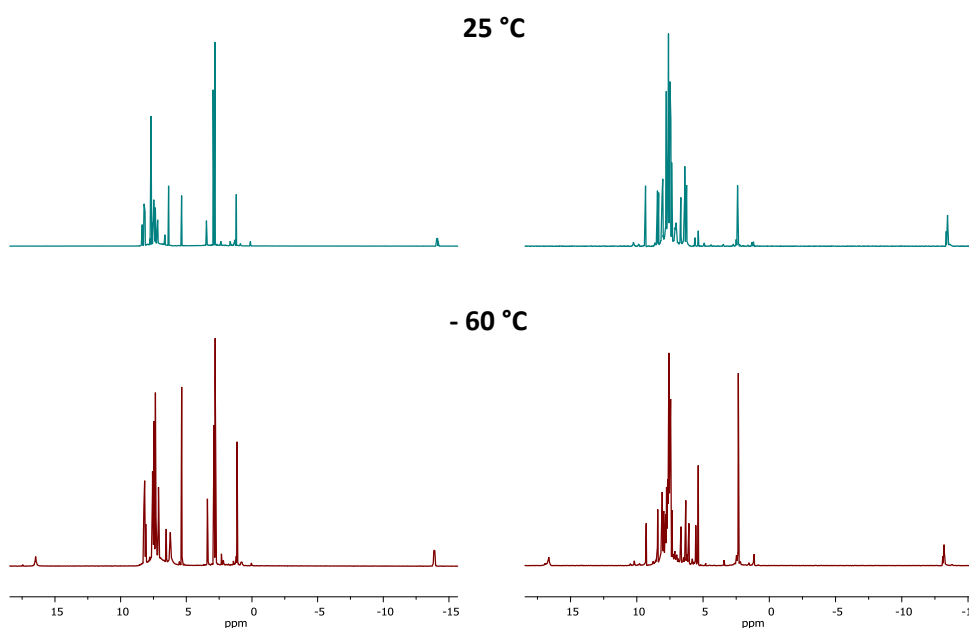


Figura II.2.15. Espectros de ^1H RMN a temperatura ambiente y a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ para los complejos **11** y **14** en CD_2Cl_2 .

Tal y como se ha comentado en los complejos con bipyridina, en el espectro $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN se observa la multiplicidad de la señal doblete del hidruro que es consecuencia del desdoblamiento de la resonancia del átomo de hidrógeno por el rodio con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,H}} = ^2J_{\text{PB,H}} \approx 16\text{ Hz}$ correspondiendo al segundo fósforo (P_A) la mayor constante de acoplamiento de $^2J_{\text{PA,H}} = 32\text{ Hz}$ (material suplementario). También se observa el cambio de multiplicidad de triplete a doblete del protón de la fenantrolina a campo más bajo.

Además, el espectro 2D $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN pone de manifiesto una correlación de la señal triplete con la señal de fósforo a campo más alto pudiendo confirmar que esta señal triplete podría corresponder al hidrógeno contiguo al nitrógeno que se encontraría en *trans* al fósforo (Figura II.2.16). Asimismo, esta misma señal de fósforo se podría asignar como la del fósforo que presenta mayor constante de acoplamiento con el hidruro.

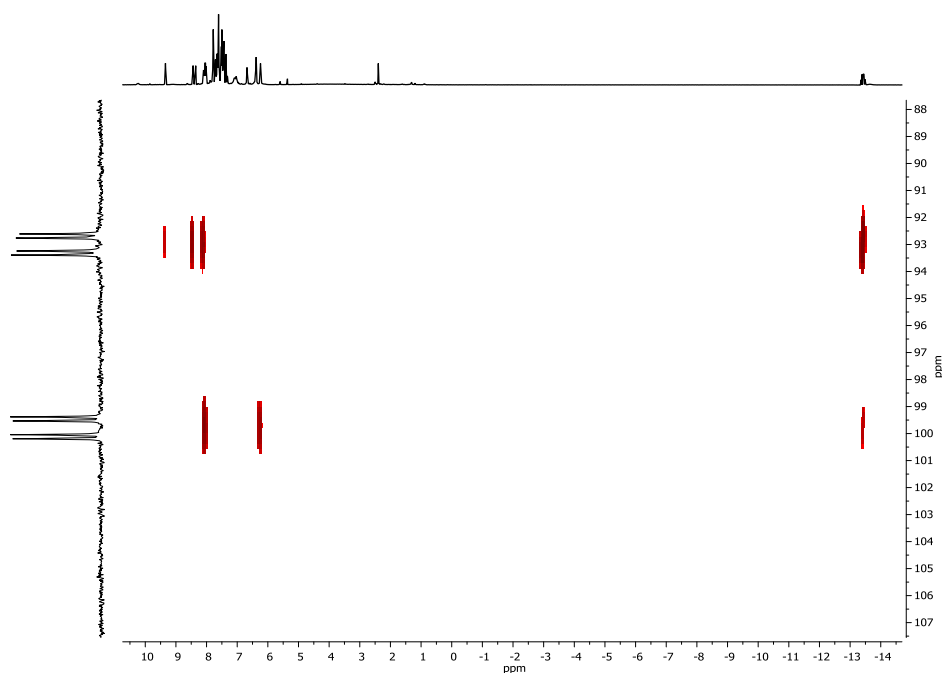


Figura II.2.16. Espectro 2D ^1H - ^{31}P RMN del complejo **14** en CD_2Cl_2 .

La caracterización completa en disolución de los complejos con ligandos tipo fenantrolina se ha realizado mediante espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, espectros bidimensionales COSY y HSQC y espectrometría de masas, los cuales se encuentran adjuntos en el material suplementario.

En el espectro infrarrojo de los complejos **11-14** destaca una banda en la zona entre 2076 y 2166 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del enlace Rh-H que indica la presencia del hidruro.⁶⁶ El valor de dicha frecuencia disminuye ligeramente a medida que decrece la basicidad del ligando indicando una disminución de la fuerza del enlace rodio-hidrógeno (material suplementario). De manera que los valores experimentales de $\nu(\text{Rh-H})$ son los siguientes: 2166 cm^{-1} (**11**), 2138 cm^{-1} (**12**), 2091 cm^{-1} (**13**) y 2076 cm^{-1} (**14**). Estos valores de $\nu(\text{Rh-H})$ siguen una secuencia similar a la observada en los valores de desplazamiento químico del hidruro en los espectros ^1H RMN que aparecen a campo más alto para el complejo con el ligando más básico (Figura II.2.14). Por otra parte, las vibraciones de tensión del óxido de difenilfosfina coordinado aparecen como una única banda a 1098 cm^{-1} en todos los casos, lo que podría indicar una situación de enlace intermedia entre la especie pentavalente $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ y trivalente $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$.

El complejo **11** se ha caracterizado mediante difracción de rayos X de monocristal obtenido por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución de **11** en diclorometano (Figura II.2.17). El

complejo presenta una geometría pseudo-octaédrica con los átomos N1, N2, P2 y H1 en un plano y los átomos P1 y Cl1 ocupando las posiciones restantes en un plano perpendicular con un ángulo de enlace P1-Rh-Cl1 de 177.81(5) °.

Los ligandos SPO PPh₂OH y fosfinito PPh₂O forman un cuasi quelato mediante un enlace de hidrógeno P1-O1...H2-O2-P2 con un ángulo de enlace O1...H2-O2 = 172(7) °. Las distancias de enlace Rh-P son semejantes (Rh-P1 = 2.255(1) Å y Rh-P2 = 2.259(1) Å). Sin embargo, los enlaces P-O no son iguales, con distancias de enlace de 1.544(2) y 1.581(2) para P1-O1 y P2-O2 respectivamente. Además, la distancia de enlace O1-H2 (1.57(7) Å) es mayor que O2-H2 (0.99(5) Å). Tanto la distancia O1...O2 de 2.466(5) Å como todos valores comentados, ponen de manifiesto un enlace de hidrógeno intramolecular con una interacción fuerte.⁶⁷

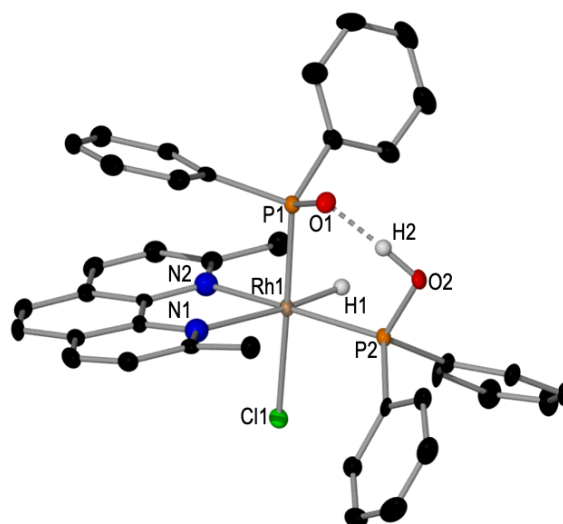


Figura II.2.17. Estructura molecular de **11**. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. La mayoría de átomos de hidrógeno y moléculas de disolvente de cristalización se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Rh-N1, 2.251(2); Rh-N2, 2.141(2); Rh-P1, 2.255(1); Rh-P2, 2.259(1); Rh-Cl1, 2.453(1); Rh-H 1.48(6); P1-O1, 1.544(2); P2-O2, 1.581(2); O1-H2, 1.57(7); O2-H2, 0.99(5); O1...O2, 2.466(5); P1-Rh-Cl1, 177.81(5); N1-Rh-P2, 168.01(1); H1-Rh-N2, 173(2), O1...H2-O2, 172(7).

Las distancias de enlace del rodio con los átomos de nitrógeno de la fenantrolina son diferentes (Rh-N1 = 2.251(2) Å y Rh-N2 = 2.141(2) Å). Esta diferencia en la distancia se debe a la posición en *trans* de ambos nitrógenos. Mientras que N2 está en *trans* a P2, N1 se encuentra en *trans* a H1 siendo el hidruro el que mayor influencia *trans* presenta debilitando el enlace Rh-N1 aumentando la longitud del mismo enlace. Llama la atención la distancia de enlace Rh-

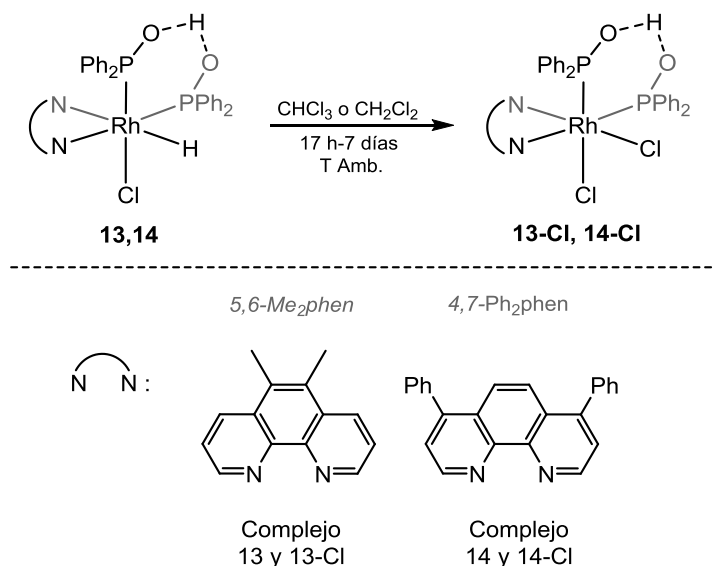
N1 significativamente más larga que la presente en el complejo **7** (2.175(6) Å) que puede atribuirse al impedimento estérico de los metilos en posición 2 y 9 de la fenantrolina que debilitaría el enlace Rh-N.

II.2.2.4. Reactividad de los hidrurocomplejos conteniendo ligandos fenantrolina

II.2.2.4.1. Intercambio hidruro/cloro de los complejos [RhCl(H)(phen)(PPh₂OH)(PPh₂O)]

De la misma manera que con los complejos de bipyridinas, en algunos de los complejos con fenantrolinas se produce una transformación lenta al complejo cloderivado cuando pasan un determinado tiempo en disolución de disolventes clorados. Esta transformación sólo se lleva a cabo en aquellos complejos cuyos ligandos fenantrolina no estén *orto* sustituidos, es decir con los ligandos 5,6-Me₂phen y 4,7-Ph₂phen. De este modo, la reacción de los complejos **13** y **14** en disolventes clorados da lugar a los complejos **13-Cl** y **14-Cl** (Esquema II.2.19).

Se ha realizado un seguimiento de la reacción de los complejos **13** y **14** en cloroformo, para ver la evolución del intercambio de H por Cl con el tiempo. En primer lugar, la reacción del complejo **13** se realiza en un schlenk en atmósfera inerte por extracción de alícuotas a ciertos intervalos de tiempo. La transformación de **13** a **13-Cl** transcurre lentamente en una disolución de cloroformo durante 7 días.



Esquema II.2.19. Síntesis de los complejos **13-Cl** y **14-Cl** a partir de los compuestos **13** y **14**.

Los resultados con **14**, en cloroformo, son similares obteniéndose **14-Cl** al cabo de 8 días, siendo aún más lenta la reacción en una disolución de CH₂Cl₂. Sin embargo, los mejores

resultados para la obtención del complejo **14-Cl** se consiguen en una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF}$ en proporción 1:1. De esta manera obtiene el complejo **14-Cl** puro al cabo de 17 horas (material suplementario).

La caracterización de estos complejos mediante RMN en disolución confirma la formación de **13-Cl** y **14-Cl**. La ausencia de la señal del hidruro en el espectro de ^1H RMN indica la transformación en la especie clorada tal y como se observa en la Figura II.2.18. Además, los desplazamientos químicos de los metilos de la fenantrolina en **13-Cl** aparecen a campos más bajos (2.67 y 2.79 ppm) en comparación con el hidrurocomplejo **13**.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **13-Cl** y **14-Cl** se observan dos dobles dobles entre 74 y 69 ppm, Figura II.2.18, debido al desdoblamiento de cada fósforo por el rodio y por el segundo fósforo no equivalente con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 109\text{-}117\text{ Hz}$ y $^2J_{\text{PA,PB}} = 23\text{ Hz}$ ésta última indicativa de dos fósforos que se encuentran en posición *cis*.⁶⁰

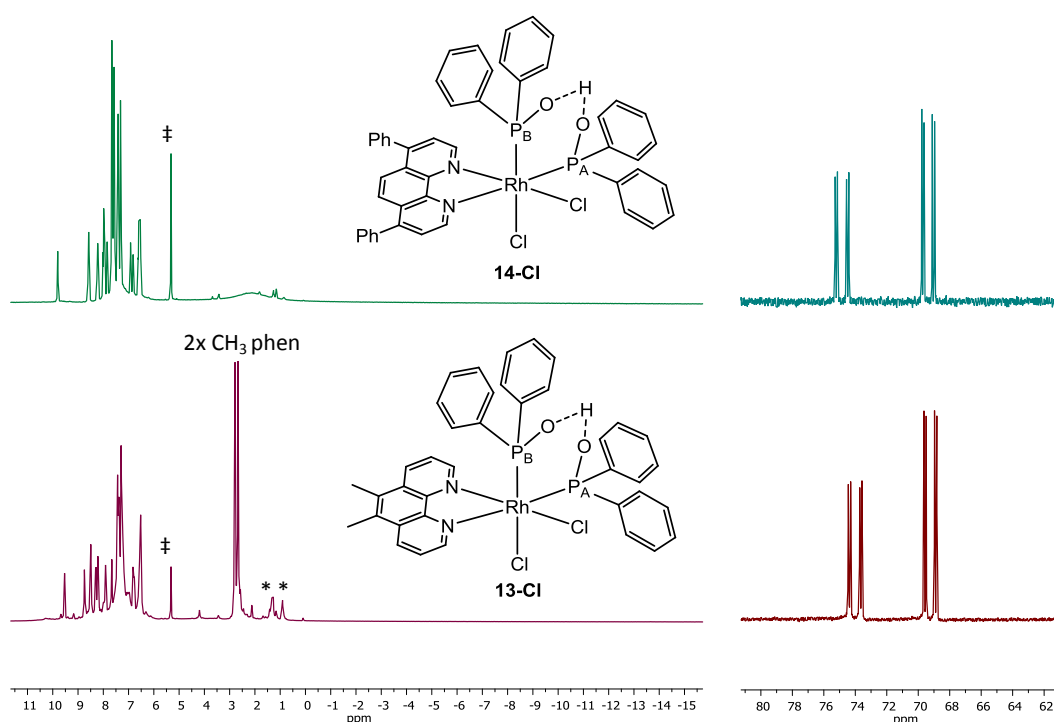


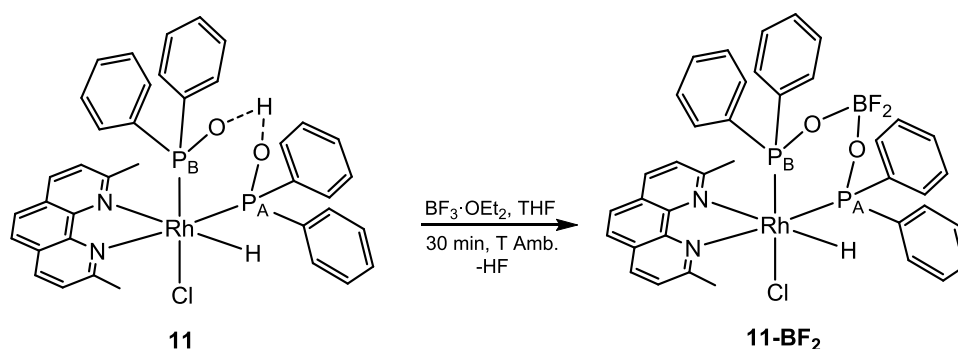
Figura II.2.18. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) de **13-Cl** y **14-Cl** en CD_2Cl_2 . (*pentano, ‡ CH_2Cl_2)

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y 2D como HSQC y COSY al igual que la caracterización por espectrometría de masas se encuentran en el material suplementario.

En el espectro infrarrojo en estado sólido de los complejos **13-Cl** y **14-Cl** se observa la ausencia de señales en el rango de 2070 a 2166 cm^{-1} donde aparece la banda debida a la vibración de tensión del enlace Rh-H. La frecuencia de vibración correspondiente al enlace P-O del ligando SPO vuelve a aparecer como una única banda a 1095 cm^{-1} en **13-Cl** y 1096 cm^{-1} en **14-Cl**, lo que nos hace pensar que en estos complejos también existe un enlace fuerte de hidrógeno $\text{P}_A\text{-O-H}\cdots\text{O-P}_B$.

II.2.2.4.2. Reactividad del puente $\text{O-H}\cdots\text{O}$ del hidrurocomplejo $[\text{RhCl}(\text{H})(2,9\text{-Me}_2\text{phen})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})]$ con $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$

La reacción de **11** con el aducto $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ en THF, produce la sustitución del protón ácido por BF_2 y la formación de un quelato $\text{P-O-BF}_2\text{-O-P}$ para dar lugar al complejo **11-BF₂** (Esquema II.2.20).



Esquema II.2.20. Síntesis del complejo **11-BF₂** mediante la reacción de **11** con $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$.

El complejo **11-BF₂** se ha caracterizado mediante RMN multinuclear en disolución. En el espectro de ^1H RMN de **11-BF₂**, se observa una señal del hidruro a -13.79 (dt, $^2J_{\text{P,H}} = 39$, $^1J_{\text{Rh,H}} = ^2J_{\text{P,H}} = 17$ Hz), Figura II.2.19. Además, los metilos de la fenantrolina aparecen a 2.53 y 2.88 ppm mientras que los protones aromáticos se encuentran en un rango de 6 a 9 ppm. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparecen dos dobles dobletes a 108 y 85 ppm con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 137$ Hz, $^2J_{\text{PA,PB}} = 36$ Hz y $^1J_{\text{Rh,P}} = 129$ Hz, $^2J_{\text{PA,PB}} = 35$ Hz, indicativo de dos átomos de fósforo no equivalentes unidos al centro metálico y en posición *cis* (Figura II.2.19). En los espectros de RMN las señales del hidruro y de los fósforos en estos complejos con BF_2 , en comparación con sus precursores y a pesar de seguir el mismo patrón, aparecen desplazadas hacia campos más bajos.

En el espectro de ^{19}F se observan dos dobletes a -132 y -133 ppm con $^2J_{\text{F,F}} = 71$ y 72 Hz, que corresponden a dos átomos de flúor diastereotópicos (Figura II.2.20).^{44, 76} Por último en el espectro de ^{11}B RMN únicamente se observa un singlete a 0.97 ppm, que estaría de acuerdo con la formación del enlace P-O-BF₂-O-P como quelato en el complejo de rodio (Figura II.2.20).

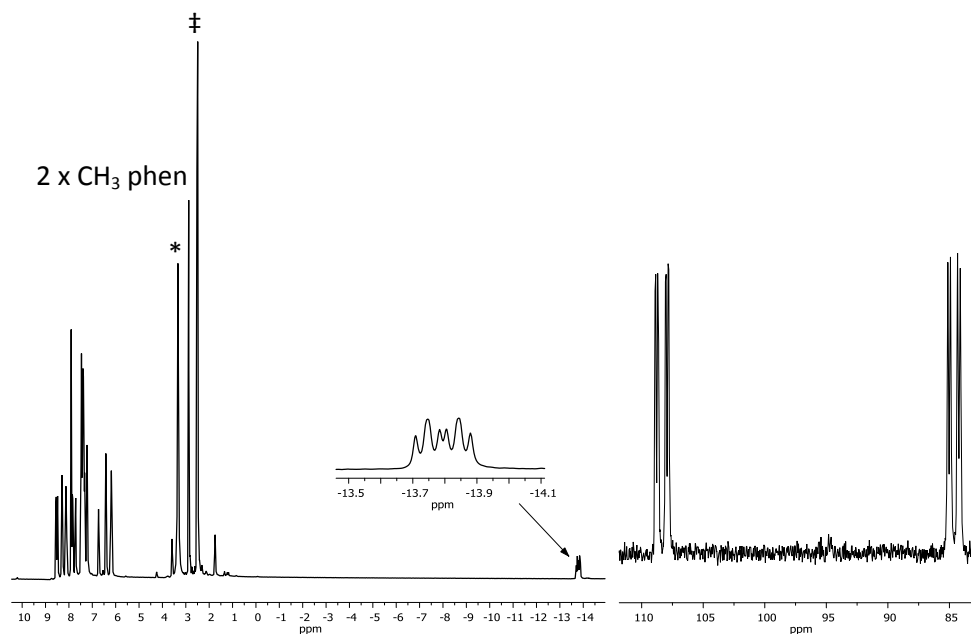


Figura II.2.19. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) de **11-BF₂** en DMSO-d₆. (*H₂O, ‡DMSO)

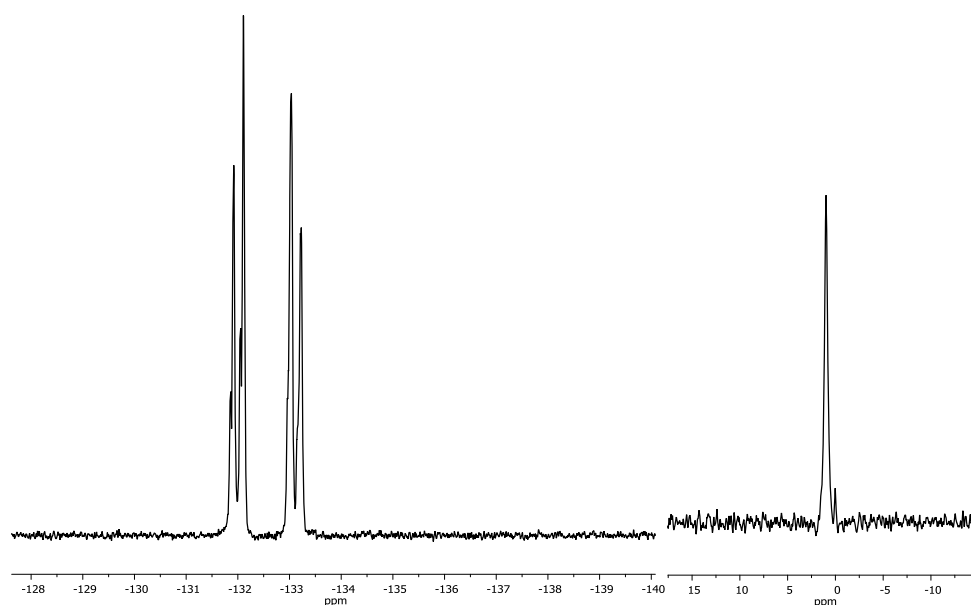


Figura II.2.20. Espectro de ^{19}F (izquierda) y ^{11}B RMN (derecha) de **11-BF₂** en DMSO-d₆.

II.2.2.5. Hidrofosforilación catalítica de fenilacetileno

Tal y como se ha comentado en la introducción, los complejos rodio-hidrurofosfonatos o rodio-hidrurofosfinitos, han sido propuestos como intermedios en reacciones de hidrofosforilación de alquinos con fosfonatos o con óxidos de fosfina secundarios.^{27, 41} Por este motivo, hemos decidido estudiar los complejos hidrurofosfinitos de Rh(III) sintetizados previamente, como pre-catalizadores para la hidrofosforilación de fenilacetileno con PPh₂OH.

En el mecanismo propuesto para la hidrofosforilación de alquinos catalizada por complejos de rodio,^{14, 27} se plantea la formación de un hidrurocomplejo mediante la activación P-H del SPO por el centro metálico (Esquema II.2.5). El hidruro de este intermedio sería el responsable de transformar uno de los carbonos sp del alquino a sp² por inserción del mismo en el enlace Rh-H. Por este motivo, los complejos clorados desde **7-Cl** hasta **14-Cl**, al carecer de un hidruro en la esfera de coordinación del rodio, resultarían inactivos como catalizadores y por lo tanto se han descartado en este estudio.

En primer lugar, el estudio se ha centrado en los hidrurocomplejos con bipyridinas **7-10** como catalizadores. Los complejos **7**, **9** y **10** resultan ser inactivos ya que al cabo de 2 horas no se observa la formación del producto por RMN debido a la ausencia de la señal característica del alqueno alrededor de 7 ppm (Tabla II.2.1, entradas 1, 3 y 4, material suplementario). Sin embargo, el complejo **8** alcanza una conversión completa con una selectividad del 100% sobre el isómero (E)-óxido de difenil(estirilo)fosfina (Figura II.2.21 y Tabla II.2.1, entrada 2).

En el espectro de ¹H RMN se observa en torno a 6.9 ppm un doble doblete, señal que corresponde a un H del alqueno del producto, mientras que el segundo hidrógeno del alqueno queda solapado con las señales de los aromáticos hacia 7.5 ppm (Figura II.2.21).

Para calcular la conversión de la reacción, se ha utilizado dicloroetano como patrón interno, cuya señal integra por 4H. De esta manera se observa la formación del 100% del producto hidrofosforilado mediante la relación de integrales patrón interno:producto = 4:1.

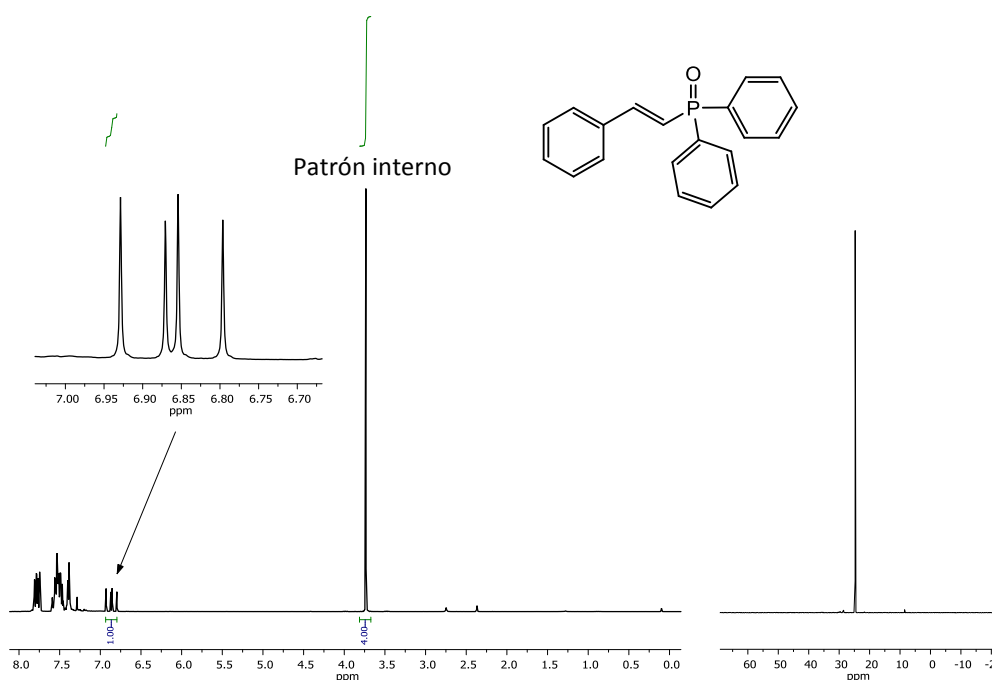


Figura II.2.21. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) del producto de hidrofosforilación catalizada por **8**.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sólo se observa un singlete correspondiente al producto a 25 ppm. El valor del desplazamiento químico se ajusta a la caracterización de esta misma molécula en estudios previos.^{20, 81} Además se puede descartar que esta señal corresponda al óxido de difenilfosfina libre, ya que esta aparece a 21.7 ppm. Por lo tanto, el complejo **8** resulta ser un catalizador homogéneo eficaz estero- y regioselectivo para la hidrofosforilación de fenilacetileno con PPh_2OH .

En segundo lugar, se ha realizado el estudio con los hidrurocomplejos derivados de fenantrolina **11-14** en las mismas condiciones de reacción. En este caso, al igual que con las bipyridinas, únicamente los complejos con los ligandos que contienen los sustituyentes metilo en posición orto, son los que presentan actividad catalítica obteniendo una conversión del 74 % con **11** y del 93 % con **12** (Tabla II.2.1, entradas 5-8, material suplementario). Sin embargo, estos complejos son menos selectivos ya que también se forma el isómero (Z)-óxido de difenil(estirilo)fosfina como producto minoritario.

Al no producirse una conversión completa con **11** y **12** al cabo de 2h, en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se puede distinguir el SPO libre a 21.7 ppm, el producto (E)-óxido de alquenilfosfina a 25 ppm y otra señal a 32 ppm que se atribuye a fosfina oxidada (Figura II.2.22).

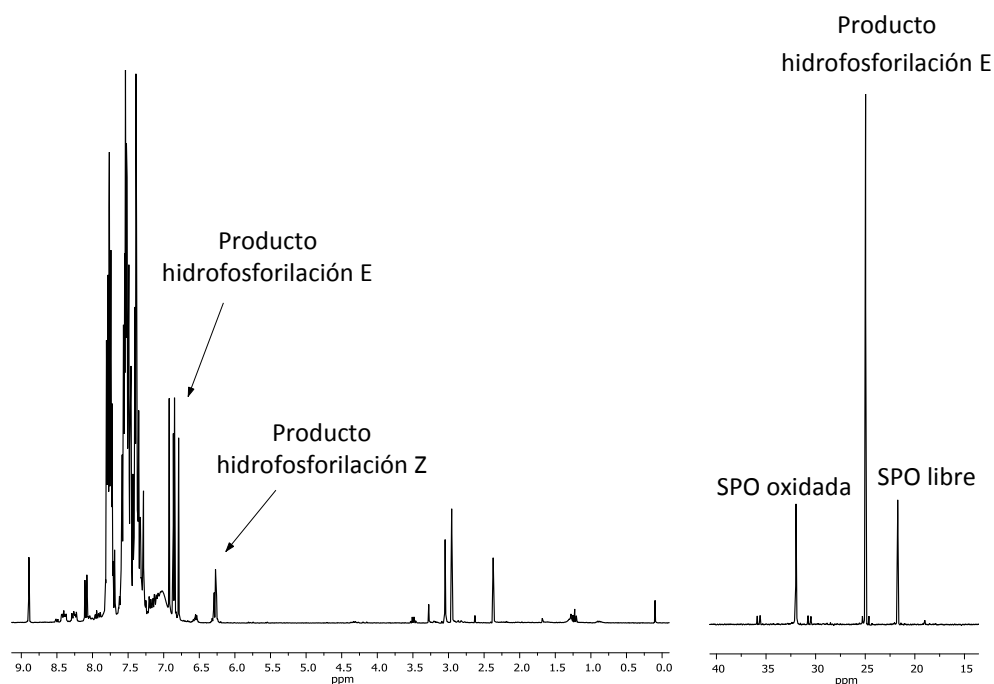


Figura II.2.22. Espectro de ^1H RMN (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (derecha) del producto de hidrofosforilación catalizada por **11**.

Por último, se ha realizado la reacción catalítica en presencia del complejo **11-BF₂**, con el ligando quelato P-O-BF₂-O-P, como catalizador. Este complejo muestra una actividad catalítica muy baja alcanzando sólo el 4 % de conversión (Tabla II.2.1, entrada 9).

Con lo cual, mediante estos resultados experimentales obtenidos, se puede concluir que la presencia de los sustituyentes metilo en posición *orto* de los ligandos diimina es necesaria para que se produzca la reacción de hidrofosforilación de fenilacetileno. El impedimento estérico de los metilos en *orto* podría proporcionar una estabilidad a los complejos **8**, **11** y **12** a diferencia de aquellos complejos que contengan esa posición libre en el ligando (**7**, **9**, **10**, **13** y **14**), produciendo la desactivación del catalizador.

Por otro lado la diferencia significativa en la actividad catalítica de **11** en comparación con **11-BF₂** puede indicar la importancia del protón ácido del complejo cuasi quelato en el mecanismo de la reacción o la necesidad de la generación de una vacante coordinativa por pérdida de una fosfina, siendo esta situación más favorable en un complejo cuasi quelato en comparación con un complejo con un ligando quelato.

Tabla II.2.1. Hidrofosforilación de fenilacetileno catalizada por hidrurocomplejos de rodio (7-14).^a

$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{PPh}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{tolueno}]{80\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{h}} \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 + \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$

Entrada	Catalizador	Conv. (%) ^b	Trans/cis ^c
1	7	-	-
2	8	100	100/0
3	9	-	-
4	10	-	-
5	11	74	85/15
6	12	93	90/10
7	13	-	-
8	14	-	-
9	11-BF₂	4	100/0

^a Condiciones de reacción: fenilacetileno (0.25 mmol), PPh₂OH (0.25 mmol) y una carga de catalizador de 3 % en moles (0.002 mmol) en 1mL de tolueno. ^b Conversiones obtenidas utilizando dicloroetano como patrón interno. ^c Relación *trans/cis* calculada mediante ¹H RMN.

II.2.3. CONCLUSIONES

II.2.3. CONCLUSIONES

1. La reacción de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ con dos equivalentes de los ligandos derivados de 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y cuatro equivalentes de $\text{PPh}_2(\text{O})\text{H}$ da lugar a la coordinación de una de las fosfinas como ácido fosfínico además de la coordinación bidentada de la diimina y la adición oxidativa del enlace P-H de la segunda SPO al centro metálico para dar lugar a hidrurocomplejos cuasi-quelato fosfinito-fosfina de rodio(III). El enlace de hidrógeno intramolecular fuerte formado entre los fragmentos PPh_2OH y PPh_2O presenta comportamiento dinámico en disolución.
2. Cuando los hidrurocomplejos están en disolución, se produce una lenta sustitución del hidruro por un cloro, formando los complejos dicloroderivados. La ausencia de reactividad del intercambio de H por Cl en los complejos *orto* dimetilsustituídos **8**, **11** y **12**, puede deberse al impedimento estérico que presentan estos grupos metilos en la posición *orto* de la bipiridina o fenantrolina.
3. La reacción de los complejos **7**, **10** y **11** con el aducto $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ produce el intercambio del protón ácido, situado entre los oxígenos del fosfinito y del ligando SPO, por BF_2 para generar complejos conteniendo un metalacido de seis eslabones formado por el fragmento quelatante P-O-BF₂-O-P, **7-BF₂**, **10-BF₂** y **11-BF₂**.
4. Los hidrurocomplejos derivados de bipiridina y fenantrolina *orto* sustituidos **8**, **11** y **12** son catalizadores regioselectivos y activos para la hidrofosforilación de fenilacetileno con el óxido de difenilfosfina. El complejo **8** es un catalizador estereoselectivo y presenta una mayor actividad catalítica que el resto de complejos, mientras que utilizando **11** y **12** se obtiene una mezcla de isómeros E:Z. Por último, los hidrurocomplejos **7**, **9**, **10**, **13**, **14** y **11-BF₂** no presentan prácticamente actividad catalítica.

II.2.4. BIBLIOGRAFÍA

II.2.4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 R. W. Stackman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1982, **21**, 328–331.
- 2 J. Green, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- 3 E. F. Birse, M. D. Ironside and A. W. Murray, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 6309–6312.
- 4 R. K. Haynes, S. C. Vonwiller and T. W. Hambleyt, *J. Org. Chem.*, 2006, **54**, 5162–5170.
- 5 R. K. Haynes, W. A. Loughlin and T. W. Hambley, *J. Org. Chem.*, 1991, **148**, 5785–5790.
- 6 F. Bisaro and V. Gouverneur, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 7133–7135.
- 7 F. D. Toste, A. K. Chatterjee and R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, 2002, **74**, 7–10.
- 8 Q. Xu and L. B. Han, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2099–2101.
- 9 K. Barta, G. Franciò, W. Leitner, G. C. Lloyd-Jones and I. R. Shepperson, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 2013–2023.
- 10 O. Delacroix and A. Gaumont, *Curr. Org. Chem.*, 2005, **9**, 1851–1882.
- 11 L. B. Han, N. Choi and M. Tanaka, *Organometallics*, 1996, **15**, 3259–3261.
- 12 A. K. King, K. J. Gallagher, M. F. Mahon and R. L. Webster, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 9039–9043.
- 13 L.-B. Han and M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1571–1572.
- 14 L. Han, C. Zhao and M. Tanaka, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 5929–5932.
- 15 L. B. Han, C. Zhang, H. Yazawa and S. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5080–5081.
- 16 V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, I. P. Beletskaya and Z. A. Starikova, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 2979–2992.
- 17 M. Niu, H. Fu, Y. Jiang and Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2007, 272–274.
- 18 A. I. Kuramshin, A. A. Nikolaev and R. A. Cherkasov, *Mendeleev Commun.*, 2005, **15**, 155–156.
- 19 T. Huang, Y. Saga, H. Guo, A. Yoshimura, A. Ogawa and L. B. Han, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 8743–8749.
- 20 H. Wang, Y. Li, Z. Tang, S. Wang, H. Zhang, H. Cong and A. Lei, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 10599–10605.
- 21 W. J. Yoo and S. Kobayashi, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1844–1848.
- 22 R. A. Stockland, R. I. Taylor, L. E. Thompson and P. B. Patel, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 851–853.
- 23 M. E. Richard, K. P. Reese, J. J. Stone, P. D. Pickett, E. S. Tillman and R. A. Stockland, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 123–129.
- 24 M. O. Shulyupin, G. Franciò, I. P. Beletskaya and W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.*, 2005,

- 347**, 667–672.
- 25 A. Duraud, M. Toffano and J. C. Fiaud, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 4400–4403.
- 26 L.-B. Han, R. Hua and M. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 94–96.
- 27 C. Q. Zhao, L. B. Han, M. Goto and M. Tanaka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1929–1932.
- 28 A. Gallen, A. Riera, X. Verdaguer and A. Grabulosa, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 5504–5561.
- 29 J. Francos, D. Elorriaga, P. Crochet and V. Cadierno, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **387**, 199–234.
- 30 A. Christiansen, C. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke and A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2733–2741.
- 31 D. Martin, D. Moraleda, T. Achard, L. Giordano and G. Buono, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 12729–12740.
- 32 G. Manca, M. Caporali, A. Ienco, M. Peruzzini and C. Mealli, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **760**, 177–185.
- 33 T. Appleby and J. Derek Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **235**, 121–140.
- 34 L. V. Graux, M. Giorgi, G. Buono and H. Clavier, *Organometallics*, 2015, **34**, 1864–1871.
- 35 T. Achard, *Chimia*, 2016, **70**, 8–19.
- 36 P. N. Kapoor, R. Saraswati and I. J. McMahon, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **110**, 63–68.
- 37 F. A. Cotton, P. A. Kibala and C. S. Miertschin, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 548–553.
- 38 S. Teo, Z. Weng and T. S. A. Hor, *Organometallics*, 2008, **27**, 4188–4192.
- 39 P. Sutra and A. Igau, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **308**, 97–116.
- 40 A. Christiansen, D. Selent, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke and A. Börner, *Organometallics*, 2010, **29**, 3139–3145.
- 41 S. Van Rooy, C. Cao, B. O. Patrick, A. Lam and J. A. Love, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2918–2923.
- 42 A. Gallen, S. Orgué, G. Muller, E. C. Escudero-Adán, A. Riera, X. Verdaguer and A. Grabulosa, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 5366–5379.
- 43 J. Coetzee, G. R. Eastham, A. M. Z. Slawin and D. J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 3479–3491.
- 44 J. A. S. Duncan, T. A. Stephenson, M. D. Walkinshaw, D. Hedden and M. D. Roundhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 801–807.
- 45 P. M. Castro, H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, C. Bo, Z. Freixa and P. W. N. M. Van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 401–407.
- 46 V. San Nacienceno, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguéz, J. M. Seco,

- I. Zumeta, C. Ubide and M. A. Garralda, *Organometallics*, 2014, **33**, 6044–6052.
- 47 V. San Nacienceno, S. Azpeitia, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco, E. San Sebastian and M. A. Garralda, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 13141–13155.
- 48 V. San Nacienceno, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco, A. J. Mota and M. A. Garralda, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 5307–5319.
- 49 G. Mestroni, A. Camus and G. Zassinovich, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **65**, 119–129.
- 50 S. G. Yan, B. S. Brunshwig, C. Creutz, E. Fujita and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10553–10554.
- 51 E. Fujita, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. T. Muckerman, N. Sutin, D. Szalda and R. Van Eldik, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 1595–1603.
- 52 R. Dorta, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg and D. Milstein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1827–1834.
- 53 R. Ziesel, L. Toupet, S. Chardon-Noblat and D. Matt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 3777–3784.
- 54 K. E. Rowe and D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 331–341.
- 55 I. J. Villar-Garcia, A. Abebe and Y. Chebude, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, **19**, 1–3.
- 56 E. Schoffers, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 1145–1152.
- 57 A. Bencini and V. Lippolis, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2096–2180.
- 58 J. V. Caspar and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5583–5590.
- 59 V. García, M. A. Garralda and L. Ibarlucea, *Transition Met. Chem.*, 1985, **10**, 288–291.
- 60 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres and M. Zarandona, *Organometallics*, 2007, **26**, 5369–5376.
- 61 R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla and M. R. Torres, *Organometallics*, 2003, 3600–3603.
- 62 B. Olgemoller and W. Beck, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 997–998.
- 63 A. Fazal, B. El Ali, L. Ouahab and M. Fettouhi, *Polyhedron*, 2013, **49**, 7–11.
- 64 Predicho en CAS: 1762-34-1.
- 65 Predicho en CAS: 4411-80-7.
- 66 R. H. Morris, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13809–13821.
- 67 T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 48–76.
- 68 B. J. Coe and S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **203**, 5–80.
- 69 J. A. S. Duncan, T. A. Stephenson, W. B. Beaulieu and D. M. Roundhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 1755–1761.
- 70 A. Varshney and G. M. Gray, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **391**, 415–429.

- 71 C. G. Arena, F. Nicolb, D. Drommi, G. Bruno and F. Faraone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4357–4363.
- 72 R. P. Sperline, W. B. Beaulieu and D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2032–2035.
- 73 K. R. Dixon and A. D. Rattray, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 209–211.
- 74 D. E. Berry, G. W. Bushnell and K. R. Dixon, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 957–960.
- 75 H. Werner and T. N. Khac, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1977, **16**, 324–325.
- 76 D. García-Pérez, C. López, R. M. Claramunt, I. Alkorta and J. Elguero, *Molecules*, 2017, **22**, 2003; doi: 10.3390/molecules22112003.
- 77 C. J. den Reijer, H. Rüegger and P. S. Pregosin, *Organometallics*, 1998, **17**, 5213–5215.
- 78 C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini and F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6411–6423.
- 79 A. A. Schilt and G. F. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1546–1548.
- 80 R. C. Conrad and J. V. Rund, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 129–134.
- 81 W. Q. Liu, T. Lei, S. Zhou, X. L. Yang, J. Li, B. Chen, J. Sivaguru, C. H. Tung and L. Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 13941–13947.

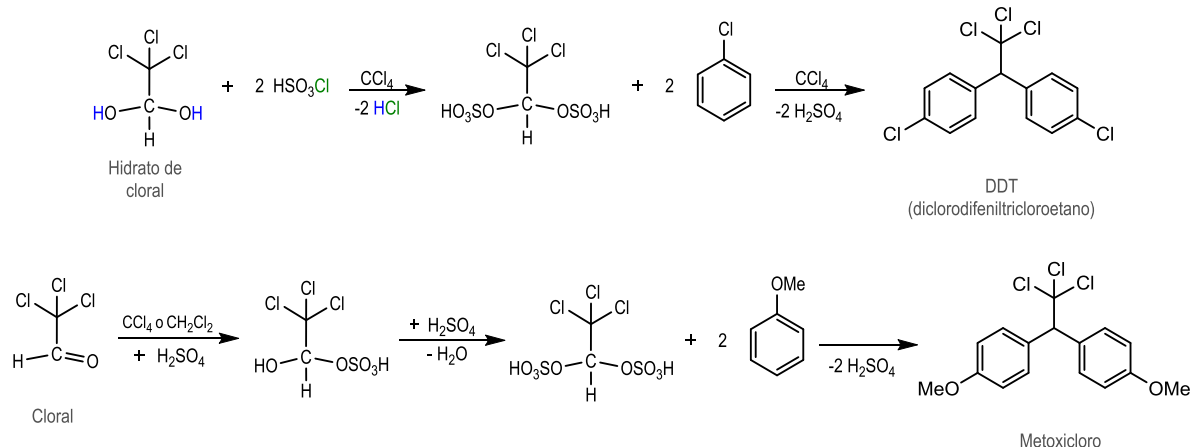
CAPÍTULO 3

II.3. DESHALOGENACIÓN DE HALUROS DE
ALQUILO CON HIDROSILANOS CATALIZADA
POR COMPLEJOS HIDRURO-SILIL-Rh(III)

II.3.1. INTRODUCCIÓN

II.3.1. INTRODUCCIÓN

Los haluros orgánicos son compuestos muy importantes y versátiles ampliamente utilizados para una gran variedad de aplicaciones sintéticas e industriales. El tricloroacetaldehído (cloral) fue el primer haluro orgánico sintetizado. Tanto el cloral como su forma hidratada, el hidrato de cloral, se han utilizado como reactivos clave para la síntesis de herbicidas e insecticidas, como son el metoxicloro¹ o el diclorodifeniltricloroetano² (DDT) (Esquema II.3.1). Desde entonces, se han desarrollado diferentes métodos sintéticos de haluros orgánicos con diversas propiedades y una gran variedad de aplicaciones.



Esquema II.3.1. Síntesis de DDT y metoxicloro a partir de cloral hidratado o anhidro.

La producción y el uso a nivel industrial de los insecticidas tuvieron su momento álgido en 1940. Entre todos los insecticidas sintetizados, los más usados han sido el lindano, un isómero gamma del hexaclorociclohexano representado como γ -HCH, el aldrín y el dieldrín (Figura II.3.1). Sin embargo, muchos de estos insecticidas han resultado ser potencialmente contaminantes.³

Estos insecticidas son compuestos halogenados generados como productos industriales o desechos nocivos que además, son resistentes a la degradación biológica, química y fotolítica. Asimismo, son persistentes en el medio ambiente y llegan a los seres humanos mediante la cadena trófica por bioacumulación en los tejidos de animales.^{4, 5} Estos compuestos químicos tan perjudiciales se denominan como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP o por su acrónimo en inglés POP, *Persistent Organic Pollutant*).⁶

En 2004 entró en vigor el convenio de Estocolmo entre varios países, a los que actualmente se han sumado un total de 152, que tenía como objetivo la reducción y/o eliminación de la producción, utilización y emisión de los COPs. Inicialmente se prohibió el uso de 12 COPs altamente perjudiciales (Figura II.3.1) dividiéndolos en 3 categorías: pesticidas (aldrín, dieldrín, endrín, clordano, DDT, heptacloro, mirex y toxafeno), productos químicos industriales (hexaclorobenceno y policlorobifenilos, PCB) y subproductos (las policlorodibenzodioxinas, PCDD, y los policlorodibenzofuranos, PCDF).⁷

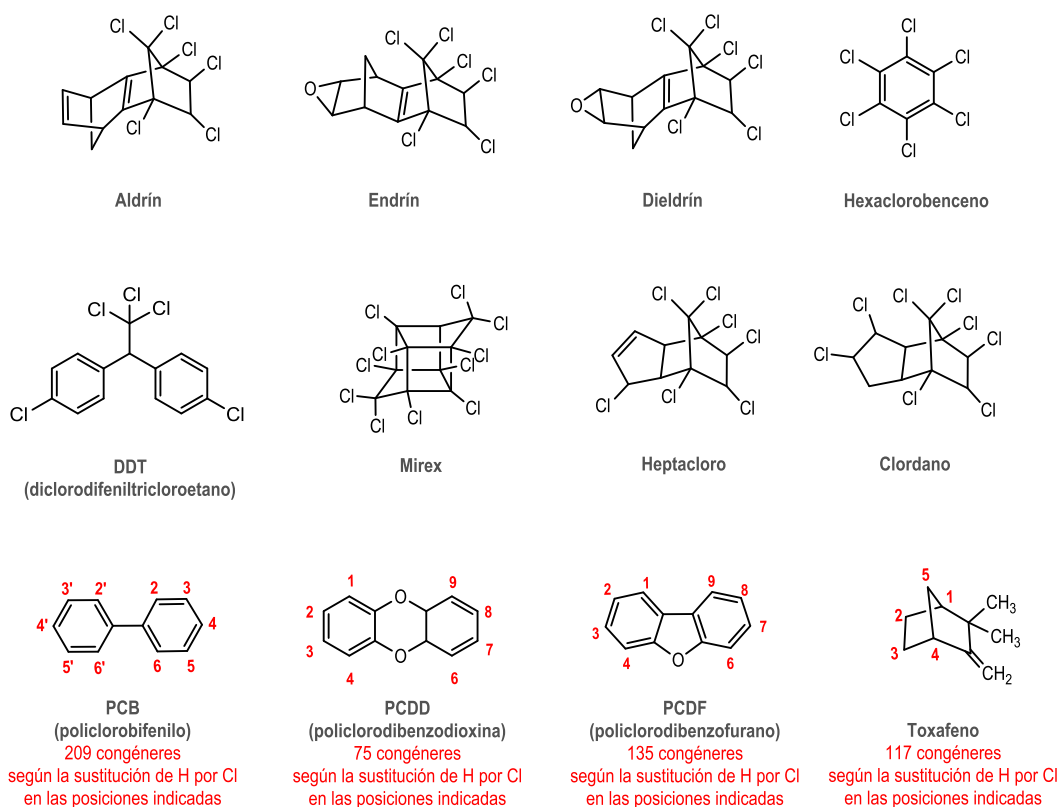


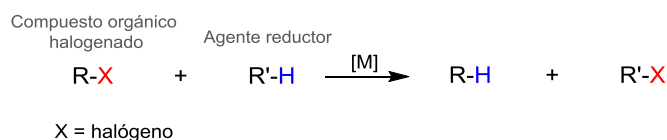
Figura II.3.1. Primeros 12 COPs reconocidos en el convenio de Estocolmo.

Debido a esta preocupación ambiental y sanitaria, en las últimas décadas se han desarrollado métodos y técnicas eficientes para tratar adecuadamente (inactivar mediante transformación) este tipo de compuestos.

La inactivación de haluros orgánicos contaminantes se ha llevado a cabo por métodos de oxidación e incineración. No obstante, estos métodos necesitan temperaturas superiores a 1200K y un exceso de oxígeno para llevar a cabo una combustión completa. Si no se cumpliera uno o ambos de los requerimientos (altas temperaturas o exceso de oxígeno), se genera una

gran concentración de dioxinas (PCDDs y PCDFs) por combustión incompleta.⁸ Por esta razón, se han considerado como alternativas métodos basados en reacciones electroquímicas, fotoquímicas o térmicas.³ Sin embargo, la mayor parte del estudio dedicado a la solución de este problema, se ha enfocado hacia reacciones de deshalogenación catalítica heterogénea y homogénea.

La hidrodeshalogenación consiste en reemplazar un halógeno unido a un carbono por un hidrógeno (Esquema II.3.2). Para ello es necesario un agente reductor como H₂, hidruros metálicos, hidroestannatos, hidrosilanos o hidrógeno dadores (como formiatos, aminas cíclicas o alcoholes en un medio básico).



Esquema II.3.2. Reacción de hidrodeshalogenación.

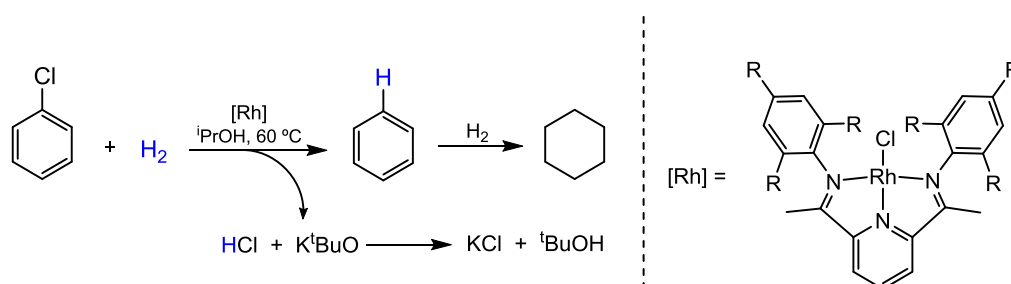
La reactividad del enlace C-X (X = halógeno) depende de factores tales como la naturaleza del propio halógeno, el entorno del átomo halogenado en la molécula y la presencia de otros halógenos o grupos funcionales en la susodicha molécula. Además, esta reactividad también dependerá de los agentes reductores empleados y de las condiciones de la reacción (catalizador, temperatura, etc.).⁹ La facilidad para llevar a cabo la reducción de haluros orgánicos depende de la energía de disociación del enlace carbono-halógeno. Dicha energía va aumentando a medida que se va subiendo en un mismo grupo por lo que la tendencia a mayor reactividad y menor energía de disociación del enlace C-X quedaría de la siguiente manera: siendo X = I (53 Kcalmol⁻¹) > Br (67 Kcalmol⁻¹) > Cl (81 Kcalmol⁻¹) > F (108 Kcalmol⁻¹).¹⁰ Teniendo en cuenta la estructura del sustrato, la ruptura del enlace C-X está favorecida en reactivos bencílicos, seguido por los alílicos, vinílicos, aromáticos y por último alifáticos.

En las últimas dos décadas se ha estudiado en profundidad la activación intermolecular del enlace C-X en olefinas o compuestos aromáticos halogenados mediante metales de transición.¹¹⁻¹⁴ En algunos procesos catalíticos heterogéneos se ha observado que los metales como el paladio soportado en alúmina¹⁵⁻¹⁸ y el rodio soportado en sílice^{18, 19} son capaces de reducir cloroetanos y policloroetilenos usando H₂ como agente reductor para formar etano y HCl. Además, también se ha descrito la declorinación reductiva de cloruros de arilo con H₂ o

formiato sódico mediante transferencia de hidrógeno utilizando catalizadores heterogéneos de paladio soportados en hidroxiapatita²⁰ o carbono.²¹

Aunque la catálisis heterogénea abarca una gran parte de las reacciones de deshalogenación, también existen ejemplos de reducción de haluros de arilos con catalizadores homogéneos de metales de transición²² tales como Pd(0),²³ Pd(II),²⁴ Ru(II)^{25, 26} y Rh(III).²⁷

En la reacción de deshalogenación-hidrogenación de policloroarenos mediante catalizadores de rodio se ha observado una coexistencia catalítica homogénea y heterogénea.²⁸ Estos complejos de rodio(I) son catalizadores efectivos para la reducción de policlorobencenos bajo una atmósfera de H₂ en presencia de *tert*-butóxido de potasio para neutralizar el ácido clorhídrico formado en la reacción (Esquema II.3.3). El tiempo de reacción para la formación de benceno varía entre 15-30 minutos según el sustituyente del ligando 2,6-bis{1-(fenil)aminoetil}piridina empleado. Una vez concluida la deshalogenación, el benceno formado comienza a reducirse para formar ciclohexano, aunque la velocidad de reacción para la obtención del 50 % del producto es 13 veces más lenta que la primera etapa de deshalogenación. La aparición de un precipitado negro durante la reacción puede ser debida a la formación de nanopartículas y por lo tanto se propone que la hidrogenación del benceno pueda tratarse de una reacción de catálisis heterogénea. Para confirmarlo se añadió mercurio al medio de reacción y se observó el decrecimiento en la velocidad de la reacción y la inhibición de la segunda etapa, la hidrogenación del benceno. Por ese motivo se propone que la reacción de deshalogenación-hidrogenación se lleva a cabo mediante una coexistencia de catálisis homogénea y heterogénea.

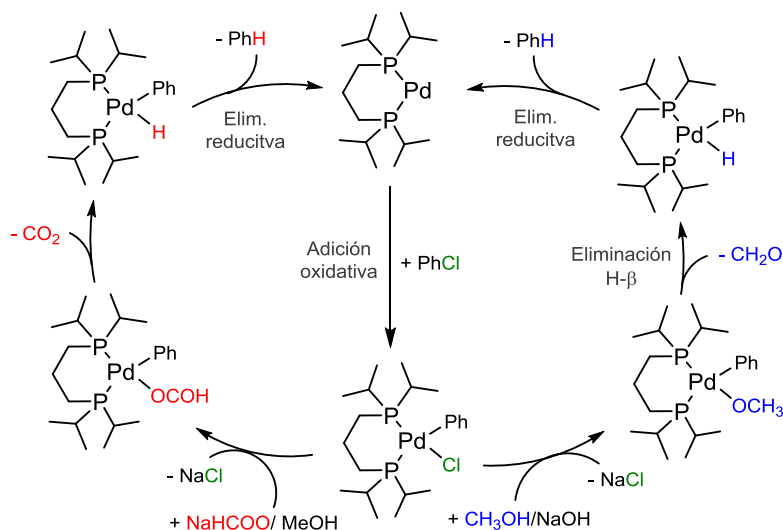
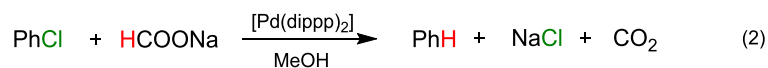
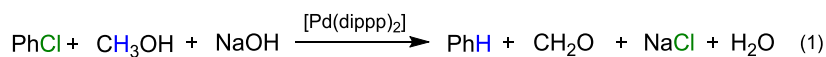


Esquema II.3.3. Deshalogenación-hidrogenación de clorobenceno mediante un catalizador de Rh(I).

Se han empleado ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC) para sintetizar complejos de paladio^{29, 30} y rutenio³¹ catalíticamente activos y eficientes en deshalogenación de haluros de arilo. Estos ligandos NHC tienen unas propiedades dadoras de electrones elevadas que

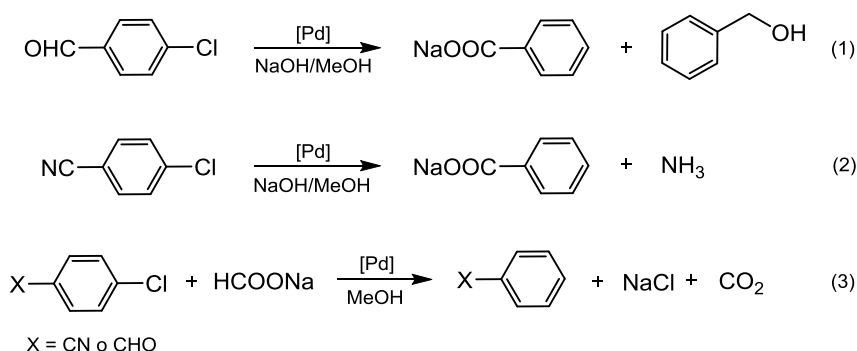
producen una mejora en el rendimiento del catalizador y presentan un efecto estérico elevado que ayuda a prevenir la descomposición del carbeno. Las buenas propiedades electrónicas y estéricas de los carbenos les convierten en análogos a las fosfinas terciarias e incluso pueden servir como alternativa a las mismas.^{32, 33}

También se han descrito complejos de paladio con ligandos difosfina quelatos dippe = 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano, dippp = 1,3-bis(diisopropilfosfino)propano y dippb = 1,4-bis(diisopropilfosfino)butano, para reducir clorobenceno utilizando metanol en presencia de hidróxido sódico o formiato de sodio como catalizadores para sistemas de transferencia de hidrógeno.³⁴ Cuando se utiliza NaOH/MeOH, éste último es el que actúa como hidrógeno dador en las reacciones de deshalogenación. Sin embargo, para que la reacción se lleve a cabo, se necesita un medio básico como el que aporta el hidróxido sódico para desprotonar el metanol que se coordina al metal como un alcóxido (Esquema II.3.4). Por otro lado, en el sistema HCOONa/MeOH (Esquema II.3.4), el formiato de sodio podría utilizarse como base, no obstante, también se utiliza como hidrógeno dador mientras que, en este caso, el metanol actúa como disolvente de la reacción (Esquema II.3.4).



Esquema II.3.4. Descloración de clorobenceno con diferentes agentes reductores.

El uso del sistema reductor NaOH/MeOH tiene una limitación, cuando se utilizan compuestos con grupos funcionales sensibles a medios básicos como CHO y CN, estos pueden sufrir otro tipo de reacciones además de la deshalogenación. De esta manera, el *p*-clorobenzaldehído y *p*-clorobenzonitrilo en hidróxido sódico dan lugar a la formación de benzoato de sodio (Esquema II.3.5, Ec.1 y Esquema II.3.5, Ec.2). Sin embargo, estos grupos funcionales permanecen inalterados en presencia de formiato de sodio (Esquema II.3.5, Ec.3).



Esquema II.3.5. Declorinación de *p*-clorobenzaldehído y *p*-clorobenzonitrilo mediante NaOH/MeOH y HCOONa.

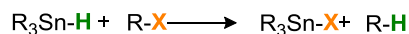
Los hidruros de organoestaño han sido comúnmente utilizados para la reducción de haluros de alquilo, acilo y arilo. La mayoría de estas reacciones de deshalogenación ocurren mediante un mecanismo radicalario en cadena.³⁵ Para que este proceso tenga lugar, es necesaria la presencia de un iniciador radical como oxígeno, peróxidos o luz ($h\nu$).

El mecanismo de esta reacción implica 3 pasos. El primero consiste en un paso de iniciación donde se produce una abstracción del átomo de hidrógeno del organoestaño ocasionado por el iniciador radical Q. De esta manera se forma un radical estaño y un nuevo enlace Q-H (Esquema II.3.6, Ec. 1).

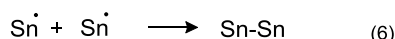
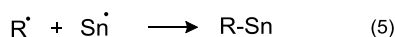
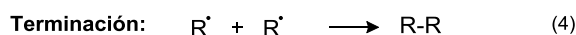
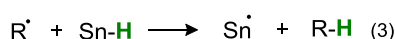
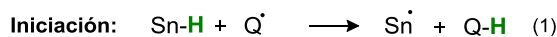
En el siguiente paso se da la propagación en cadena ya que el radical de estaño generado en la etapa anterior, reacciona con el compuesto organohalogenado produciendo el haluro de estaño correspondiente y un radical R (Esquema II.3.6, Ec. 2). Este radical a su vez reacciona con el hidruro de estaño dando lugar al producto organohalogenado reducido, RH, y un radical de estaño (Esquema II.3.6, Ec. 3). De este modo el radical de estaño volvería a regenerarse produciéndose las reacciones descritas en las ecuaciones 2 y 3 de manera repetitiva hasta producirse la etapa de terminación.

La terminación de la cadena de radicales se produciría con la reacción de dos radicales. En este caso podría darse la combinación de los radicales R y Sn generando enlaces estables R-R, R-Sn o Sn-Sn (Ec. 4-6).³⁶

Reacción global



Mecanismo



Esquema II.3.6. Reacción de deshalogenación de halocarburos con hidruros de estaño y su mecanismo radicalario.

Los hidruros de organoestaño terciarios (R_3SnH , donde el sustituyente R generalmente es butilo o fenilo) han sido ampliamente utilizados. La velocidad de la reacción depende de una serie de factores y entre ellos, de la reactividad del hidruro del organoestaño y de la naturaleza del grupo R del mismo. Un organoestaño con dos hidruros es más reactivo y menos estable que el que tiene sólo un hidruro, por otro lado, si el grupo R es un arilo la reactividad del organoestaño en este tipo de reacciones será mayor.

La velocidad de abstracción del halógeno en el haluro de alquilo es otro de los factores a tener en cuenta ya que a medida que se baja en el grupo, el halógeno tiende a reaccionar más rápido con el hidruro de estaño. El número de sustituyentes del carbono enlazado al halógeno es otro factor clave en la velocidad ya que la variación del grupo alquilo R (Esquema II.3.6, reacción global) sigue el siguiente orden: $C_{\text{terciario}} > C_{\text{secundario}} > C_{\text{primario}}$.³⁷ Esto pone de manifiesto la imposibilidad de que la reacción se produzca mediante un mecanismo S_N2 ,³⁶ ya que el orden de sustitución del carbono electrófilo sigue un orden inverso.

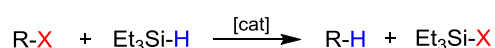
Las condiciones suaves de estas reacciones permiten la reducción de una gran variedad de grupos funcionales como haluros, tioles, isonitrilos, nitratos y aldehídos α,β -insaturados produciendo una gran variedad de aplicaciones. Sin embargo, el hidruro de tributilestaño es

caro, inestable y tóxico. Además, en las reacciones se generan subproductos difíciles de separar y eliminar.³⁸

En vista de estos inconvenientes, los alquilsilanos se han propuesto como una alternativa a los hidruros de organoestaño. Concretamente el tris(trimetilsilil)silano (TTMSS), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, resulta ser un buen dador de hidrógeno capaz de reducir eficazmente una variedad de grupos funcionales de compuestos orgánicos mediante el mecanismo radicalario en cadena. El TTMSS podría ser un buen sustituto de los organoestaños, no obstante esta opción no resulta económicamente atractiva debido al alto coste del reactivo silano.³⁹⁻⁴¹

Una alternativa más barata, asequible y manejable son el polimetilhidrosiloxano (PMHS) y el trietilsilano. El PMHS es un agente reductor débil que transfiere fácilmente hidruros a los centros metálicos de los catalizadores. De esta manera, el PMHS se ha utilizado para reducir cloroarenos en presencia de fluoruro potásico en combinación con catalizadores de paladio. Además, las condiciones suaves de esta reacción permiten mantener grupos funcionales tales como cetonas, amidas, ésteres, éteres, nitrilos y aminas inalterados.⁴²

A pesar de que la baja capacidad del trietilsilano (Et_3SiH) para dar hidrógeno no le convierte en buen agente reductor, su combinación con catalizadores metálicos, se ha empleado como fuente de hidrógeno para reacciones de deshalogenación en numerosos procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos (Esquema II.3.7).⁴³⁻⁵⁵



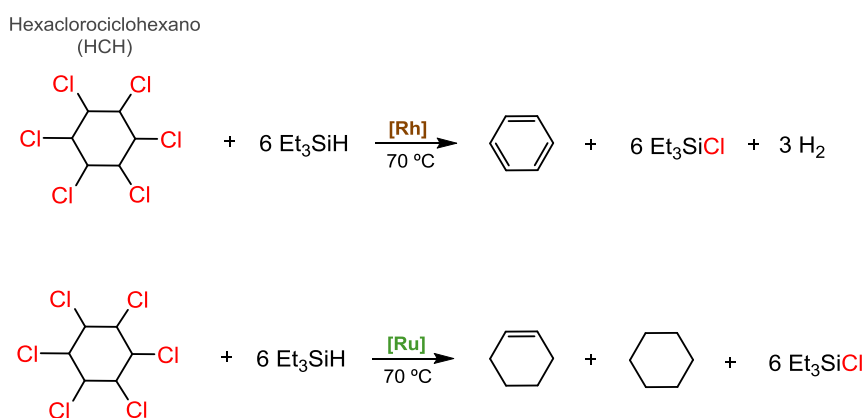
Esquema II.3.7. Reacción de deshalogenación con trietilsilano.

Por ejemplo, el clorofluoruro de aluminio, de fórmula $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$ ($x \approx 0.05-0.25$), es un ácido de Lewis que se ha empleado como catalizador heterogéneo para la activación del enlace C-F de fluorometanos en presencia de Et_3SiH .⁴³ El mecanismo de la reacción transcurre a través de una especie sililo (Et_3Si^+) electrófila, como intermedio, formada por la unión del silano con la superficie del catalizador heterogéneo, dando lugar a la reducción del compuesto halogenado.

Se conocen diferentes catalizadores metálicos que llevan a cabo la deshalogenación de halocompuestos en presencia de trietilsilano como reductor. Entre ellos, cloruros de paladio(II),⁴⁴ cloruro de aluminio⁴⁵ y un complejo P,N-quelato de platino(II).⁴⁶ Los complejos de rodio han sido estudiados en este tipo de reacciones con H_2 ,⁴⁷ alcoholes⁴⁸ o silanos⁴⁹ como

fuentes de hidrógeno. Por otra parte el trietilsilano se ha utilizado con el catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ^{50, 51} y con complejos carbenos de rodio(I)⁵² para deshalogenar cloruros de arilo, clorofluoroetilenos y policloroarenos.

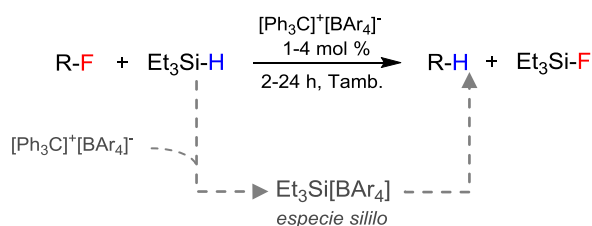
Asimismo, se han aislado hidruro complejos de Ir(III) con un ligando pincer POCOP^{53,54} para la reducción de haluros de alquilo con trietilsilano. Además, se han sintetizado hidruro complejos de rodio(III), rutenio(II) y rutenio(IV)⁵⁵ que catalizan la declorinación de los isómeros hexaclorociclohexanos (HCH) dando como producto clorotrietilsilano y ciclohexano/ciclohexeno/benceno en relaciones diferentes según el catalizador utilizado (Esquema II.3.8).



Esquema II.3.8. Declorinación de isómeros HCH con Et₃SiH mediante complejos de rodio y rutenio.

Aparte de catalizadores metálicos, también se han utilizado otro tipo de catalizadores electrofílicos para la hidrodeshalogenación de compuestos alquílicos y aromáticos con trietilsilano en condiciones suaves de reacción.

En primer lugar, se produce la abstracción de H del silano mediante la sal $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Bar}_4]^-$ para generar $[\text{Ph}_3\text{CH}]$ y $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{Bar}_4]^-$ donde se forma el catión electrofílico sililo Et_3Si^+ . Este ácido de Lewis produce la ruptura del enlace C-F mediante abstracción del flúor, obteniendo el producto de hidrodeshalogenación R-H y Et_3SiF .⁵⁶ (Esquema II.3.9). Asimismo, se han publicado varios compuestos disililo SiHSi y SiFSi^{57, 58} y compuestos sililos con un átomo calcógeno⁵⁹ capaces de reducir fluoruros de alquilo con trietilsilano.



Esquema II.3.9. Deshalogenación de compuestos fluorados con trietilsilano mediante $[\text{Ph}_3\text{C}^+][\text{BAR}_4]^-$ como catalizador.

Esta misma reacción de intercambio hidruro/fluoruro entre fluoroalquilos y silanos también ha resultado efectiva utilizando ácidos de Lewis $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{60}$ o compuestos dicatiónicos piridinio-fosfonio⁶¹ de fórmula $[(\text{o-MeNC}_5\text{H}_4)\text{PFPh}_2]^{2+}$ como catalizadores.

En las reacciones de deshalogenación de haluros de alquilo con silanos terciarios además del halocompuesto reducido también se forman halosilanos como subproducto. Los halosilanos son compuestos orgánicos de interés debido al uso de los mismos a escala industrial. La energía de disociación del enlace Si-Halógeno es mayor que la de C-Halógeno, como se ha comentado anteriormente, y varía según el halógeno disminuyendo de valor desde el flúor hasta el yodo. La energía de disociación del enlace Si-F ($158 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) del Me_3SiF es mayor que la del enlace Si-O ($136 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) del $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$. Sin embargo, los valores del resto de halógenos quedan por debajo de la del enlace silicio-oxígeno (Si-Cl = $117 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; Si-Br = $102 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y Si-I = $82 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ en compuestos Me_3SiX , X = Cl, Br y I). De esta manera, debido a la afinidad del silicio con el oxígeno, los haluros de organosilicio (excepto el flúor) se hidrolizan fácilmente con agua o alcoholes para producir siliconas.⁶²

Además de las siliconas,⁶³ los halosilanos también se han utilizado en otras áreas de la industria de polímeros inorgánicos como en la síntesis de polisilanos, policarbosilanos⁶⁴ y polisilazanos⁶⁵ (Figura II.3.2). Entre las numerosas aplicaciones de estos polímeros, se encuentran la obtención de fibras cerámicas que elevan la tenacidad del material cerámico resultante mediante pirólisis.

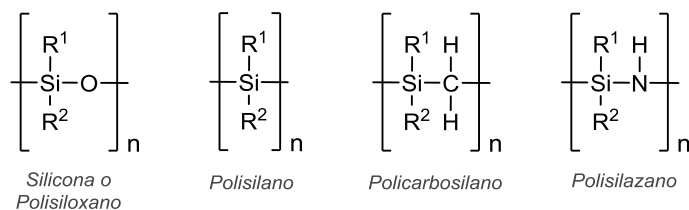


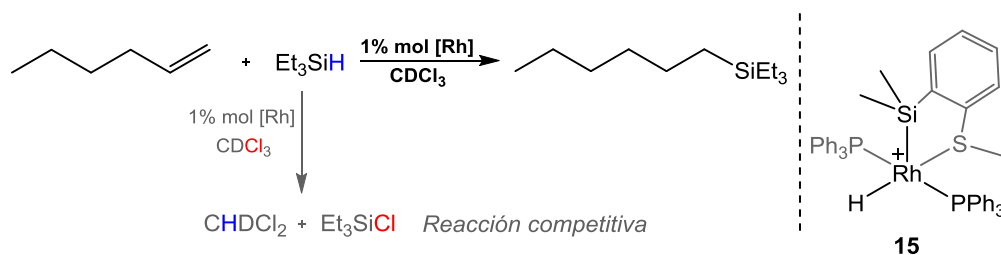
Figura II.3.2. Productos poliméricos formados a partir de halosilanos.

En este capítulo se estudiará la reacción de deshalogenación de haluros de alquilo y de compuestos contaminantes orgánicos persistentes (COPs) con diferentes silanos terciarios en ausencia de disolvente y catalizada por un complejo catiónico insaturado de tipo hidruro de rodio(III), $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{SiMe}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})\}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$,⁶⁶ previamente sintetizado en nuestro laboratorio. Además, con los resultados obtenidos se ha propuesto un ciclo catalítico simplificado para la decloración de cloroformo con trietilsilano.

II.3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En trabajos anteriores en nuestro laboratorio, mientras se estudiaba la reacción de hidrosililación de alquenos catalizada por un hidrurocomplejo catiónico insaturado de rodio(III), $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{SiMe}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})\}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$, **15**, se observó que en presencia de cloroformo deuterado se formaba tanto el producto deseado, consecuencia de la hidrosililación del alqueno, como un subproducto de reacción, Et_3SiCl (Esquema II.3.10).⁶⁶ La declorinación del cloroformo con trietilsilano puede dar lugar al clortrietilsilano como reacción competitiva a la hidrosililación de alquenos. Así, se consideró oportuno profundizar el estudio de declorinación de cloroformo con trietilsilano cambiando variables de la reacción como los sustratos (utilizando otros hidrosilanos o diferentes haluros orgánicos entre ellos, compuestos orgánicos potencialmente contaminantes como DDT y HCH) y la temperatura para ver la influencia de cada una de ellas en la reacción.

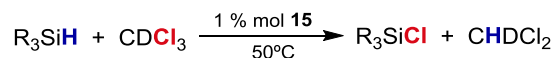


Esquema II.3.10. Hidrosililación de 1-hexano en CDCl_3 y la reacción competitiva de declorinación de CDCl_3 con Et_3SiH catalizada por el hidrurocomplejo de rodio(III), **15**.

II.3.2.1. Deshalogenación de haluros de alquilo con silanos

En la reacción de deshalogenación de cloroformo deuterado con trietilsilano en presencia del complejo **15** como precatalizador con una carga de 1 % en moles a 50 °C, se produce la activación del enlace Si-H y la cloración del fragmento sililo para dar lugar a trietilclorosilano (Et_3SiCl) y diclorometano monodeuterado (CHDCl_2) (Esquema II.3.11). Esta reacción se sigue por ^1H RMN (material suplementario) donde se observa la desaparición de las señales correspondientes del trietilsilano y la formación de otras nuevas que corresponden a los productos trietilclorosilano y diclorometano monodeuterado. De la misma manera y con las mismas condiciones de reacción, se reproduce este mismo ensayo utilizando diferentes silanos terciarios cambiando los sustituyentes alquílicos del trietilsilano por arilos para así ver la

influencia de los mismos en la reacción. Los hidrosilanos empleados han sido dimetilfenilsilano, metildifenilsilano y trifenilsilano.



Esquema II.3.11. Hidrodeshalogenación de cloroformo deuterado con silanos terciarios mediante el precatizador **15**.

El seguimiento por ^1H RMN nos permite medir las integrales absolutas de las señales de R_3SiCl a cada tiempo, y transformarlas en concentración de clorosilano para obtener el perfil de reacción para cada uno de los productos como se observa en la Figura II.3.3.

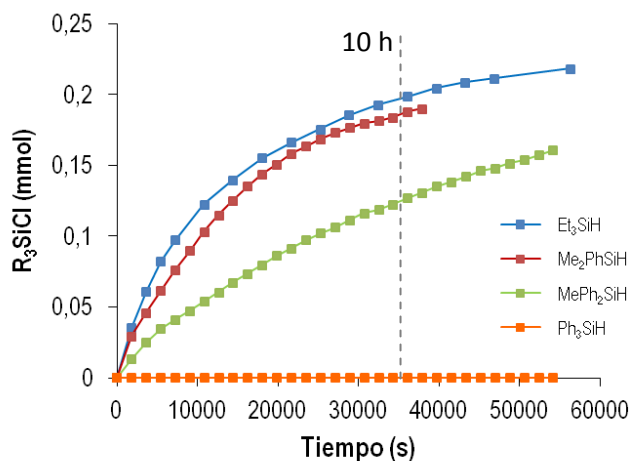


Figura II.3.3. Cinéticas de pseudo-primer orden para la deshalogenación de cloroformo con silanos terciarios catalizada por **15**.

La transformación de $\text{R}_3\text{Si-H}$ en $\text{R}_3\text{Si-Cl}$ transcurre mediante un proceso de pseudo-primer orden. En la gráfica de la Figura II.3.3 se puede observar diferencias en la velocidad de la reacción entre los diferentes silanos. Al cabo de 10 horas de reacción, la conversión de Et_3SiH en Et_3SiCl es del 80 % siendo la más rápida de todas con una constante cinética de $k = (12.24 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y con una vida media de $t_{1/2} = 2$ horas (Tabla II.3.1, entrada 1). La cloración de Me_2PhSiH mediante CDCl_3 resulta ser similar a la observada en el caso del trietilsilano con una conversión del 72 % y una constante cinética de $k = (9.46 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (Tabla II.3.1, entrada 2) mientras que la cloración de MePh_2SiH es significativamente más lenta con un valor

de $k = (3.78 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y una vida media de $t_{1/2} = 9$ horas (Tabla II.3.1, entrada 3). Por último, la reacción de CDCl_3 con Ph_3SiH en presencia de un 1 % en moles de precatizador no da lugar a la conversión a Ph_3SiCl .

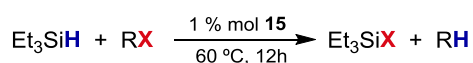
Tabla II.3.1. Declorinación de CDCl_3 con silanos terciarios^a

Entrada	Silano	$k \times 10^{-3}$ ($\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$)	Conversión ^b (%)	$t_{1/2}$ (h)
1	Et_3SiH	12.24	80	2
2	Me_2PhSiH	9.46	72	3
3	MePh_2SiH	3.78	54	9
4	Ph_3SiH	-	-	-

^a Condiciones de reacción: R_3SiH (0.25 mmol) con 1 % en moles de **15** (0.0025mmol) en CDCl_3 (0.5 mL) a 50 °C. ^b Conversiones calculadas por ^1H RMN mediante la formación de R_3SiCl al cabo de 10 horas de reacción.

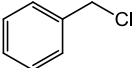
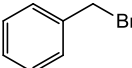
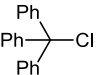

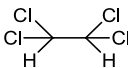
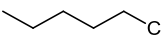
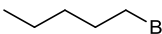
Los resultados experimentales indican que la reacción de declorinación es más rápida cuando se lleva a cabo con alquil silanos que con aril silanos, y siguen la tendencia: $\text{Et}_3\text{SiH} > \text{Me}_2\text{PhSiH} > \text{MePh}_2\text{SiH} \gg \text{Ph}_3\text{SiH}$. De este modo, la tendencia observada descartaría que la formación de clorosilanos transcurra mediante un mecanismo de radicales libres ya que ésta última implica un orden de reactividad inverso.^{67, 68}

Una vez llevado a cabo el estudio de declorinación de cloroformo con diferentes silanos, se pensó en realizar el estudio de deshalogenación de diferentes compuestos halogenados como son: cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, cloruro de tritilo, cloruro de terc-pentilo, 1-cloropentano, 1-bromopentano y 1,1',2,2'-tetracloroetano. Esta reacción se llevó a cabo con trietilsilano como agente reductor y una cantidad equimolar del haluro de alquilo con una carga de precatizador de 1 % en moles a 60 °C durante 12 horas y en ausencia de disolvente (Esquema II.3.12). La conversión se determina mediante espectroscopía de ^1H RMN (material suplementario) usando dicloroetano como patrón interno.



Esquema II.3.12. Deshalogenación de compuestos halogenados con trietilsilano mediante el precatizador **15**.

Tabla II.3.2. Reducción de haluros de alquilo con trietilsilano^a

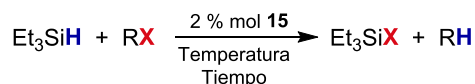
Entrada	RX	Conversión ^b (%)
1		44
2		86
3		90
4		23
5		25
6		-
7		-

^a Condiciones de reacción: Et₃SiH (0.25 mmol) y R-X (0.25 mmol) con una carga de precatizador de 1 % en moles de **15** (0.0025mmol) a 60 °C. Conversiones calculadas por ¹H RMN mediante la formación de Et₃SiX al cabo de 12 horas de reacción en ausencia de disolvente y utilizando dicloroetano como patrón interno.

La reducción del cloruro y bromuro de bencilo se lleva a cabo en presencia de Et₃SiH y el precatizador. Se observa que, al cabo de 12 horas, la conversión cuando se usa bromuro de bencilo es casi el doble que cuando se usa el cloruro de bencilo (Tabla II.3.2, entradas 1 y 2). Por lo tanto la reactividad de estos dos compuestos aromáticos sigue el orden: RBr > RCl, siendo el bromo más reactivo que el cloro. Además, con el cloruro de tritilo se consigue la mayor conversión de todos los compuestos halogenados llegando a alcanzar un 90 % de clorotrietilsilano en las condiciones indicadas (Tabla II.3.2, entrada 3). En cambio la reacción con el cloruro de terc-pentilo es mucho más lenta obteniendo el 23 % de conversión (Tabla II.3.2, entrada 4). El tetracloroetano también se reduce para dar lugar a clorotrietilsilano en un 25 % de conversión (Tabla II.3.2, entrada 5). A pesar de ello, el segundo producto formado no se ha podido identificar por ¹H RMN. Por último tanto en el caso del 1-cloropentano como en el de 1-bromopentano no se observa reacción con el trietilsilano y en el espectro de RMN de protón se observan únicamente los reactivos.

II.3.2.2. Declorinación de compuestos policlorados potencialmente contaminantes

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, una preocupación creciente en los últimos años ha sido el uso industrial de una gran cantidad de compuestos orgánicos policlorados y su efecto negativo en el medio ambiente. Los enlaces C-Cl presentes en estas moléculas las convierte en compuestos potencialmente tóxicos y perjudiciales para los seres vivos siendo persistentes en el entorno y resistentes a la degradación. Por lo tanto, es de vital importancia reducir estos compuestos mediante la ruptura del enlace carbono-cloro para convertirlos en elementos menos nocivos. A la vista de los resultados obtenidos en la deshalogenación de haluros de alquilo con trietilsilano catalizada por **15**, se decidió ampliar el estudio llevando a cabo la reducción de policlorocarbonos considerados contaminantes. De este modo, se probó la declorinación de los isómeros hexaclorociclohexano ($\alpha, \beta, \delta, \gamma$ -HCH), diclorodifeniltricloroetano (4,4'-DDT), 2 isómeros de diclorodifenildicloroetano (2,4'-DDD y 4,4'-DDD) y dimetoxidifenildicloroetano (metoxicloro) con una carga de precatalizador de 2 % en moles de **15** a diferentes temperaturas y variando el tiempo de reacción.



Esquema II.3.13. Deshalogenación general de compuestos potencialmente contaminantes con trietilsilano mediante el precatalizador **15**.

Como se puede ver en la Tabla II.3.3, todas las reacciones de reducción de los isómeros HCH en presencia de Et_3SiH se realizan a 70 °C en ausencia de disolvente y con una relación **15**:HCH: Et_3SiH = 2:100:900. Anteriormente, se ha publicado el estudio de la reacción de declorinación de hexaclorociclohexanos con Et_3SiH catalizada por los complejos $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ con una carga de 7 % en moles, a 70 °C y usando *p*-xileno como disolvente, donde la deshalogenación y la deshidrogenación del ciclohexano ocurren simultáneamente ocasionando la formación de benceno, Et_3SiCl e H_2 como productos.⁴⁹ En nuestro caso, son dos los isómeros que alcanzan la conversión completa a benceno, el primero de ellos el lindano (γ -HCH) al cabo de 48 horas mientras que el tiempo requerido para el α -HCH es de 72 horas (Tabla II.3.3, entradas 4 y 1 respectivamente). Asimismo la conversión obtenida al cabo de 72 horas para el isómero β -HCH es de 43% mientras que para δ -HCH es más lenta, alcanzando únicamente un 19 % (Tabla II.3.3, entradas 2 y 3). La reactividad de los sustratos decrece en el orden $\gamma > \alpha > \beta > \delta$ -HCH al igual que en trabajos anteriores publicados.⁴⁹

Tabla II.3.3. Reducción de policlorocarbonos con trietilsilano^a

Entrada	RX	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión del Producto ^b (%)
1	 α-HCH	70	72	 99 ^c
2	 β-HCH	70	72	 43 ^c
3	 δ-HCH	70	72	 19 ^c
4	 γ-HCH	70	48	 99 ^c
5	 4,4'-DDT	80	72	 80 ^d
6	 4,4'-DDD	80	48	 99 ^d
7	 2,4'-DDD	80	72	 99 ^d
8	 Metoxicloro	80	72	 99 ^{d,e}

^a Condiciones de reacción: Et₃SiH (entradas 1-4: 0.31 mmol; entradas 5-6: 0.16 mmol; entrada 7: 0.17 mmol; entrada 8: 0.12 mmol) y R-X (entradas 1-4: 0.035 mmol; entradas 5-6: 0.031 mmol; entrada 7: 0.028 mmol; entrada 8: 0.029 mmol) con un 2 % de **15** (entradas 1-4: 0.0007 mmol; entradas 5-8: 0.0006 mmol) sin disolvente. ^b Producto mayoritario identificado por ¹H RMN. ^c Conversiones calculadas por ¹H RMN mediante la formación de Et₃SiCl utilizando dicloroetano como patrón interno. ^d Conversiones calculadas por ¹H RMN mediante el reactivo policlorocarbonado restante utilizando dicloroetano como patrón interno. ^e El compuesto bidesclorinado es el producto mayoritario formado en la reducción de metoxicloro (70 %) aunque el compuesto monodesclorinado también se observa por ¹H RMN (30 %).

La conversión de los hexaclorociclohexanos se ha obtenido mediante ^1H RMN por integración de una de las señales de Et_3SiCl con respecto a la del patrón interno, en este caso 1,2-dicloroetano. Los espectros respectivos de cada reacción se encuentran en el material suplementario.

Tanto el derivado diclorodifenilpolicloroetano como el metoxicloro se han reducido parcialmente utilizando el mismo sistema catalítico que para los HCH con una relación **15:RX:Et₃SiH = 2:100:500**. Las reacciones se han llevado a cabo a 80 °C con variaciones en los tiempos según el compuesto empleado. Con respecto al 4,4'-DDT, se produce la declorinación de dos cloros alquílicos al cabo de 72 horas para dar lugar al compuesto 1-cloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)etano, conocido por su acrónimo DDMS, con una conversión del 80 % (Tabla II.3.3, entrada 5). La primera deshalogenación se consigue al cabo de 1 hora de reacción a 60 °C, esto implica la ralentización de la reacción para eliminar el segundo cloro. Del mismo modo, partiendo de 4,4'-DDD se obtiene el mismo producto (DDMS) al cabo de 48 horas (Tabla II.3.3, entrada 6). La formación de éste producto se observa por RMN de protón donde aparecen dos señales, un doblete a 4.02 ppm por acoplamiento de los dos protones equivalentes con el protón del carbono terciario unido a los dos *p*-clorofenilos y un triplete a 4.23 ppm por acoplamiento de éste último protón con los dos anteriores (material suplementario). Cuando partimos del compuesto 2,4'-DDD se consigue una desclorinación, el tiempo requerido para llegar a esto es de 72 horas (Tabla II.3.3, entrada 7). En este caso, los dos átomos unidos al mismo carbono son protones químicamente no equivalentes, por lo que cada uno se desdobla con su protón geminal y con el protón a 3 distancias de enlace dando lugar a dos cuadrupletes a 4.03 y 4.05. A 4.87 ppm aparece un triplete debido al acoplamiento de éste último protón con los dos geminales.

En la reducción de éstos derivados de diclorodifenilpolicloroetano los cloros aromáticos han permanecido intactos mientras que la declorinación se ha producido en los cloruros de alquilo. Este hecho nos ha aportado información sobre la selectividad del sistema catalítico.

Por último, con el metoxicloro se consigue, al cabo de 72 horas (Tabla II.3.3, entrada 8), una mezcla entre los productos mono y didesclorinados siendo éste último el formado en mayor proporción (70 %). La conversión de las reacciones se ha obtenido mediante ^1H RMN por el policlorocarbono de partida remanente y utilizando 1,2-dicloroetano como patrón interno (material suplementario).

II.3.2.3. Estudios cinéticos de la reacción de deshalogenación

Con el objetivo de obtener más información sobre la reacción de deshalogenación de haluros de alquilo con silanos terciarios se han llevado a cabo estudios cinéticos. Para ello, se ha realizado la deshalogenación de cloroformo con trietilsilano a temperaturas entre 40 °C y 55 °C. En la Figura II.3.4a se observa el perfil de reacción a cada temperatura donde se representa la formación de clortrietilsilano a cada tiempo. Las reacciones a cada temperatura se han monitorizado por medio de ^1H RMN (material suplementario), mediante las integrales de las señales de desaparición de Et_3SiH y aparición de Et_3SiCl se ha podido representar la gráfica que aparece en la Figura II.3.4a. La representación del logaritmo neperiano de la desaparición de Et_3SiH frente al tiempo resulta una recta, que es indicativo de una cinética de pseudo-primer orden (Figura II.3.4b).

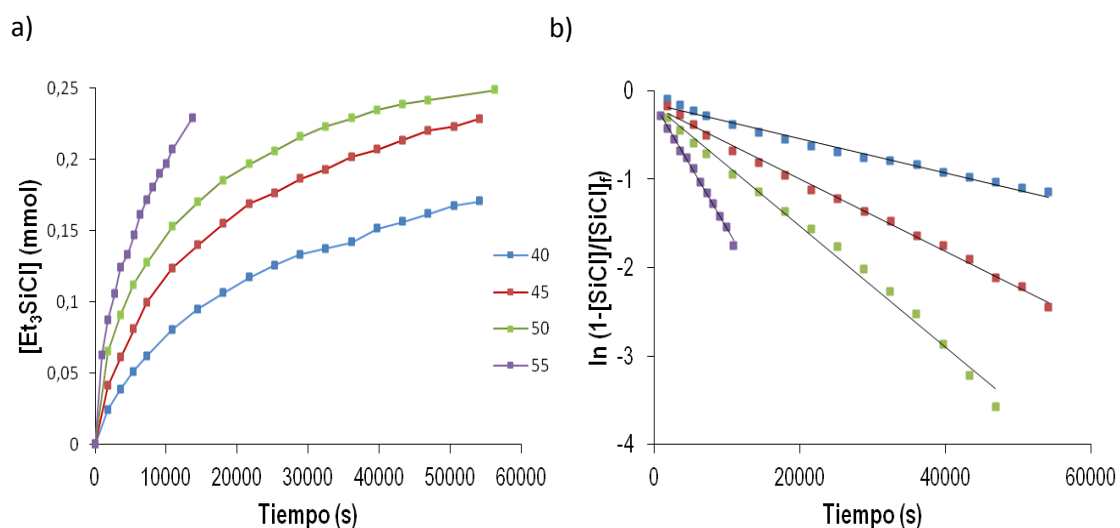


Figura II.3.4. a) Representación de formación de Et_3SiCl en mmol frente al tiempo. b) Cinéticas de primer orden para la deshalogenación de cloroformo con Et_3SiH catalizada por **15** a diferentes temperaturas.

A partir de la pendiente de la recta, se obtiene la constante cinética observada (k_{obs}) a cada temperatura (Ec.1). Como se ha comentado en el apartado II.1. (Capítulo 1), la concentración de catalizador es constante durante toda la reacción, por este motivo esta concentración queda englobada en la constante cinética observada y por lo tanto, la ecuación de la velocidad de reacción se considera como una cinética de pseudo-primer orden. De esta manera, la constante cinética de la reacción (k) se calcula dividiendo la constante cinética observada (k_{obs}) entre la concentración de catalizador.

$$\ln \left(1 - \frac{(\text{mmol Et}_3\text{SiCl})_t}{(\text{mmol Et}_3\text{SiCl})_f} \right) = -k_{obs} t ; \text{ donde } k_{obs} = k[\text{catalizador}] \quad (1)$$

Los valores de k para las reacciones a cada temperatura quedan representados en la siguiente tabla:

Tabla II.3.4. Declorinación de CDCl_3 con Et_3SiH a diferentes temperaturas ^a

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CDCl}_3 \xrightarrow[\text{Tiempo}]{\substack{1 \% \text{ mol } \mathbf{15} \\ \text{Temperatura}}} \text{Et}_3\text{SiCl} + \text{CDHCl}_2$$

Entrada	Temperatura (°C)	$k \times 10^{-3}{}^b$ ($\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (h)
1	40	3.87 ± 0.13	7
2	45	8.28 ± 0.24	3
3	50	13.66 ± 0.34	2
4	55	28.22 ± 0.57	1

^a Condiciones de reacción: Et_3SiH (0.25 mmol) con 1 % en moles de **15** (0.0025 mmol) en CDCl_3 (0.5 mL). ^b Constantes cinéticas calculadas por ${}^1\text{H}$ RMN mediante la formación de Et_3SiCl .

Mediante la ecuación de Eyring (2), se pueden sacar tanto la entropía como la entalpía de activación. Por medio de estos dos valores se puede conseguir el de la energía libre de Gibbs mediante la ecuación (3).

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \left(\frac{K_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger \cdot T \quad (3)$$

La representación de $\ln \frac{k}{T}$ frente a $\frac{1}{T}$ (Figura II.3.5) da lugar a una recta donde podemos obtener los siguientes parámetros de activación: $\Delta H^\ddagger = 106.6 \pm 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 49.9 \pm 17.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\Delta G_{(298)}^\ddagger = 91.7 \pm 10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. La entalpía de activación se obtiene mediante la pendiente de la recta, mientras que la entropía se adquiere mediante el valor de la ordenada de origen. Este valor positivo en la entropía de activación sugiere un mecanismo disociativo que podría estar relacionado con la escisión de un ligando al medio, en este caso una trifenilfosfina.

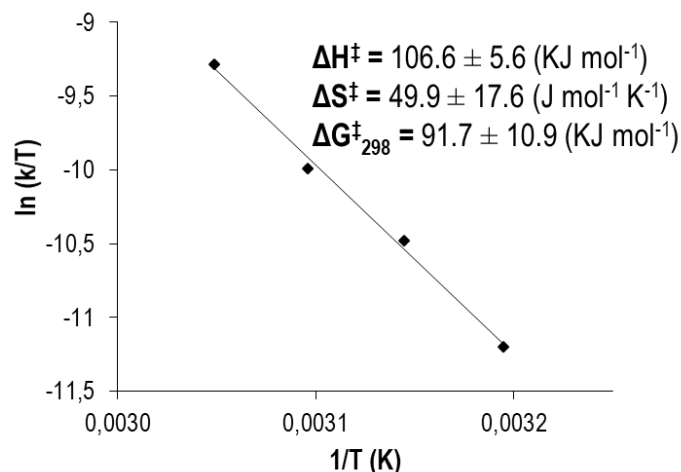


Figura II.3.5. Representación gráfica de la ecuación de Eyring y los valores de los parámetros de activación.

Para intentar obtener más información sobre el mecanismo de la reacción se ha realizado el estudio del efecto isotópico cinético (KIE). Este ensayo consiste en ver la variación de velocidad de la reacción por sustitución de un átomo del sustrato por uno de sus isótopos. En este trabajo el ensayo KIE realizado ha sido mediante sustitución de hidrógeno por deuterio en el trietilsilano.

El ensayo realizado ha sido la deshalogenación de CDCl_3 con Et_3SiD a 40°C catalizada por **15** en las condiciones de reacción usadas anteriormente. Al igual que cuando se utilizaba como agente reductor el Et_3SiH , la transformación de Et_3SiD en Et_3SiCl sigue una cinética de pseudo-primer orden con una constante de $(3.17 \pm 0.87) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, siendo de valor similar a la reacción con Et_3SiH $(3.87 \pm 0.13) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

El cambio de hidrógeno por deuterio no implica un cambio significativo en la velocidad de reacción ya que ambas reacciones son similares basándonos tanto en la representación gráfica (Figura II.3.6) como en las constantes cinéticas. La división de las constantes cinéticas de las dos reacciones, $k_{\text{Et}_3\text{SiH}}/k_{\text{Et}_3\text{SiD}}$, nos da el valor del efecto isotópico cinético. De esta manera, el $\text{KIE} = 1.22 \pm 0.05$ indica que la activación del enlace Si-H no está implicada en la etapa limitante de la reacción.

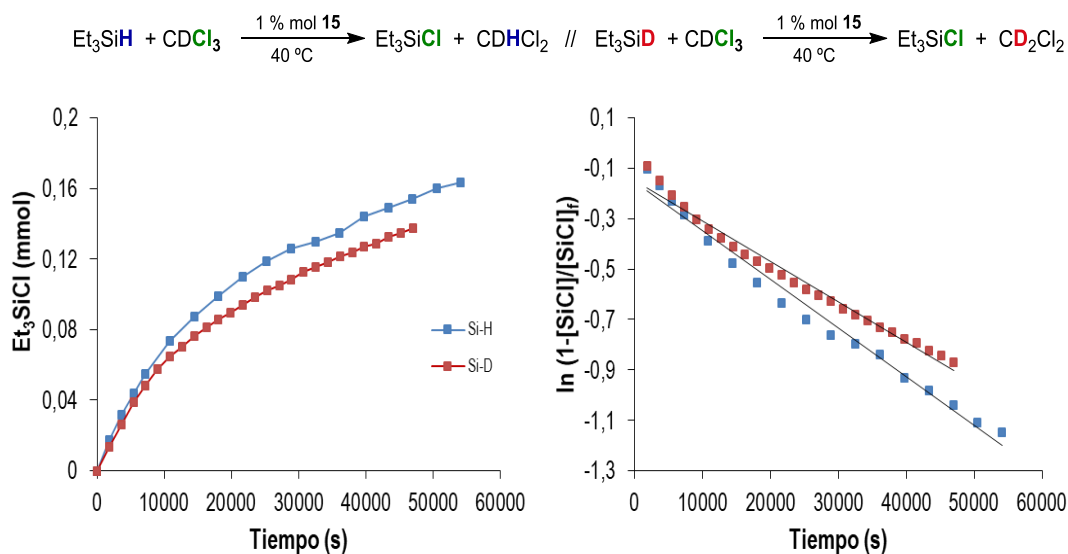


Figura II.3.6. Cloración de Et_3SiH y Et_3SiD representada en formación de Et_3SiCl en mmol frente al tiempo. Cinéticas de primer orden. $\text{KIE}(k_{\text{H}}/k_{\text{D}}) = 1.22 \pm 0.05$.

Además, se ha llevado a cabo la deshalogenación de CDBr_3 con trietilsilano, a 40°C y con el precatalizador **15**, con el objetivo de ver la influencia del átomo halogenado en la activación del enlace C-X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). La desbromación resulta ser 3 veces más rápida que la desclorinación, ya que la constante de velocidad de formación de Et_3SiBr es de $(12.62 \pm 0.22) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (Figura II.3.7). Este resultado indica que la activación C-Halógeno podría estar implicada en la etapa limitante de la reacción.

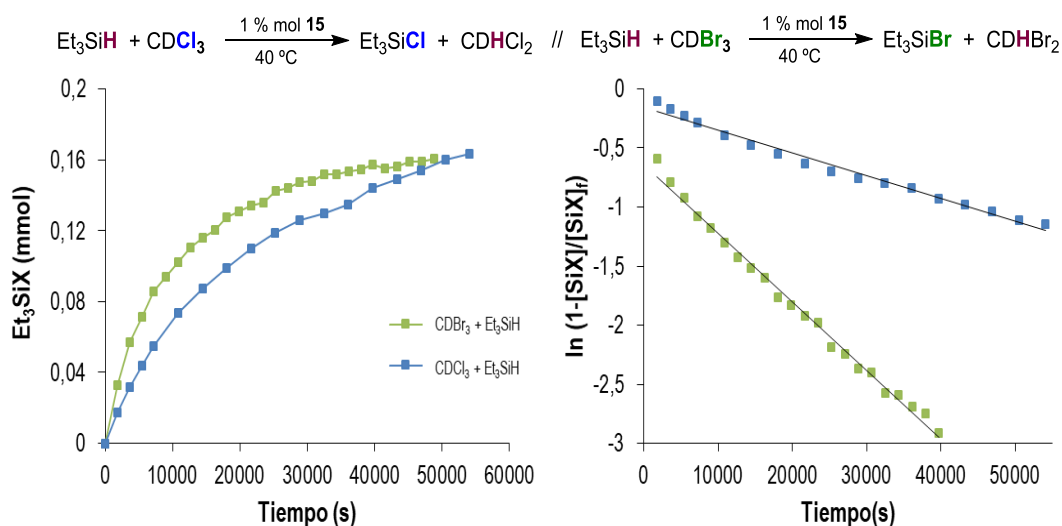


Figura II.3.7. Deshalogenación de CDCl_3 y CDBr_3 con Et_3SiH representadas en formación de Et_3SiX ($X = \text{Halógeno}$) en mmol frente al tiempo y cinéticas de primer orden.

Como se ha explicado anteriormente, el valor positivo en la entropía podría deberse a un proceso disociativo que implicaría la escisión de PPh_3 del complejo al medio de reacción. Con la finalidad de determinar la importancia de la trifenilfosfina en el ciclo catalítico, se ha realizado la declorinación de CDCl_3 con Et_3SiH en presencia de un exceso de trifenilfosfina (1.5 equivalentes), con respecto al complejo, a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y con el precatizador **15**. Los resultados comparados con la misma reacción pero sin añadir PPh_3 , se muestran en las gráficas de la Figura II.3.8.

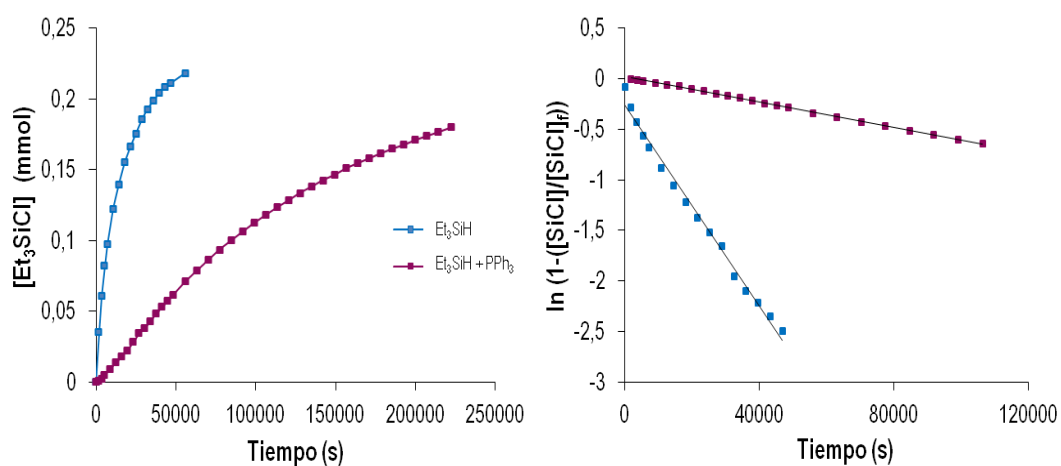


Figura II.3.8. Declorinación de CDCl_3 con Et_3SiH en ausencia y presencia de PPh_3 a $50\text{ }^\circ\text{C}$ catalizada por **15**.

La reacción de conversión en trietilclorosilano se ralentiza significativamente en presencia de un exceso de trifenilfosfina en comparación con la misma reacción en ausencia de la misma. La constante cinética obtenida para la primera reacción es de $(1.25 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ mientras que la velocidad de la reacción sin fosfina es 10 veces más rápida (Tabla II.3.4, entrada 3). A la vista de los resultados, la saturación de trifenilfosfina en el precatizador podría dificultar la disociación de la fosfina coordinada disminuyendo la velocidad de la reacción como se observa en la Figura II.3.8.

El ciclo catalítico propuesto para esta reacción, el cual se explicará detenidamente más adelante, plantea la activación del trietilsilano como primer paso en el mecanismo de reacción para dar lugar a la formación de una especie activa en el ciclo y a la liberación de hidrógeno. Esta reacción supondría un equilibrio entre el precatizador y la especie activa estando favorecida la formación del precatizador **15**. Para confirmar este hecho, se ha efectuado la declorinación de cloroformo con trietilsilano bajo una atmósfera de hidrógeno a $50\text{ }^\circ\text{C}$

catalizada por **15**. En la gráfica de la Figura II.3.9 están representadas las reacciones en ausencia y en presencia de hidrógeno. En ésta última, se observa un decrecimiento en la velocidad de reacción con respecto a la primera ya que al cabo de 16 horas, tiempo necesario para que la reacción se de por finalizada en condiciones normales, se obtiene una conversión del 48 % de Et_3SiCl . Este hecho nos afianza en la idea del mecanismo propuesto (ver más adelante) ya que al aumentar la concentración de H_2 el equilibrio se desplazaría más aún hacia la formación del precatalizador disminuyendo la velocidad de la reacción.

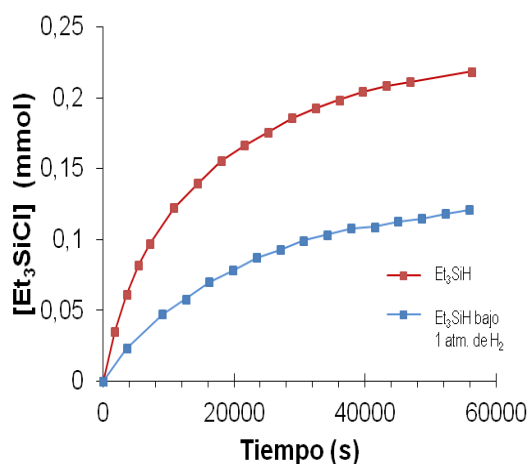


Figura II.3.9. Dechlorinación de CDCl_3 con Et_3SiH en ausencia y presencia de H_2 a 50°C catalizada por **15**.

II.3.2.4. Experimentos de control

Con el fin de comprender mejor el mecanismo de la reacción se han realizado varios experimentos de control. En el primero de ellos, se trata de una reacción *in situ* donde se disuelve el complejo en CDCl_3 (Figura II.3.10). Al cabo de 16 horas, no se observa reacción, por lo tanto se puede concluir que la activación C-Cl no ocurre en el primer paso del mecanismo de reacción y por lo tanto, para que se produzca dicha ruptura se requiere la presencia del silano en el medio de reacción.

A la vista del resultado anterior, se ha planteado un segundo experimento para estudiar la posible activación del silano. En un tubo de RMN se añade el complejo **15** y un equivalente de Et_3SiD en CD_2Cl_2 . Esta reacción se monitoriza por RMN (Figura II.3.11) y se observa, al cabo de 15 minutos, una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al hidruro del complejo a consecuencia de la incorporación del deuterio del trietilsilano en el enlace Rh-H y la aparición de un multiplete a 3.6 ppm correspondiente al Et_3SiH formado en un 20 %. Esta reacción sugiere la rápida activación reversible de Si-H provocada por el complejo **15**.

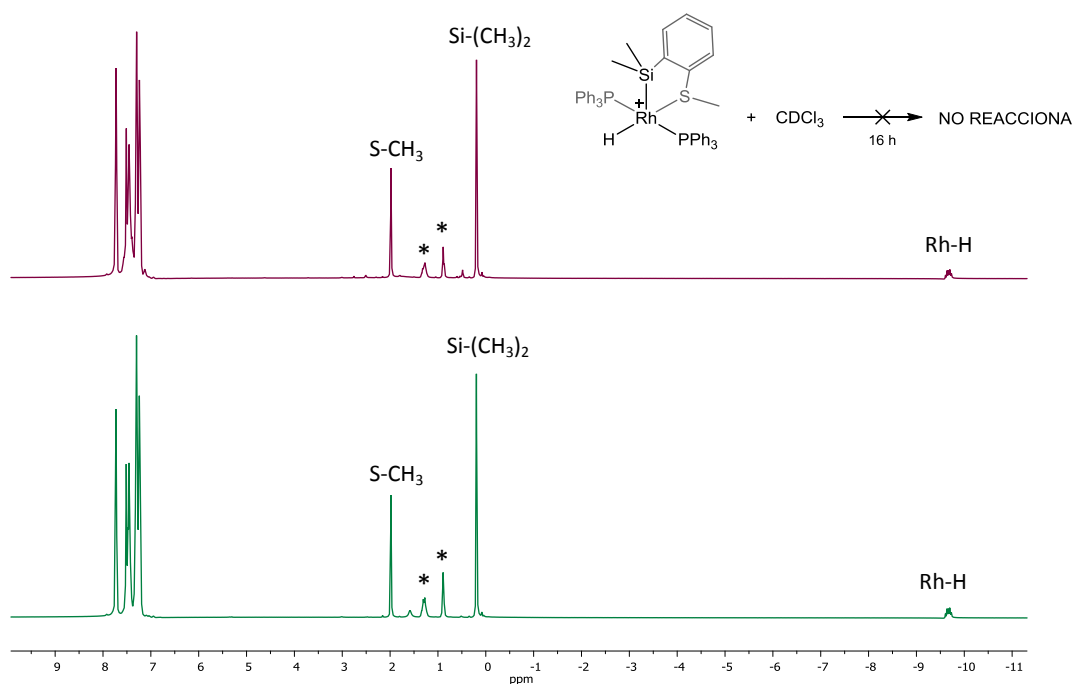


Figura II.3.10. Espectro de ^1H RMN de **15** en CDCl_3 después de 10 minutos (debajo) y al cabo de 16 horas (arriba).
(*Pentano)

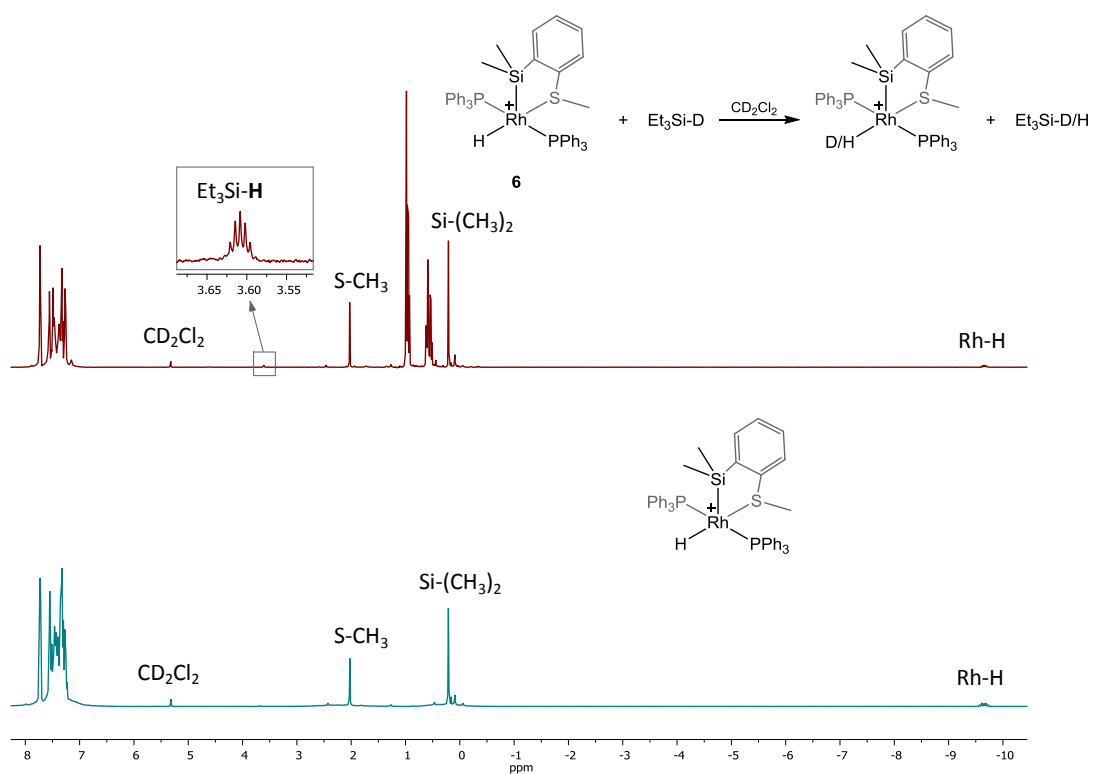


Figura II.3.11. Espectro de ^1H RMN de **15** en CD_2Cl_2 (debajo). Espectro de ^1H RMN de **15** en presencia de un equivalente de Et_3SiD en CD_2Cl_2 y al cabo de 10 minutos (arriba).

II.3.2.5. Ciclo catalítico propuesto

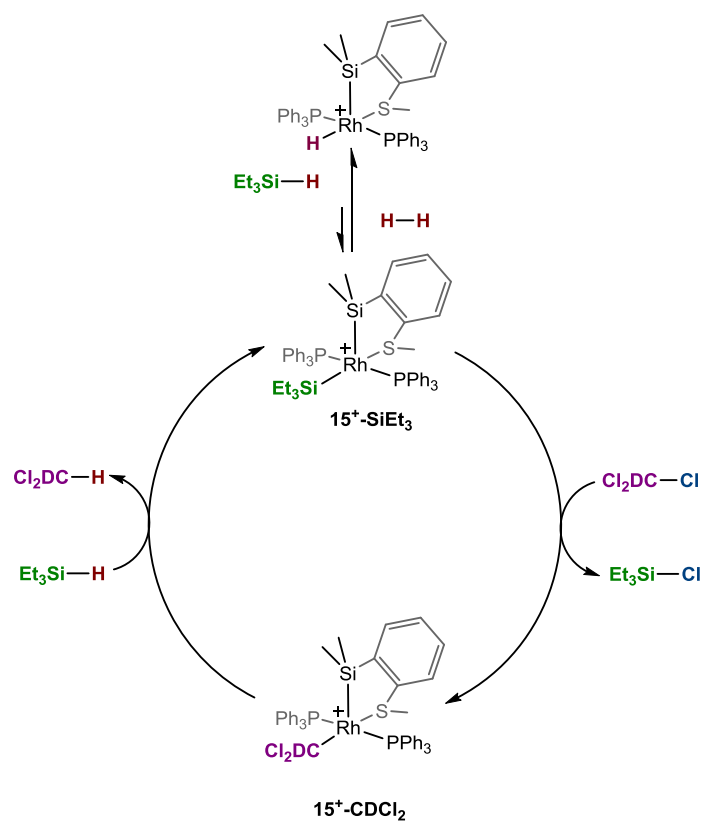
Con todos los resultados obtenidos durante este trabajo, se ha podido proponer un ciclo catalítico simplificado para la deshalogenación de cloroformo con trietilsilano usando como precatalizador el complejo **15**.

Para comenzar, se sabe que no hay efecto isotópico cinético cuando se utiliza Et_3SiD ($\text{KIE}_{\text{Si-H/Si-D}} \approx 1$), por lo tanto, la activación del silano no se considera como la etapa limitante de la reacción. Además, la velocidad de la reacción depende de la naturaleza del átomo halogenado, ya que como se ha demostrado, la activación C-Br es más rápida que C-Cl. El valor positivo de la entropía de activación nos indica la disociación de PPh_3 y cuando la reacción se lleva a cabo con un exceso de trifenilfosfina o bajo una atmósfera de H_2 , se observa una reducción en la velocidad. Por último, el complejo **15** no reacciona con CDCl_3 , sin embargo, se aprecia un intercambio H/D entre **15** y Et_3SiD del 20 % suponiendo que por ese motivo la coordinación del silano al centro metálico estaría menos favorecida en el equilibrio.

De esta manera, en la primera etapa se propone la activación del trietilsilano con el precatalizador **15**⁺, dando lugar a **15**⁺-**SiEt**₃ como especie activa en el ciclo catalítico y la liberación de hidrógeno molecular (Esquema II.3.14). Esta reacción, entre las dos especies, se encuentra en equilibrio y además esta favorecida hacia **15**⁺ (aumento de $[\text{H}_2]$).

En el segundo paso, se produce la activación del enlace C-Cl del cloroformo con la especie activa **15**⁺-**SiEt**₃ para formar una nueva especie activa **15**⁺-**CDCl**₂ y la liberación de una molécula de trietilclorosilano. Este paso se propone como la etapa limitante de la reacción, en la cual estaría implicada la disociación de PPh_3 de **15**⁺-**SiEt**₃ ($\Delta S^\ddagger > 0$ y exceso de PPh_3) para dar lugar a un estado de transición, donde se produciría el acercamiento del cloroformo al centro metálico.

En la última etapa, **15**⁺-**CDCl**₂ reaccionaría con una nueva molécula de Et_3SiH desprendiéndose un equivalente de diclorometano monodeuterado y coordinándose el fragmento Et_3Si al rodio para volver a regenerar la especie **15**⁺-**SiEt**₃ y cerrar el ciclo.



Esquema II.3.14. Ciclo catalítico propuesto y simplificado para la decloración de CDCl_3 catalizada por **15**.

II.3.3. CONCLUSIONES

II.3.3. CONCLUSIONES

1. El complejo $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{SiMe}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})\}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**15**) se ha utilizado como precatalizador para la reacción de deshalogenación de cloroformo deuterado con trietilsilano a 40 °C dando lugar a clortrietilsilano y diclorometano monodeuterado como productos. La velocidad de cloración de diferentes silanos con CDCl_3 ha resultado ser más rápida para alquilsilanos en comparación con arilsilanos siguiendo el orden $\text{Et}_3\text{SiH} > \text{Me}_2\text{PhSiH} > \text{MePh}_2\text{SiH} \gg \text{Ph}_3\text{SiH}$. Esta tendencia descarta un mecanismo de radicales libres, el cual implicaría una tendencia inversa.
2. La deshalogenación de bromuros y cloruros de alquilo con trietilsilano presenta reactividades diferentes, siendo los bromuros los más rápidos en reducirse. Los cloruros terciarios arílicos presentan mayor conversión que los cloruros terciarios alquílicos al cabo de 12 horas de reacción. La decloración de compuestos policlorados potencialmente contaminantes catalizada por **15** ha resultado ser efectiva para los isómeros hexaclorociclohexano mientras que para DDT, DDD y metoxicloro no se ha conseguido obtener la decloración completa.
3. El estudio cinético de deshalogenación de cloroformo con trietilsilano entre 40 y 55 °C ha permitido obtener los parámetros de la barrera de activación: $\Delta H^\ddagger = 106.6 \pm 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 49.9 \pm 17.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\Delta G_{(298)}^\ddagger = 91.7 \pm 10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por otra parte, el estudio del efecto isotópico cinético de la decloración de cloroformo con Et_3SiH y Et_3SiD ($\text{KIE} = 1.2$) nos indica que la activación Si-H no es la etapa limitante de la reacción. Por último, tanto un exceso de PPh_3 como la presencia de una atmósfera de H_2 produce un decrecimiento significativo en la velocidad de la reacción.
4. Los resultados obtenidos nos ha permitido proponer un ciclo catalítico simplificado para la deshalogenación de cloroformo deuterado con trietilsilano en el que la activación del enlace C-X forma parte de la etapa determinante.

II.3.4. BIBLIOGRAFÍA

II.3.4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 G. H. Schneller and G. B. L. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 1027–1029.
- 2 W. H. C. Rueggeberg and W. A. Cook, *US Patent* 2, 500, 961.
- 3 F. Alonso, I. P. Beletskaya and M. Yus, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4009–4091.
- 4 K. Sasaki, T. Ishizaka, T. Suzuki, M. Takeda and M. Uchiyama, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1991, **46**, 662–669.
- 5 M. M. Ulaszewska, E. Zuccato and E. Davoli, *Chemosphere*, 2011, **83**, 774–782.
- 6 M. A. Ashraf, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, **24**, 4223–4227.
- 7 S. Kanan and F. Samara, *Trends Environ. Anal. Chem.*, 2018, **17**, 1–13.
- 8 M. A. Keane, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 800–821.
- 9 J. G. de Vries and C. J. Elsevier, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Ed. Willey VCH, Weinheim, Germany, 2007, ch. 18, pp. 513–546. DOI: 10.1002/9783527619382.ch18
- 10 A. R. Pinder, *Synthesis*, 1980, **6**, 425–452.
- 11 M. Bühl, I. V. Vrček and H. Kabrede, *Organometallics*, 2007, **26**, 1494–1504.
- 12 T. Braun, D. Noveski, B. Neumann and H. G. Stammler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2745–2748.
- 13 M. E. Logan and M. E. Oinen, *Organometallics*, 2006, **25**, 1052–1054.
- 14 A. Bhattacharjya, P. Klumphu and B. H. Lipshutz, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 1122–1125.
- 15 G. V. Lowry and M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 3217–3223.
- 16 G. V. Lowroy and M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 696–702.
- 17 W. W. Mcnab, R. Ruiz and M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 149–153.
- 18 S. Ordóñez, H. Sastre and F. V. Díez, *Thermochim. Acta*, 2001, **379**, 25–34.
- 19 J. W. Bozzelli, Y. Chen and C. Steven, *Chem. Eng. Commun.*, 1992, **115**, 1–11.
- 20 T. Hara, K. Mori, M. Oshiba, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *Green Chem.*, 2004, **6**, 507–509.
- 21 A. Arcadi, G. Cerichelli, M. Chiarini, R. Vico and D. Zorzan, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 3404–3407.
- 22 V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 279–286.
- 23 N. Iranpoor, H. Firouzabadi and R. Azadi, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 887–890.
- 24 J. J. Dunsford and K. J. Cavell, *Organometallics*, 2014, **33**, 2902–2905.
- 25 T. You, Z. Wang, J. Chen and Y. Xia, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 1340–1346.

- 26 M. E. Cucullu, *Organometallics*, 1999, **18**, 1299–1304.
- 27 A. Sisak, O. B. Simon and K. Nyíri, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, **213**, 163–168.
- 28 M. L. Buil, M. A. Esteruelas, S. Niembro, M. Oliván, L. Orzechowski, C. Pelayo and A. Vallribera, *Organometallics*, 2010, **29**, 4375–4383.
- 29 M. S. Viciu, G. A. Grasa and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2001, **20**, 3607–3612.
- 30 O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor and S. P. Nolan, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 3173–3180.
- 31 N. Marozsán, H. Horváth, A. Erdei and F. Joó, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **425**, 103–109.
- 32 J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674–2678.
- 33 J. Huang, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 2370–2375.
- 34 Y. Ben-David, M. Gozin, M. Portnoy and D. Milstein, *J. Mol. Catal.*, 1992, **73**, 173–180.
- 35 L. Yet, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 9349–9403.
- 36 L. W. Menapace and H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3047–3051.
- 37 H. G. Kuivila, *Synthesis*, 1970, 499–509.
- 38 I. Terstiege and R. E. Maleczka, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 342–343.
- 39 C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 188–194.
- 40 C. Chatgililoglu, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1229–1251.
- 41 C. Chatgililoglu, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 2310–2320.
- 42 R. J. Rahaim and R. E. Maleczka, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 8823–8826.
- 43 M. Ahrens, G. Scholz, T. Braun and E. Kemnitz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 5328–5332.
- 44 R. Boukherroub, C. Chatgililoglu and G. Manuel, *Organometallics*, 1996, **15**, 1508–1510.
- 45 M. P. Doyle, C. C. McOske and C. T. West, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 1393–1396.
- 46 F. Stöhr, D. Sturmayer and U. Schubert, *Chem. Commun.*, 2002, **2**, 2222–2223.
- 47 D. T. Ferrughelli and I. T. Horváth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 806–807.
- 48 K. Fujita, M. Owaki and R. Yamaguchi, *Chem. Commun.*, 2002, 2964–2965.
- 49 A. A. Peterson, K. A. Thoreson and K. McNeill, *Organometallics*, 2009, **28**, 5982–5991.
- 50 A. A. Peterson and K. McNeill, *Organometallics*, 2006, **25**, 4938–4940.
- 51 M. A. Esteruelas, *Organometallics*, 1999, **18**, 1110–1112.
- 52 G. Lázaro, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, M. Iglesias, J. J. Pérez-Torrente and L. A. Oro, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 495–503.

- 53 J. Yang and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12656–12657.
- 54 J. Yang and M. Brookhart, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 175–187.
- 55 M. A. Esteruelas, J. Herrero and M. Oliván, *Organometallics*, 2004, **23**, 3891–3897.
- 56 V. J. Scott, R. Çelenligil-Çetin and O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2852–2853.
- 57 R. Panisch, M. Bolte and T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9676–9682.
- 58 N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik and T. Müller, *Organometallics*, 2011, **30**, 4087–4096.
- 59 N. Kordts, S. Künzler, S. Rathjen, T. Sieling, H. Großekappenberg, M. Schmidtman and T. Müller, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 10068–10079.
- 60 C. B. Caputo and D. W. Stephan, *Organometallics*, 2012, **31**, 27–30.
- 61 J. M. Bayne, M. H. Holthausen and D. W. Stephan, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 5949–5957.
- 62 Z. Rappoport and Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, 2003, ch. 7, pp. 469–489, DOI: 10.1002/0470857269.ch7
- 63 D. Seyferth, *Organometallics*, 2001, **20**, 4978–4992.
- 64 K. Subramanian, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **38**, 637–650.
- 65 J. M. Zeigler and F. W. G. Fearon, *Silicon-Based Polymer: A Comprehensive Resource*, American Chemical Society, 1989, ch. 31, pp. 565–591, DOI: 10.1021/ba-1990-0224.ch031
- 66 S. Azpeitia, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 1901–1905.
- 67 J. A. M. S. and D. G. M. Lesage, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 5413–5414.
- 68 J. Breitenfeld, R. Scopelliti and X. Hu, *Organometallics*, 2012, **31**, 2128–2136.

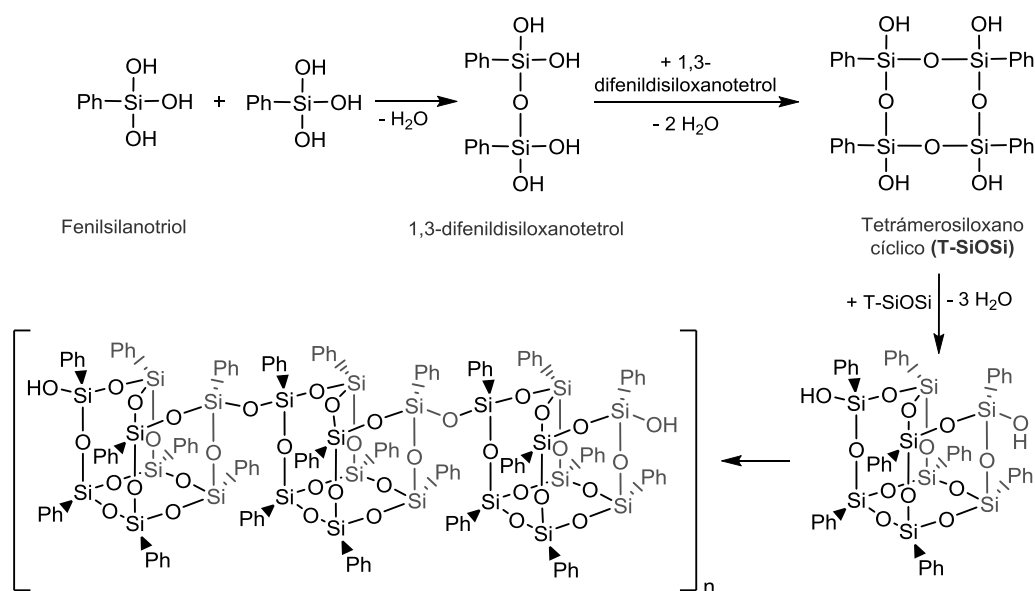
CAPÍTULO 4

II.4. SOLVÓLSIS DE HIDROSILANOS CATALIZADA POR COMPLEJOS HIDRURO-SILIL-Ir(III)

II.4.1. INTRODUCCIÓN

II.4.1. INTRODUCCIÓN

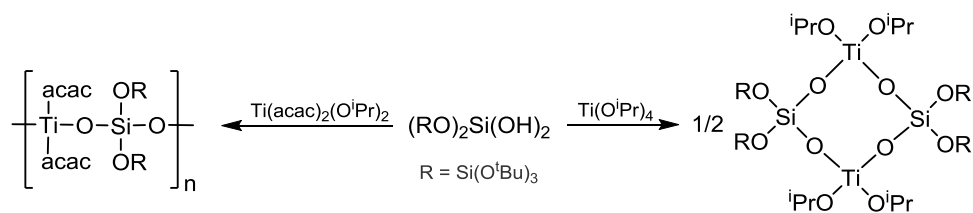
Un importante grupo de compuestos derivados de silicio son los silanoles, que poseen al menos un grupo alcohol unido a un átomo de silicio (R_3Si-OH). Las aplicaciones de este tipo de compuestos se centran en la síntesis de materiales poliméricos y en síntesis orgánica. Los silanoles y sus derivados (di- o trisilanol, silanodiol, silanotriol etc) pueden dar lugar a policondensaciones, eliminándose una molécula de agua por cada dos grupos Si-OH, para formar unidades de siloxano ($R_3-Si-O-Si-R_3$) más estables y repetitivas que se pueden convertir finalmente en productos poliméricos (Esquema II.4.1).^{1,2}



Esquema II.4.1. Síntesis de estructuras poliméricas basadas en policondensaciones intermoleculares sucesivas partiendo de silanotrioles.

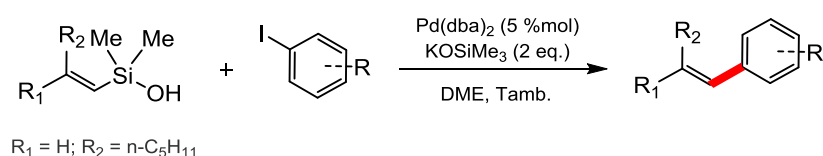
Además, la combinación de estos compuestos, que contienen uno o varios grupos OH con metales de transición, da lugar a metalasiloxanos mono-, di- o tridimensionales considerados como precursores de polímeros de silicona que contienen un metal en el esqueleto polimérico (Esquema II.4.2). Un balance entre factores electrónicos y estéricos es clave para la estabilización de este tipo de compuestos.³

Por otro lado, los éteres de sililo o alcoxisilanos ($R_3-Si-O-R$) juegan un papel importante en síntesis orgánica como grupos protectores para compuestos con funcionalidades susceptibles de reacción como por ejemplo los alcoholes.⁴



Esquema II.4.2. Ruta sintética para la preparación de metalasiloxanos y polímeros siloxanos metálicos a partir de silanodíoles voluminosos.

Debido al bajo coste, baja toxicidad y elevada estabilidad química, los silanoles, silanodíoles, silanotrioles o incluso los silanolatos (las sales de los silanoles) se han empleado como alternativa a otros reactivos convencionales, organoboranos, organoestaños y organozinc, en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por complejos de paladio en presencia de haluros de arilo o vinilo (Esquema II.4.3).⁵⁻⁷ También se ha utilizado fenildimetilsilanol (PhMe₂SiOH), trifenilsilanol (Ph₃SiOH) y algunos silanodíoles (R₂Si(OH)₂) se han utilizado como organocatalizadores para la activación de grupos carbonílicos.⁸



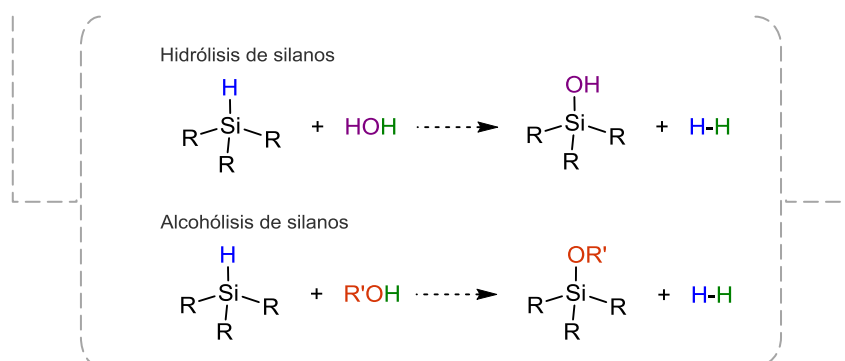
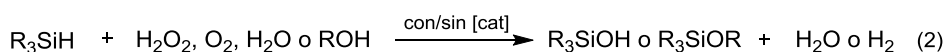
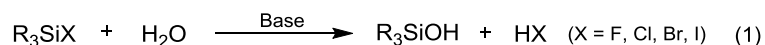
Esquema II.4.3. Acoplamiento cruzado de yoduros de arilo con silanoles.

Una de las rutas para la obtención de silanoles, comentada en el Capítulo 3, es la hidrólisis de halosilanos, especialmente clorosilanos (Esquema II.4.4, Ec. 1). Sin embargo, los silanoles sintetizados a partir de clorosilanos requieren condiciones de pH estrictas para neutralizar el HCl generado en el medio de reacción y evitar la autocondensación y formación de siloxano como producto no deseado.^{9,10} Una ruta alternativa para la síntesis de silanoles consiste en los diferentes métodos de oxidación de hidrosilanos con H₂O₂,^{11, 12} O₂,¹³ H₂O¹⁴ y alcoholes^{15, 16} (Esquema II.4.4, Ec. 2).

La solvólisis de hidrosilanos produce el correspondiente silanol, cuando se utiliza agua, o éteres de sililo, cuando se utilizan alcoholes. De esta manera, tanto el agua como los alcoholes se convierten en oxidantes ideales ya que como producto secundario se genera H₂,

medioambientalmente más beneficioso que otros residuos indeseados o tóxicos generados en cantidades estequiométricas procedentes de oxidantes fuertes como permanganato de potasio o tetróxido de osmio entre otros (Esquema II.4.4, Ec. 3).¹⁷⁻¹⁹ Además, el hidrógeno generado confiere un valor adicional al proceso, ya que podría usarse como reactivo en numerosos procesos industriales²⁰ tales como en la síntesis de metanol²¹ o amoníaco.²²

El hidrógeno se considera actualmente como una alternativa a los combustibles fósiles, pero su almacenamiento y transporte siguen siendo un reto.²³ Sin embargo, existen varias sustancias consideradas como materiales potenciales de almacenamiento de hidrógeno tales como los aductos amoníaco borano y amino boranos, el ácido fórmico y los organosilanos.²⁴⁻²⁷ El enlace débil Si-H que presentan los hidrosilanos les convierte en buenos candidatos como materiales de almacenamiento o fuentes de hidrógeno.²⁸ Aunque en la hidrólisis o alcoholólisis de hidrosilanos en sistemas no catalíticos la activación del enlace Si-H está termodinámicamente favorecida, el proceso es cinéticamente muy lento.²⁹ En consecuencia, se han desarrollado sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos con metales de transición capaces de catalizar estas reacciones para liberar hidrógeno a partir de organosilanos.



Esquema II.4.4. Diferentes rutas para la síntesis de silanoles.

Se han descrito sistemas catalíticos heterogéneos para la hidrólisis de silanos con diferentes nanopartículas metálicas como catalizadores en diversos soportes.³⁰⁻³² Las mejores actividades

catalíticas en la reacción de oxidación de fenildimetilsilano con agua en condiciones suaves se han registrado con catalizadores de Au y Pd. Con el catalizador de oro nanoporoso (AuNPore) al 1 % en moles³³ se ha conseguido un TOF de 100 h⁻¹, mientras que con nanopartículas de oro soportado en nanotubos de carbono (AuCNT) al 0.001 % en moles³⁴ se obtuvo un TOF = 12000 h⁻¹. El mejor resultado para la obtención de PhMe₂SiOH se ha conseguido con nanopartículas de paladio en una matriz de oxihidróxido de aluminio, Pd/AlO(OH), a temperatura ambiente y con una carga de catalizador de 0.001 % (TOF de 20000 h⁻¹).³⁵

Por otra parte, se han desarrollado sistemas catalíticos homogéneos para la transformación de hidrosilanos a silanoles con la respectiva generación de H₂ mediante catalizadores de hierro,³⁶ rutenio,^{12, 37} renio,^{38, 39} rodio^{40, 41} e iridio.⁴²

En 1989, Crabtree descubrió la elevada actividad catalítica del complejo [IrH₂(THF)₂(PPh₃)₂]SbF₆ en la alcoholisis de trietilsilano a 25 °C en CH₂Cl₂ (Figura II.4.1). Este tipo de complejos con una o más moléculas de disolvente coordinadas al centro metálico (THF en este caso) pueden generar vacantes coordinativas y favorecer la activación de enlaces C-H y Si-H en condiciones suaves de reacción. Además, este estudio de oxidación de Et₃SiH con diferentes alcoholes indica la siguiente tendencia en la velocidad de reacción: OH_{secundarios} > OH_{primarios} > OH_{terciarios}.⁴³

Años más tarde se sintetizaron complejos de iridio catiónicos con ligandos bidentados bis-(1-pirazolil)metano y derivados que catalizaban la reacción de alcoholisis de silanos con una amplia variedad de reactivos (Figura II.4.1).⁴⁴ Asimismo, se han descrito los complejos de Ir catiónicos y neutros [Ir(2-fenilpiridina)Cp*(NCMe)][BAR^F₄]⁴⁵ y [IrCp*(Cl)₂(NHC)],⁴⁶ los cuales alcanzan valores elevados de TOF (Figura II.4.1).

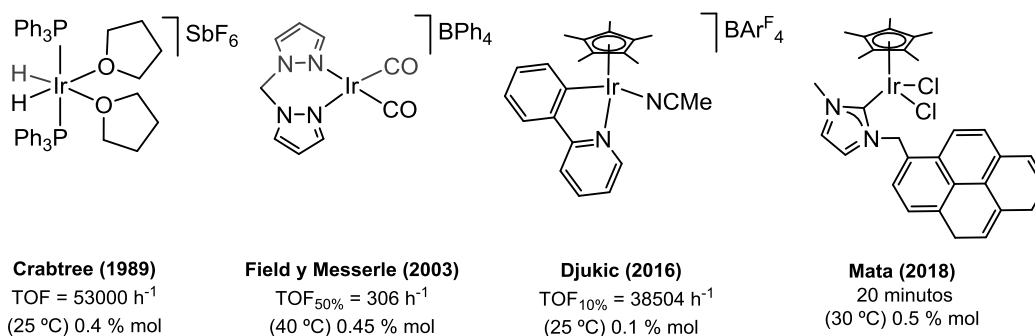


Figura II.4.1. Precatalizadores de iridio publicados para la alcoholisis de hidrosilanos. Datos de TOF correspondientes a la metanolisis de Et₃SiH.

Con respecto a las reacciones de hidrólisis, se han estudiado complejos de iridio(III) con ligandos quelato carbeno N-heterocíclicos con buenas actividades catalíticas (Figura II.4.2).⁴⁷ En el trabajo de Oro en 2014, se describe la actividad catalítica de un complejo previamente sintetizado, $[\text{Ir}(\text{H})(\text{OTf})(\text{NSiN})(\text{coe})]$, (Figura II.4.2) donde se produce una diferencia significativa en la reactividad cuando la misma reacción se lleva a cabo en diferentes disolventes como CH_2Cl_2 o THF ($\text{TOF} = 510 \text{ h}^{-1}$ y 1890 h^{-1} respectivamente). De esta manera, la frecuencia de repetición de estos procesos depende tanto de la naturaleza del silano, que puede atribuirse al impedimento estérico alrededor del átomo de silicio, como del disolvente usado.¹⁴

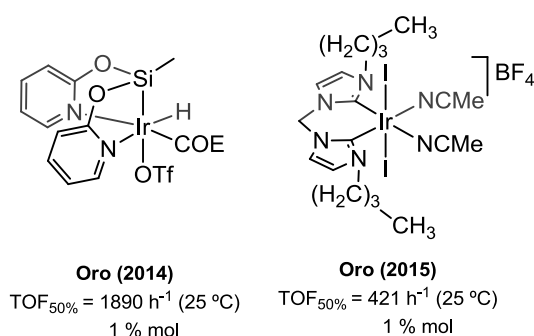


Figura II.4.2. Precatalizadores de iridio publicados para la hidrólisis de silanos. Datos de TOF correspondientes a la hidrólisis de Et_3SiH .

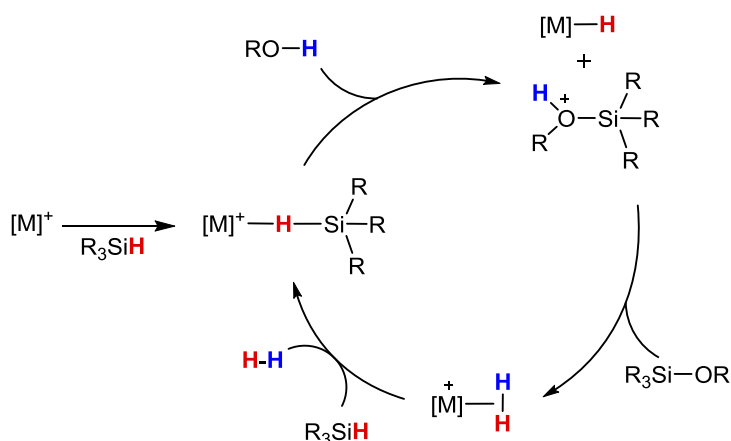
Para estas reacciones de hidrólisis de silanos catalizadas por complejos de iridio, Crabtree propuso en 1989 un mecanismo electrófilo.⁴³ Hasta ese momento, el mecanismo catalítico de solvólisis de hidrosilanos se explicaba mediante la activación del enlace Si-H llevada a cabo por la adición oxidativa del silano. Sin embargo, una serie de resultados basados en estudios mecanísticos, como por ejemplo: actividad catalítica muy elevada; inactividad del mismo catalizador de iridio en la hidrosililación de olefinas (reacción que implica la adición oxidativa del enlace Si-H); estudios previos donde los ligandos H_2 ^{48, 49} y MeI ^{50, 51} se coordinan al centro de Ir(III) catiónico ($\text{IrH}_2\text{S}_2\text{L}_2^+$, S (disolvente) = THF, MeOH, H_2O o Me_2CO ; L = PPh_3 o PCy_3) sin llevar a cabo la adición oxidativa, y la posibilidad de activación del enlace C-I del ligando MeI coordinado mediante el ataque nucleófilo de NEt_3 , dieron pie a proponer un mecanismo electrofílico.

El ciclo catalítico propuesto para la solvólisis de hidrosilanos se describe como un mecanismo electrofílico de esfera externa donde la activación Si-H del hidrosilano se produce por

coordinación σ -H-SiR₃ del ligando al centro metálico electrofílico (Esquema II.4.5). Para que se produzca la coordinación η^1 -H-SiR₃ en complejos coordinativamente saturados, se requiere una vacante coordinativa en el precatalizador generada previamente a partir de la disociación de una molécula de disolvente o de un ligando.^{14, 43, 47}

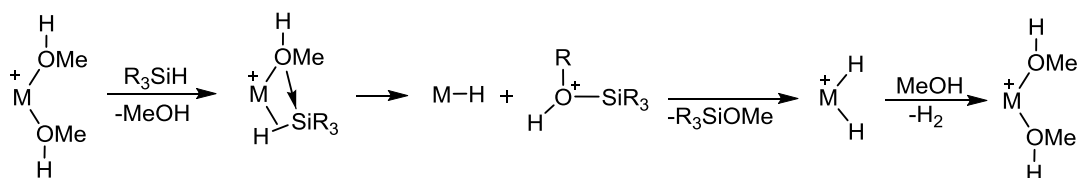
En la segunda etapa del ciclo, se produce el ataque nucleófilo del alcohol o agua al átomo de silicio con la transferencia del átomo de hidrógeno del silicio al metal generando un catión R₃SiOHR⁺ que debido a su alta reactividad reacciona con el hidrurocomplejo de iridio para liberar el silanol o sililéter y formar un complejo de dihidrógeno. Además, mediante cálculos teóricos se han propuesto dos mecanismos diferentes en el proceso del ataque nucleófilo, el primero de ellos situando al sustrato detrás del silicio y el segundo llevando a cabo un ataque frontal del nucleófilo al átomo de silicio.^{52, 53}

Por último, la coordinación de un segundo hidrosilano al centro metálico genera la liberación de hidrógeno cerrando el ciclo catalítico.



Esquema II.4.5. Mecanismo electrofílico para la solvólisis de silanos.

A pesar de que el primer mecanismo electrofílico propuesto fue el de Crabtree (Esquema II.4.6),⁴³ donde se describe la coordinación dihapta del hidrosilano al centro metálico (η^2 -H-SiR₃) por disociación de una molécula de disolvente (MeOH) y se plantea el ataque intramolecular del MeOH coordinado al átomo de silicio y posterior formación de un dihidruro,^{14, 44-47} los ciclos catalíticos se han representado generalmente como el que se muestra en el Esquema II.4.5 independientemente del complejo empleado.



Esquema II.4.6. Mecanismo electrófilo para la alcoholisis de silanos propuesta por Crabtree.

Desde entonces, se han propuesto mecanismos electrófilos similares para la hidrólisis y alcoholisis de silanos utilizando una variedad de complejos de metales de transición como catalizadores electrofílicos.^{36, 54} Para que este mecanismo se lleve a cabo es necesario que los catalizadores contengan centros metálicos electropositivos que polarizan el enlace Si-H favoreciendo el ataque nucleófilo al átomo de silicio oxofílico.

El carácter electrófilo del iridio(III) cargado positivamente disminuye la retrodonación del metal hacia el orbital σ^* Si-H predominando el carácter σ -dador del silano al centro metálico. Esta disminución en la retrodonación implica una correlación inversa del carácter electrófilo del átomo de silicio, siendo éste último más electrófilo. Esta característica tiende a desfavorecer la adición oxidativa del silano facilitando el mecanismo electrófilo y la activación del enlace Si-H mediante ataque nucleofílico. Además, el incremento en electrofilia en el átomo de silicio en una coordinación monohapta en comparación con una coordinación dihapta hace al primero más susceptible a un ataque nucleófilo.⁵⁵

La mayoría de los catalizadores estudiados son catiónicos, sin embargo, existen algunos complejos neutros que catalizan la misma reacción. Por ejemplo, el complejo neutro de níquel que se describe en el Figura II.4.3, es un precatalizador dímero que por escisión de un enlace O-Ni de cada centro metálico genera la especie activa de níquel(II). En este caso, la formación de un complejo de níquel(IV) por adición oxidativa del silano es improbable debido a la poca capacidad del ligando tridentado para proporcionar estabilidad a dicho metal en estados de oxidación más elevados.⁵⁶

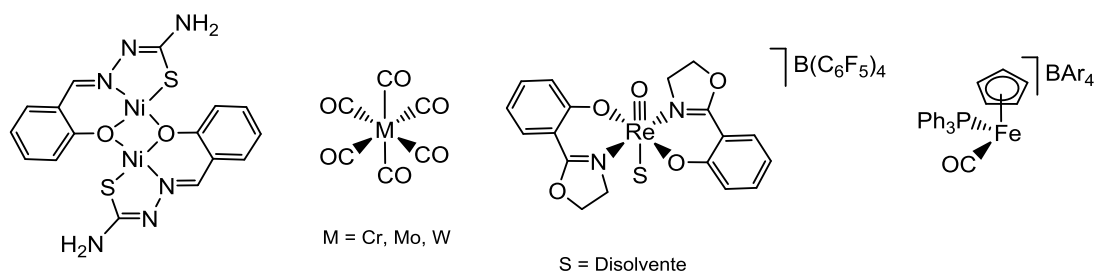


Figura II.4.3. Precatalizadores de diferentes metales de transición que siguen el mecanismo electrófilo de solvólisis de silanos.

Los complejos neutros de cromo, molibdeno y wolframio descritos (Figura II.4.3) contienen seis ligandos carbonilo coordinados al metal. A pesar del estado de oxidación bajo, estos complejos presentan una deficiencia electrónica en el centro metálico debida a la elevada retrodonación $M \rightarrow CO$, de manera que la retrodonación del orbital d del metal al orbital σ^* de Si-H queda limitada.⁵⁷ Al igual que se observa en el complejo de hierro,^{53, 58} los compuestos que contienen uno o varios ligandos electroatrayentes como CO, hacen que el centro metálico se comporte como un ácido de Lewis impidiendo la adición oxidativa.^{59, 60} En el complejo catiónico oxorenio(V) se contemplan 3 rutas alternativas mediante cálculos teóricos para llevar a cabo la solvólisis; el mecanismo iónico de esfera externa, el mecanismo de adición $[2 + 2]$ y el mecanismo por adición oxidativa, siendo la primera la más favorable debido a la baja barrera de activación en la etapa limitante de la reacción y al elevado estado de oxidación de metal.⁵²

Aún conociéndose catalizadores de diferentes metales útiles para estas reacciones, los complejos catiónicos de iridio, capaces de actuar a través de mecanismos electrofílicos en muy diversas reacciones, siguen despertando gran interés debido a su elevada capacidad para transferir electrofilia y provocar la activación del enlace Si-H.^{61, 62}

En los últimos años, nuestro grupo de investigación se ha centrado en el estudio y síntesis de ligandos multidentados tioetersilano⁶³ para formar complejos neutros y catiónicos de rodio e iridio(III) con diferentes aplicaciones. Además se ha demostrado que estos ligandos estabilizan los complejos catiónicos de rodio e iridio.^{64, 65}

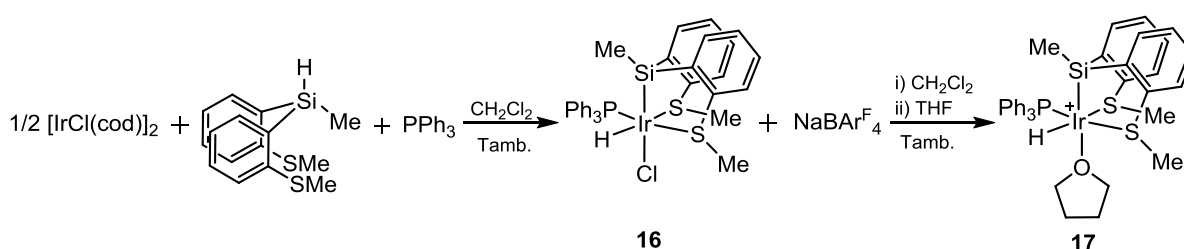
En este capítulo, se ha estudiado la actividad catalítica en la solvólisis de hidrosilanos de uno de los complejos ya descritos previamente, un compuesto saturado catiónico de iridio(III), de fórmula $[Ir(H)\{SiMe(o-C_6H_4SMe)_2\}(PPh_3)(THF)][BAR^F_4]$. Además, se han realizado estudios cinéticos y experimentos de RMN con el objetivo de comprender el mecanismo de la reacción. Los experimentos del efecto isotópico cinético (KIE) realizados, muestran para el complejo **17**

un valor inusual y muy elevado de KIE_{Et_3SiH/Et_3SiD} el cual se puede atribuir a un efecto de túnel cuántico en el proceso.

II.4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

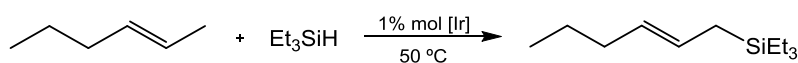
II.4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción del dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ con una cantidad equimolecular del prolígando tridentado $\text{SiHMe}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$ y trifenilfosfina, da lugar a la formación del complejo neutro de Ir(III), $[\text{IrCl}(\text{H})\{\text{SiMe}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)]$ (**16**) tal y como queda reflejado en el Esquema II.4.7. La reacción de este complejo con la sal $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ y THF produce la eliminación del cloro y la coordinación de una molécula de disolvente THF en la vacante coordinativa para obtener el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{SiMe}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)(\text{THF})][\text{BAR}_4^{\text{F}}]$ (**17**).



Esquema II.4.7. Síntesis de los complejos hidrurosililo de iridio(III) **16** y **17**.

El complejo **17** ha resultado ser un catalizador eficaz y selectivo en la reacción tándem isomerización-sililación deshidrogenativa de alquenos internos con trietilsilano dando lugar a alil silanos terminales como producto (Esquema II.4.8). Además la reacción se ha llevado a cabo en ausencia de disolvente.⁶⁵



Esquema II.4.8. Reacción de isomerización-sililación deshidrogenativa catalizada por **17**.

El complejo **17** contiene como ligando un disolvente lábil coordinado al iridio. La labilidad del THF puede producir una vacante coordinativa necesaria para que se den reacciones catalíticas. Debido a la semejanza de **17** con otros complejos previamente estudiados en la solvólisis de hidrosilanos,¹⁴ se ha decidido estudiar la actividad catalítica del mismo para estas reacciones a temperatura ambiente.

II.4.2.1. Estudio de la reacción de hidrólisis y alcoholisis de silanos

En primer lugar, se ha realizado el estudio de la actividad catalítica de los complejos **16**, **17** y su precursor el dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ en la hidrólisis de trietilsilano a temperatura ambiente con una carga de catalizador de un 1 % en moles. Al reaccionar el trietilsilano con agua en presencia de un catalizador, se produce la oxidación hidrolítica del silano para generar trietilsilanol e hidrógeno molecular. Esta reacción se ha llevado a cabo en un sistema cerrado a volumen constante con el dispositivo *Man On the Moon*⁶⁶ el cual mide la presión de hidrógeno generado en el interior del reactor de vidrio con el tiempo. Los perfiles de reacción para cada uno de los catalizadores se representan mediante equivalentes de H_2 frente al tiempo, como se puede observar en la Figura II.4.4.

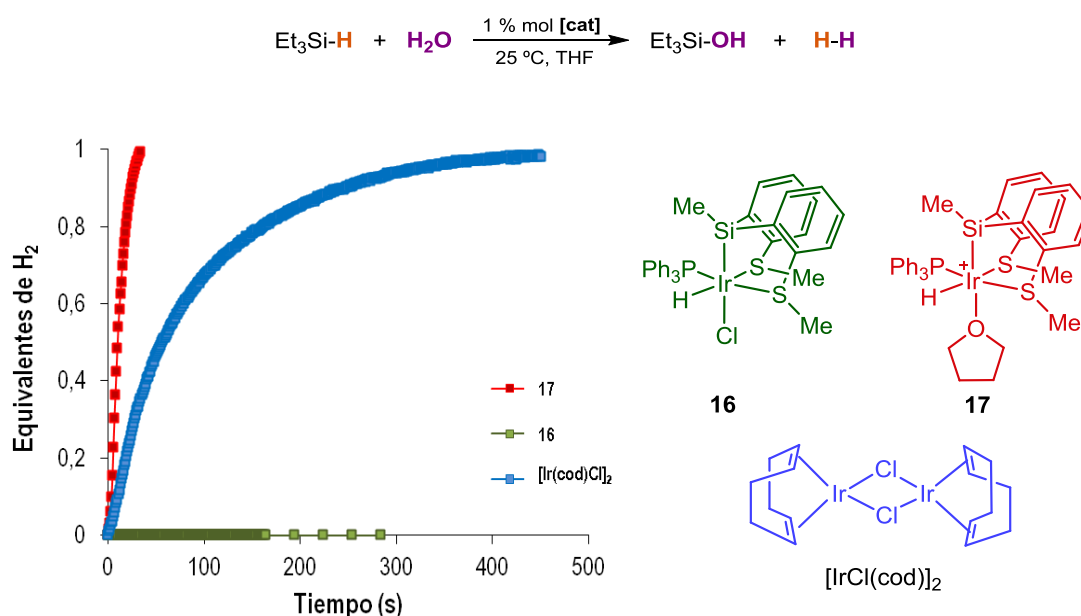


Figura II.4.4. Representación del perfil de reacción para cada uno de los complejos utilizados como precatalizadores a 25 °C. Condiciones de reacción: [**16**] = 1.9 mg, 0.0025 mmol; [**17**] = 4.2 mg, 0.0025 mmol; $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ = 0.85 mg, 0.00125 mmol); H_2O (45 μL , 2.5 mmol) y Et_3SiH (40 μL , 0.25 mmol) en 1 mL de THF.

En la gráfica se observa la ausencia de actividad catalítica cuando se utiliza el complejo **16**. El compuesto **16** es un complejo saturado y por lo tanto necesitaría una vacante coordinativa para que la reacción catalítica tuviera lugar. Por otra parte, con el dímero de iridio se consigue liberar un equivalente de hidrógeno al cabo de 7 minutos de reacción. El complejo **17** que contiene un ligando lábil es el que mayor actividad catalítica presenta, siendo 2.8 veces más

rápido que su precursor $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, obteniendo una conversión completa al cabo de 35 segundos ($\text{TOF}_{50\%} = 6276 \text{ h}^{-1}$ para $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ y 17391 h^{-1} para **17**). Las constantes de velocidad (k) y los TOF para todas las reacciones de este capítulo se encuentran recogidas en una tabla en el material suplementario. Una vez terminada la reacción, se evapora a sequedad la disolución y se hace un ^1H RMN donde se observa trietilsilanol como único producto (material suplementario). En base a los trabajos ya publicados, el complejo **17** es el catalizador de iridio más efectivo para la hidrólisis de Et_3SiH descrito hasta la fecha.^{42, 47, 62}

Con el objetivo de determinar el orden de reacción con respecto a cada reactivo, se ha llevado a cabo el estudio de hidrólisis de trietilsilano con diferentes concentraciones de catalizador (1, 0.5 y 0.1 mol % de **17**) y con diferentes concentraciones de agua (de 1 a 10 equivalentes) a temperatura ambiente.

Por un lado, en la Figura II.4.5 se muestran las representaciones gráficas de cada reacción variando la concentración de catalizador. En el primer caso, con una carga de un 1 % en moles de catalizador, la reacción finaliza en 35 segundos mientras que para la mitad de concentración de **17**, se requieren 200 segundos para obtener una conversión del 97 %. Por último, para una concentración de 0.1 % de Ir, el tiempo requerido para liberar un equivalente de hidrógeno es de 1400 segundos.

Este estudio muestra una relación proporcional entre la concentración de catalizador y la velocidad de la reacción (v) puesto que a medida que aumenta la concentración del mismo, la velocidad de reacción es mayor. La variación de v con la concentración del catalizador indica una reacción de primer orden con respecto al catalizador. La ecuación de velocidad para reacciones de primer orden se describe en la siguiente ecuación:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]; [A] = \text{concentración de reactivo a tiempo } t$$

Donde v depende de la concentración de reactivo $[A]$, en este caso de la concentración de catalizador.

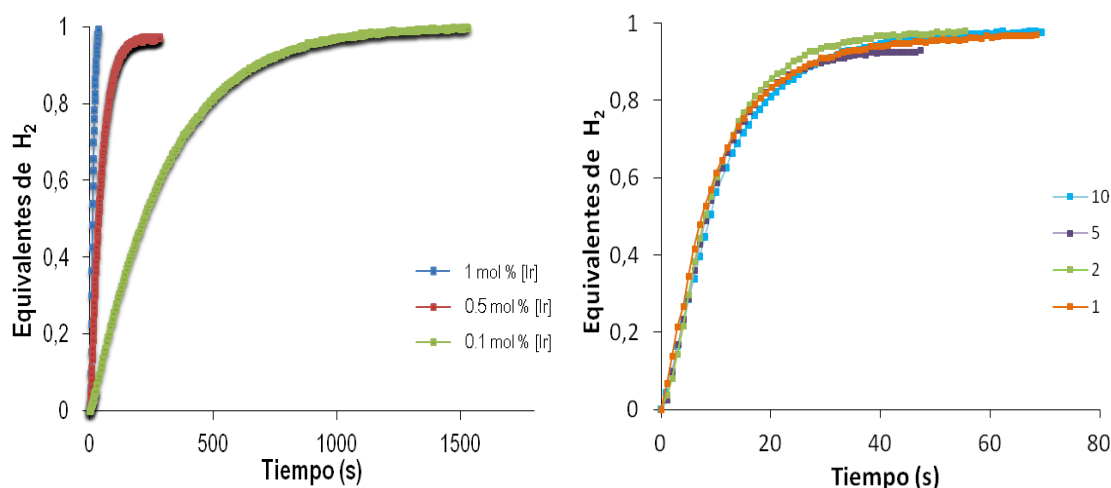


Figura II.4.5. Perfiles de reacción obtenidos para la hidrólisis de Et_3SiH con diferentes concentraciones de catalizador (izquierda) y diferentes concentraciones de agua (derecha) catalizada por **17**. Condiciones de reacción: $[\mathbf{17}] = 1 \text{ mol } \%$, 4.2 mg, 0.0025 mmol; 0.5 mol %, 2.1 mg, $1.25 \cdot 10^{-3}$ mmol; 0.1 mol %, 0.4 mg, $2.5 \cdot 10^{-4}$ mmol; [agua] = 10 equivalentes, 45 μL , 2.5 mmol; 5 eq., 22.5 μL , 1.25 mmol; 2 eq., 9 μL , 0.5 mmol; 1 eq., 5 μL , 0.25 mmol; Et_3SiH (40 μL , 0.25 mmol) en 1 mL de THF a 25 °C.

Por otro lado, la dependencia de la concentración de agua se estudia con una concentración de catalizador de un 1 % en moles a 25 °C. Tanto la cantidad equimolar de agua con respecto al trietilsilano como el exceso de agua (2, 5 y 10 equivalentes) muestran un perfil de reacción idéntico (Figura II.4.5). Este resultado indica que la concentración de agua no influye en la velocidad de reacción y por lo tanto la reacción es de orden cero. Tal y como se muestra en la siguiente ecuación, la velocidad de la reacción (v) en reacciones de orden 0, sólo depende de la constante cinética (k):

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 = k ; [A] = \text{concentración de reactivo a tiempo } t$$

La reciclabilidad del catalizador se ha medido mediante adiciones sucesivas de Et_3SiH sobre una primera reacción catalítica con trietilsilano, H_2O y **17** en 1 mL de THF. Con este experimento se determina la eficacia del catalizador en la hidrólisis de trietilsilano así como el comportamiento del mismo en cada ciclo y el número de ciclos seguidos en los que puede desempeñar su función sin que se desactive el catalizador.

Tal y como se ha demostrado en el estudio anterior, la concentración de agua no influye en la velocidad de reacción, por esa razón, toda la cantidad de agua necesaria para realizar todos los

ciclos se ha añadido al principio del ensayo. En la Figura II.4.6 están representados los perfiles secuenciales de cada ciclo donde se observa que la actividad catalítica de **17** al cabo de 10 ciclos consecutivos no decrece. El complejo **17**, por lo tanto, es un catalizador eficaz para la hidrólisis de silanos ya que es capaz de producir la oxidación del silano para formar silanol y liberar 1 equivalente de hidrógeno durante 10 ciclos sin disminuir su actividad catalítica.

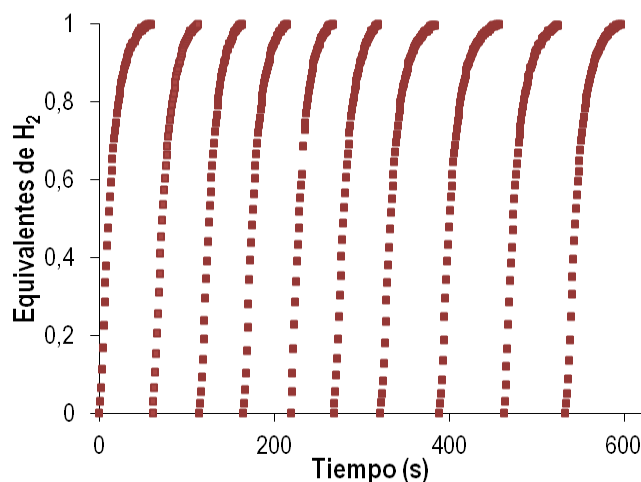


Figura II.4.6. Estudio de reciclabilidad para la hidrólisis de Et_3SiH catalizada por **17** a 25 °C. Condiciones de reacción: **[17]** (4.2 mg, 0.0025 mmol), H_2O (45 μL , 2.5 mmol), Et_3SiH (40 μL , 0.25 mmol) y 1 mL de THF.

Con el fin de ver si esta reacción puede ser extensible a la hidrólisis de otros silanos, se ha llevado a cabo la reacción de dimetilfenilsilano, metildifenilsilano y trifenilsilano con agua en presencia del catalizador **17**. En la Figura II.4.7, se muestran los perfiles de reacción para cada silano, incluido el Et_3SiH , representados como equivalentes de H_2 frente al tiempo. El espectro de ^1H RMN de cada muestra al final de la reacción permite identificar el correspondiente silanol como único producto (material suplementario).

A simple vista en la gráfica de la Figura II.4.7a, la reacción más lenta se produce cuando se utiliza el silano arílico Ph_3SiH (Tabla II.4.1, entrada 4). Sin embargo, los tres silanos restantes parecen alcanzar una conversión completa a velocidades o $\text{TOF}_{1/2}$ similares (Figura II.4.7). No obstante, existe una gran diferencia entre ellas, ya que la conversión de trietilsilano a trietilsilanol implica un valor de $\text{TOF}_{1/2}$ 8 veces menor que el dimetilfenilsilano (Figura II.4.7b y Tabla II.4.1, entradas 1 y 2). La hidrólisis de Ph_2MeSiH es la segunda más rápida con un $\text{TOF}_{1/2}$ de 44776 h^{-1} (Figura II.4.7 y Tabla II.4.1, entrada 3). De manera que la tendencia experimental a

mayor $TOF_{1/2}$ en la hidrólisis de silanos queda de la siguiente manera: $PhMe_2SiH > Ph_2MeSiH > Et_3SiH > Ph_3SiH$.

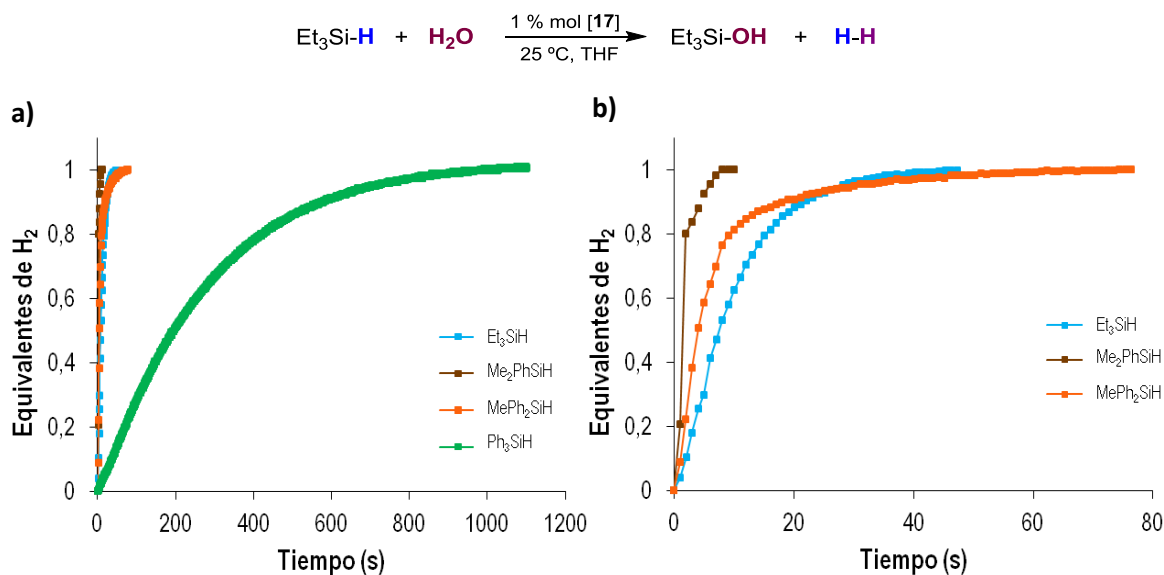


Figura II.4.7.a) Hidrólisis de silanos representada como equivalentes de H₂ vs. tiempo. **b)** Ampliación de la gráfica anterior en el rango de 0 a 80 segundos.

Tabla II.4.1. Hidrólisis de silanos terciarios^a

Entrada	Silano	$k \times 10^{-3}$ ($s^{-1}M^{-1}$)	$t_{1/2}$ (s)	$TOF_{1/2}^b$ (h^{-1})
1	Et ₃ SiH	34.98	10	17391
2	PhMe ₂ SiH	219.23	1	144000
3	Ph ₂ MeSiH	64.23	4	44776
4	Ph ₃ SiH	1.58	196	942

^a Condiciones de reacción: R₃SiH (0.25 mmol) y H₂O (2.5 mmol) con un 1 % en moles de **17** (0.0025mmol) en 1 mL de THF a 25 °C. ^b TOF = mol de sustrato reaccionado entre mol de catalizador, dividido por el tiempo al 50 % de conversión.

Por un lado, los resultados obtenidos muestran una influencia electrónica de los sustituyentes del silano que hace variar la velocidad de la reacción. De manera que el carácter electrodonador de los mismos implica un aumento en la velocidad de reacción siendo los sustituyentes alquilo

más rápidos que los arilos. Este hecho explica el orden de reacción para los todos los silanos excepto para Et_3SiH .

Existe un método para cuantificar el impacto estérico de compuestos mediante cálculos computacionales basados en algoritmos que quedan representados en mapas estéricos y en porcentajes de volumen ocupado. El porcentaje de volumen ocupado reconocido como Percent Buried Volume ($\%V_{\text{bur}}$),⁶⁷ es la medida del volumen que abarca un compuesto, ya sea un complejo, un ligando o sustrato, en un espacio esférico. Este valor se calcula teóricamente situando el átomo central o de referencia en el centro de una esfera y calculando el volumen que comprende el compuesto deseado en dicha esfera. En este caso el átomo de referencia para los silanos es el silicio, que se sitúa en el centro de la esfera y se calcula el volumen ocupado en dicho espacio.

Estos mapas topográficos (Figura II.4.8) contienen diversos colores que proporcionan visualmente un perfil estérico para cada silano. El silano que mayor porcentaje de volumen ocupa y por lo tanto mayor impedimento estérico presenta es el Et_3SiH seguido de Ph_3SiH , Ph_2MeSiH y por último PhMe_2SiH .

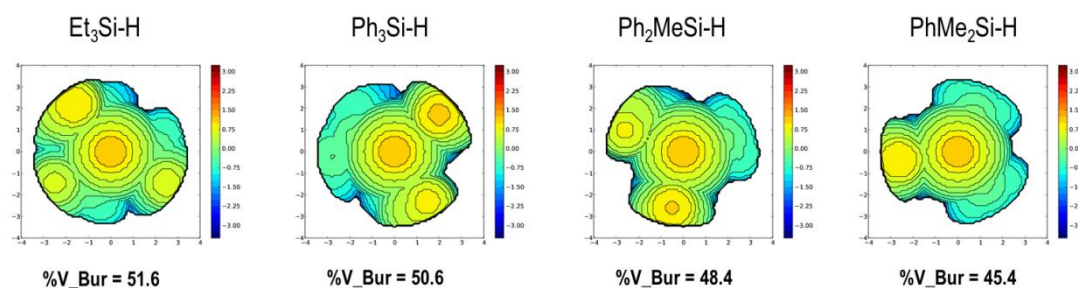


Figura II.4.8. Mapas topográficos y porcentaje de volumen ocupado $\%V_{\text{bur}}$ de cada silano.

De esta manera, la tendencia obtenida en los resultados experimentales sobre la actividad catalítica de la hidrólisis de silanos se podría explicar teniendo en cuenta una combinación de efectos electrónicos y estéricos de los silanos.

Con el objetivo de ampliar el estudio de la actividad catalítica de **17**, se ha realizado la alcoholisis de trietilsilano con dos alcoholes primarios como MeOH y EtOH y uno secundario, ⁱPrOH, a 25 °C y con un 1 % en moles de catalizador (Figura II.4.9). La reacción de los diferentes alcoholes con trietilsilano da lugar a la liberación de H₂ además de la formación del éter de sililo correspondiente, confirmados por ¹H RMN de las muestras previamente evaporadas (material suplementario).

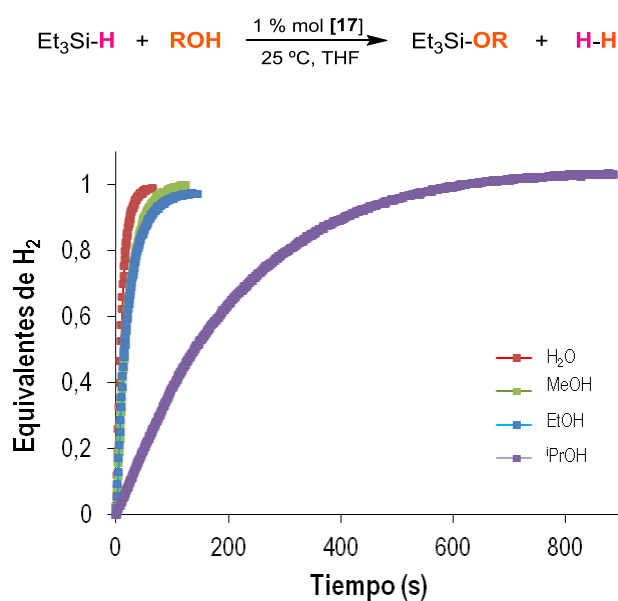


Figura II.4.9. Alcoholisis de Et₃SiH representada en equivalentes de H₂ frente al tiempo y su comparación con la hidrólisis de Et₃SiH.

En la transformación de Et₃Si-H en Et₃Si-OR se observan perfiles de reacción muy similares en el caso de MeOH y EtOH con valores de TOF_{1/2} = 12766 h⁻¹ y 11952 h⁻¹ para metanol y etanol respectivamente (Tabla II.4.2, entradas 1 y 2). Además se obtienen conversiones mayores de 95 % en la formación de metoxitrietilsilano (100%) y etoxitrietilsilano (97 %) al cabo de 97 y 115 segundos respectivamente.

Sin embargo, cuando se utiliza ⁱPrOH, se obtiene un TOF_{1/2} menor que el resto de los alcoholes (1295 h⁻¹) liberando un equivalente de hidrógeno al cabo de 580 segundos (Tabla II.4.2, entrada 3). Cabe destacar que a pesar de la disminución en el resultado de TOF_{1/2} del 2-propanol en relación con los dos alcoholes primarios, este sistema catalítico se encuentra entre los más eficaces para llevar a cabo la transformación de alcoholes secundarios a

alcóxidos, en comparación con los sistemas catalíticos para la alcoholisis de hidrosilanos publicados hasta la fecha.^{39, 40, 43, 44, 46}

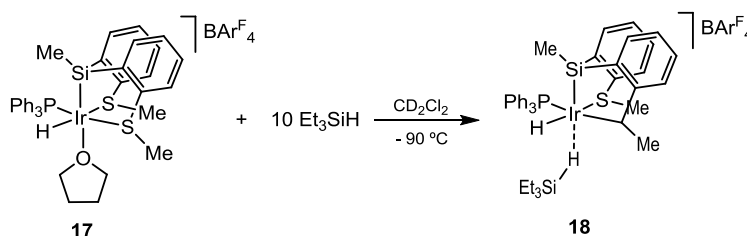
Tabla II.4.2. Alcoholisis de Et₃SiH^a

Entrada	Alcohol	k (s ⁻¹ M ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	TOF _{1/2} ^b (h ⁻¹)
1	MeOH	21.31	14	12766
2	EtOH	21.63	15	11952
3	iPrOH	2.78	139	1295
4	H ₂ O	34.98	10	17391

^a Condiciones de reacción: R₃SiH (0.25 mmol) y ROH (2.5 mmol, R = Me, Et e ⁱPr) con un 1 % en moles de **17** (0.0025mmol) en 1 mL de THF a 25 °C. ^b TOF = mol de sustrato reaccionado entre mol de catalizador, dividido por el tiempo al 50 % de conversión.

II.4.2.2. Detección del compuesto agóstico [Ir(H){SiMe(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)(Et₃SiH)][BAR^F₄] por RMN

Tal y como se ha explicado en la introducción, la mayoría de complejos de iridio que catalizan las reacciones de solvólisis de hidrosilanos transcurren a través de un mecanismo electrófilo. Para determinar si el complejo **17** es capaz de activar el silano por interacción σ-H-SiR₃ con el iridio y con desplazamiento previo de THF, que permita un ataque de esfera externa al silicio, se ha realizado un primer experimento *in situ* de RMN a baja temperatura donde se añade el complejo **17** y 10 equivalentes de Et₃SiH en un tubo Young de RMN en CD₂Cl₂, Esquema II.4.9.



Esquema II.4.9. Formación del complejo **18** mediante la reacción de **17** con 10 equivalentes de trietilsilano a - 90°C.

En la Figura II.4.10 se muestra la comparación del espectro de ^1H RMN de **17** a -70°C con los espectros obtenidos a -70°C , -80°C y -90°C de la reacción *in situ* al añadir Et_3SiH sobre **17**. En la región de hidruros del primer espectro, a valores negativos de desplazamiento químico, se observa la señal correspondiente al hidruro de **17** a -12.13 ppm (d, $^2J_{\text{P,H}} = 18.5$ Hz).

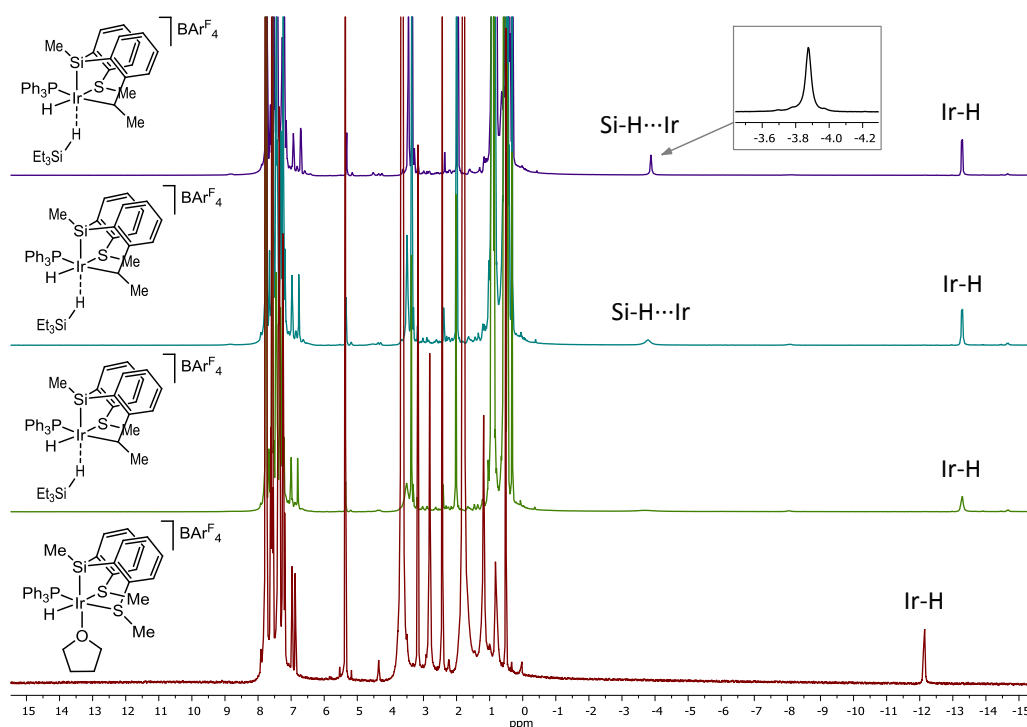


Figura II.4.10. Comparación de los espectros de ^1H RMN de **17** a -70°C antes (rojo) y después de añadir 10 eq. de Et_3SiH a -70°C (verde), -80°C (azul) y -90°C (morado) en CD_2Cl_2 .

Esta señal, al añadirle Et_3SiH y a temperaturas bajas, se transforma en dos nuevas señales a -3.88 ppm y -13.27 ppm las cuales van aumentando de intensidad a medida que se baja aún más la temperatura hasta llegar a -90°C . La señal a campos más altos corresponde a un hidruro de un nuevo complejo similar al complejo **17** con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P,H}} = 16.3$ Hz con un átomo de azufre en *trans* al hidruro. La aparición de la segunda señal a campos más bajos se trata de un singlete con los característicos satélites de ^{29}Si con una constante de acoplamiento de 98 Hz (material suplementario). Estos desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento indican la formación de un nuevo hidrurocomplejo con coordinación $\text{Ir}\cdots\text{H-Si}$, **18**, (Figura II.4.10). Conjuntamente, estos valores están en concordancia con un complejo con coordinación η^1 del trietilsilano al iridio previamente publicado.⁶⁸ Además, en el espectro de

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura II.4.11) se observa el desplazamiento del singlete del complejo **17** de 19.7 a 16.0 ppm donde se confirma la transformación del complejo **17** al **18**.

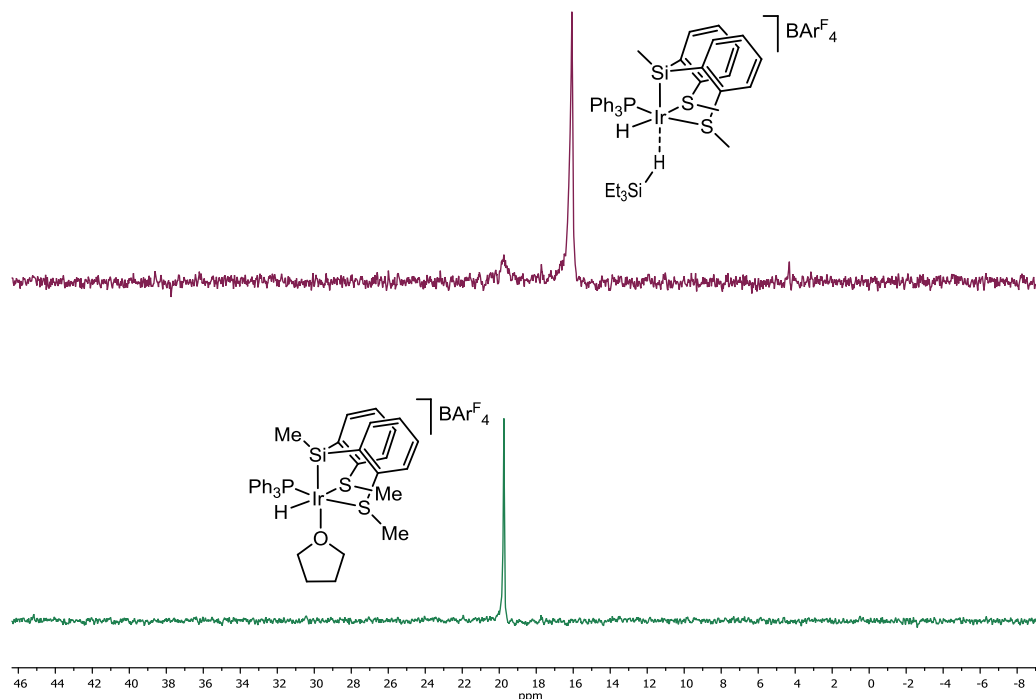


Figura II.4.11. Comparación de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **17** a 25 °C antes (verde) y después de añadir 10 equivalentes de Et_3SiH a -70 °C (morado).

Estos resultados demuestran que el complejo **17** es capaz de producir la activación electrofílica del enlace Si-H mediante la formación previa de un nuevo complejo con coordinación monohapta del trietilsilano al centro metálico.

II.4.2.3. Estudios cinéticos: orden de reacción, parámetros de la barrera de activación y KIE

II.4.2.3.1. Cálculo del orden de la reacción de hidrólisis de trietilsilano

La forma exponencial de los perfiles de reacción de la evolución de H_2 en las gráficas mostradas (Figura II.4.5, Figura II.4.7 y Figura II.4.9) se asemeja a cinéticas de pseudo-primer orden. Los resultados obtenidos en la hidrólisis de trietilsilano utilizando diferentes concentraciones de catalizador y equivalentes de agua confirman una dependencia de primer orden para el catalizador y una dependencia de orden cero en la concentración de agua. Como

se ha explicado con anterioridad, la concentración del catalizador es constante durante toda la reacción por lo que queda englobado en una constante cinética observada ($K_{obs} = k \cdot [17]$) y por lo tanto la ecuación de la velocidad de reacción queda convertida en una ecuación cinética de pseudo-primer orden:

$$v = k_{obs} \cdot [Et_3SiH]$$

Que de forma integrada quedaría como:

$$\ln \left(1 - \frac{(mmol H_2)_t}{(mmol H_2)_f} \right) = -k_{obs} t$$

Donde; $(mmol H_2)_t$ = mmoles de H₂ a tiempo t

$(mmol H_2)_f$ = mmoles de H₂ al final de la reacción

Las constantes cinéticas observadas se obtienen mediante el valor de la pendiente de cada recta representada como el logaritmo neperiano de uno menos la concentración de hidrógeno frente al tiempo.

II.4.2.3.2. Obtención de los parámetros de la barrera de activación ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔG^\ddagger

El estudio de la hidrólisis de trietilsilano en un rango de temperaturas de 5 a 30 °C nos permite obtener los parámetros de la barrera de activación. En primer lugar, la representación de equivalentes de hidrógeno en el eje de ordenadas frente al tiempo en el eje de abscisas da lugar al perfil de reacción a cada temperatura donde, como era de esperar, a medida que baja la temperatura la reacción es más lenta (Figura II.4.12). Esto se demuestra a través de los valores de constantes cinéticas que se obtienen a partir de la pendiente de la representación del logaritmo de [trietilsilano] frente al tiempo (Tabla II.4.3, entradas 1-4). El ajuste de los puntos experimentales a una recta indica que se trata de una cinética de primer orden (Figura II.4.12).

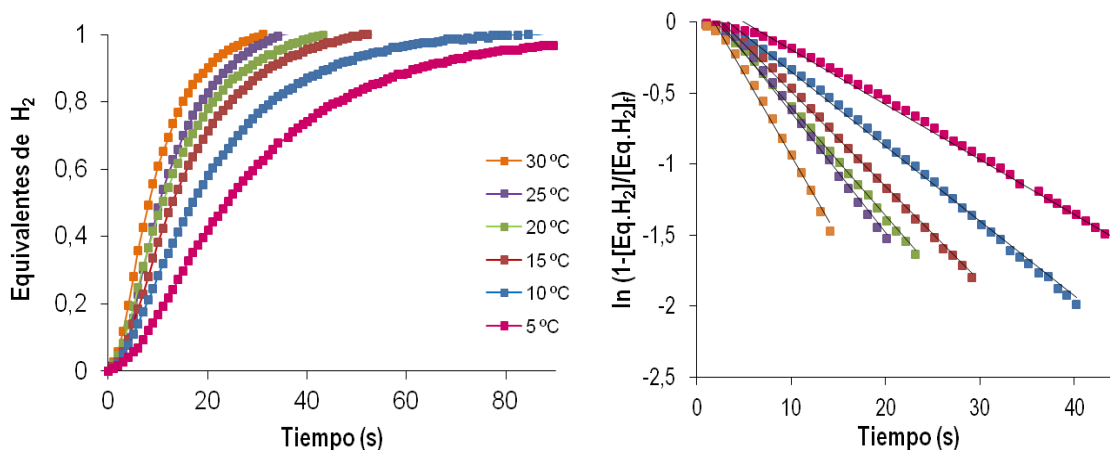
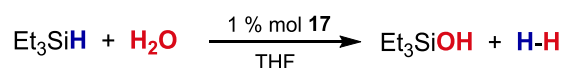


Figura II.4.12. Hidrólisis de silanos a diferentes temperaturas representada como equivalentes de H₂ vs. tiempo (izquierda) y cinéticas de pseudo-primer orden (derecha).

Tabla II.4.3. Hidrólisis de Et₃SiH a diferentes temperaturas^a



Entrada	Temperatura (°C)	k (s ⁻¹ M ⁻¹)	TOF _{1/2} ^b (h ⁻¹)
1	5	15.48 ± 0.13	7463
2	10	21.02 ± 0.23	10526
3	15	26.67 ± 0.32	13825
4	20	30.38 ± 0.37	16216
5	25	34.98 ± 0.45	17391
6	30	47.49 ± 1.18	22388

^a Condiciones de reacción: Et₃SiH (0.25 mmol) y H₂O (2.5 mmol) con 1 % en moles de **17** (0.0025mmol) en 1 mL de THF. ^b TOF = mol de sustrato reaccionado entre mol de catalizador dividido por el tiempo, al 50 % de conversión.

El efecto de la temperatura en las constantes cinéticas se puede determinar mediante la ecuación de Eyring (Ec. 1). A través de esta ecuación, se pueden obtener los valores de entropía, entalpía y energía libre en el estado de transición de la etapa limitante del mecanismo. La representación del logaritmo de la constante cinética dividido por la temperatura frente al inverso de la temperatura (Figura II.4.13) permite obtener la entalpía de

activación mediante la pendiente de la recta ($-\Delta H^\ddagger/R$) y la entropía de activación mediante la ordenada en el origen ($\ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R$), donde k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck y R es la constante de los gases ideales. Una vez obtenidos estos dos parámetros se puede calcular la energía libre de activación $\Delta G_{(298)}^\ddagger$ mediante la Ecuación 2.

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (1)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger \cdot T \quad (2)$$

De esta manera, los valores de los parámetros de la barrera de activación obtenidos son los siguientes: $\Delta H^\ddagger = 20.9 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -145.1 \pm 7.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\Delta G_{(298)}^\ddagger = 64.2 \pm 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor considerablemente negativo en la entropía de activación sugiere un estado de transición más ordenado que los reactivos en la etapa limitante, el cual podría llevarse a cabo mediante un mecanismo de tipo S_N2 tal y como se ha descrito previamente con algunos complejos.^{14, 36}

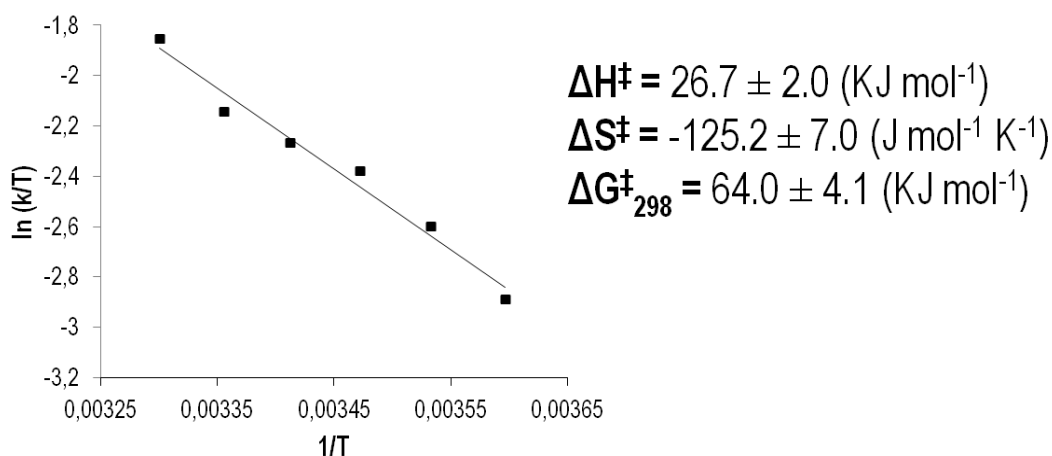


Figura II.4.13. Representación gráfica de la ecuación de Eyring y los valores de los parámetros de la barrera de activación.

II.4.2.3.3. Estudios del efecto isotópico cinético en la solvólisis de Et_3SiH

Con el objetivo de obtener más información acerca del mecanismo de reacción, se han realizado varios estudios de efecto isotópico cinético (KIE) en la hidrólisis y metanólisis de Et_3SiH con **17**.

Por un lado, cuando la reacción de hidrólisis de Et_3SiH se lleva a cabo en presencia de D_2O , no se aprecia diferencia significativa alguna en la velocidad de reacción con respecto a la reacción estándar con H_2O (Figura II.4.14). La constante cinética para el agua deuterada es de $(35.19 \pm 0.93) \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ mientras que con H_2O se ha obtenido una $k = (34.98 \pm 0.45) \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ lo que nos da un $\text{KIE}_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}} = 1$. Este valor indica que la ruptura H-O no está implicada en la etapa limitante, lo que es consistente con la dependencia de orden cero en la velocidad de reacción observada previamente respecto a la variación de concentración de agua.

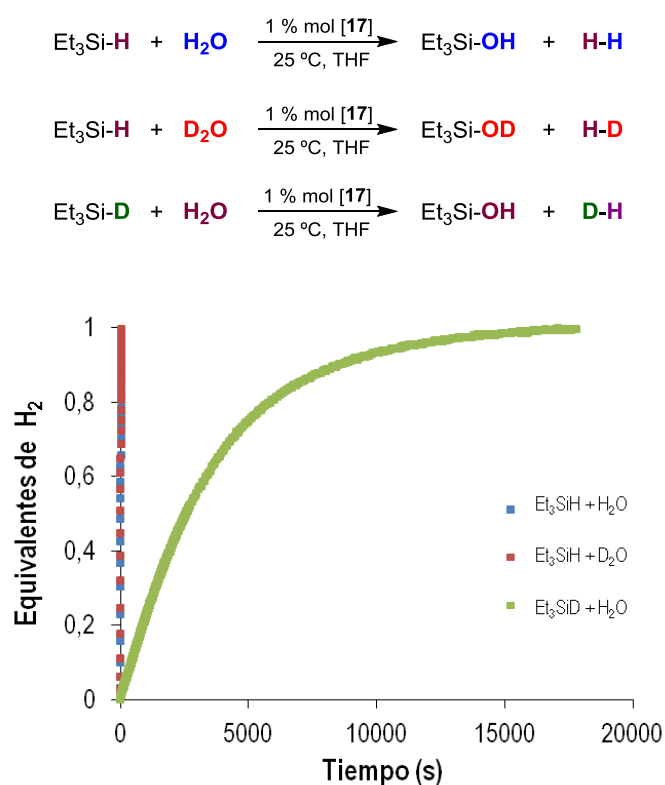


Figura II.4.14. Hidrólisis de Et_3SiH y comparación de la misma reacción utilizando $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{D}_2\text{O}$ y $\text{Et}_3\text{SiD}/\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{KIE}_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}} = 1; \text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}} = 317.$$

Sin embargo, en la hidrólisis de Et_3SiD se observa una velocidad de reacción muy lenta con respecto a la obtenida en la hidrólisis de Et_3SiH en las mismas condiciones. La constante

cinética obtenida ahora es de $(11.02 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$, la cual es dos órdenes de magnitud menor que en la hidrólisis de Et_3SiH ($k = 34.98 \pm 0.45 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$), Figura II.4.14. De este modo, el $\text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}}$ obtenido en el intercambio H/D de trietilsilano es de 317, lo que indica que la activación del trietilsilano está implicada en la etapa limitante del proceso. Este valor tan elevado en el efecto isotópico cinético puede ser indicativo de la participación del túnel cuántico en la etapa limitante del proceso.⁶⁹⁻⁷¹

Se ha realizado el estudio del KIE para la metanólisis de Et_3SiH . Al igual que en el primer caso, la reacción con MeOD transcurre a una velocidad muy similar a la reacción estándar con MeOH con constantes cinéticas de $21.20 \pm 0.09 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ cuando se utiliza el nucleófilo deuterado y $22.31 \pm 0.10 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ para MeOH obteniéndose un $\text{KIE}_{\text{MeOH}/\text{MeOD}} = 1$ (Figura II.4.15). Sin embargo, el tiempo requerido para la transformación completa a Et_3SiOMe cuando se utiliza Et_3SiD es aproximadamente 150 veces más lento en comparación con Et_3SiH dando lugar a una constante cinética $k = (16.64 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ y un $\text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}} = 168$ (Figura II.4.15). Este dato del efecto isotópico cinético indica que la activación del trietilsilano está implicada en la etapa limitante del proceso, al igual que en la hidrólisis.

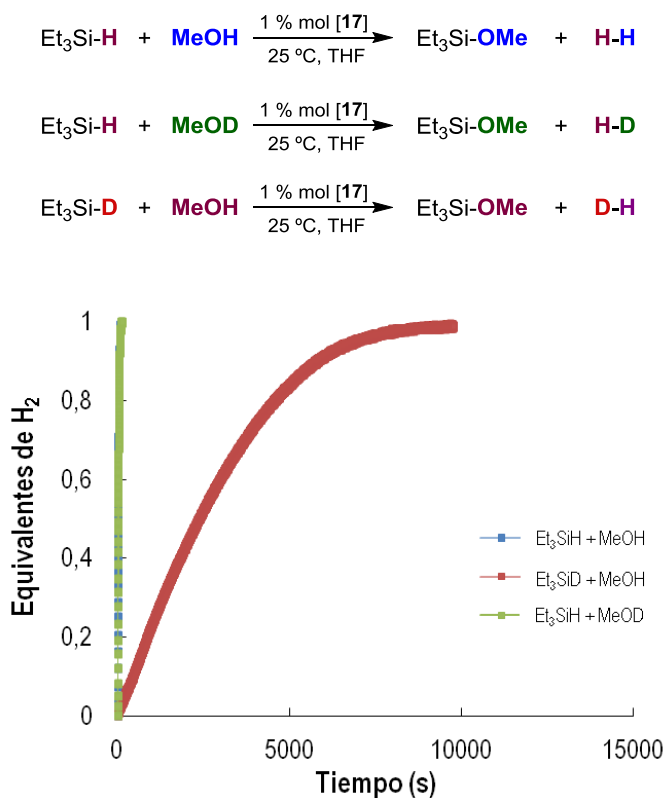


Figura II.4.15. Metanólisis de Et_3SiH y comparación de la misma reacción utilizando $\text{Et}_3\text{SiH}/\text{D}_2\text{O}$ y $\text{Et}_3\text{SiD}/\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{KIE}_{\text{MeOH}/\text{MeOD}} = 1; \text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}} = 168.$$

II.4.2.4. Participación de túnel cuántico en la hidrólisis de Et₃SiH catalizada por [Ir(H){SiMe(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)(THF)][BAR^F₄]

En la mecánica clásica, los procesos químicos se describen como el camino de una partícula entre estado inicial (reactivo) y el estado final (producto) que implica el paso por un estado de transición (TS) de mayor energía que los dos estados (Figura II.4.16).⁷⁰

El término túnel cuántico asociado a reacciones químicas se puede explicar de una manera simplificada como la transformación de unos reactivos en productos sin alcanzar el estado de transición (Figura II.4.16). Normalmente este mecanismo solo implica el movimiento de un átomo ligero que suele ser hidrógeno. Este “atajo” en el camino de reacción se traduce en una mayor velocidad de transformación de sustratos en productos.⁶⁹

Es importante recordar un concepto de mecánica cuántica según el cual los átomos, como toda materia, pueden comportarse como partículas u ondas. Uno de los aspectos fundamentales para que ocurra el túnel cuántico es que la energía cinética de la partícula u onda sea menor que la energía potencial del estado de transición (TS). De manera que al no tener suficiente energía para llegar a ese TS, la partícula pasa a través de la barrera energética como una onda infringiendo los principios de la mecánica clásica.⁶⁹ Este resultado depende tanto de la masa de la partícula como de la forma, altura y anchura de la barrera. Esta última, determina la probabilidad del efecto túnel, ya que cuanto más estrecha sea la barrera mayor será la probabilidad de que ocurra el fenómeno cuántico.⁷²⁻⁷⁴

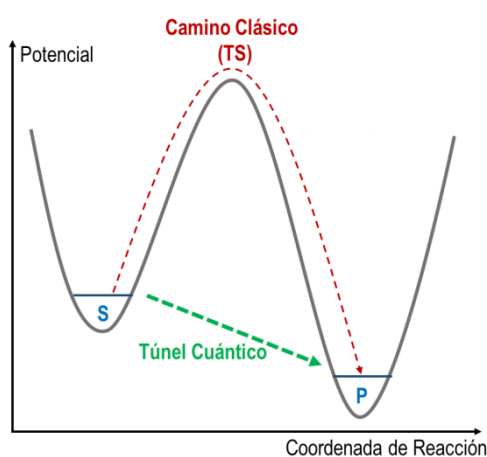


Figura II.4.16. Representación esquemática de los dos posibles caminos de una reacción, camino clásico (rojo) y túnel cuántico (verde).

Experimentalmente, la existencia de un efecto túnel en una reacción química se puede relacionar con efectos isotópicos cinéticos muy altos ($KIE > 20$). Además del KIE, que en nuestra reacción de hidrólisis es de 317, hay otros dos factores experimentales que pueden indicar que existe túnel cuántico en una reacción. El primero de ellos, es la obtención de un valor bajo en la relación del factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius ($A_H/A_D < 0.7$).^{69, 75, 76} El segundo, es una diferencia entre energías de activación utilizando reactivo deuterado (E_a^D) y utilizando reactivo no deuterado (E_a^H) mayor de lo esperado ($E_a^D - E_a^H > 5.02$).^{69, 76, 77} Se ha decidido estudiar estos dos parámetros para reforzar el concepto del efecto túnel cuántico en nuestro sistema catalítico.^{78, 79}

La ecuación de Arrhenius es una expresión matemática que relaciona la constante de velocidad con la temperatura (Ec. 3), donde k es la constante cinética, A es una constante llamada factor preexponencial o factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura. En forma logarítmica, la ecuación se puede expresar como queda representada en la Ecuación 4.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Partiendo de la Ecuación 4, se pueden obtener los parámetros de A y E_a por representación gráfica del logaritmo neperiano de k frente a $1/T$. Para obtener ambos factores y comparar cada uno de ellos con los valores obtenidos para la hidrólisis de trietilsilano normal (H) y de trietilsilano marcado con deuterio (D), es necesario disponer de las constantes cinéticas a cada temperatura. De manera que al igual que para la hidrólisis de Et_3SiH , se ha realizado el estudio de hidrólisis de Et_3SiD en un rango de temperaturas de 5 a 30 °C.

La representación de equivalentes de hidrógeno frente al tiempo permite obtener un perfil de reacción para cada temperatura (Figura II.4.17), mientras que mediante la representación del logaritmo neperiano de desaparición de Et_3SiD , inversamente proporcional a la formación de H_2 , frente al tiempo se consiguen las constantes cinéticas (Tabla II.4.4, entradas 1-4). En comparación con la reacción estándar, las velocidades de las reacciones con trietilsilano deuterado y los TOF son alrededor de 350 veces más lentas.

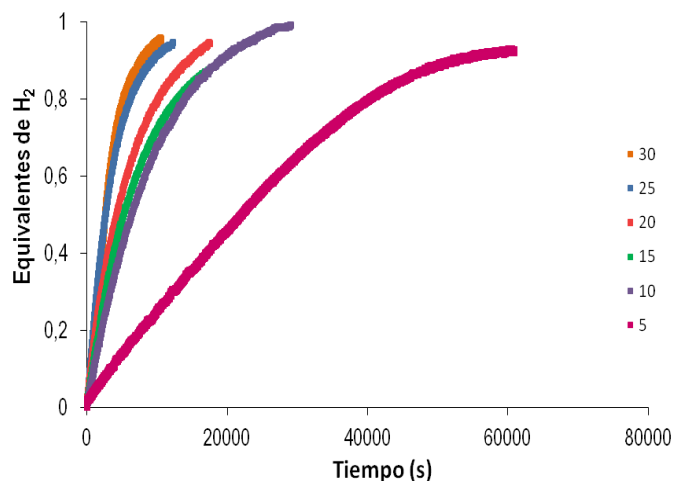
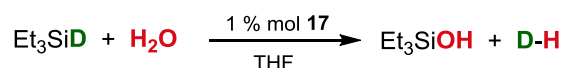


Figura II.4.17. Hidrólisis de Et₃SiD a diferentes temperaturas representada como equivalentes de H₂ vs. tiempo.

Tabla II.4.4. Hidrólisis de Et₃SiD a diferentes temperaturas^a



Entrada	Temperatura (°C)	k (s ⁻¹ M ⁻¹)	TOF _{1/2} ^b (h ⁻¹)
1	5	(1.68 ± 0.01)·10 ⁻²	8
2	10	(4.53 ± 0.01)·10 ⁻²	28
3	15	(5.04 ± 0.01)·10 ⁻²	34
4	20	(6.30 ± 0.01)·10 ⁻²	43
5	25	(11.02 ± 0.01)·10 ⁻²	70
6	30	(13.39 ± 0.02)·10 ⁻²	70

^a Condiciones de reacción: Et₃SiD (0.25 mmol) y H₂O (2.5 mmol) con 1 % en moles de **17** (0.0025mmol) en 1 mL de THF. ^b TOF = mol de sustrato reaccionado entre mol de catalizador dividido por el tiempo, al 50 % de conversión.

Volviendo a la ecuación de Arrhenius, la representación de las constantes cinéticas de la hidrólisis de Et₃SiH frente a 1/T (temperaturas entre 5-30 °C) da lugar a una recta cuya pendiente es -E_a/R y la ordenada en el origen es ln A, al igual que con Et₃SiD (Figura II.4.18). La representación de ambas reacciones en una misma gráfica muestra correlaciones lineales no

paralelas entre ellas (Figura II.4.18), donde el factor preexponencial para Et_3SiH es de $4.746.889 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ y para Et_3SiD es de $239.245.314 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ cuya relación $A_{\text{H}}/A_{\text{D}} = 0.02$.

Con respecto a la energía de activación, se han conseguido unos valores de $29.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ (H) y $53.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ (D) que por diferencia de los mismos conduce a un valor de $E_{\text{a}}^{\text{D}} - E_{\text{a}}^{\text{H}} = 24.35 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estos resultados se asocian al túnel cuántico como el fenómeno por el que transcurre el proceso y que tiene una contribución importante en el mismo, siendo probablemente el responsable de las actividades extraordinariamente elevadas que se observan tanto en la hidrólisis como en la metanólisis de trietilsilano.

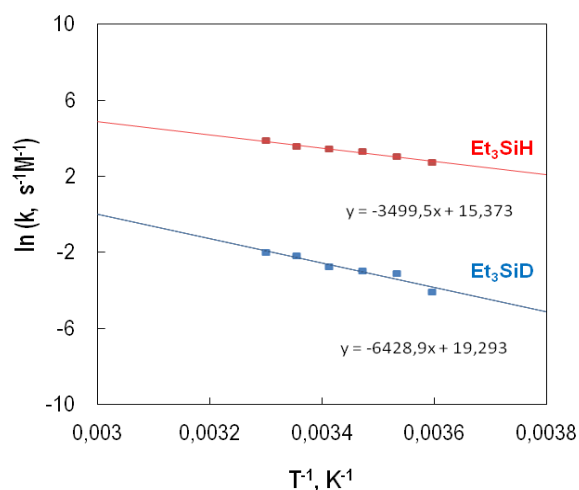
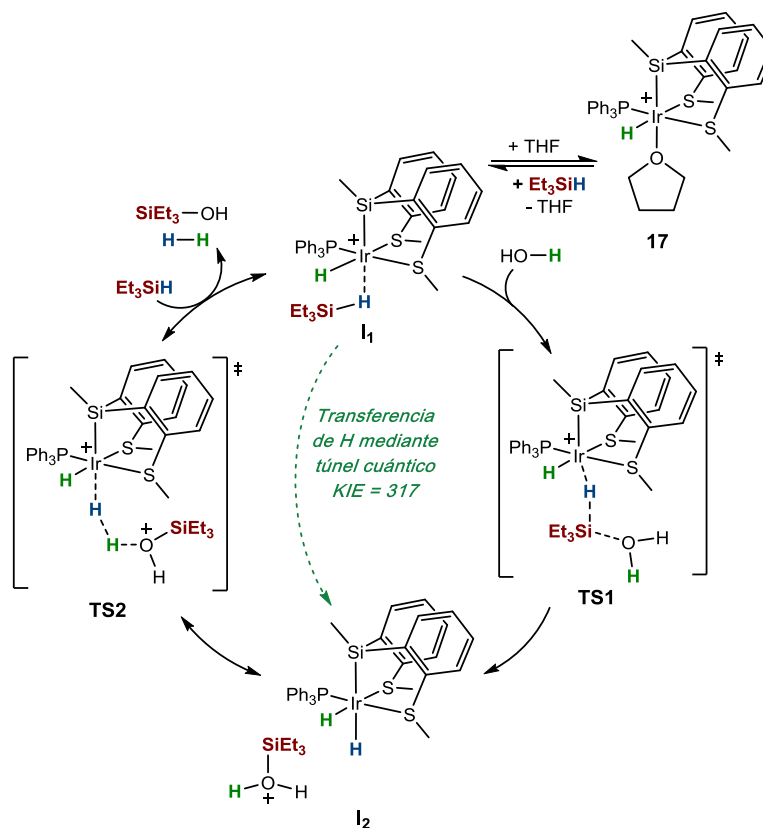


Figura II.4.18. Representación de la ecuación de Arrhenius para la hidrólisis de Et_3SiH (rojo) y Et_3SiD (azul) catalizada por **17**.

Por último, los resultados del KIE observados para la hidrólisis de trietilsilano utilizando el dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ como precatizador ($\text{KIE}_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}} = 1.1$; $\text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}} = 2.2$), indican que la activación Si-H está involucrada en el proceso de la etapa limitante sin que se produzca el efecto túnel cuántico (material suplementario). De manera que aunque el dímero precursor es capaz de catalizar la reacción de hidrólisis de Et_3SiH , la estructura rígida del precatizador **17** que puede generar fácilmente una vacante coordinativa es crucial para que se produzca el efecto del túnel cuántico y como consecuencia de ello se observe la actividad tan elevada que presenta el sistema catalítico.

II.4.2.5. Ciclo catalítico propuesto para la hidrólisis de Et_3SiH

Basándonos en los resultados experimentales se ha podido proponer un ciclo catalítico para la hidrólisis de Et_3SiH catalizada por **17** llevado a cabo mediante un mecanismo electrofílico (Esquema II.4.10). En la primera etapa del mecanismo se propone la coordinación $\sigma\text{-H-Si}$ del trietilsilano al precatalizador **17** con previo desplazamiento de THF para dar lugar al intermedio I_1 (complejo **18**). Esta especie activa daría lugar al comienzo del ciclo catalítico que por adición de agua se produciría un estado de transición (TS_1) donde el átomo de silicio del trietilsilano sufriría un ataque nucleofílico de la molécula de agua produciendo el aducto $\text{Ir}\cdots\text{H}\cdots\text{Si}$ y la posterior formación del segundo intermedio I_2 . El paso de I_1 a I_2 se propone como la etapa limitante de la reacción en la cual está implicada la activación del enlace Si-H del silano mediante un ataque nucleofílico de H_2O . Basándonos en el valor muy elevado de KIE obtenido experimentalmente ($\text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}} = 317$) se propone una segunda ruta donde se produciría una transformación directa de la especie I_1 a la especie I_2 a través del túnel cuántico sin pasar por el estado de transición. En la segunda etapa del mecanismo, el catión sililo de I_2 reaccionaría con el complejo dihidruro de iridio(III) que tras pasar por un segundo estado de transición (TS_2) y la adición de una molécula de trietilsilano, se regeneraría el intermedio I_1 liberándose una molécula de Et_3SiOH e H_2 .



Esquema II.4.10. Ciclo catalítico propuesto para la hidrólisis de Et_3SiH catalizada por **17**.

II.4.3. CONCLUSIONES

II.4.3. CONCLUSIONES

1. El complejo $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{SiMe}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)(\text{THF})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**17**), es un catalizador efectivo para la hidrólisis y alcoholisis de hidrosilanos dando lugar a la liberación de hidrógeno molecular y la formación de silanoles y éteres de sililo respectivamente. La secuencia de velocidades de reacción de hidrólisis de silanos alquil- y aril-sustituídos se puede explicar mediante una combinación de factores electrónicos y estéricos. En la alcoholisis de silanos, las constantes cinéticas para los alcoholes primarios (MeOH y EtOH) son ligeramente menores que en la hidrólisis, en cambio, para el 2-propanol, la velocidad de reacción es notablemente más lenta. Sin embargo, este sistema catalítico se encuentra entre los más eficaces para llevar a cabo la transformación de alcoholes secundarios a alcóxidos.
2. El estudio en la variación de temperatura ha permitido calcular mediante la ecuación de Eyring los parámetros de la barrera de activación. El valor considerablemente negativo en la entropía de activación sugiere un estado de transición más ordenado que para los reactivos en la etapa limitante, el cual podría llevarse a cabo mediante un mecanismo de tipo S_N2 .
3. Los valores experimentales tan elevados del $\text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}}$, tanto en la hidrólisis (317) como en la metanólisis (168), indican el túnel cuántico como el fenómeno por el que transcurre el proceso siendo responsable de las actividades en la solvólisis de Et_3SiH extraordinariamente elevadas. Esta hipótesis queda reforzada mediante los resultados obtenidos de la ecuación de Arrhenius ($A_{\text{H}}/A_{\text{D}} = 0.01$ y $E_{\text{a}}^{\text{D}} - E_{\text{a}}^{\text{H}} = 26.07 \text{ kJ mol}^{-1}$).
4. Los resultados experimentales obtenidos, permiten proponer un ciclo catalítico para la hidrólisis de Et_3SiH basado en un mecanismo electrófilo, en el cual el complejo **18** es una especie activa en dicho ciclo, y en el que la etapa lenta incluye la activación del enlace Si-H.

II.4.4. BIBLIOGRAFÍA

II.4.4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. F. Brown and L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4313–4317.
- 2 J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4317–4324.
- 3 R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar and H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2205–2236.
- 4 M. B. Smith, *Organic Synthesis*, Ed. Elsevier Inc., 4th edn., 2017, ch.5, pp. 185–213. DOI: 10.1016/B978-0-12-800720-4.00005-2.
- 5 S. E. Denmark and M. H. Ober, *Aldrichimica Acta*, 2003, **36**, 75–85.
- 6 S. E. Denmark, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 2915–2927.
- 7 S. E. Denmark and C. S. Regens, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1486–1499.
- 8 N. T. Tran, T. Min and A. K. Franz, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 9897–9900.
- 9 H. M. Cho, S. H. Jeon, H. K. Lee, J. H. Kim, S. Park, M. G. Choi and M. E. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 471–477.
- 10 J. A. Cella and J. C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **480**, 23–26.
- 11 W. Adam, H. Garcia, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller and O. Weichold, *Chem. Commun.*, 1998, 2609–2610.
- 12 M. Lee, S. Ko and S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **11717**, 12011–12012.
- 13 Y. Okada, M. Oba, A. Arai, K. Tanaka, K. Nishiyama and W. Ando, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 383–385.
- 14 K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, V. Polo, R. Lalrempuia, J. J. Pérez-Torrente and L. A. Oro, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 1691–1697.
- 15 R. J. P. Moreau and J. J. E. Corriu, *J. Org. Chem.*, 1976, **1170**, 337–346.
- 16 E. Lukevics and M. Dzintara, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **1795**, 265–315.
- 17 P. D. Lickiss and R. Lucas, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **5171**, 229–234.
- 18 L. H. Sommer and H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **17430**, 3463–3469.
- 19 K. Valliant-Saunders, E. Gunn, G. R. Shelton, D. A. Hrovat, W. T. Borden and J. M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5212–5219.
- 20 R. Ramachandran and R. K. Menon, *Int. J. Hydrog. Energy*, 1998, **173**, 593–598.
- 21 Y. Dong and M. Steinberg, *Int. J. Hydrog. Energy*, 1997, **1717**, 971–977.
- 22 S. Giddey, S. P. S. Badwal and A. Kulkarni, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, **38**, 14576–14594.
- 23 G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus and M. V. Buchanan, *Phys. Today*, 2004, **57**, 39–44.
- 24 J. F. Hull, Y. Himeda, W. H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T.

- Muckerman and E. Fujita, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 383–388.
- 25 M. Jeon, J. Han and J. Park, *ACS Catal.*, 2012, **17**, 1539–1549.
- 26 A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret and G. Laurenczy, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8735–8751.
- 27 R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, E. Pinilla and M. R. Torres, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7226–7229.
- 28 U. Eberle, M. Felderhoff and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6608–6630.
- 29 R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 1981, **14**, 246–252.
- 30 B. P. S. Chauhana, A. Sarkara, M. Chauhanb and A. Rokab, *Appl. Organomet. Chem.*, 2009, **173**, 385–390.
- 31 G. H. Barnes and N. E. Daughenbaugh, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 885–887.
- 32 E. Choi, C. Lee, Y. Na and S. Chang, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2369–2371.
- 33 N. Asao, Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Menggenbateer, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang and A. Inoue, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 10093–10095.
- 34 J. John, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, T. Gacoin and E. Doris, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7533–7536.
- 35 M. Jeon, J. Han and J. Park, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 521–524.
- 36 A. K. Liang Teo and W. Y. Fan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7191–7194.
- 37 S. T. Tan, J. W. Kee and W. Y. Fan, *Organometallics*, 2011, **30**, 4008–4013.
- 38 E. A. Ison, R. A. Corbin and M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **1177**, 11938–11939.
- 39 R. A. Corbin, E. A. Ison and M. M. Abu-Omar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2009, 2850–2855.
- 40 A. Krüger and M. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 652–658.
- 41 M. Yu, H. Jing and X. Fu, *Inorg. Chem.*, 2013, **517**, 10741–10743.
- 42 Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Chang and P. H. Lee, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1741–1743.
- 43 X. L. Luo and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2527–2535.
- 44 L. D. Field, B. A. Messerle, M. Rehr, L. P. Soler and T. W. Hambley, *Organometallics*, 2003, **1717**, 2387–2395.
- 45 M. Hamdaoui, M. Ney, V. Sarda, L. Karmazin, C. Bailly, N. Sieffert, S. Dohm, A. Hansen, S. Grimme and J. P. Djukic, *Organometallics*, 2016, **35**, 2207–2223.
- 46 D. Ventura-Espinosa, S. Sabater, A. Carretero-Cerdán, M. Baya and J. A. Mata, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 2558–2566.
- 47 M. Aliaga-Lavrijsen, M. Iglesias, A. Cebollada, K. Garcés, N. García, P. J. Sanz Miguel, F. J.

- Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente and L. A. Oro, *Organometallics*, 2015, **34**, 2378–2385.
- 48 R. H. Crabtree, M. Lavin and L. Bonneviot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4032–4037.
- 49 R. H. Crabtree and M. Lavin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 794–795.
- 50 M. J. Burk, B. Segmuller and R. H. Crabtree, *Organometallics*, 1987, **6**, 2241–2246.
- 51 R. H. Crabtree, J. W. Faller, M. F. Mellea and J. M. Quirk, *Organometallics*, 1982, **1**, 1361–1366.
- 52 W. Wang, J. Wang, L. Huang and H. Wei, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 2157–2166.
- 53 M. Bühl and F. T. Mauschick, *Organometallics*, 2003, **1717**, 1422–1431.
- 54 M. P. Doyle, K. G. High, V. Bagheri, R. Pieters, P. J. Lewis and M. M. Pearson, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 6082–6086.
- 55 M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin and T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2260–2294.
- 56 D. E. Barber, Z. Lu, T. Richardson and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4709–4711.
- 57 S. L. Matthews, V. Pons and D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 6453–6459.
- 58 S. Chang, E. Scharrer and M. Brookhart, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1998, **130**, 107–119.
- 59 X. Fang, J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott and G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **609**, 95–103.
- 60 X. Fang, B. L. Scott, K. D. John and G. J. Kubas, *Organometallics*, 2000, **19**, 4141–4149.
- 61 T. Robert and M. Oestreich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **517**, 5216–5218.
- 62 M. Iglesias, F. J. Fernández-Alvarez and L. A. Oro, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 2486–2489.
- 63 S. Azpeitia, B. Fernández, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **17015**, 5451–5456.
- 64 S. Azpeitia, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 1901–1905.
- 65 S. Azpeitia, A. Rodríguez-Dieguez, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 2210–2213.
- 66 www.manonthemoontech.com.
- 67 L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano and L. Cavallo, *Organometallics*, 2016, **35**, 2286–2293.
- 68 J. Yang, P. S. White, C. K. Schauer and M. Brookhart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4141–4143.
- 69 J. Meisner and J. Kästner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 5400–5413.
- 70 R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Ed. Chapman and Hall, London, 1980.

- 71 A. Kohen and H. H. Limbach, *Isotope effects in Chemistry and Biology*, Eds..Taylor and Francis; Boca Raton, FL, 2006.
- 72 P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C. H. Wu and W. D. Allen, *Science*, 2011, **3317**, 1300–1303.
- 73 B. A. Johnson, M. H. Kleinman, N. J. Turro and M. A. Garcia-Garibay, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 6944–6953.
- 74 L. M. Campos, M. V. Warrier, K. Peterfy, K. N. Houk and M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **1177**, 10178–10179.
- 75 W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 164–169.
- 76 Y. Kim and M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7116–7123.
- 77 G. R. Shelton, D. A. Hrovat and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **1179**, 164–168.
- 78 Z. Cong, H. Kinemuchi, T. Kurahashi and H. Fujii, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 10632–10641.
- 79 H. Kwart, *Acc. Chem. Res.*, 1982, **15**, 401–408.

CAPÍTULO 5

II.5. SÍNTESIS DE COMPLEJOS HIDRUROSILIL Y DIHIDRUROSILILENO DE RODIO(III)

II.5.1. INTRODUCCIÓN

II.5.1. INTRODUCCIÓN

La similitud que presentan entre sí el átomo de carbono y el de silicio ha generado un gran interés en la síntesis de complejos metal-silicio. Las propiedades electrófilas de los complejos de tipo silileno, análogos a los ya conocidos carbenos, y su elevada reactividad han sido motivo de estudio en las últimas décadas.^{1, 2} Los sililenos se pueden clasificar en 4 clases diferentes (Figura II.5.1). Los del primer tipo de fórmula $L_nM=SiR_2$ (I), son análogos a los complejos carbeno, están basados en el modelo Fischer y no requieren la presencia de bases estabilizadoras. Este tipo de sililenos presentan señales características en ^{29}Si RMN a desplazamientos químicos en el rango 200-380 ppm aproximadamente. El tipo II representa los complejos silileno estabilizados por una base (B), $L_nM=Si(B)R_2$, donde una base de Lewis, generalmente una amina o acetonitrilo, se coordina al átomo de silicio. La señal característica de este tipo en ^{29}Si RMN aparece a campos más altos, con respecto al anterior, por debajo de 200 ppm. Los dos últimos ejemplos, son los más recientes y representan a los complejos NHSi o sililenos N-heterocíclicos. En los complejos de tipo III, el silicio queda estabilizado por un sistema π gracias a sus dos sustituyentes nitrogenados. Mientras que el tipo IV se representa como un complejo NHSi donde el silicio tiene enlazado un hidruro o un haluro y se enlaza al metal mediante un enlace simple, $M-Si$, con una hibridación sp^3 . Aunque en la bibliografía estos complejos se denominan sililenos,³ formalmente se trata de ligandos sililo.

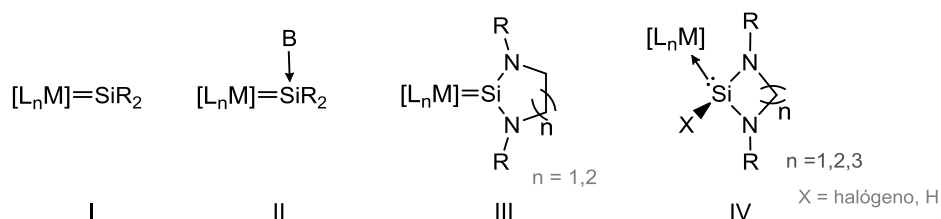


Figura II.5.1. Representación de diferentes tipos de complejos silileno.

Diferentes estudios sobre la energía de disociación de los enlaces metal-ligando de diversos tipos de complejos carbenos y sus homólogos (silileno, germanileno y estanileno) mediante cálculos teóricos, coinciden en la elevada energía de enlace metal-carbono y por lo tanto mayor estabilidad de complejos carbenos en comparación con el resto de elementos carbenoides (grupo 14). Por ejemplo, para complejos $Cr=EH_2$ (tipo I), la energía de enlace

romo-ligando disminuye a medida que se baja en el mismo grupo, donde $E = C$ (281 kJmol^{-1}), Si (241 kJmol^{-1}), Ge (186 kJmol^{-1}) y Sn (163 kJmol^{-1}). Concretamente, esta diferencia se corresponde a la disminución de la fuerza del enlace π del fragmento cromo-ligando. El enlace π se establece por retrodonación del orbital d lleno del metal al orbital LUMO del ligando (Figura II.5.2). Es por ello que la coordinación y reactividad de complejos $M=L$ dependen de la fuerza del enlace π y por lo tanto de la retrodonación del metal al ligando. Es así que a menor retrodonación, la reactividad del complejo es mayor y viceversa.⁴ Además, para los complejos carbeno, silileno y germanileno N-heterocíclicos (tipo III) se observa la misma tendencia de disociación de enlace, cuya fortaleza sigue el orden $C > Si > Ge$.⁵ Estos estudios predicen que el enlace metal-silicio está altamente polarizado en la manera $M^{\delta-}-Si^{\delta+}$ y por lo tanto los complejos silileno son más reactivos que los complejos carbeno de tipo Fischer.

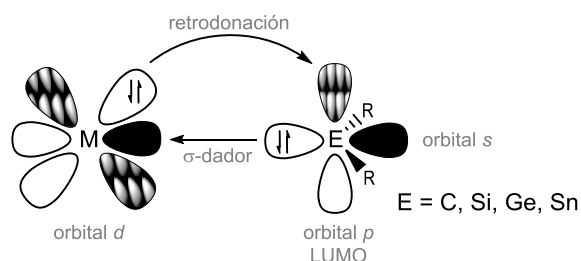
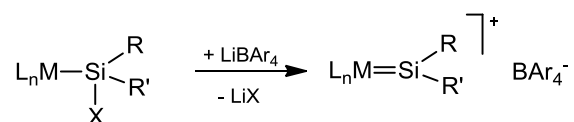


Figura II.5.2. Representación de complejos M-L (L = C, Si, Ge, Sn).

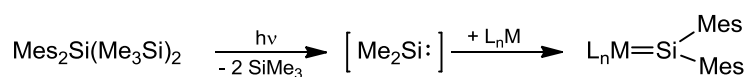
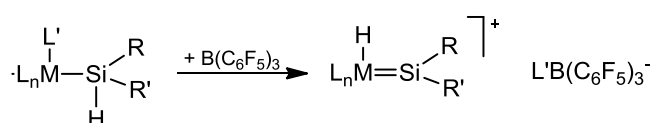
Existen diferentes vías de formación de sililenos metálicos, entre ellas, la abstracción del sustituyente aniónico, la coordinación del silileno libre y la migración de H- α .⁶⁻⁸ El primer método consiste en la eliminación del grupo aniónico del sililo coordinado al centro metálico, como puede ser un cloruro o triflato, mediante una sal capaz de extraer éste ligando, como se observa en el Esquema II.5.1a, para formar el complejo silileno catiónico. La abstracción de estos grupos ha resultado ser eficaz para los complejos de metales de los grupos 8, 9 y 10. El segundo método trata de formar fotoquímicamente un silileno partiendo de su derivado silano para después coordinarse a un metal de valencia baja y formar un complejo metal-silileno (Esquema II.5.1b). Por último, se puede dar la migración 1,2 del sustituyente en α del silicio al centro metálico (Esquema II.5.1c). Normalmente este sustituyente suele ser hidrógeno y para que se lleve a cabo éste método es necesaria la presencia de una vacante coordinativa en el centro metálico.⁹

a) Abstracción del grupo aniónico



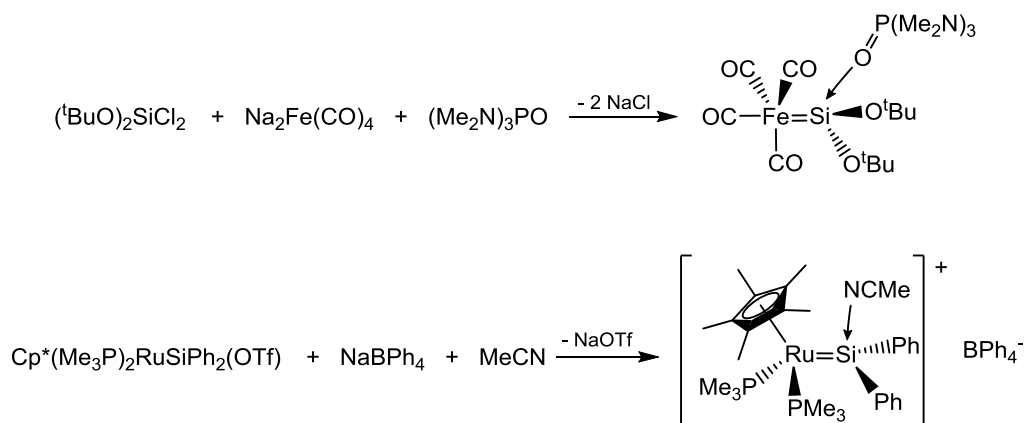
X = Ligando aniónico

b) Coordinación del silileno libre

c) Migración H- α 

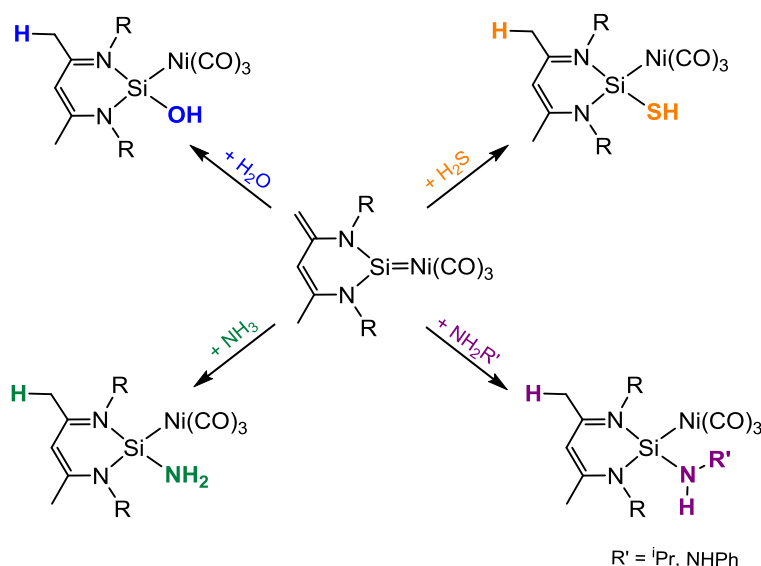
Esquema II.5.1. Diferentes rutas para la síntesis de complejos silileno.

En 1987 se sintetizaron y caracterizaron los dos primeros complejos silileno estabilizados por una base (Esquema II.5.2). El primero, un complejo silileno de hierro, se formó por reacción de terc-butoxidiclorosilano, tetracarbonilferrato de sodio y hexametilfosforamida ((Me₂N)₃PO), donde ésta última queda coordinada al silicio estabilizando el complejo silileno.¹⁰ El segundo, se trata de un complejo silileno de rutenio catiónico a cuyo precursor se le extrae el triflato unido al silano con tetrafenilborato de sodio y donde el carácter básico del acetonitrilo produce la coordinación al centro del silicio con carácter ácido de Lewis.¹¹



Esquema II.5.2. Primeros complejos silileno estabilizados por una base aislados y caracterizados.

La elevada reactividad en el átomo de silicio que presentan estos complejos les convierte en buenos candidatos para una variedad de transformaciones sintéticas.^{12, 13} Se han descrito complejos silileno metálicos capaces de producir la ruptura heterolítica de enlaces E-H (E= S, O, N) en moléculas pequeñas.¹⁴ Un ejemplo de ello es la síntesis y reactividad de un complejo silileno N-heterocíclico de níquel (NHSi-Ni) que produce la activación de H₂O, H₂S, NH₃, y aminas primarias para dar productos de adición 1,4 al centro de silicio (Esquema II.5.3).^{15, 16} Estos estudios se centran en aumentar el carácter σ dador y π aceptor de los ligandos silileno en el complejo para que se pueda producir la activación de moléculas pequeñas y de esta manera, a su vez, impedir la coordinación de estas moléculas como ligandos neutros al centro metálico.¹⁵ Además, la electrofilia de este tipo de complejos también promueve la activación de haluros de alquilo.¹⁷



Esquema II.5.3. Reactividad del complejo silileno N-heterocíclico de níquel con moléculas pequeñas.

Los complejos silileno juegan un papel importante como intermedios en reacciones catalizadas por complejos de metales de transición.¹⁸⁻²¹ Un ejemplo de ello, son las reacciones catalíticas de hidrosililación de alquenos,²² cetonas²³ y ésteres²⁴ que requieren de un centro de silicio electrófilo como intermedio clave para la activación de sustratos insaturados.

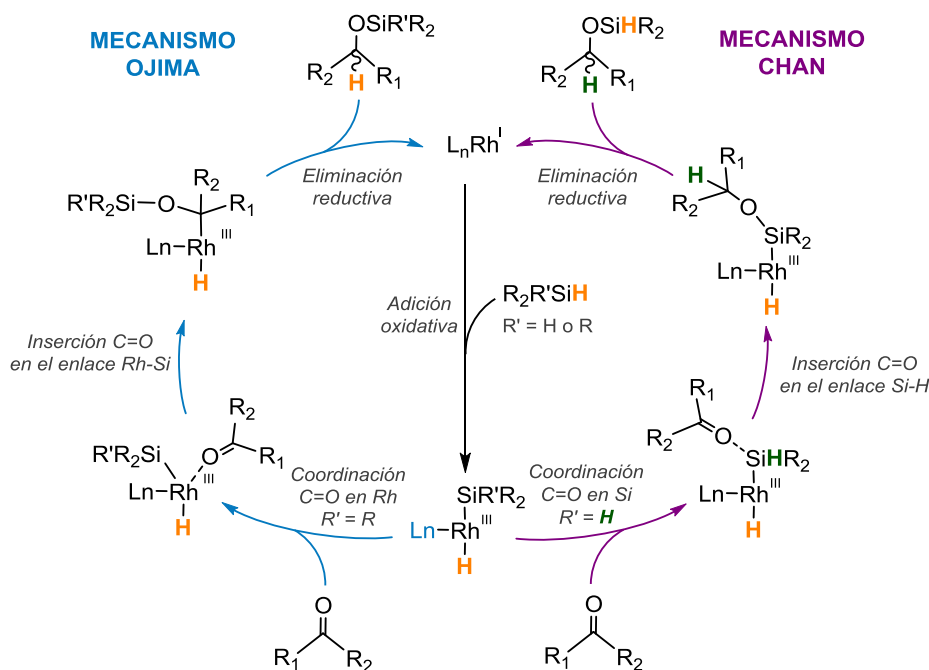
La reacción de hidrosililación de cetonas ha sido ampliamente estudiada usando complejos de Rh(III) como catalizadores. Muchos de los sistemas catalíticos de rodio utilizados en la hidrosililación de carbonilos se basan en el mecanismo propuesto por Ojima, Esquema II.5.4.

Este mecanismo a su vez, es una versión similar al mecanismo modificado de Chalk-Harrod para la hidrosililación de alquenos.²⁵

En el primer paso, se produce la adición oxidativa del silano a un complejo de Rh(I) para formar un intermedio hidrurosililo de rodio(III). La posterior coordinación σ de la cetona por medio del oxígeno al centro metálico seguido de la inserción en el enlace Rh-Si da lugar a un segundo intermedio que por eliminación reductiva produce el sililéter y el catalizador vuelve a regenerarse.

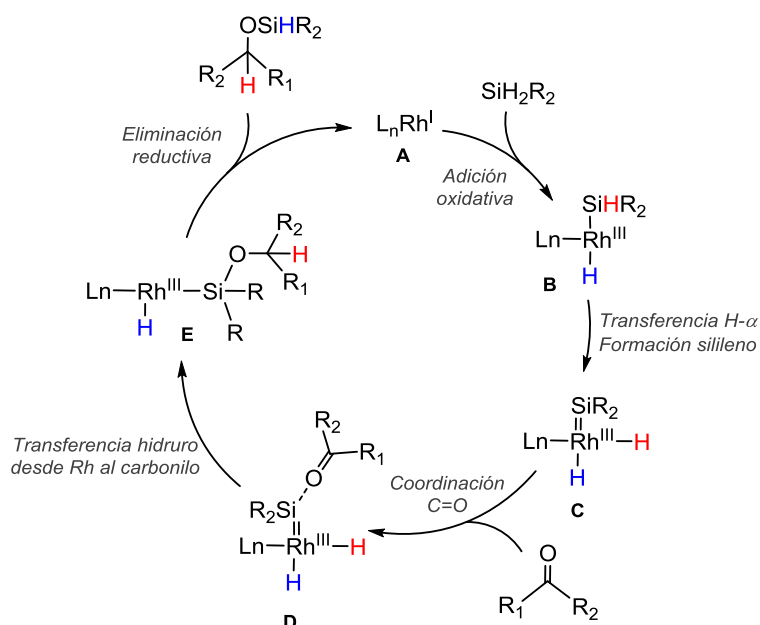
Los resultados experimentales indican un considerable aumento en la velocidad de la reacción al utilizar di- o trihidrosilanos en comparación con los hidrosilanos. Además, también se observa una diferencia de selectividad en la hidrosililación de cetonas α,β -insaturadas con mono- di- y trihidrosilanos. De manera que con silanos terciarios se obtiene el producto 1,4-hidrosililado exclusivamente, mientras que para silanos primarios y secundarios se lleva a cabo la adición 1,2.²⁶ El estudio del efecto cinético isotópico llevado a cabo por Zheng y Chan para la hidrosililación de acetofenona con $\text{Ph}_2\text{SiH}_2/\text{D}_2$ fue de $K_H/K_D = 2$, mientras que para el dimetilfenilsilano, $\text{Me}_2\text{PhSiH}/\text{D}$ no se observó efecto isotópico cinético ($\text{KIE} = 1$). En la etapa limitante de la reacción propuesta por Ojima, que es la inserción de C=O en el enlace Rh-Si, no se produce ni la ruptura del enlace Rh-H ni la del Si-H. Este mecanismo podría explicar el resultado del KIE observado para silanos terciarios, sin embargo, no lo hace para silanos menos sustituidos teniendo en cuenta todos los resultados experimentales ($\text{KIE} = 2$, incremento en la velocidad de reacción y diferencias en la selectividad de cetonas $\alpha\text{-}\beta$ -insaturadas). En consecuencia, Zheng y Chan propusieron un mecanismo (MC) alternativo al de Ojima, en este caso para la hidrosililación de cetonas con di- y tri-hidrosilanos (Esquema II.5.4).²⁷

Ambos mecanismos coinciden en la primera etapa donde se produce la formación del intermedio hidrurosililo de rodio(III) por adición oxidativa del silano. Sin embargo, difieren en la forma de coordinación σ del carbonilo y en la etapa siguiente de inserción. En el mecanismo de Chan, la cetona se inserta en el enlace Si-H formando un alcoxililo de rodio y por último, se produce la eliminación reductiva para dar el producto de hidrosililación. En este mecanismo, la etapa limitante de la reacción está asociada al estado de transición formado por la ruptura del enlace Si-H, el cual explicaría el resultado del efecto isotópico cinético observado en dihidrosilanos ($\text{KIE} = 2$).



Esquema II.5.4. Mecanismo de hidrosililación de cetonas propuesto por Ojima (azul) para monohidrosilanos vs. Chan (morado) para di- y trihidrosilanos.

Años más tarde, Hofmann y Gade sintetizaron un complejo de rodio con un ligando carbeno N-heterocíclico eficaz para la hidrosililación enantioselectiva de alquil-aril y diarilcetonas. Mientras que en el estudio de la hidrosililación de acetofenona con Me_2PhSiH/D el efecto isotópico cinético fue de $K_H/K_D = 1$, para Ph_2SiH_2/D_2 se observó un KIE inverso de 0.8 a diferencia del obtenido por Chan (KIE = 2). Este último dato obtenido resultaba ser incompatible con el mecanismo de Chan (Esquema II.5.4). Con la ayuda de cálculos teóricos DFT, Hofmann y Gade consiguieron proponer un tercer ciclo catalítico similar a los de Ojima y Chan. Este mecanismo implica la activación de Si-H y migración de H- α para formar un silileno como especie intermedia, que por posterior coordinación de la cetona a silicio y reducción de la misma por transferencia de hidrógeno del centro metálico a la cetona, se produce el intermedio alcoxilileno de rodio. Por último se produciría la eliminación reductiva para generar el producto regenerándose el catalizador (Esquema II.5.5).²⁸ En este proceso, la etapa limitante se asocia con el estado de transición formado en la transferencia de H del rodio al carbono carbonílico, pasando de una hibridación sp^2 del átomo del Si, intermedio D, a una hibridación sp^3 , intermedio E, (KIE inverso, 0.8). Además, de acuerdo con los cálculos teóricos, el mecanismo que implica la formación del silileno está favorecido energéticamente en comparación con los dos restantes, ya que presenta la menor barrera de activación de la etapa limitante.²⁹



Esquema II.5.5. Mecanismo de hidrosililación de cetonas propuesto por Hofmann y Gade.

Muchos de los trabajos de síntesis de complejos silileno se han centrado en el desarrollo y uso de ligandos multidentados con un silicio, de carácter σ -dador, como elemento central del ligando tipo pincer o tridentado. La quelatación de estos ligandos ayudaría a estabilizar el enlace reactivo $M=Si$ para poder obtener complejos silileno. Este tipo de complejos cuya combinación del carácter electropositivo del sililo dador con el centro metálico rico en electrones se enfocan hacia la posibilidad de participar en un proceso cooperativo metal/silicio en reacciones catalíticas o en reacciones basadas en su alta reactividad.

En los últimos cinco años, Whited y Ozerov, han utilizado ligandos PSiP tipo pincer para aislar complejos silileno de platino,³⁰ rutenio³¹ y cobalto³² mediante abstracción de hidrógeno enlazado al silicio, con sales de catión $[Ph_3C]^+$ y de anión $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[HCB_{11}Cl_{11}]^-$ o $[EtCB_{11}Cl_{11}]^-$ (Figura II.5.3). Aunque todos los complejos mencionados han sido aislados, el primero de ellos, el complejo silileno de platino, isomeriza en disolución a temperatura ambiente a un complejo formado por migración del grupo mesitilo del centro metálico al átomo de silicio. No obstante, el resto de complejos silileno resultan ser estables. Sin embargo, siguiendo con la misma estrategia, con ligandos pincer PSiP, los complejos silileno de rodio no se han podido aislar ni siquiera observar, de manera que únicamente se han propuesto como intermedios.^{33, 34}

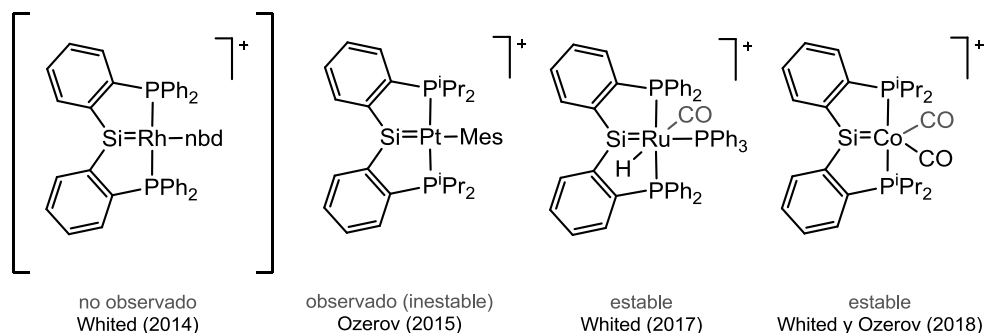


Figura II.5.3. Complejos silileno tipo pincer PSiP publicados anteriormente.

Hasta la fecha, la mayoría de sililenos de rodio publicados se han sintetizado mediante sililenos N-heterocíclicos. Entre ellos, mediante reacción del dímero $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BAR}^{\text{F}}_4$ con dos ligandos NHSi se obtienen complejos catiónicos silileno de rodio(I).³⁵ Otro ejemplo, se describe en el trabajo de Driess y Hartwig³⁶ mediante reacción del dímero $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$ con SiCHSi, un ligando pincer bis(silileno)previamente sintetizado por ese mismo grupo,³⁷ obteniendo un complejo neutro silileno NHSi de rodio(III), Figura II.5.4.

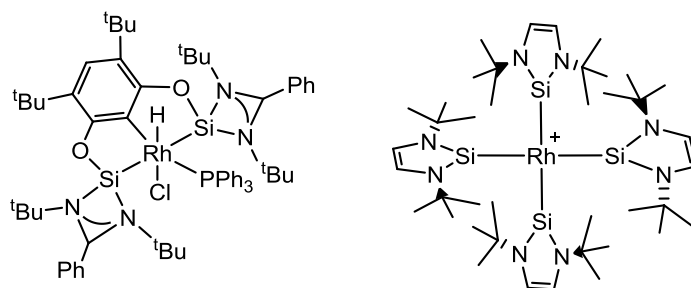
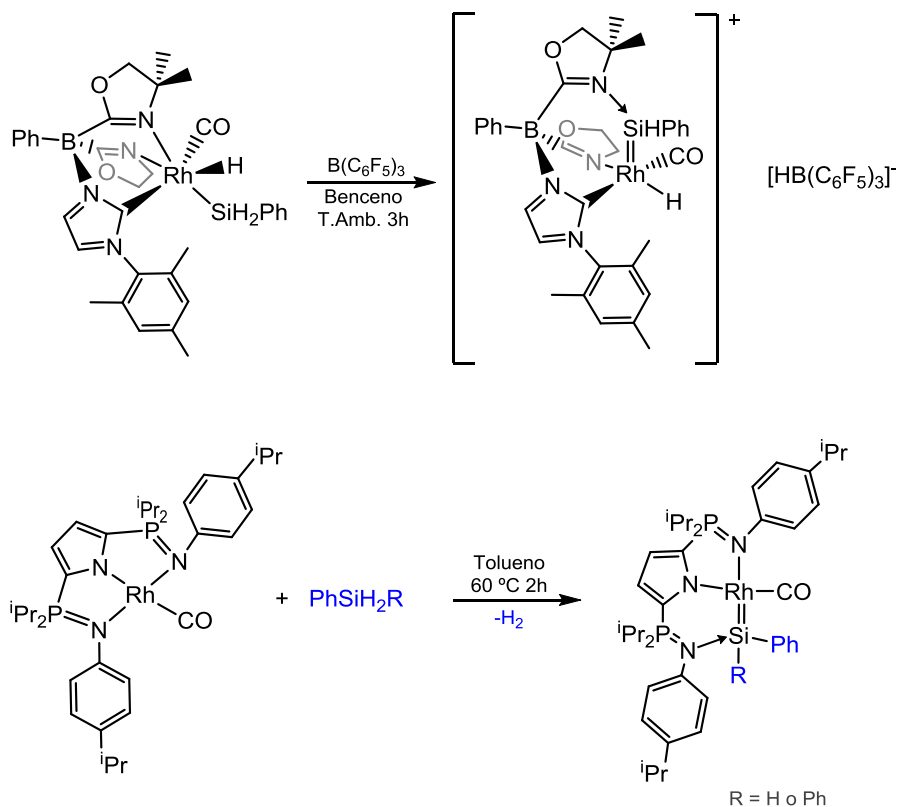


Figura II.5.4. Complejos silileno NHSi de rodio.

Sin embargo, recientemente se han publicado dos complejos de rodio sililenos estabilizados por nitrógeno (Esquema II.5.6). Por un lado, partiendo de un complejo sililo de rodio(III), se produce la abstracción de hidrógeno del sililo mediante $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y la posterior reorganización en el complejo generando un silileno estabilizado por el nitrógeno de la oxazolina, que migra del rodio al silicio. La preferencia en la coordinación de la oxazolina al átomo de silicio en comparación con la coordinación al centro metálico indica el carácter electrófilo del primero. Por otro lado, la reacción de un complejo de rodio(I), que contiene un ligando pincer $^{\text{iPr}}\text{NNN}$,

con silanos primarios y secundarios provoca la adición oxidativa del enlace Si-H y la liberación de H_2 como se observa en el Esquema II.5.6.^{24, 38}



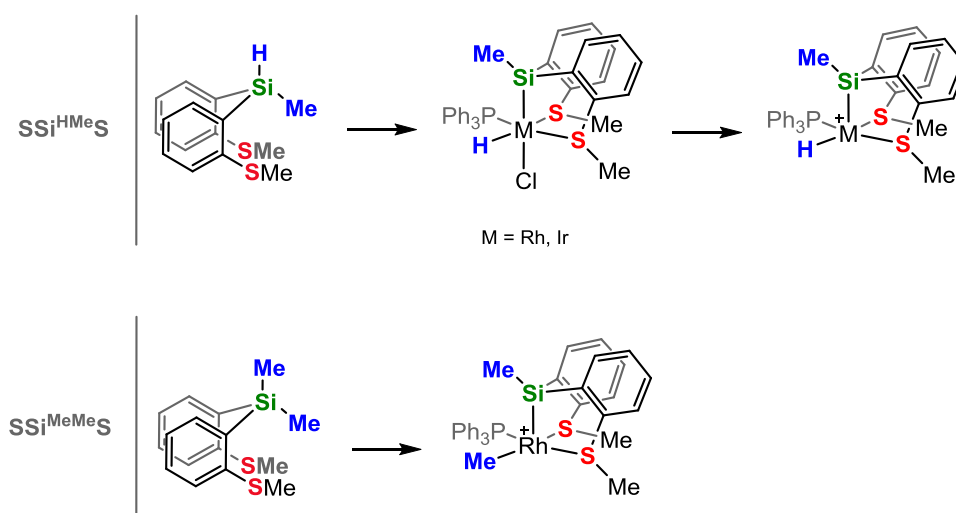
Esquema II.5.6. Síntesis de complejos sileno de rodio estabilizados por una base.

A la vista de los infructuosos resultados en el aislamiento de complejos sileno de rodio no estabilizados por base y a la posible participación de los mismos en reacciones de hidrosilación de enlaces múltiples, el objetivo inicial de este capítulo consiste en la síntesis de un proligando dihidrosilano-(bis)-tioéter capaz de llevar a cabo dos activaciones Si-H para formar un complejo sileno de rodio(III).

II.5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En trabajos previos, se sintetizaron dos ligandos tridentados (bistioéter)hidrosilano (Esquema II.5.7). El primero de ellos, con un grupo metilo y un hidrógeno unido al átomo de silicio,³⁹ se empleó para sintetizar complejos neutros y catiónicos hidrosililo de rodio⁴⁰ e iridio(III).⁴¹ Los complejos catiónicos de Rh e Ir resultaron ser catalíticamente activos en reacciones de isomerización-hidrosililación e isomerización-sililación deshidrogenativa de alquenos respectivamente.⁴¹ También se sintetizó un ligando de estructura similar al primero pero con dos metilos unidos al silicio, con él, se sintetizó un complejo insaturado de rodio(III) mediante una activación C-Si inusual, de uno de los metilos unido al silicio, y permitiendo la coordinación del átomo de silicio al centro metálico.⁴²



Esquema II.5.7. Complejos neutros y catiónicos sililos de rodio e iridio(III) sintetizados a partir de ligandos $\text{SSi}^{\text{HMe}}\text{S}$ y $\text{SSi}^{\text{MeMe}}\text{S}$.

Siguiendo una ruta de síntesis similar, se pensó en sintetizar un ligando tridentado análogo a los dos anteriores en el cual el silicio estuviera unido a dos átomos de hidrógeno. Así, se podría dar una doble activación Si-H al centro metálico para obtener un complejo silileno.

II.5.2.1. Síntesis del ligando $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$

El ligando (**L**) se sintetiza mediante litiación de 2-bromotioanisol con n-butillitio en éter dietílico a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y la posterior adición de tetraetoxisilano para dar el ligando dietoxisilano,

$\text{Si}(\text{OEt})_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$. Éste se reduce mediante hidruro de litio y aluminio para dar el correspondiente ligando (bistioéter)dihidrosilano, $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$ (**L**). En el espectro de ^1H RMN (Figura II.5.5) se observan dos singletes, uno a 2.43 ppm que corresponde a los dos metilos equivalentes unidos al azufre (S-CH_3), y otro a 5.12 ppm que corresponde a los dos hidrógenos enlazados al silicio (Si-H) además de las señales aromáticas entre 7.57 y 7.19 ppm. Asimismo, se ha realizado un RMN 2D $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ para obtener el desplazamiento químico del átomo del silicio del ligando, el cual se muestra a -42 ppm (material suplementario).

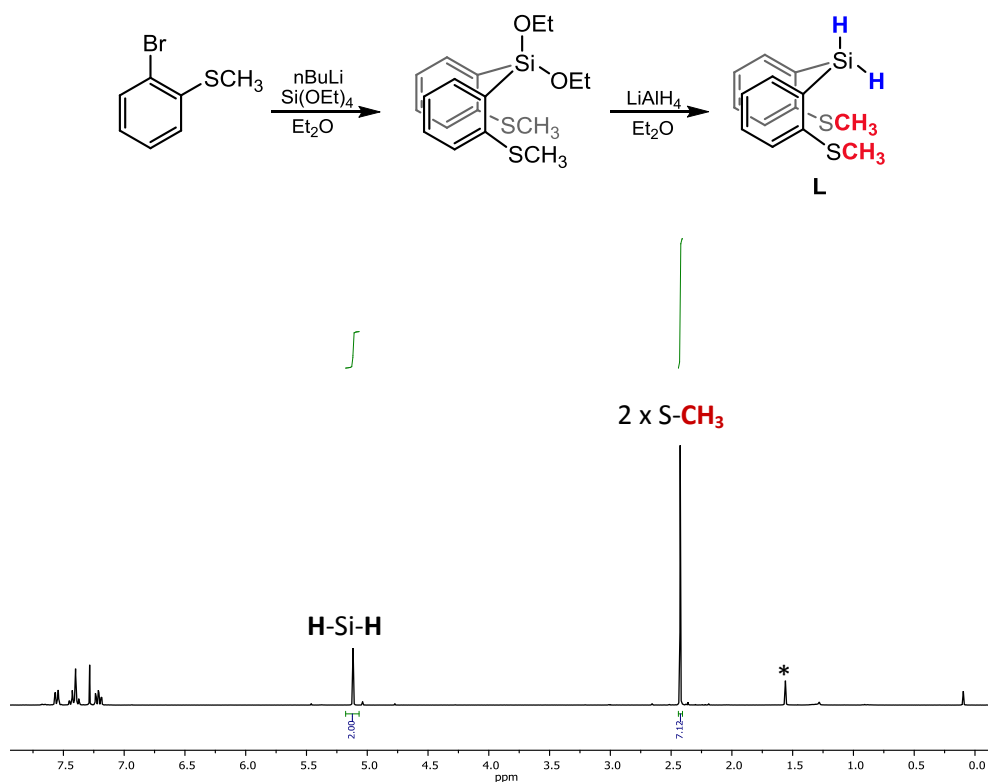


Figura II.5.5. Síntesis y espectro de ^1H RMN del ligando $\text{SSi}^{\text{H}}\text{S L}$ en CDCl_3 . (* H_2O)

II.5.2.2. Reactividad del ligando $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$ con $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

La reacción del ligando **L** con el catalizador de Wilkinson en CH_2Cl_2 y a temperatura ambiente da lugar a la formación del complejo neutro $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})\{\text{Si}(\text{H})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)_3]$ (**19**). Este complejo se ha caracterizado mediante RMN multinuclear. En el espectro de ^1H RMN (Figura II.5.6) se observa un triplete a -12.78 ppm indicativo de un hidruro con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,H}} = ^2J_{\text{P,H}} = 16.8$ Hz y una integral relativa de 1 H. A 4.09 ppm se observa una señal que corresponde al hidrógeno Si-H. Además, aparecen dos singletes a

desplazamientos químicos de 3.27 y 2.58 ppm cuya integral relativa de 3 H de cada uno de ellos corresponde a los metilos S-Me no equivalentes. El doblete con $^1J_{\text{Rh,P}} = 138$ Hz en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN es indicativo de una trifenilfosfina coordinada al rodio. Además el complejo **19** se ha caracterizado por RMN 2D $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ donde se puede apreciar la señal del silicio (44 ppm), la cual se ha desplazado 86 ppm con respecto al ligando libre.

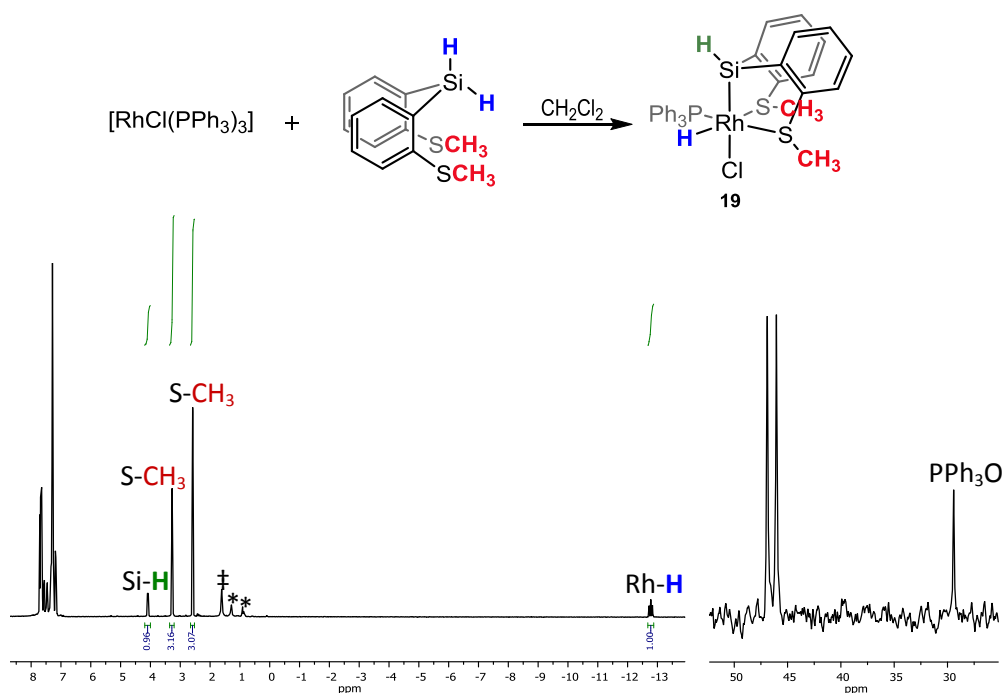


Figura II.5.6. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) RMN del complejo **19** en CDCl_3 . (*pentano, $^\dagger\text{H}_2\text{O}$)

Se han obtenido monocristales del complejo **19**, por difusión lenta de n-pentano sobre una disolución saturada del complejo en diclorometano. La determinación estructural por difracción de Rayos X en estado sólido confirma la estructura propuesta por espectroscopía de RMN en disolución. El complejo **19** presenta una geometría pseudo-octaédrica donde los átomos P1, H101, S2 y S1 se encuentran en el mismo plano mientras que los átomos Si1 y Cl1 se encuentran en un plano perpendicular con un ángulo de enlace Si1-Rh1-Cl1 de $168.47(3)^\circ$ confirmando dicha geometría (Figura II.5.7). El ligando $[\text{SiH}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]^-$ está situado en una cara del octaedro ocupando tres posiciones coordinativas del complejo y está enlazado al rodio mediante el silicio (Si1-Rh1 2.2731(8) Å) y los dos azufres (S1-Rh1 2.4400(7) Å y S2-Rh1 2.358(7) Å) con ángulos de enlace Si1-Rh1-S1 de $86.74(3)^\circ$ y Si1-Rh1-S2 de $86.45(3)^\circ$. El átomo de cloro se encuentra en *trans* al silicio con una distancia de enlace Rh-Cl de 2.5245(7) Å. Esta distancia es inusualmente larga para esta clase de enlaces Rh(III)-Cl debido a la influencia *trans*

del ligando sililo.^{39, 40, 43} Por último, el hidruro y la trifenilfosfina ocupan las restantes dos posiciones de coordinación situándose en *trans* a los dos fragmentos tioéter del ligando.

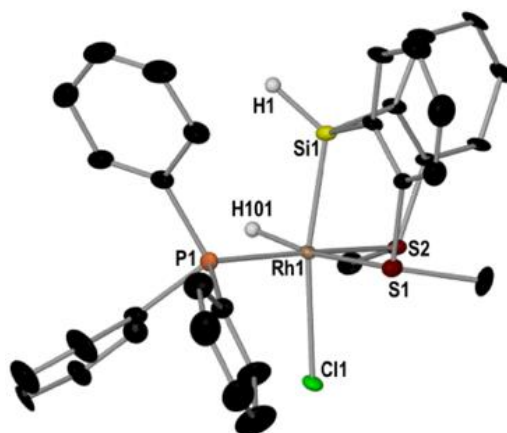
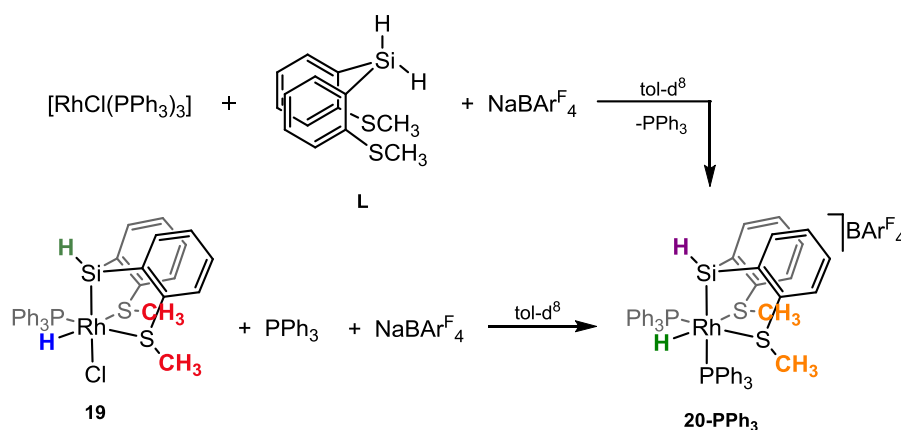


Figura II.5.7. Estructura molecular de **19**. La mayoría de átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. El desplazamiento de elipsoides se ha dibujado a un nivel de probabilidad del 50 %. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Rh1-Si1, 2.2731(8); Rh1-S1, 2.4400(7); Rh1-S2, 2.358(7); Rh1-Cl1, 2.5245(7); Rh1-P1, 2.2712(7); P1-Rh1-S1, 94.03(3); P1-Rh1-S2, 170.00(3); Si1-Rh1-S1, 86.74(3); Si1-Rh1-S2, 86.45(3); Si1-Rh1-Cl1, 168.47(3).

El complejo **19** es estable al aire y no reacciona con nucleófilos como agua y/o alcoholes. Además, en la síntesis no se observa liberación de hidrógeno molecular ni la formación del silileno. Creemos que esto se debe a que no existe una vacante coordinativa en este complejo y por lo tanto no es posible una segunda activación Si-H. Los intentos de abstraer el cloro partiendo de **19** para intentar obtener el silileno de rodio deseado por ruptura del enlace Si-H fueron infructuosos.

La reacción *in situ* del catalizador de Wilkinson con **L** y NaBAR^F₄, como extractor de halógenos, da lugar a la formación de una especie nueva de fórmula [Rh(H){Si(H)(*o*-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)₂][BAR^F₄] identificada como **20-PPh₃** (Esquema II.5.8). Además, se ha podido llevar a cabo la síntesis de este complejo mediante una ruta indirecta partiendo de **19** con NaBAR^F₄ en presencia de PPh₃ tal y como se muestra en el Esquema II.5.8. El complejo **20-PPh₃** se ha podido caracterizar mediante RMN de ¹H y ³¹P{¹H} en disolución.



Esquema II.5.8. Síntesis directa (partiendo del catalizador de Wilkinson) e indirecta (partiendo de **19**) para la obtención de **20-PPh₃**.

En el espectro de 1H RMN del compuesto **20-PPh₃** (Figura II.5.8) aparece un triplete a valores de desplazamiento químico negativos (-13.21 ppm, $^1J_{Rh,H} = ^2J_{P,H} = 13.3$ Hz, Rh-H) indicativo de un hidruro formado a consecuencia de la activación Si-H al centro metálico. Además aparece otra señal, un triplete también, a campos más bajos (5.07 ppm, $^2J_{Rh,H} = ^3J_{Ptrans,H} = 13.6$ Hz) y corresponde al hidrógeno enlazado al silicio. Además, también se observan las señales de los dos metilos S-CH₃ como singletes a 1.11 y 2.01 ppm.

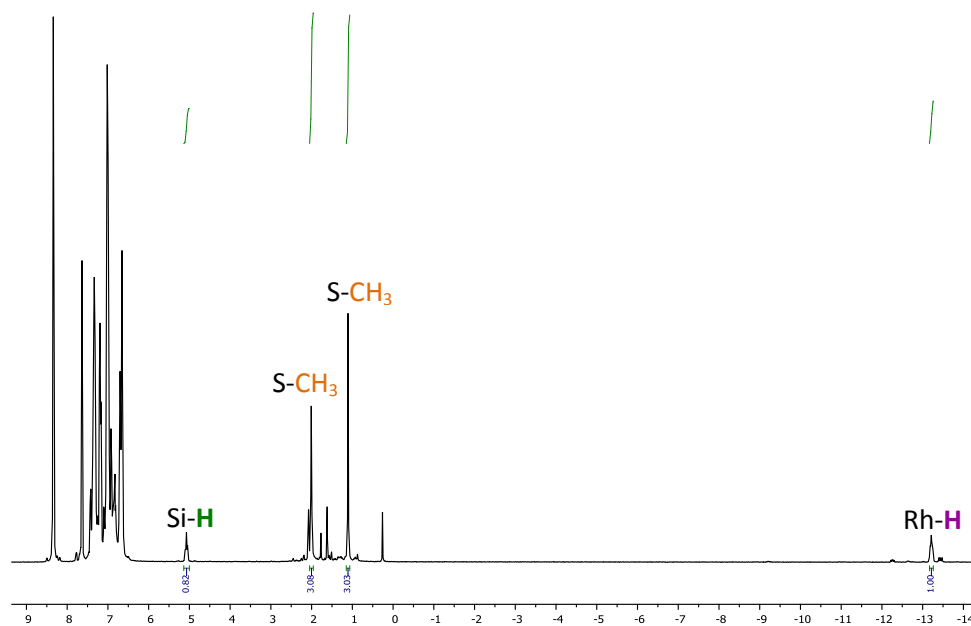


Figura II.5.8. Espectro de 1H RMN del complejo **20-PPh₃** formado *in situ* en tolueno- d_8 .

La señal a 5.07 ppm que corresponde al Si-H indica que no se ha producido una segunda activación Si-H. Por otra parte, los dos dobles dobletes a 43.04 y 19.26 ppm del espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN corresponden a dos fosfinas no equivalentes las cuales se acoplan con el rodio y con ellas mismas (Figura II.5.9) con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 133$, $^2J_{\text{P,P}} = 19$ Hz y $^1J_{\text{Rh,P}} = 78$, $^2J_{\text{P,P}} = 19$ Hz. La señal del silicio en este complejo aparece a un desplazamiento químico de 55 ppm el cual se ha podido observar mediante correlación $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ (material suplementario).

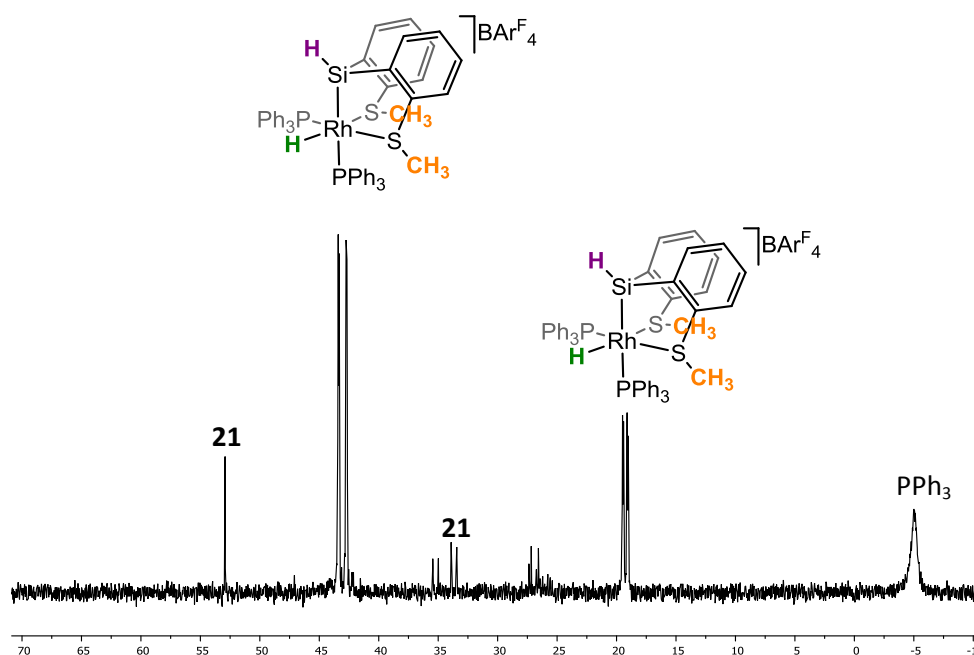
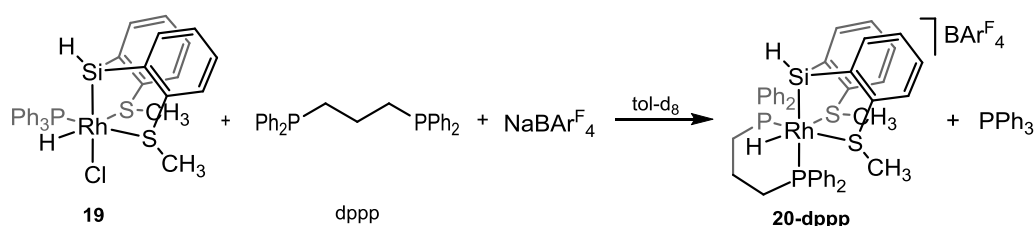


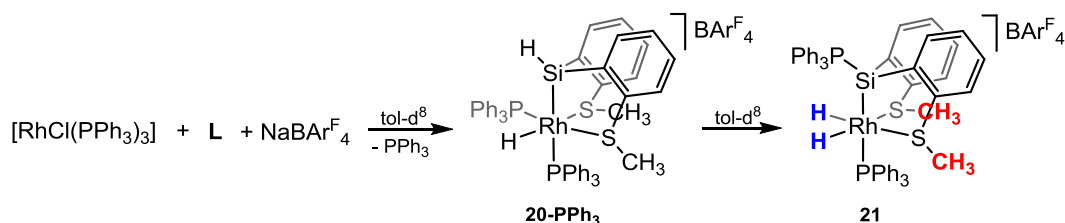
Figura II.5.9. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **20-PPh₃** formado *in situ* en tolueno- d_8 .

A medida que va transcurriendo el tiempo, se produce una transformación lenta de **20-PPh₃** a entre otros, una nueva especie, su isómero **21** el cual se discutirá más adelante. Por esta razón, el complejo **20-PPh₃** no se ha podido caracterizar completamente por RMN. No obstante, se pensó en la idea de sintetizar un complejo parecido a **20-PPh₃**, pero con un ligando difosfina quelato el cual no diera lugar a isomerización. De esta manera, la reacción *in situ* de **19** con 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) y $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ produce la formación del complejo $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{H})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{dppp})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ nombrado como **20-dppp** con desplazamiento de PPh_3 (Esquema II.5.9).

Esquema II.5.9. Síntesis de **20-dppp** partiendo de **19**.

El complejo **20-dppp** presenta resonancias similares al complejo **20-PPh₃** en los espectros de RMN (material suplementario). En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa PPh₃ libre a -5 ppm aproximadamente. Además, **20-dppp** es estable en disolución y no presenta descomposición del mismo ni siquiera isomerización a ninguna otra especie al cabo de días. De esta manera, el complejo **20-dppp** se ha podido caracterizar completamente (parte experimental).

Como se ha comentado anteriormente, en la reacción *in situ* de **20-PPh₃** se produce una lenta transformación hacia el complejo $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{PPh}_3)(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BARF}_4]$ (**21**) alcanzando una conversión del 95% al cabo de 48 horas (Esquema II.5.10).

Esquema II.5.10. Síntesis del complejo **21**.

El complejo catiónico **21** ha sido caracterizado en disolución mediante RMN multinuclear. En el espectro de ^1H NMR se observan un singlete, que integra por 6 hidrógenos, a 1.62 ppm y un doble doblete, que integra por 2 hidrógenos, a -13.43 ppm ($^1J_{\text{Rh,H}} = 25$ Hz y $^2J_{\text{P,H}} = 14.0$ Hz) que corresponden respetivamente a los dos metilos S-CH₃ equivalentes y la formación de dos hidruros, en *trans* a los dos átomos de azufre, mediante una doble activación del enlace Si-H (Figura II.5.10).

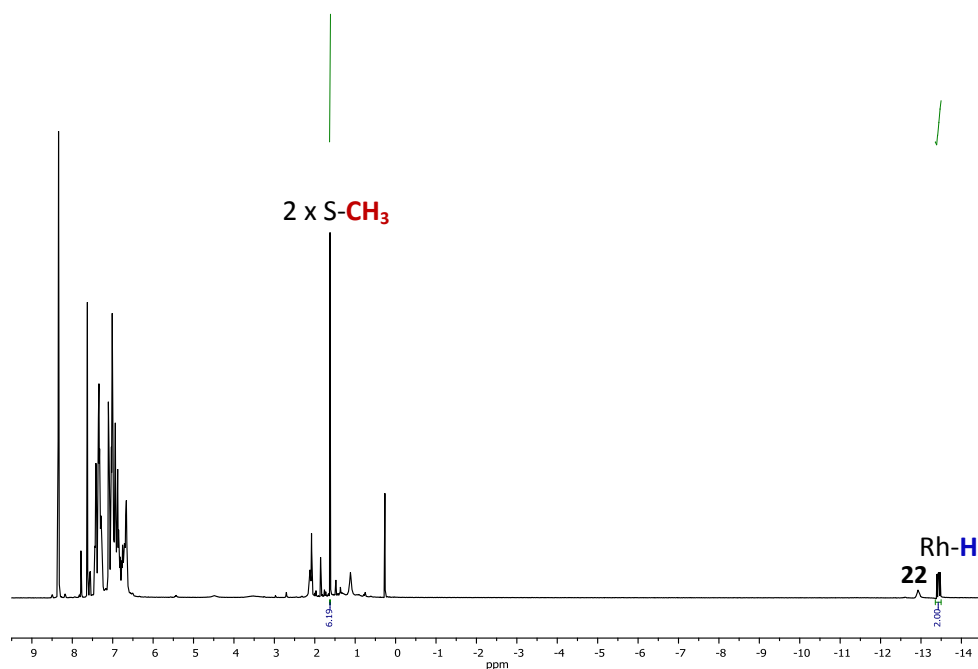


Figura II.5.10. Espectro de ^1H RMN del complejo **21** en tolueno- d_8 .

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa la aparición de un doblete a 33.84 ppm ($^1J_{\text{Rh,P}} = 94$ Hz) indicativo de una trifenílfosfina coordinada al rodio junto con un singlete a 53.09 ppm (Figura II.5.11). Este singlete corresponde a una fosfina que no se encuentra coordinada al rodio y que por lo tanto, podría estar coordinada al silicio debido a la ausencia de la señal Si-H en el espectro de protón (Figura II.5.10).

Además, la señal de silicio a 95 ppm obtenida a partir de la correlación $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ no es representativa de complejos silileno libres de base (≈ 200 -380 ppm) y por lo tanto podría corresponder a un silileno estabilizado por una fosfina. Con toda la información adquirida de la caracterización del complejo (parte de ella se encuentra en el material suplementario), se propone una estructura para **21**, la cual se muestra en el Esquema II.5.10.

La inevitable ausencia absoluta de humedad hace visible la presencia de una pequeña cantidad de una especie, **22**, que se discutirá más adelante. Para confirmar la estructura propuesta para **21**, se ha realizado un experimento RMN en 2D ^{31}P - ^1H HOESY, parecido a NOESY, donde se muestra el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en horizontal mientras que el ^1H RMN se sitúa en vertical cuyo espectro se ha ampliado y únicamente se muestra la zona de hidruros para apreciar mejor las señales (Figura II.5.12).

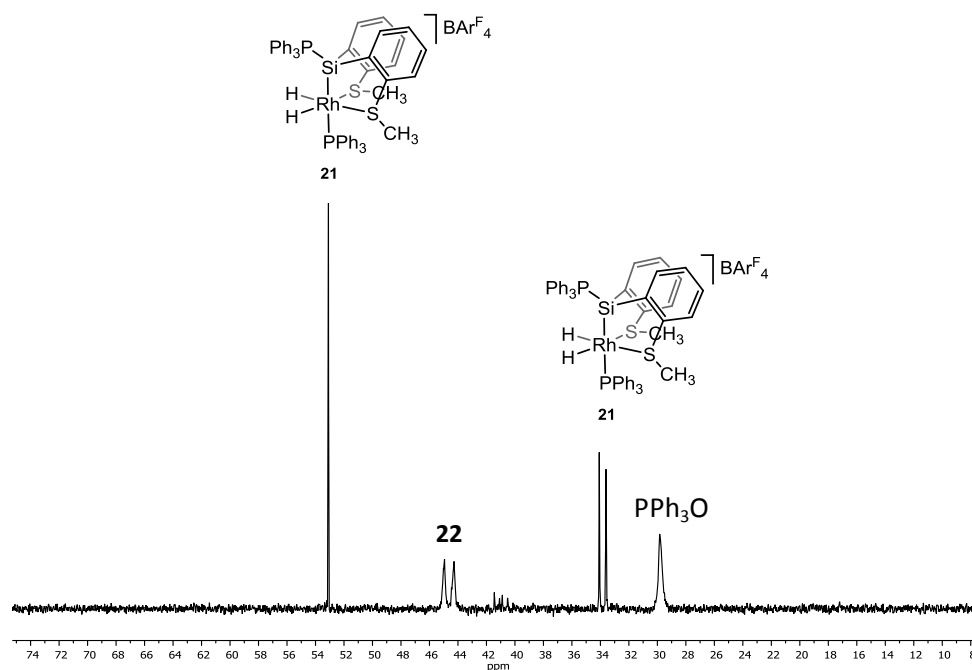


Figura II.5.11. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **21** en tolueno- d_8 .

En la Figura II.5.12 se observan las señales respectivas a los complejos **20-PPh₃** y **21**. Centrándonos en éste último, se ve cómo la señal del hidruro en el RMN de protón correlaciona tanto con el singlete como con el doblete en el RMN de fósforo (**A** y **B**).

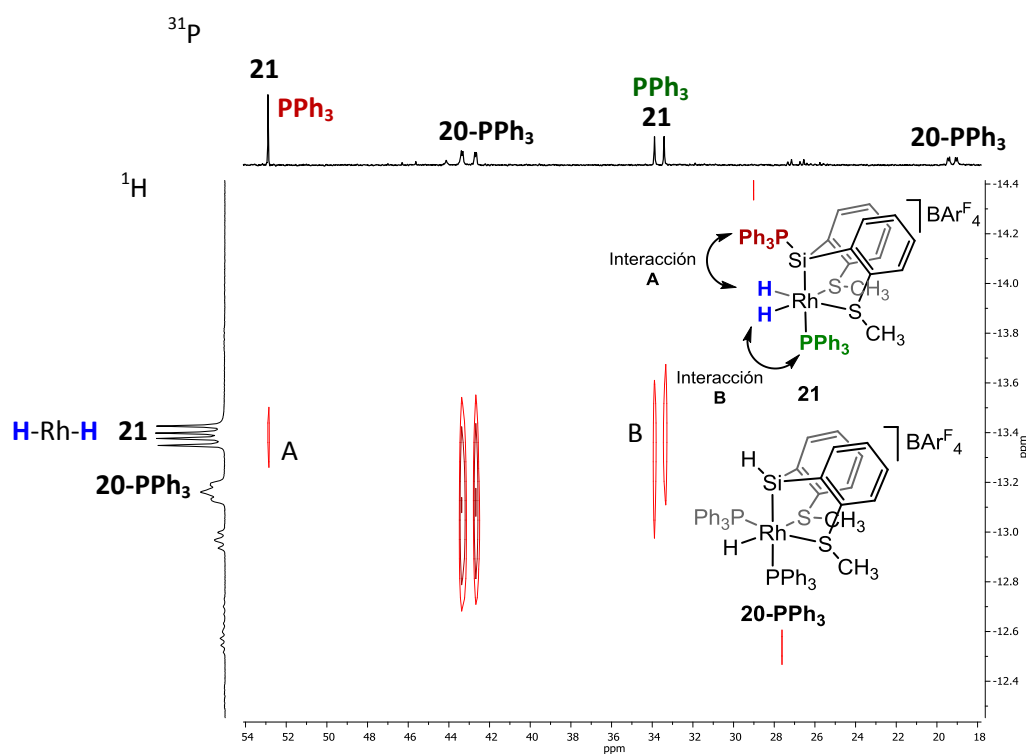


Figura II.5.12. Espectro RMN 2D de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/^1\text{H}$ de **21** en tolueno- d_8 .

De esta manera, se observa la interacción espacial de los hidruros con la fosfina enlazada al silicio y con la trifenilfosfina coordinada al rodio.

Se ha realizado un ^{29}Si RMN donde se observa una señal a 95 ppm (Figura II.5.13).³⁰⁻³⁴ Esta señal tiene una multiplicidad de doble doblete de dobletes debido al desdoblamiento del silicio a una distancia de enlace con PPh_3 y Rh y a dos distancias de enlace con la segunda trifenilfosfina con constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{P,Si}} = 180 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Rh,Si}} = 41 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{P,Si}} = 10 \text{ Hz}$.^{39, 44, 45} El desplazamiento químico de 95 ppm en ^{29}Si RMN es similar al de un complejo silileno de cobalto estabilizado por una piridina (114 ppm)³² recientemente publicado y al de compuestos sililo de rodio(I) con un triflato (98 ppm) o un cloro (79 ppm) unido al átomo de silicio.^{33, 34} De esta manera, el complejo **21** se podría describir como un complejo silileno de rodio(III) estabilizado por una trifenilfosfina, el cual se podría formar por disociación de una trifenilfosfina del complejo **20-PPh₃**, migración de hidrógeno y posterior estabilización del silileno mediante PPh_3 . Además, el complejo **21** es el primer complejo silileno de rodio(III) estabilizado por una fosfina que se ha descrito hasta la fecha.

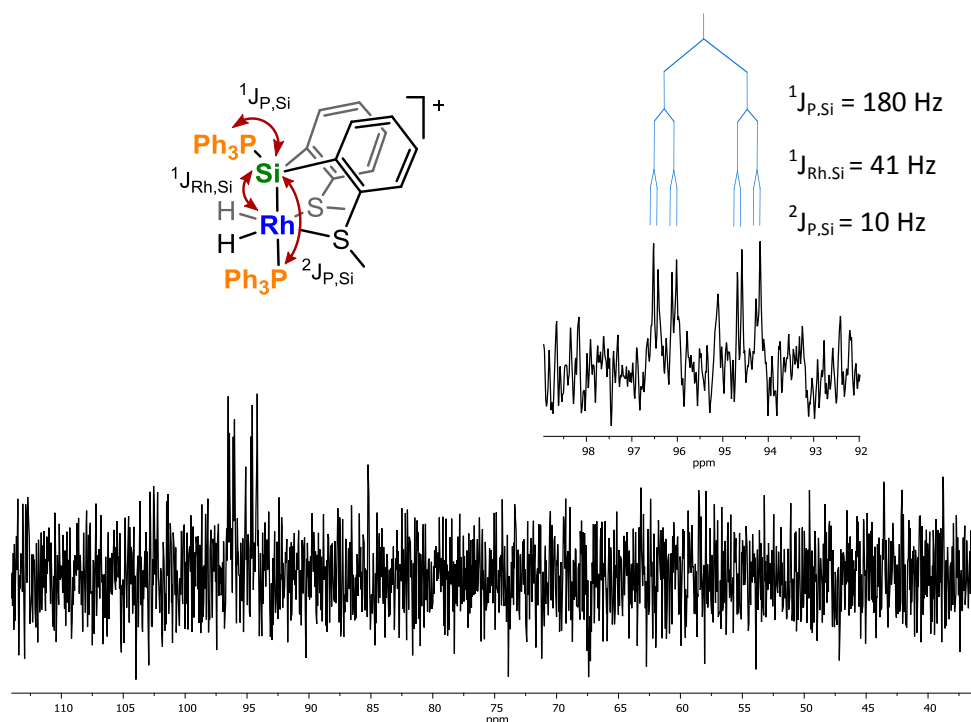


Figura II.5.13. Espectro ^{29}Si de **21** en tolueno- d_8 .

Esta misma reacción de disociación de una fosfina, migración de hidrógeno y coordinación de PPh_3 no es posible con la fosfina quelatante dppp en el complejo **20-dppp**.

II.5.2.3. Cálculos DFT de los complejos hidrurosilil y dihidrurosilileno de rodio(III)

Se han realizado cálculos DFT donde se han obtenido los orbitales moleculares frontera de los complejos **20-PPh₃** y **21**. En la Figura II.5.14 se muestran las representaciones gráficas de los orbitales HOMO y LUMO de ambos compuestos. Con respecto a **20-PPh₃** el HOMO se encuentra deslocalizado a lo largo de los átomos P-Rh-Si mientras que el orbital molecular no ocupado de más baja energía, LUMO, está centrado en el átomo de rodio. En cambio, el orbital HOMO de **21** está principalmente centrado en el rodio con contribución de los hidruros. Sin embargo, las densidades del orbital LUMO de **21** se centran en el átomo de silicio con una deslocalización hacia la trifenilfosfina. Este hecho confirmaría el carácter silileno del átomo de silicio.³²

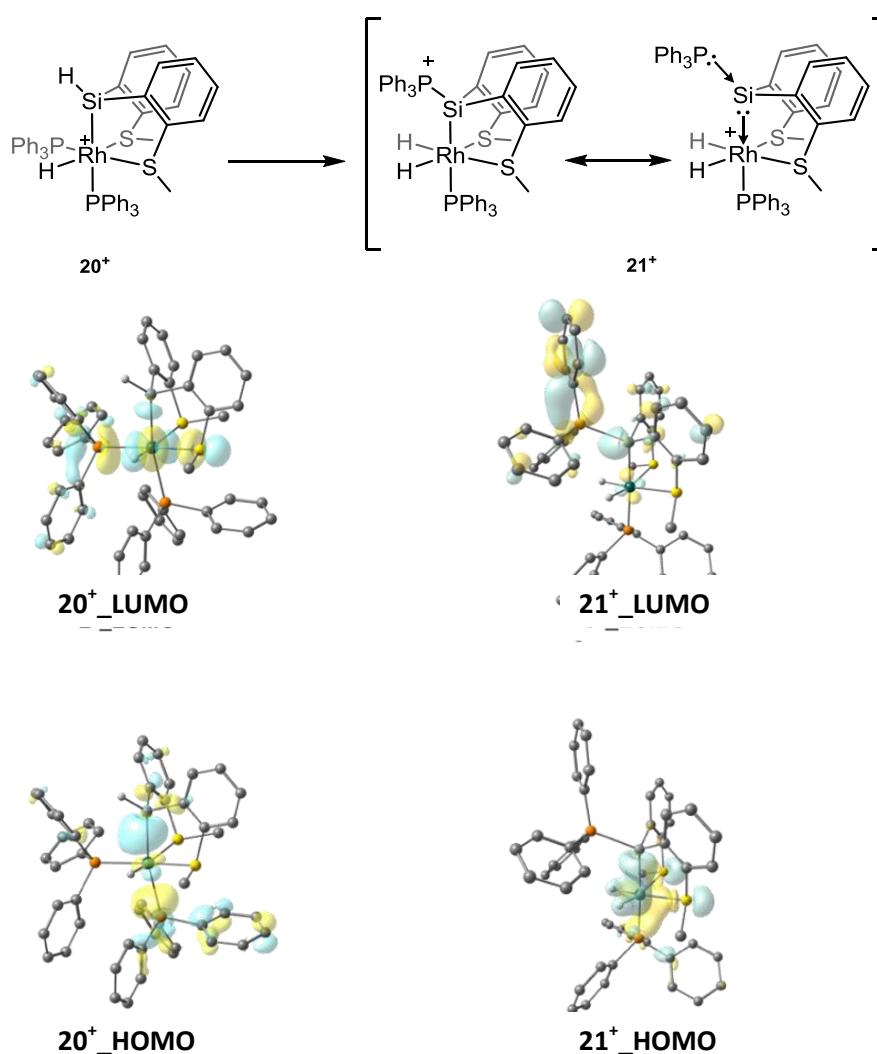


Figura II.5.14. Representaciones gráficas de los orbitales moleculares frontera de los complejos **20-PPh₃** y **21**.

II.5.2.4. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{PPh}_3)(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ frente a nucleófilos

Durante la síntesis de **21**, siempre se observa la formación de un nuevo complejo. En la Figura II.5.15 se observa la reacción *in situ* de síntesis directa de **21** en CD_2Cl_2 mediante un apilamiento de espectros a diferentes tiempos. A los 10 minutos de reacción se forma **20-PPh₃** como producto mayoritario y su isómero **21** en menor proporción, aunque a medida que pasa el tiempo van disminuyendo las señales del primero y aumentando las del complejo **21**. Durante esta reacción se observa un tercer compuesto cuyas señales permanecen con intensidades inalteradas. Este compuesto, complejo catiónico **22**, se ha identificado como un subproducto dado por la reacción de **22** con una pequeña cantidad de agua en el medio (Figura II.5.15). Este suceso puede ser indicativo del carácter electrófilo del átomo de silicio.

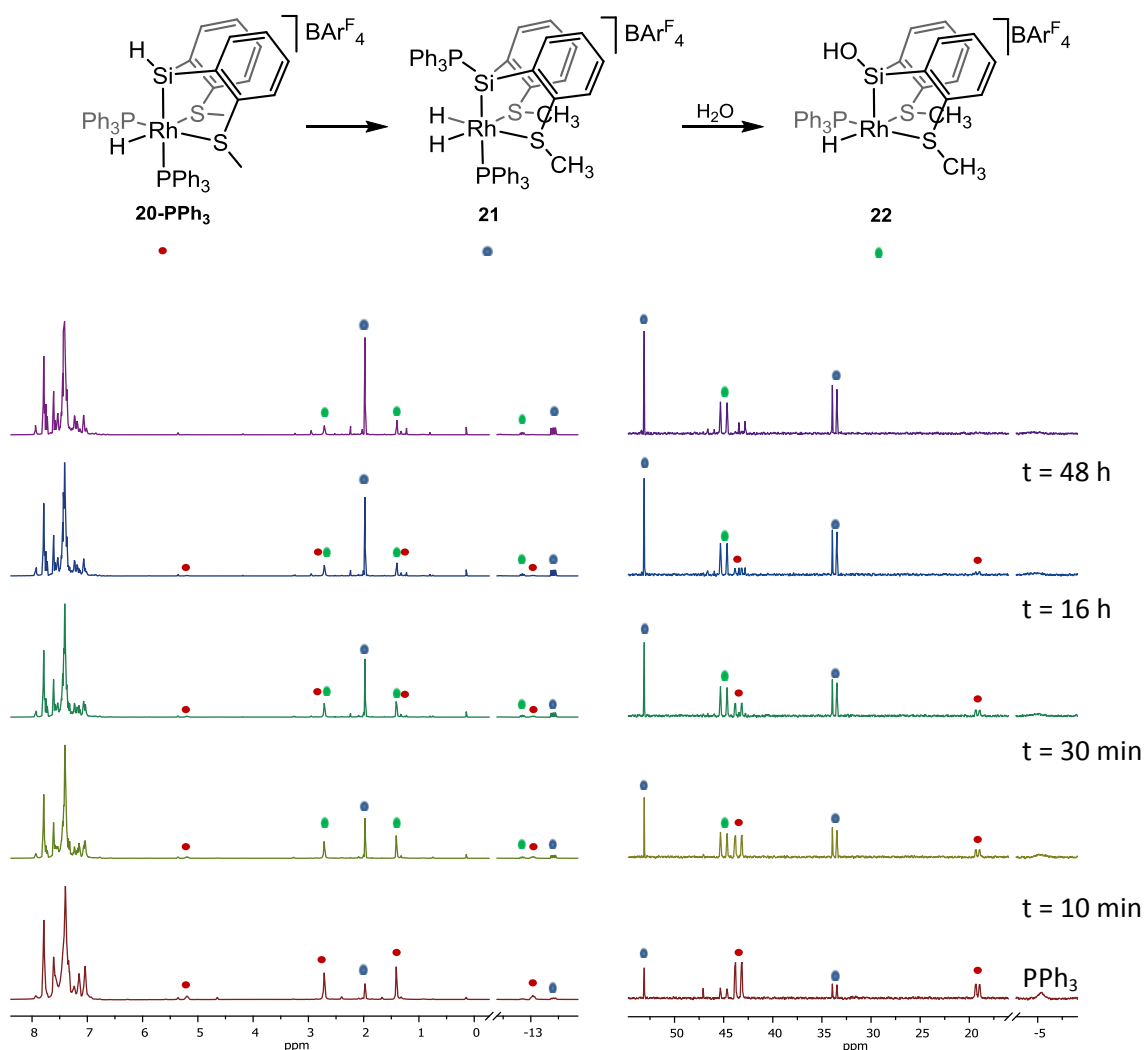
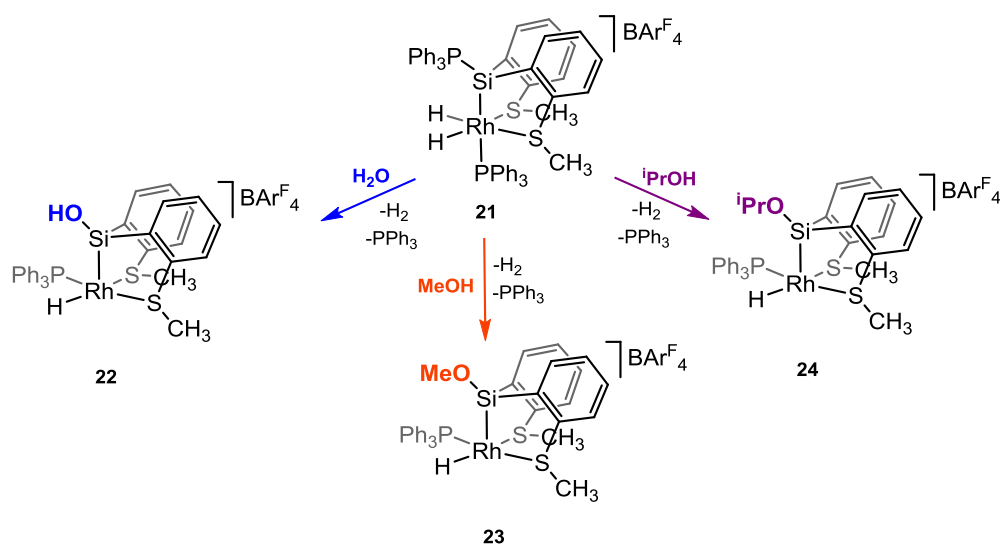


Figura II.5.15. Espectros de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) RMN de la reacción *in situ* para la síntesis de **21** en CD_2Cl_2 .

Con el objetivo de confirmar el carácter silileno del átomo de silicio del complejo **21**, se realizan tres reacciones donde se combinan diferentes nucleófilos como agua, metanol e isopropanol con **21**. Esta reacción se lleva a cabo en tubo de RMN en tolueno- d_8 y en atmósfera inerte observándose la liberación de H_2 y la formación de los correspondientes complejos catiónicos hidroxil- y alcoxi-sililo de rodio(III) (Esquema II.5.11).



Esquema II.5.11. Reactividad de **21** con H_2O , $MeOH$ e $iPrOH$ y síntesis de los complejos **22**, **23** y **24**.

La formación del complejo $[Rh(H)\{Si(OH)(o-C_6H_4SMe)_2\}(PPh_3)][BAR^F_4]$ (**22**) se confirma mediante los espectros de 1H RMN y $^{31}P\{^1H\}$ RMN (Figura II.5.16). En el espectro de protón, se observa un triplete a -12.99 ppm ($^1J_{Rh,H} = ^2J_{P,H} = 16$ Hz) con una integral relativa de 1H, asignada a un hidruro Rh-H *trans* al átomo de azufre. Los metilos del azufre pasan de ser equivalentes dando una única señal en el compuesto **21**, a no equivalentes apareciendo como dos singletes a 2.02 y 1.15 ppm con integrales relativas de 3H cada una de ellos. En el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN (Figura II.5.16) se observa una señal como doblete a 44.4 ppm con una constante de acoplamiento Rh-P de 138 Hz indicativo de un átomo de fósforo coordinado al átomo de rodio(III). El desplazamiento químico de la señal del silicio obtenida mediante correlación $^{29}Si/^1H$ a 59 ppm se encuentra en valores esperados para este tipo de complejos.^{32, 34, 46} Además, esta reacción *in situ* confirma la liberación de H_2 y de una trifenilfosfina al medio, en este caso como óxido de trifenilfosfina. La estabilidad de este complejo ha permitido aislarlo y caracterizarlo completamente, cuyos espectros se muestran en el material suplementario.

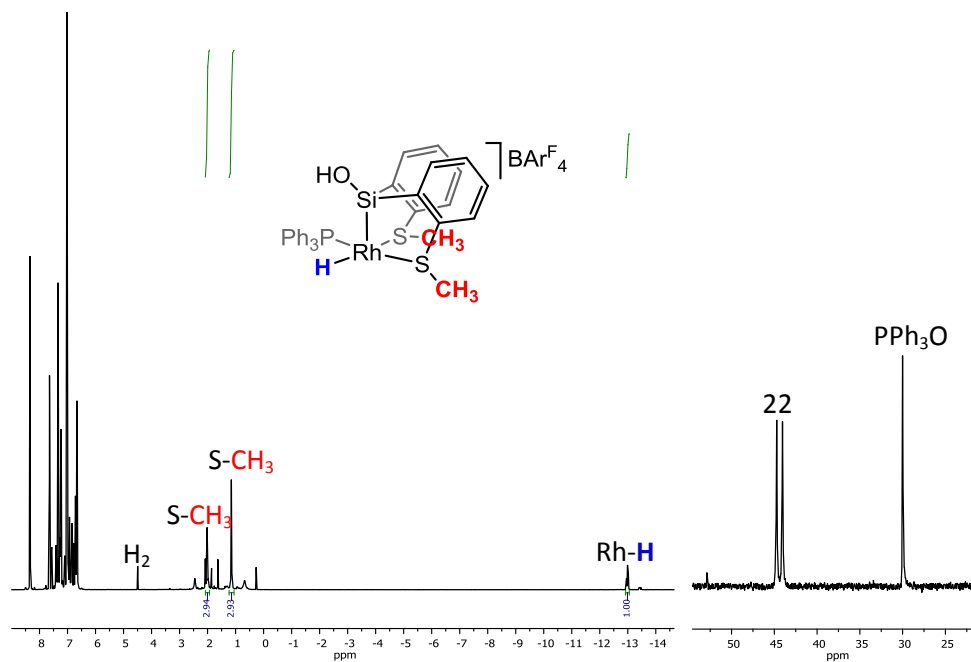


Figura II.5.16. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) RMN de **22** en tolueno- d_8 .

En la reacción *in situ* de **21** con MeOH se produce la formación del complejo $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OMe})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe}_2)_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BARF}_4]$ (**23**) que se ha caracterizado mediante RMN multinuclear (material suplementario). Los desplazamientos químicos en el espectro de ^1H RMN y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN son similares a los de **23**.

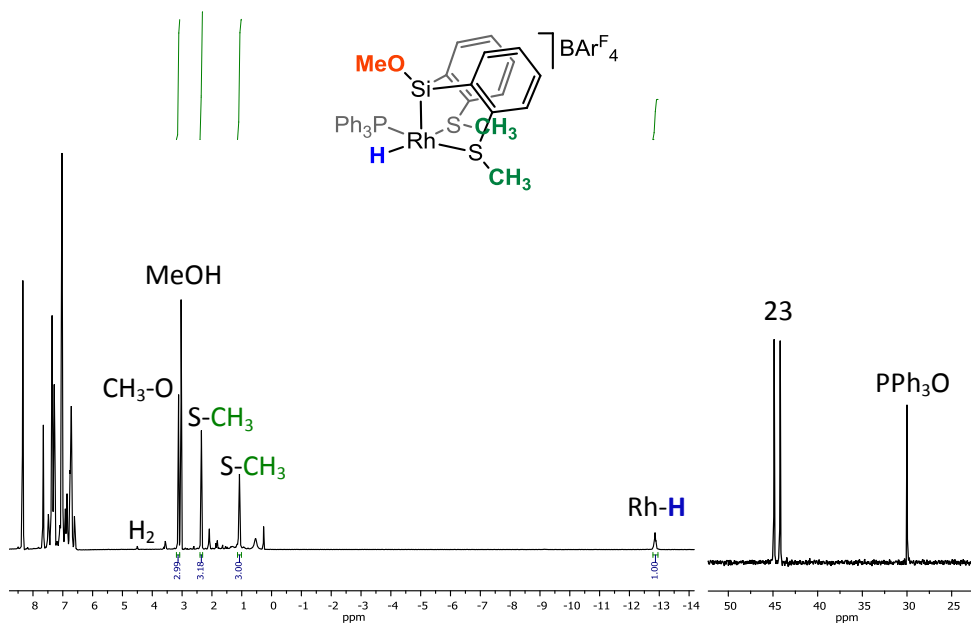


Figura II.5.17. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) RMN de **23** en tolueno- d_8 .

En ^1H RMN (Figura II.5.17), se observan dos señales que corresponden a los metilos del azufre del ligando a $\delta = 2.35$ y 1.08 ppm. Además una señal a 3.12 ppm que corresponde al metilo del metóxido coordinado al silicio, Si-OCH_3 , y a -12.86 ppm la perteneciente al hidruro Rh-H ($^1J_{\text{Rh,H}} = ^2J_{\text{P,H}} = 16$ Hz). El doblete a 44.5 ppm que aparece en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{Rh,P}} = 137$ Hz se asigna a una trifenilfosfina coordinada al rodio. Mediante RMN 2D $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ se ha obtenido el desplazamiento químico del átomo silicio, el cual aparece a un desplazamiento químico de 58 ppm. Por último en el espectro de carbono cabe destacar una señal a 53 ppm indicativa del carbono del metóxido unido al silicio ($\text{CH}_3\text{O-Si}$) y las señales correspondientes a los dos metilos de los azufres a 24 y 35 ppm. Estos espectros se muestran en el material suplementario.

Siguiendo con los alcoholes, se realizó la reacción de **21** con $i\text{PrOH}$, dando lugar a la formación de $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**24**). Como en los casos anteriores se ha realizado su caracterización mediante RMN en disolución. En el espectro de ^1H RMN aparecen dos señales a 4.19 (1H, sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz) y 0.83 ppm (6H, d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz) correspondientes a los metilos y al CH del isopropóxido coordinado al silicio (Figura II.5.18). Además, también se observan las señales correspondientes a los S-Me a 2.36 y 0.90 ppm y al Rh-H a -13.05 ppm (t, $^1J_{\text{Rh,H}} = ^2J_{\text{P,H}} = 14.9$ Hz). En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN aparece un doblete a 42.4 ppm con una constante de acoplamiento de 137 Hz. Por último el desplazamiento químico del átomo de silicio a 48 ppm fue obtenido por correlación $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ (material suplementario).

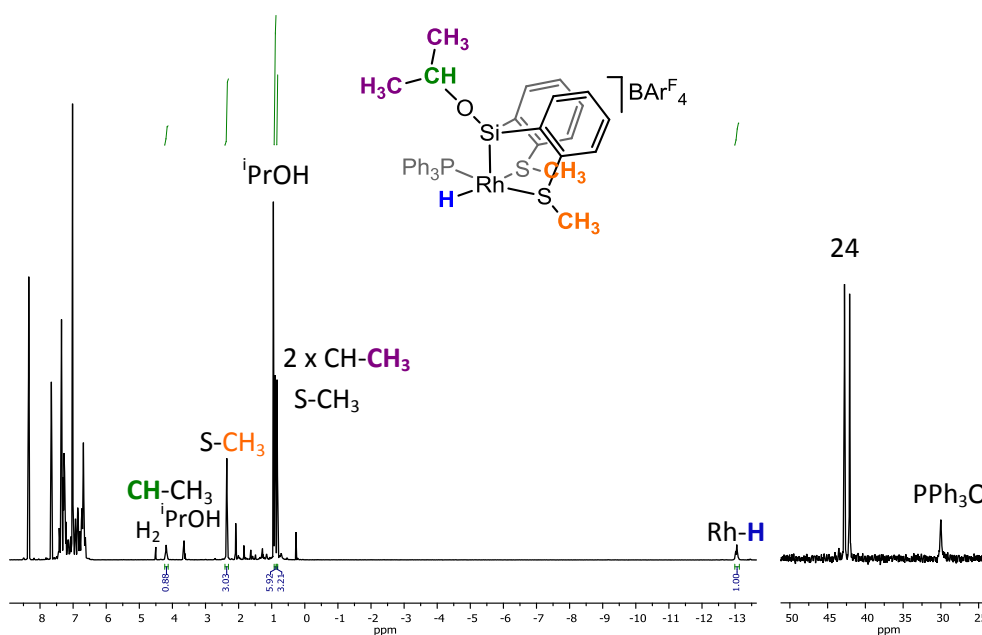


Figura II.5.18. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) RMN de **24** en tolueno- d_6 .

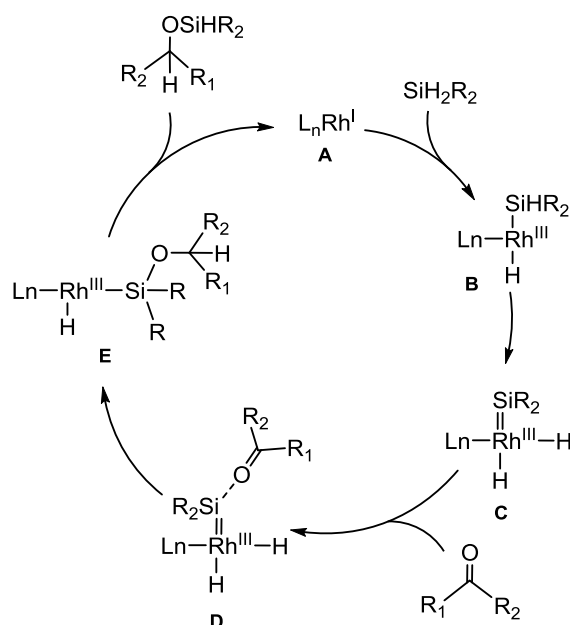
Los datos espectroscópicos de los complejos catiónicos **22-24** indican una geometría piramidal cuadrada al igual que los complejos catiónicos pentacoordinados que contienen ligandos ditioétersililos (SiSS) aislados previamente.⁴⁰

El complejo **20-dppp** no reacciona con agua, de la misma manera que se piensa que su análogo, el compuesto hidrurosililo de rodio(III), 2-PPh₃ tampoco es el responsable de la reacción con los nucleófilos. Por este motivo pensamos que la formación de los complejos **22-24** podría llevarse a cabo por ataque nucleofílico del agua/alcohol al átomo de silicio con fuerte carácter electrófilo presente en el complejo **21**. Esto estaría de acuerdo con nuestra idea de considerar el complejo **21** como un complejo silileno de rodio(III) estabilizado por una fosfina.

II.5.2.5. Mecanismo de hidrosililación de cetonas y síntesis del complejo

[Rh(H){Si(OCHPh₂)(*o*-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)][BAR^F₄]

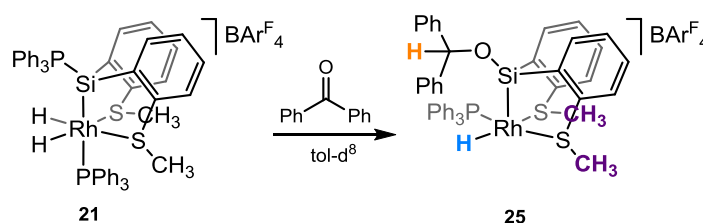
Como se ha explicado en la introducción, los complejos silileno se han propuesto como intermediarios catalíticos en varias reacciones, como por ejemplo en la hidrosililación de cetonas.^{28, 29, 47} Hofmann y Gade propusieron la formación de un dihidrurosilileno de rodio(III), **C** en el Esquema II.5.12, como intermedio clave en la hidrosililación de cetonas catalizada por complejos de rodio. En este ciclo catalítico propuesto por Hofmann y Gade, una vez sintetizado el complejo silileno, el oxígeno de la cetona se coordinaría al átomo de silicio y se transferiría un hidruro desde centro metálico hasta el carbono carbonílico de la cetona (**E**).



Esquema II.5.12. Mecanismo de hidrosililación de cetonas propuesto por Hofmann y Gade.

Por último, mediante eliminación reductiva se obtendría el producto y el catalizador volvería a regenerarse (**A**).

Con esto en mente, se decide estudiar la reactividad del complejo dihidrurosilileno **21** con una cetona, en este caso con benzofenona. La reacción de benzofenona con el complejo **21** da lugar a la formación de un nuevo compuesto catiónico alcoxililhidruro de rodio(III), $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OCHPh}_2)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe}_2)\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**25**), Esquema II.5.13.



Esquema II.5.13. Reactividad de **21** con benzofenona para formar el complejo **25**.

A diferencia de los complejos **22-24**, en esta reacción *in situ* no se observa la liberación de hidrógeno (Figura II.5.19). Por lo tanto, la reducción de la cetona podría llevarse a cabo por transferencia desde el hidruro coordinado al rodio hasta el carbono carbonílico.

El complejo se ha caracterizado por espectroscopía de RMN multinuclear. La señal más característica en el espectro de ¹H RMN, además de los metilos de los azufres a 2.13 y 0.8 ppm y del hidruro a -13.16 ppm (t, ¹J_{Rh,H} = ²J_{P,H} = 15 Hz), es el hidrógeno unido al carbono carbonílico formado por la reducción de la cetona a 6.04 ppm, el cual aparece como un singlete. Este hidrógeno se correlaciona con la señal a 78.8 ppm del espectro de ¹³C{¹H} RMN (Figura II.5.20) confirma dicha reducción de la cetona y la formación de **25**.

En el ³¹P{¹H} RMN se observa un doblete a 42.4 ppm con una constante de acoplamiento similar al resto de complejos de 137 Hz. La correlación ²⁹Si/¹H ha servido para ver el desplazamiento químico del átomo de silicio en **25** (δ = 52 ppm, material suplementario).

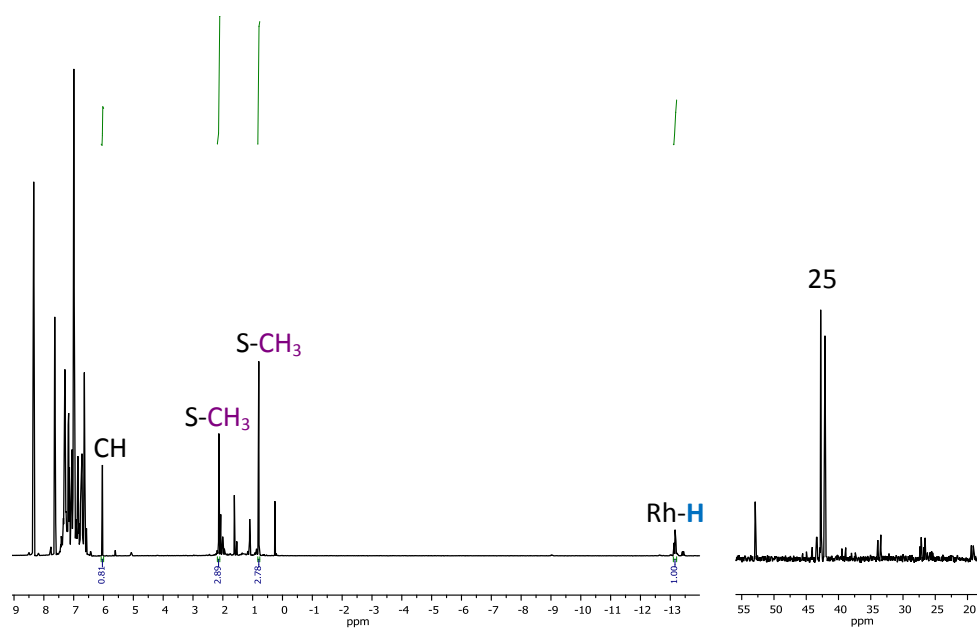


Figura II.5.19. Espectro de ^1H (izquierda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) RMN de **25** en tolueno- d_8 .

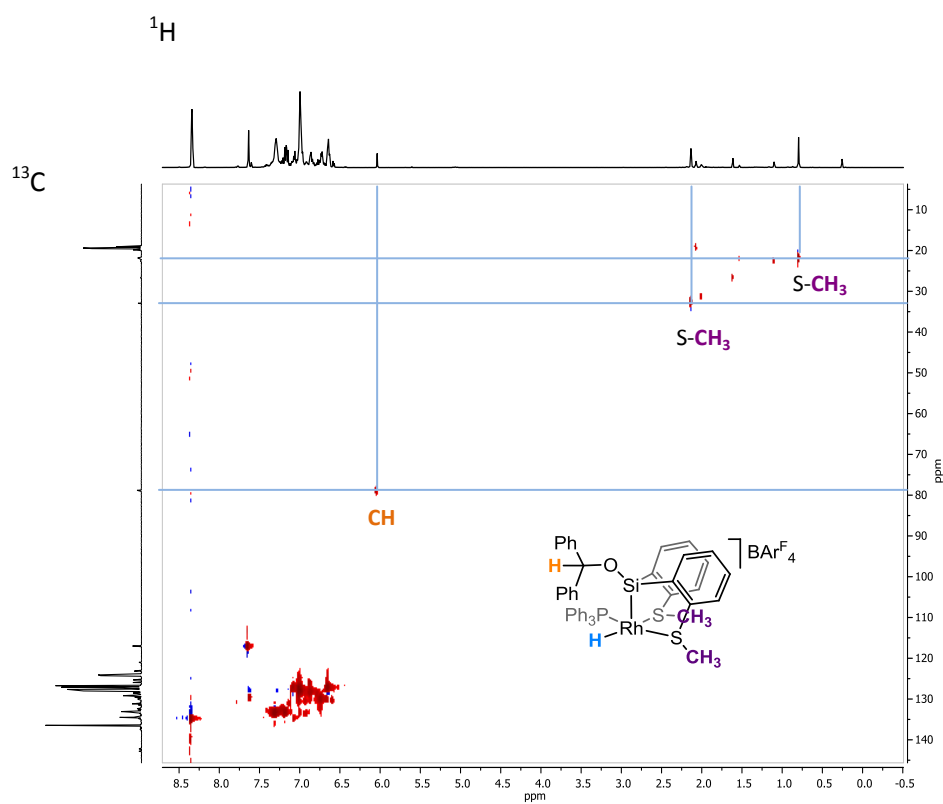
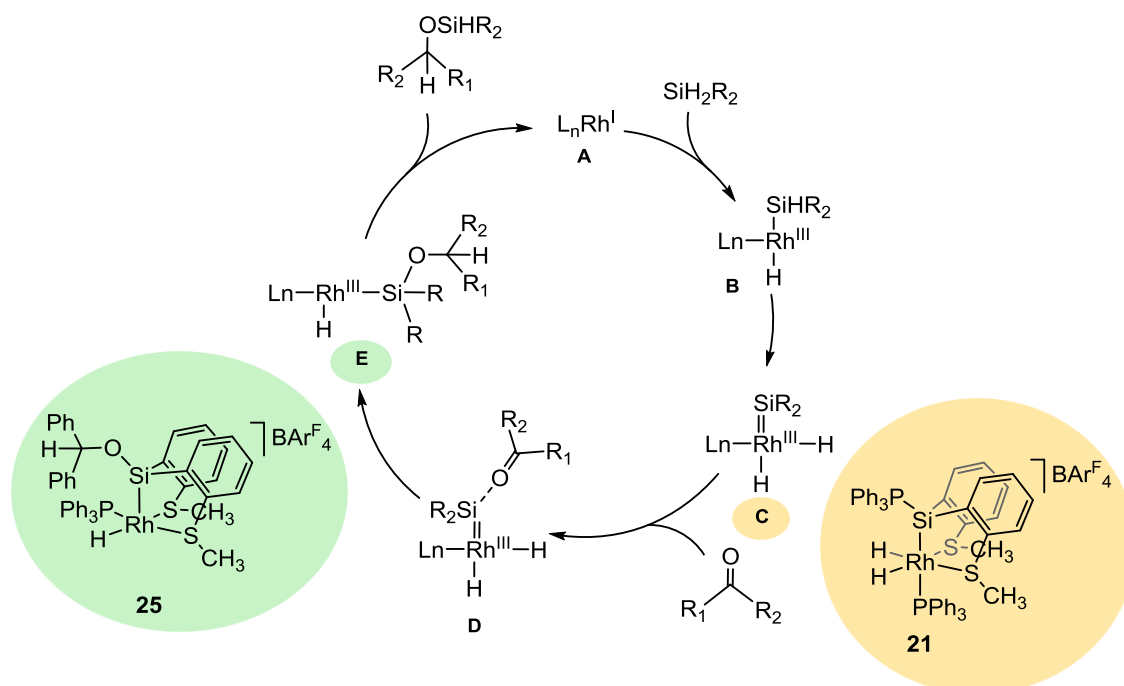


Figura II.5.20. Espectro 2D HSQC de **25** en tolueno- d_8 .

A la vista de los resultados, y volviendo al mecanismo de Hofmann y Gade, se puede decir que el complejo silileno de rodio(III) estabilizado por PPh_3 **21** podría ser un modelo del intermedio **C** del ciclo catalítico y el complejo **25** sería un compuesto análogo al que se describe en el intermedio **E** del mismo ciclo (Esquema II.5.14).



Esquema II.5.14. Mecanismo de hidrosililación de cetonas propuesto por Hofmann y Gade.

II.5.3. CONCLUSIONES

II.5.3. CONCLUSIONES

1. El nuevo ligando (bistioéter)dihidrosilano (**L**), $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$ reacciona con $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ para obtener el complejo neutro $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})\{\text{Si}(\text{H})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}\text{PPh}_3]$ (**19**), con ligando Si,S,S terdentado, donde únicamente se ha producido una activación Si-H.
2. La reacción *in situ* de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ con **L** y $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ produce la formación del complejo catiónico $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{H})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**20-PPh₃**). Éste compuesto sufre una transformación lenta a su isómero $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{PPh}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**21**) alcanzando una conversión del 95 % al cabo de 48 horas. El compuesto **21** se puede describir como un complejo silileno de rodio(III) estabilizado mediante una trifenilfosfina.
3. El carácter electrófilo del átomo de silicio de **21** le permite reaccionar con nucleófilos tales como H_2O , MeOH e $^i\text{PrOH}$ produciendo la liberación de hidrógeno molecular y una trifenilfosfina al medio dando lugar a los complejos catiónicos $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OH})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**22**), $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OMe})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**23**) y $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**24**) respectivamente.
4. La reacción de benzofenona con **21** da lugar al complejo insaturado alcoxililhidruro de rodio(III), $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OCHPh}_2)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$, **25**. Se propone que la reducción de la cetona podría suceder a través de la transferencia del hidruro del centro metálico al carbono carbonílico.
5. El trabajo experimental y teórico confirma la propuesta de **21** como el complejo silileno de rodio(III) estabilizado por PPh_3 . Tanto este complejo como el **25** son compuestos modelo de dos de los intermedios propuestos en el mecanismo de hidrosililación de cetonas por Hofmann y Gade.

II.5.4. BIBLIOGRAFÍA

II.5.4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 P. Braunstein and M. Knorr, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **500**, 21–38.
- 2 M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin and T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2260–2294.
- 3 B. Blom, M. Stoelzel and M. Driess, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 40–62.
- 4 H. Jacobsen and T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 775–783.
- 5 C. Boehme and G. Frenking, *Organometallics*, 1998, **17**, 5801–5809.
- 6 S. K. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5495–5496.
- 7 J. D. Feldman, G. P. Mitchell, J. O. Nolte and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11184–11185.
- 8 G. P. Mitchell and T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2524–2526.
- 9 R. Waterman, P. G. Hayes and T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 712–719.
- 10 G. M. and C. Zybilla, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 669–670.
- 11 D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold and S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5872–5873.
- 12 P. Braunstein, M. Knorr and C. Stern, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178–180**, 903–965.
- 13 H. Yamashita, M. Goto and M. Tanaka, *Organometallics*, 1992, **11**, 3227–3232.
- 14 M. Okazaki, H. Tobita and H. Ogino, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2003, 493–506.
- 15 A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang and M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3038–3046.
- 16 A. Meltzer, C. Präsang and M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7232–7233.
- 17 P. W. Wanandi, P. B. Glaser and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 972–973.
- 18 T. Watanabe, H. Hashimoto and H. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2176–2177.
- 19 G. P. Mitchell and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7635–7636.
- 20 M. E. Fasulo and T. D. Tilley, *Organometallics*, 2012, **31**, 5049–5057.
- 21 M. Ochiai, H. Hashimoto and H. Tobita, *Organometallics*, 2012, **31**, 527–530.
- 22 P. B. Glaser and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13640–13641.
- 23 P. Gigler, B. Bechlars, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1589–1596.
- 24 S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus and A. D. Sadow, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 15897–15904.

- 25 A. Millan, M. J. Fernandez, P. Bentz and P. M. Maitlis, *J. Mol. Catal.*, 1984, **26**, 89–104.
- 26 M. Nihonyanagi, S. Horiuchi, T. Kogure, M. Kumagai, K. Nakatsugawa and I. Ojima, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **94**, 449–461.
- 27 G. Z. Zheng and T. H. Chan, *Organometallics*, 1995, **14**, 70–79.
- 28 N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann and L. H. Gade, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 1609–1613.
- 29 N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann and L. H. Gade, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 11515–11529.
- 30 J. C. DeMott, W. Gu, B. J. McCulloch, D. E. Herbert, M. D. Goshert, J. R. Walensky, J. Zhou and O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2015, **34**, 3930–3933.
- 31 M. T. Whited, J. Zhang, S. Ma, B. D. Nguyen and D. E. Janzen, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14757–14761.
- 32 J. Zhang, B. J. Foley, N. Bhuvanesh, J. Zhou, D. E. Janzen, M. T. Whited and O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2018, **37**, 3956–3962.
- 33 M. T. Whited, A. M. Deetz, J. W. Boerma, D. E. Derosha and D. E. Janzen, *Organometallics*, 2014, **33**, 5070–5073.
- 34 M. T. Whited, A. M. Deetz, T. M. Donnell and D. E. Janzen, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9758–9761.
- 35 E. Neumann and A. Pfaltz, *Organometallics*, 2005, **24**, 2008–2011.
- 36 A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess and J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 11478–11482.
- 37 W. Wang, S. Inoue, E. Irran and M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 3691–3694.
- 38 C. S. MacNeil and P. G. Hayes, *Chem. Eur. J.*, 2019, **35**, 8203–8207.
- 39 S. Azpeitia, B. Fernández, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 5451–5456.
- 40 S. Azpeitia, B. Fernández, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 2891–2895.
- 41 S. Azpeitia, A. Rodríguez-Dieguez, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 2210–2213.
- 42 S. Azpeitia, A. J. Martínez-Martínez, M. A. Garralda, A. S. Weller and M. A. Huertos, *Dalton Trans.*, 2020, DOI: 10.1039/D0DT00725K.
- 43 M. Okazaki, S. Ohshitanai, H. Tobita and H. Ogino, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, 2061–2068.
- 44 N. C. Breit, T. Szilvási and S. Inoue, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 11272–11275.
- 45 S. K. Grumbine, G. P. Mitchell, D. A. Straus, T. D. Tilley and A. L. Rheingold, *Organometallics*, 1998, **17**, 5607–5619.

- 46 K. Garcés, R. Lalrempuia, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, J. J. Pérez-Torrente and L. A. Oro, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 14717–14729.
- 47 K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler and F. E. Kühn, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 613–621.

III. CONCLUSIONES GENERALES

III. CONCLUSIONES GENERALES

1. La activación del enlace C-H en el aldehído quelatante quinolina-8-carbaldehído conduce eficazmente a la hidroacilación de olefinas obteniendo cetonas. Esta puede ser promovida mediante complejos bis(fosfina)rodio(I), transcurriendo a través de especies de rodio(III) de tipo acilhidruro de 18 electrones y de tipo acilalquilo de 16 electrones que han sido aislados y caracterizados. La eliminación reductiva del producto de hidroacilación se propone como la etapa limitante de la reacción la cual da lugar a la formación de un complejo de rodio(I).
2. Los complejos de rodio(I) con ligandos bidentados de tipo diimina aromática promueven la activación del enlace P-H en óxidos de fosfina secundaria para generar hidruro-complejos de rodio(III) estabilizados por formación de un enlace de hidrógeno intramolecular de fosfinito con ácido fosfínico P-coordinados. En la mayoría de estos hidruro-complejos, cuando se encuentran en disolución, se produce la sustitución del hidrógeno por cloro para formar complejos dicloroderivados. La reacción de los complejos hidrurofosfinito de rodio(III) con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ produce el intercambio del protón ácido por BF_2 dando lugar a un fragmento quelatante. Los complejos de rodio(III) con ligandos diimina voluminosos son catalizadores eficaces y selectivos para la hidrofosforilación de acetilenos con SPOs.
3. Un complejo catiónico de rodio(III) con un ligando bidentado SiS cataliza la hidrodeshalogenación de halo-compuestos orgánicos que incluyen cloroderivados potencialmente contaminantes utilizando trietilsilano como suministrador de hidrógeno a través de la activación del enlace Si-H. Los estudios cinéticos de la reacción de deshalogenación indican que la activación del enlace carbono-halógeno forma parte de la etapa determinante de la reacción catalítica.
4. Un complejo catiónico de iridio(III), conteniendo un ligando SSiS terdentado y un ligando lábil (THF) resulta ser un precatalizador extraordinariamente eficaz para la solvólisis de hidrosilanos dando lugar a la generación de silanoles o éteres de sililo con liberación de hidrógeno. La activación electrofílica del enlace Si-H forma parte de la etapa limitante de la reacción tal y como sugiere el elevado valor del efecto isotópico cinético en la hidrólisis y en la metanólisis de Et_3SiH ($\text{KIE}_{\text{Et}_3\text{SiH}/\text{Et}_3\text{SiD}} = 317$ y 168). Estos altos valores de KIE indican al túnel cuántico como el fenómeno por el que transcurre el proceso. Además, el compuesto agóstico $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{SiMe}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)(\text{Et}_3\text{SiH})][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, detectado por RMN, se ha propuesto como un intermedio del ciclo catalítico para la hidrólisis de trietilsilano.

5. Un nuevo ligando, $[\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$, se adiciona oxidativamente a rodio(I) para generar un hidrurocomplejo de rodio(III) con ligando terdentado, $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{H})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$, el cual mediante una isomerización, da lugar a un complejo silileno estabilizado por fosfina $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{PPh}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$. El marcado carácter electrófilo del grupo silileno se pone de manifiesto en las reacciones con nucleófilos. La reacción del complejo silileno con acetofenona permite proponer un modelo de intermedio en la hidrosililación de cetonas.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

IV.1.1. Condiciones generales de trabajo

La síntesis de cada complejo se ha realizado mediante técnicas de Schlenk estándar en una línea de vacío/nitrógeno bajo una atmósfera inerte de nitrógeno.

Los disolventes utilizados, han sido previamente destilados y desoxigenados mediante tres ciclos de congelación-descongelación y desgasificación a vacío. Los disolventes deuterados han sido previamente desoxigenados por congelación-descongelación y desgasificación a vacío. Todos los disolventes desgasados se han recogido en un schlenk con cierre Young con tamiz molecular de 3 Å bajo nitrógeno.

IV.1.2. Análisis elemental

Los análisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se han realizado en un microanalizador LECO Truspec Micro CHNS, empleando los métodos estándar de microanálisis elemental.

IV.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se han adquirido en aparatos Bruker DPX 300, Bruker Advance DPX 400 y Bruker Advance DPX 500. Las referencias que se han utilizado para los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN han sido TMS (interna) o la señal del disolvente residual. Se ha utilizado TMS con referencia interna para los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN, con referencia externa de H_3PO_4 (85%) para los espectros de ^{31}P y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, con referencia externa de $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ para los de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN y con referencia externa de ácido trifluoroacético en una disolución de cloroformo para $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN.

IV.1.4. Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR se han registrado en la región comprendida entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ utilizando un espectrómetro Nicolet FTIR 510. La medición de cada muestra se ha realizado sobre pastillas de KBr. Los espectros de infrarrojo de los complejos se recogen en el material suplementario.

IV.1.5. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X se ha realizado en la Universidad de Granada por el Dr. Antonio Rodríguez y en la Universidad del País Vasco por la Dra. Leire San Felices Mateos. La recogida de datos de los monocristales se ha realizado en un equipo Bruker D8 Venture con una radiación de grafito monocromado ($M\alpha$) y con una longitud de onda de $\lambda = 0.71173 \text{ \AA}$. Las estructuras cristalinas se han resuelto mediante métodos directos con el programa SIR97¹ y se han refinado con el programa SHELXL-2013² usando WinGX³ como interfaz gráfica. La reducción de datos se ha llevado a cabo con el software APEX2⁴ y corregidos por absorción utilizando SADABS.⁵ Debido al desorden de algunas moléculas de disolvente de algunos complejos que no se han podido resolver, se ha generado un nuevo conjunto de valores $F^2(hkl)$ suprimiendo dichas moléculas de disolvente mediante el procedimiento SQUEEZE del programa PLATON-94.⁶ Todos los datos cristalográficos se recogen en el material suplementario.

IV.1.6. Espectrometría de masas

Los espectros de masas han sido realizados en la Universidad de Zaragoza en un espectrómetro Bruker MicroToF-Q. Los espectros se registraron sobre disoluciones en metanol y se calibraron usando los clústeres de formiato de sodio como referencia externa.

IV.1.7. Cálculos DFT

Los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) se han realizado en la Universidad del País Vasco por el Dr. José Ignacio Miranda. Estos cálculos se han llevado a cabo mediante Gamess⁷ 20/apr/2017 (R1). Las optimizaciones de geometría y los análisis armónicos se han llevado a cabo por medio del funcional híbrido B3LYP⁸ y el conjunto de bases DEF2-SVP9 y la corrección empírica de dispersión de Grimme DFTD3 V1.2.⁹ Las energías de cada punto se han calculado usando la funcional de B3LYP-D, DEF2-TZVP.¹⁰

IV.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE PARTIDA

IV.2.1. Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$

El dímero $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$ se ha sintetizado siguiendo el procedimiento de Abel *et al.* mediante la reacción de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con norbornadieno en etanol a temperatura ambiente.¹¹

IV.2.2. Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$

El compuesto de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ se ha preparado siguiendo el procedimiento de Chatt y Venanzi mediante la reacción de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con ciclooctadieno en etanol a 80 °C a reflujo.¹²

IV.2.3. Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$

La síntesis de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito por Abel y Wilkinson.¹³

IV.2.4. Síntesis de NCHO

El ligando quinolina-8-carbaldehído se ha sintetizado según el método de Anklin y Pregosin.¹⁴

IV.2.5. Síntesis de $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$

La síntesis de $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ se ha llevado a cabo mediante el procedimiento descrito por Brookhart *et al.*¹⁵

IV.2.6. Síntesis de $\text{SiHMe}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})$

El ligando se ha sintetizado previamente en nuestro laboratorio mediante litiación del bromuro de arilo 2-MeS($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$) con nBuLi y posterior adición de ClSiMe_2H .¹⁶

IV.2.7. Síntesis del ligando $\text{SiHMe}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$

El ligando se ha sintetizado previamente en nuestro laboratorio mediante litiación del bromuro

de arilo 2-MeS(C₆H₄Br) con nBuLi y posterior adición de Cl₂SiMeH.¹⁶

IV.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COMPUESTOS

- Síntesis de [SiH₂(*o*-C₆H₄SMe)₂] (L)

A un schlenk en atmósfera inerte, que contiene una disolución de 2-bromotioanisol (0.47 mL, 3.51 mmol) en éter dietílico (5 mL) se añade n-BuLi (2.63 mL de una disolución 1.6 M en hexano, 4.18 mmol) a 0 °C. Después de 1 hora en agitación, se añade Si(OEt)₄ gota a gota (0.40 mL, 1.74 mmol) a -78 °C. La reacción se deja en agitación durante 16 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra por gel de sílice y se elimina el disolvente a vacío. El producto [Si(*o*-C₆H₄SMe)₂(OEt)₂] se recristaliza en una mezcla de Et₂O (3 mL) y pentano (6 mL) a -20 °C y se aísla como un sólido microcristalino blanco. Este producto dietoxisilano se pesa en un schlenk (80 mg, 0.22 mmol) junto con LiAlH₄ (417 mg, 10.98 mmol) y se le añade Et₂O (9 mL). La reacción se deja en agitación durante 16 horas a temperatura ambiente, la cual pasado este tiempo, se filtra por gel de sílice. La disolución resultante se evapora a sequedad y se lava con pentano (3 x 5 mL) para obtener el ligando [SiH₂(*o*-C₆H₄SMe)₂] como un sólido blanco. Rendimiento: 50 mg (82%).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 7.57-7.19 (8H, aromáticos), 5.12 (s, 2H, Si-H), 2.43 (s, 6H, S-CH₃).

²⁹Si RMN (99 MHz, CDCl₃): obtenido mediante correlación ¹H/²⁹Si: δ -42.

Análisis elemental: Teórico para C₁₄H₁₆S₂Si: C 60.82, H 5.83, S 23.19. Experimental: C 60.71, H 6.02, S 22.99.

ESI-MS (MeOH): Teórico para el ión [SiH(*o*-C₆H₄SMe)₂]⁺: 275.04. Experimental: 275.04.

-Síntesis de [RhCl(C₉H₆NCO)(Nbyl){(*p*-F-C₆H₄)₃P}] (1)

Sobre una suspensión de [RhCl(nbd)]₂ (30 mg, 0.066 mmol) en MeOH, en atmósfera inerte y en un baño de hielo y agua a 0°C, se añade la fosfina (*p*-F-C₆H₄)₃P según la relación Rh:(*p*-F-C₆H₄)₃P = 1:1.2 (49 mg, 0.156 mmol), produciendo una disolución de color amarillo que se deja durante 10 minutos en agitación. Pasado el tiempo indicado, se le añade la quinolina-8-carbaldehído en relación estequiométrica Rh:C₉H₆NCHO = 1:1, (21 mg, 0.132 mmol), obteniendo un precipitado

de color amarillo, que se deja en agitación durante 45 minutos. Por último, se filtra en placa, se lava con metanol y se seca a vacío formándose un sólido de color amarillo. Rendimiento: 73 mg (79%).

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.29 (s, 1H quinolina), 8.44 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H quinolina), 8.06 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2H quinolina), 7.92-7.82 (m, 6H fosfina), 7.69-7.62 (m, 2H quinolina), 7.14 (s, 6H fosfina), 6.58 (s, 1H, H5 Nbyl), 5.94 (s, 1H, H4 Nbyl), 2.97 (s, 1H, H6 Nbyl), 2.39 (s, 1H, H3 Nbyl), 2.26 (s, 1H, H1 Nbyl), 1.18-0.92 (m, 2H, H7' Nbyl y H2' Nbyl), 0.80 (d, $J_{\text{gem}} = 8$ Hz, 1H, H7 Nbyl), -0.74 (d, $J_{\text{gem}} = 12$ Hz, 1H, H2 Nbyl).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3): δ 39.9 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 185$ Hz).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{35}\text{H}_{27}\text{NOPClF}_3$: C 59.72, H 3.97, N 1.99. Experimental: C 59.67, H 3.50, N 1.84.

ESI-MS (MeOH): Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Nbyl})\{(\text{p-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 668.08. Experimental: 668.08.

-Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Ntyl})\{(\text{p-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]$ (2)

Se disuelve el complejo $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Nbyl})\{(\text{p-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]$ (51mg, 0.073 mmol) en diclorometano en un schlenk, en atmósfera inerte, obteniendo una disolución de color marrón oscuro. Se deja en agitación durante 12 h para que el ligando norbornenil isomerice completamente a nortricyclil. Después, la disolución se concentra a la mitad de su volumen, se precipita con hexano formándose un precipitado amarillo oscuro que se deja decantar, se lava dos veces con hexano y se seca a vacío obteniéndose un sólido de color amarillo. Rendimiento: 38 mg (75%)

$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 9.49 (d, $J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, 1H quinolina), 8.48 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H quinolina), 8.09 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H quinolina), 7.86 (s, 6H fosfina), 7.76-7.60 (m, 2H quinolina), 7.26-7.08 (m, 6H fosfina), 2.09 (d, $J_{\text{gem}} = 11$ Hz, 1H, H5' Ntyl), 1.90 (s, 1H, H6 Ntyl), 1.53 (d, $J_{\text{RH,H}} = 10$ Hz, 1H, H1 Ntyl), 1.43 (d, $J_{\text{gem}} = 11$ Hz, 1H, H5 Ntyl), 0.90 (d, $J_{\text{gem}} = 10$ Hz, 1H, H7' Ntyl), 0.73 (t, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H3 Ntyl), 0.61 (d, $J_{\text{gem}} = 10$ Hz, 1H, H7 Ntyl), 0.41 (t, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H4 Ntyl), -0.33 (t, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 1H, H2 Ntyl).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, CDCl_3): δ 41.5 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 186$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CDCl_3): δ 214.2 (dd, $J_{\text{Rh,C}} = 38$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, C=O), 166.3 (s, 1C quinolina), 165.3 (s, 3C fofina), 164.3 (s, 1C quinolina), 163.2 (s, 3C fofina), 151.9 (s, 1C quinolina), 149.8 (s, 1C quinolina), 137.2 (s, 6C fofina), 134.6 (m, 1C quinolina), 130.6 (s, 1C quinolina), 128.4 (m, 1C quinolina), 125.4 (s, 1C quinolina), 123.1 (s, 1C quinolina), 116.9-114.8 (m, 6C fofina), 47.2 (dd, $J_{\text{Rh,C}} = 27$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 4$ Hz, C1 Ntyl), 37.7 (s, C6 Ntyl), 34.2 (s, C5 Ntyl), 34.2 (s, C7 Ntyl), 19.1 (s, C2 Ntyl), 14.8 (s, C4 Ntyl), 14.7 (s, C3 Ntyl).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{35}\text{H}_{27}\text{NOPClF}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 54.81, H 3.70, N 1.78. Experimental: C 55.06, H 3.83, N 2.02.

ESI-MS (MeOH): Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{Ntyl})\{(p\text{-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 668.08. Experimental: 668.08.

-Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{H})\{(p\text{-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}_2]$ (3)

Método A: Se disuelve $[\text{RhCl}(\text{Nbd})]_2$ (40 mg, 0.087 mmol), $(p\text{-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (110 mg, 0.35 mmol) y quinolina-8-carbaldehído (55 mg, 0.35 mmol) en diclorometano, en atmósfera inerte, según la relación $\text{Rh}:(p\text{-F,C}_6\text{H}_4)_3\text{P}:\text{NCHO} = 1:2:2$, produciendo una disolución de color amarillo que se deja en agitación durante 24h a 40°C. Pasado este tiempo, la disolución se concentra a mitad de su volumen, se precipita con pentano previamente destilado formándose un precipitado de color amarillo que se deja decantar y se seca a vacío. Rendimiento: 101 mg (63%).

Método B: Partiendo de 40 mg (0.06 mmol) del complejo **1**, en atmósfera inerte, se añade un equivalente de fofina (18 mg, 0.06 mmol) y un equivalente de NCHO (9 mg, 0.06 mmol) en CH_2Cl_2 y se deja en agitación a 40 °C durante 24 horas. La disolución se concentra a la mitad de su volumen y se precipita con pentano dando lugar a un sólido amarillo pálido. El sólido se lava con pentano y se seca a vacío. Rendimiento: 36 mg (65%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 9.03 (d, $J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, 1H quinolina), 8.06 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H quinolina), 7.77 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H quinolina), 7.47 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 13H, 12H fofina y 1H quinolina solapados), 7.42 (s, 1H quinolina), 7.13 (m, 1H quinolina), 6.84 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 12H fofina), - 12.11 (dt, $J_{\text{Rh,H}} = 15$ Hz, $J_{\text{P,H}} = 7$ Hz, 1H, RH,H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3): δ 36.6 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 125$ Hz, 2P).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 225.8 (dt, $J_{\text{Rh,C}} = 31$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 7$ Hz, C=O), 164.4 (6C fofina), 161.1 (6C fofina), 151.2 (1C quinolina), 149.7 (1C quinolina), 148.2 (1C quinolina), 140.8 (1C

quinolina), 135.2 (dd, $J = 14$ Hz, $J = 7$ Hz, 12C fosfina y 1C quinolina solapados), 129.5 (1C quinolina), 127.1 (1C quinolina), 122.5 (1C quinolina), 121.6 (1C quinolina), 114.0 (dt, $J = 21$ Hz, $J = 5$ Hz, 12C fosfina).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{46}\text{H}_{31}\text{NOP}_2\text{ClF}_6$: C 59.53, H 3.37, N 1.51. Experimental: C 59.53, H 3.66, N 1.53.

ESI-MS (MeOH): Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{H})\{((p\text{-F},\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P})_2\}]^+$, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 892.08. Experimental: 892.08.

-Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(2,2'\text{-bipy})]$ (7)

Sobre una disolución amarilla de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (50 mg, 0.101 mmol) en THF, se añade la 2,2'-bipiridina en relación Rh:bipy = 1:1 (32 mg, 0.202 mmol) dando lugar a un precipitado de color naranja que se deja 15 minutos en agitación. Después, se añade la fosfina PPh_2OH en relación Rh:P = 1:2 (82 mg, 0.404 mmol) y se deja 45 minutos en agitación. Se produce una disolución amarilla que posteriormente precipita obteniéndose un sólido de color blanco. Se extrae el sobrenadante y se seca a vacío el precipitado. Rendimiento: 130 mg (92%).

^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 8.93 (t, $J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, CH=N, 1H bipy), 8.25 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, CH=N, 1H bipy), 8.15 (dd, $J_{\text{H,H}} = 13$, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 3H PPh_2OH), 8.02 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H bipy), 7.88 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 3H PPh_2OH), 7.84-7.75 (m, 3H PPh_2OH), 7.48 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H bipy), 7.46-7.36 (m, 6H PPh_2OH), 7.34 (s, 3H PPh_2OH), 7.16 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2H PPh_2OH), 6.97 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H bipy), 6.69 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H bipy), 6.32 (t, $J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, 1H bipy), -13.96 (dt, $J_{\text{P,H}} = 33$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 96.6 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 134$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz), 90.0 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 127$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 155.0 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, C=N), 154.8 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, C=N), 154.5 (CH, bipy), 151.6 (CH, PPh_2OH), 139.7 (CH, bipy), 139.4 (CH, PPh_2OH), 139.0 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, PPh_2OH), 138.5 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, PPh_2OH), 137.8 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, PPh_2OH), 137.3 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, PPh_2OH), 132.5 (CH, PPh_2OH), 132.4 (CH, PPh_2OH), 132.0 (CH, PPh_2OH), 131.9 (CH, PPh_2OH), 131.5 (2xCH, PPh_2OH), 131.4 (2xCH, PPh_2OH), 130.9 (CH PPh_2OH), 130.4 (CH, PPh_2OH), 129.1 (CH, bipy), 129.1 y 128.8 (CH bipy y CH PPh_2OH), 128.6 (CH, PPh_2OH), 128.7 (CH, PPh_2OH), 128.1 (CH, PPh_2OH), 127.9 (CH, PPh_2OH), 127.8 (CH, PPh_2OH), 127.4 (bipy), 127.3 (bipy), 126.9 (bipy), 125.7 (CH, PPh_2OH), 123.8 (CH, PPh_2OH), 123.7 (bipy).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}$: C 58.43, H 4.33, N 4.01. Experimental: C 58.05, H 4.59, N 4.21.

ESI-MS (CH_3CN): Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(2,2'\text{-bipy})]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 663.08. Experimental: 663.08.

IR (KBr , cm^{-1}): 2081 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1097 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(2,2'\text{-bipy})]$ (7-Cl)

Sobre una disolución amarilla de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (20 mg, 0.041 mmol) en CH_2Cl_2 , se añade la 2,2'-bipiridina en relación Rh:bipy = 1:1 (12.8 mg, 0.081 mmol) produciéndose un cambio de color a naranja en la disolución que se deja 10 minutos en agitación. Después se añade la fosfina PPh_2OH en relación Rh:P = 1:2 (32.8 mg, 0.162 mmol) y se deja 3 días en agitación. La disolución de color ámbar se precipita con éter dietílico formándose un sólido beige que se deja decantar y se seca a vacío. Rendimiento: 47 mg (79%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.30 (t, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N, $1\text{H}_{\text{arom. bipy}}$), 8.47 (t, $J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, CH=N, $1\text{H}_{\text{arom. bipy}}$), 8.25-8.05 (m, 4H PPh_2OH), 7.87 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H PPh_2OH), 7.62 (ddd, $J_{\text{H,H}} = 25, 13, 8$ Hz, 4H PPh_2OH), 7.49 (d, $J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1H bipy), 7.46-7.33 (m, 4H PPh_2OH), 7.29 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 4H $\text{PPh}_2\text{OH} + 2\text{H bipy}$), 7.05 (t, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H bipy), 6.93 (t, $J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, 1H bipy), 6.88-6.78 (m, 2H PPh_2OH), 6.47 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H bipy).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 73.51 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 118$ Hz, $J_{\text{P}_2\text{-P}_1} = 23$ Hz), 69.04 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 111$ Hz, $J_{\text{P}_1\text{-P}_2} = 23$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 155.0 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, C=N), 150.7 ($\text{C}_{\text{cuat.}}$, C=N), 139.8-122.9 ($32\text{C}_{\text{aromáticos}}$).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 55.68, H 3.99, N 3.82. Experimental: C 55.32, H 3.85, N 3.86.

ESI-MS (CH_3CN): Teórico para el ión $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(2,2'\text{-bipy})]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 697.04. Experimental: 697.05.

IR (KBr , cm^{-1}): 1097 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de [RhCl(H){(PPh₂O)₂BF₂}(2,2'-bipy)] (7-BF₂)

Sobre una suspensión blanca del complejo **7** (40 mg, 0.057 mmol) en THF se añade en exceso el aducto BF₃·OEt₂ (17.7 μL, 0.143 mmol). Inmediatamente, la suspensión blanca se disuelve produciendo una disolución incolora. A medida que pasa el tiempo precipita un sólido blanco. Se deja 16 horas en agitación, se decanta y se seca el sólido a vacío. Rendimiento: 42 mg (98 %).

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ 9.07 (t, J_{H,H} = 4 Hz, CH=N, 1H_{arom.} bipy), 8.22 (td, J_{H,H} = 13, J_{H,H} = 12, J_{H,H} = 7 Hz, CH=N bipy + 5H_{arom.}), 8.02 (q, J_{H,H} = 8 Hz, 2H_{arom.}), 7.90 (dd, J_{H,H} = 13, J_{H,H} = 7 Hz, 2H_{arom.}), 7.66 (dd, J_{H,H} = 12, J_{H,H} = 7 Hz, 2H_{arom.}), 7.60-7.26 (m, 10H_{arom.}), 7.05 (t, J_{H,H} = 8 Hz, 1H_{arom.}), 6.75 (td, J_{H,H} = 8, J_{H,H} = 3 Hz, 2H_{arom.}), 6.31 (dd, J_{H,H} = 11, J_{H,H} = 8 Hz, 2H_{arom.}), -13.58 (dt, J_{P,H} = 33, J_{Rh,H} = J_{P,H} = 16 Hz, 1H, Rh-H).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, DMSO-d₆): δ 109.0 (dd, J_{Rh,P} = 139 Hz, J_{P,P} 32 Hz), 98.3 (dd, J_{Rh,P} = 126 Hz, J_{P,P} = 32 Hz).

¹¹B RMN (128 MHz, DMSO-d₆): δ 1.1 (s, br).

¹⁹F RMN (376 MHz, DMSO-d₆): δ -131.1 (d, J_{F,F} = 69 Hz), -133.9 (d, J_{F,F} = 70 Hz).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₄H₂₉N₂P₂O₂BF₂Cl: C 54.69, H 3.91, N 3.75. Experimental: C 54.36, H 3.87, N 3.76.

ESI-MS (CH₃CN): Teórico para el ión [Rh(bipy)(H)Na{(PPh₂O)₂BF₂}]⁺, [M-Cl]⁺: 733.26. Experimental: 733.06.

IR (KBr, cm⁻¹): 2104 (s), ν(RH,H); 1103 (s) y 1052 (m), ν(B-F); 1011 (s), ν(P-O); 898 (m), ν(O-B-O).

-Síntesis de [RhCl(H)(PPh₂OH)(PPh₂O)(6,6'-Me₂-2,2'-bipy)] (8)

En atmósfera inerte, sobre una disolución amarilla de [RhCl(cod)]₂ (20 mg, 0.041 mmol) en CH₂Cl₂ se le añade el ligando 6,6'-Me₂-2,2'-bipy (14.9 mg, 0.081 mmol) en estequiometría 1:2 para formar una disolución naranja. Se espera 15 minutos para asegurar que la disolución no cambia. Pasado ese tiempo, se le añade PPh₂OH (32.8 mg, 0.162 mmol) en estequiometría Rh:bipy:P = 1:1:2 formándose una disolución amarilla. Tras 2h de reacción en agitación continua, se concentra la disolución hasta el volumen mínimo y se le añade éter dietílico como

precipitante. Por último, se centrifuga la suspensión, se elimina el sobrenadante y el sólido de color amarillo claro se seca a vacío. Rendimiento: 40 mg (80%).

$^1\text{H RMN (400 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 8.26-6.65 (26H_{aromáticos}), 2.65 (s, 3H, CH₃ bipy), 2.56 (s, 3H, CH₃ bipy), -14.51 (dt, $J_{\text{P,H}} = 33$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 95.1 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 134$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 32$ Hz), 77.9 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 130$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 32$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CDCl₃): δ 162.2 (s, C_{cuat}, C=N), 160.8 (s, C_{cuat}, C=N), 156.8-120.8 (32C_{aromáticos}), 30.6 (s, CH₃ bipy), 29.0 (d, $J = 4$ Hz, CH₃ bipy).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₆H₃₄N₂P₂O₂Cl: C 59.48, H 4.71, N 3.85. Experimental C 59.19, H 4.47, N 3.71.

IR (KBr, cm⁻¹): 2195 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1094 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de [RhCl(H)(PPh₂OH)(PPh₂O)(5,5'-Me₂-2,2'-bipy)] (9)

En un schlenk, en atmósfera inerte, que contiene el dímero [RhCl(cod)]₂ (25 mg, 0.051 mmol) se añade diclorometano dando lugar a una disolución amarilla. Seguidamente, se le añade el ligando 5,5'-Me₂-2,2'-bipy (18.7 mg, 0.102 mmol) y el óxido de difenilfosfina (41 mg, 0.204 mmol) en estequiometría Rh:bipy:P = 1:1:2. Una vez añadida la fosfina la disolución, se vuelve de color rojiza la cual se deja 30 minutos en agitación. Una vez transcurrido este tiempo, se lleva a la mitad del volumen y se añade éter dietílico como precipitante. Por último se elimina el sobrenadante y se deja secar el sólido anaranjado. Rendimiento: 51 mg (69%).

$^1\text{H RMN (400 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 8.45-6.65 (26H_{aromáticos}), 2.23 (s, 3H, CH₃ bipy), 1.82 (s, 3H, CH₃ bipy), -14.12 (dt, $J_{\text{P,H}} = 33$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 95.3 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 134$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz), 92.1 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 127$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₆H₃₄N₂P₂O₂Cl: C 59.48, H 4.71, N 3.85. Experimental: C 59.01, H 4.65, N 3.43.

IR (KBr, cm⁻¹): 2059 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1096 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de [RhCl₂(PPh₂OH)(PPh₂O)(5,5'-Me₂-2,2'-bipy)] (9-Cl)

En atmósfera inerte, sobre una suspensión amarilla del dímero [RhCl(cod)]₂ (25 mg, 0.051 mmol) en MeOH, se le añade el ligando 5,5'-Me₂-2,2'-bipy (18.7 mg, 0.102 mmol) en estequiometría Rh:L = 1:1, produciéndose al instante una disolución naranja. A continuación, se añade el óxido de difenilfosfina (41 mg, 0.204 mmol) en estequiometría Rh:P = 1:2 sin producirse ningún cambio en la reacción. Al cabo de una hora en agitación empieza a precipitar un sólido amarillo. Se deja una hora más en agitación y se separa el sólido del sobrenadante. Se deja secar el sólido amarillo pálido. Rendimiento: 39.2 mg (51%).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.82-6.84 (26H_{aromáticos}), 2.36 (s, 3H, CH₃ bipy), 1.42 (s, 3H, CH₃ bipy).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 71.9 (dd, J_{Rh,P} = 117 Hz, J_{P,P} = 23 Hz), 68.4 (dd, J_{Rh,P} = 110 Hz, J_{P,P} = 23 Hz).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₆H₃₃N₂P₂O₂Cl₂·0.5CH₂Cl₂: C 54.53, H 4.26, N 3.48. Experimental: C 54.48, H 4.21, N 3.01.

ESI-MS (CH₃CN): Teórico para el ión [RhCl(PPh₂OH)(PPh₂O)(5,5'-Me₂-2,2'-bipy)]⁺, [M-Cl]⁺: 725.97. Experimental: 725.10.

IR (KBr, cm⁻¹): 1096 (s), ν(P-O)/ν(P=O).

-Síntesis de [RhCl(H)(PPh₂OH)(PPh₂O)(4,4'-Me₂-2,2'-bipy)] (10)

En atmósfera inerte, a una disolución amarilla de [RhCl(cod)]₂ (20 mg, 0.041 mmol) en THF se le añade el ligando 4,4'-Me₂-2,2'-bipy (14.9 mg, 0.081 mmol) en estequiometría 1:2 para formar una suspensión naranja. Se espera 15 minutos para asegurar que la suspensión no cambia. Pasado ese tiempo, se le añade PPh₂OH (32.8 mg, 0.162 mmol) en relación Rh:bipy:P = 1:1:2 formándose una suspensión blanca. Tras 2h de reacción en agitación continua, se centrifuga la suspensión, se elimina el sobrenadante y el sólido de color blanco se seca a vacío. Rendimiento: 46 mg (78%).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.54 (t, J_{H,H} = 4 Hz, CH=N), 8.24 (t, J_{H,H} = 8 Hz, CH=N), 7.87-6.45 (24H_{aromáticos}), 2.36 (s, 3H, CH₃ bipy), 2.25 (s, 3H, CH₃ bipy), -13.90 (dt, J_{P,H} = 33, J_{Rh,H} = J_{P,H} = 17 Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 97.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 135$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz), 92.6 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 128$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}$: C 59.48, H 4.71, N 3.85. Experimental: C 59.23, H 4.58, N 3.55.

ESI-MS (CH_3CN): Teórico para el ión $[\text{RhH}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(4,4'\text{-Me}_2\text{-2,2'\text{-bipy}})]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 691.53. Experimental: 691.11.

IR (KBr, cm^{-1}): 2115 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1098 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(4,4'\text{-Me}_2\text{-2,2'\text{-bipy}})]$ (10-Cl)

En atmósfera inerte, se añade a un Schlenk el complejo **10** (40 mg, 0.055 mmol) en CH_2Cl_2 para formar una disolución incolora. Esta disolución se mantiene en agitación continua durante 1 semana. Tras esa semana de reacción, la disolución de color amarillo se concentra hasta el volumen mínimo y se le añade éter dietílico como precipitante. Por último, se centrifuga la suspensión, se elimina el sobrenadante y el sólido de color amarillo se seca a vacío. Rendimiento: 25.6 mg (61%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 9.19 (t, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N), 8.50 (t, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N), 8.22-6.24 ($24\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 2.54 (s, 3H, CH_3 bipy), 2.29 (s, 3H, CH_3 bipy).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3): δ 74.9 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 117$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 23$ Hz), 69.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 110$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 23$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 154.4 (s, C_{cuatr} C=N), 150.3 (s, C_{cuatr} C=N), 132.8-123.7 ($32\text{C}_{\text{aromáticos}}$), 22.0 (s, CH_3 bipy), 21.3 (s, CH_3 bipy).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 56.79, H 4.37 N 3.68. Experimental: C 56.19, H 4.23, N 3.88. IR (KBr, cm^{-1}): 1097 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

IR (KBr, cm^{-1}): 1097 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de [RhCl(H){(PPh₂O)₂BF₂}(4,4'-Me₂-2,2'-bipy)] (10-BF₂)

En atmósfera inerte, se añade a un Schlenk el complejo **10** (40 mg, 0.055 mmol) en THF para formar una suspensión blanca. A esta suspensión se le añade BF₃·Et₂O (17 µL, 0.137 mmol) en estequiometría 1:2.5. Se mantiene en agitación continua durante 7h, haciendo pasar una corriente de N₂ muy suave y dejando la llave del Schlenk abierta para liberar el gas producido en la reacción. Tras las 7h de reacción, se centrifuga la suspensión, se elimina el sobrenadante y el sólido de color blanco se seca a vacío. Rendimiento: 35.8 mg (84%).

¹H RMN (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8.85 (t, J_{H,H} = 4 Hz, CH=N), 8.24 (t, J_{H,H} = 8 Hz, CH=N), 7.99-6.33 (24H_{aromáticos}), 2.40 (s, 3H, CH₃ bipy), 2.37 (s, 3H, CH₃ bipy), -13.58 (dt, J_{P,H} = 33, J_{Rh,H} = J_{P,H} = 15 Hz, 1H Rh-H).

³¹P{¹H} RMN (202 MHz, DMSO-d₆): δ 109.0 (dd, J_{Rh,P} = 140 Hz, J_{P,P} = 33 Hz), 98.5 (dd, J_{Rh,P} = 126 Hz, J_{P,P} = 33 Hz).

¹³C{¹H} RMN (126 MHz, DMSO-d₆): δ 153.8 (s, C_{cuatr}, C=N), 150.9 (s, C_{cuatr}, C=N), 141.9-124.1 (32C_{aromáticos}), 20.6 (s, CH₃ bipy), 20.5 (s, CH₃ bipy).

¹¹B RMN (160 MHz, DMSO-d₆): δ 0.60 (s, br).

¹⁹F RMN (470 MHz, DMSO-d₆): δ -131.2 (d, J_{F,F} = 70 Hz), -133.9 (d, J_{F,F} = 70 Hz).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₆H₃₃N₂P₂O₂ClBF₂: C 55.81, H 4.29, N 3.62. Experimental: C 55.88, H 4.34, N 3.51.

ESI-MS (CH₃CN): Teórico para el ión [RhH{(PPh₂O)₂BF₂}(4,4'-Me₂-2,2'-bipy)]⁺, [M-Cl]⁺: 739.33. Experimental: 739.11.

IR (KBr, cm⁻¹): 2111 (s), ν(RH,H); 1102 (s) y 1056 (m), ν(B-F); 1008 (s), ν(P-O); 903 (m), ν(O-B-O).

-Síntesis de [RhCl(H)(PPh₂OH)(PPh₂O)(2,9-Me₂-1,10-phen)] (11)

En atmósfera inerte, a una disolución amarilla de [RhCl(cod)]₂ (20 mg, 0.041 mmol) en CH₂Cl₂ se le añade el ligando 2,9-Me₂-1,10-fenantrolina (16.9 mg, 0.081 mmol) y PPh₂OH (32.8 mg, 0.162 mmol) en estequiometría 1:2:4 para formar una disolución amarilla. Tras 24 h en agitación continua, se concentra la disolución hasta el volumen mínimo y se le añade éter

dietílico como precipitante. Tras decantar la suspensión, se elimina el sobrenadante y el sólido amarillo se seca a vacío. Rendimiento: 40.2 mg (66%).

$^1\text{H RMN (500 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 8.37-6.34 (32H_{aromáticos}), 2.96 (s, 3H, CH₃ phen), 2.82 (s, 3H, CH₃ phen), -14.11 (dt, $J_{\text{P,H}} = 38$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 15$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{RMN (162 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 96.0 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 133$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 33$ Hz), 78.1 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 130$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 33$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{RMN (126 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 163.0 (s, C_{cuatr}, C=N), 161.6 (s, C_{cuatr}, C=N), 147.0-126.0 (36C_{aromáticos}), 31.4 (d, $J = 2$ Hz, CH₃ phen), 30.0 (d, $J = 4$ Hz, CH₃ phen).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₈H₃₄N₂P₂O₂Cl: C 58.28, H 4.45, N 3.53. Experimental C 58.64, H 4.40, N 3.46.

ESI-MS (CH₃CN): Teórico para el ión [RhH(PPh₂OH)(PPh₂O)(2,9-Me₂-1,10-phen)]⁺, [M-Cl]⁺: 715.55. Experimental: 715.11.

IR (KBr, cm⁻¹): 2166 (s), ν (RH,H); 1098 (s), ν (P-O)/ ν (P=O).

-Síntesis de [RhCl(H){(PPh₂O)₂BF₂}(2,9-Me₂-1,10-phen)] (11-BF₂)

Se añade a un Schlenk, en atmósfera inerte, el complejo **11** (35 mg, 0.047 mmol) en THF para formar una suspensión blanca. A esta suspensión se le añade BF₃·Et₂O en exceso (14.4 μ L, 0.117 mmol) y se mantiene en agitación continua media hora. En el transcurso de este tiempo se produce una disolución y vuelve a precipitar un sólido blanco. Se seca a vacío el sólido obtenido. Rendimiento: 19 mg (51%).

$^1\text{H RMN (400 MHz, DMSO-}d_6)$: δ 8.52-6.19 (32H_{aromáticos}), 2.88 (s, 3H, CH₃ phen), 2.53 (s, 3H, CH₃ phen), -14.79 (dt, $J_{\text{P,H}} = 39$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \text{RMN (162 MHz, DMSO-}d_6)$: δ 108.4 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 137$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz), 84.6 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 129$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 35$ Hz).

$^{11}\text{B RMN (128 MHz, DMSO-}d_6)$: δ 0.97 (s, br).

$^{19}\text{F RMN (376 MHz, DMSO-}d_6)$: δ 132.0 (d, $J_{\text{F,F}} = 71$ Hz), -133.1 (d, $J_{\text{F,F}} = 72$ Hz).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{ClBF}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 55.00, H 4.02, N 3.33. Experimental: C 54.91, H 4.10, N 2.82.

IR (KBr, cm^{-1}): 2213 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1101 (s) y 1061 (m), $\nu(\text{B-F})$; 1012 (s), $\nu(\text{P-O})$; 896 (m), $\nu(\text{O-B-O})$.

-Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(2,9\text{-Me}_2\text{-4,7-Ph}_2\text{-1,10-phen})]$ (12)

En atmósfera inerte, se añaden al Schlenk $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (20.0 mg, 0.041 mmol) arrastrado con 1 mL de CH_2Cl_2 para formar una disolución amarilla. Después, se le añade el ligando 2,9-Me₂-4,7-Ph₂-1,10-fenantrolina (29.24 mg, 0.081 mmol) y PPh₂OH (32.8 mg, 0.162 mmol) en estequiometría 1:2:4 para formar una disolución naranja, que pasa a ser amarilla al cabo de 15 horas. La disolución se mantiene estable por lo que a las 18 h se precipita con éter dietílico y se centrifuga para separar las fases. La suspensión amarilla se separa con ayuda de una pipeta y el sólido amarillo blanquecino se seca a vacío. Rendimiento: 47.2 mg (65%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.40-6.40 (40H_{aromáticos}), 3.11 (s, 3H, CH₃ phen), 2.95 (s, 3H, CH₃ phen), -13.85 (dt, $J_{\text{P,H}} = 38$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 13$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 92.5 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 132$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 34$ Hz), 72.0 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 129$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 34$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 162.3 (s, C_{cuatr}, C=N), 160.8 (s, C_{cuatr}, C=N), 158.6-123.5 (48C_{aromáticos}), 31.9 (s, CH₃ phen), 30.4 (d, $J = 5$ Hz, CH₃ phen).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}$: C 66.49, H 4.69, N 3.10. Experimental C 66.44, H 4.68, N 3.25.

ESI-MS (CH_3CN): Teórico para el ión $[\text{RhH}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(2,9\text{-Me}_2\text{-4,7-Ph}_2\text{-1,10-phen})]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 867.75. Experimental: 867.17.

IR (KBr, cm^{-1}): 2138 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1097 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(5,6\text{-Me}_2\text{-1,10-phen})]$ (13)

En atmósfera inerte, a una disolución amarilla de $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (20.0 mg, 0.041 mmol) en CH_2Cl_2 se le añade el ligando 5,6-Me₂-1,10-fenantrolina (16.9 mg, 0.081 mmol) y PPh₂OH (32.8 mg, 0.162 mmol) en estequiometría 1:2:4 para formar una suspensión naranja. Tras hora y media

en agitación continua, comienza a formarse una disolución roja. En este momento la disolución se concentra hasta un volumen de 0.5 mL aproximadamente y se le añade éter dietílico como precipitante. La suspensión se decanta, se elimina el sobrenadante y el sólido naranja se seca a vacío. Rendimiento: 53 mg (87%).

$^1\text{H RMN (400 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 9.08 (t, $J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, CH=N), 8.07 (d, $J_{\text{H,H}} = 4$ Hz, CH=N), 8.46-6.12 (30H_{aromáticos}), 2.65 (s, 3H, CH₃ phen), 2.62 (s, 3H, CH₃ phen), -13.67 (dt, $J_{\text{P,H}} = 32$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 17$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 97.5 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 134$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz), 91.3 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 127$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 153.0 (s, C_{cuatr}, C=N), 151.0 (s, C_{cuatr}, C=N), 134.2-124.2 (36C_{aromáticos}), 15.5 (s, CH₃ phen), 15.4 (s, CH₃ phen).

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₈H₃₄N₂P₂O₂Cl: C 60.77, H 4.56, N 3.73. Experimental C 60.81, H 4.46, N 3.48.

ESI-MS (CH₃CN): Teórico para el ión [RhNa(PPh₂OH)(PPh₂O)(5,6-Me₂-1,10-phen)]⁺, [M-Cl]⁺: 737.54. Experimental: 737.10.

IR (KBr, cm⁻¹): 2091 (s), ν (RH,H); 1098 (s), ν (P-O)/ ν (P=O).

-Síntesis de [RhCl₂(PPh₂OH)(PPh₂O)(5,6-Me₂-1,10-phen)] (13-Cl)

En atmósfera inerte, se añaden al Schlenk 40 mg de **13** en CHCl₃ para obtener una disolución roja que se va aclarando hasta obtener una disolución amarilla al cabo de media hora. Esta disolución se mantiene en agitación continua durante una semana, la cual pasa lentamente a ser una suspensión. El precipitado se seca para obtener un sólido amarillo blanquecino. Rendimiento: 24.3 mg (58%).

$^1\text{H RMN (400 MHz, CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 9.53 (t, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N), 7.66 (d, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N), 8.64-6.52 (30H_{aromáticos}), 2.79 (s, 3H, CH₃ phen), 2.68 (s, 3H, CH₃ phen).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 74.0 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 117$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 23$ Hz), 69.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 109$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 23$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 153.7 (s, C_{cuatr}, C=N), 149.6 (s, C_{cuatr}, C=N), 134.3-124.4 (36C_{aromáticos}), 15.7 (s, CH₃ phen), 15.6 (s, CH₃ phen).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.25\text{CHCl}_3$: C 56.34, H 4.11, N 3.44. Experimental C 55.81, H 3.90, N 3.61.

ESI-MS (CH_3CN): Teórico para el ión $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(5,6\text{-Me}_2\text{-1,10-phen})]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 749.99. Experimental: 749.99.

IR (KBr, cm^{-1}): 1095 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(4,7\text{-Ph}_2\text{-1,10-phen})]$ (14)

En atmósfera inerte, se añade al Schlenk el dímero $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$, (30 mg, 0.061 mmol), arrastrado con 1 mL de CH_2Cl_2 , dando lugar a una disolución amarilla. Después se le añade el ligando 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (40.5 mg, 0.122 mmol) formándose una disolución negra-rojiza. Se deja en agitación durante 20 minutos y se le añade la PPh_2OH (49.2 mg, 0.243 mmol) arrastrados con más CH_2Cl_2 . La disolución se va aclarando con el tiempo hasta obtener una disolución marrón-rojiza al cabo de 1 h. En este momento, se le añade éter dietílico como precipitante y se decanta la suspensión para separar las fases. El sobrenadante se elimina y el sólido marrón cobrizo se seca a vacío. Rendimiento: 85.2 mg (80%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.30 (t, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N), 8.32 (d, $J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, CH=N), 8.43-6.17 ($34\text{H}_{\text{aromáticos}}$), -13.47 (dt, $J_{\text{P,H}} = 32$, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 16$ Hz, 1H Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 98.1 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 134$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz), 91.3 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 127$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 31$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 153.8 (s, C_{cuatr} , C=N), 151.9 (s, C_{cuatr} , C=N), 153.9.1-125.2 ($46\text{C}_{\text{aromáticos}}$).

Análisis elemental: Teórico para $\text{RhC}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}$: C 65.88, H 4.38, N 3.20. Experimental C 65.54, H 4.27, N 3.13.

ESI-MS (CH_3CN): Teórico para el ión $[\text{RhH}(\text{PPh}_2\text{OH})(\text{PPh}_2\text{O})(4,7\text{-Ph}_2\text{-1,10-phen})]^+$, $[\text{M-Cl}]^+$: 839.70. Experimental: 839.15.

IR (KBr, cm^{-1}): 2076 (s), $\nu(\text{RH,H})$; 1098 (s), $\nu(\text{P-O})/\nu(\text{P=O})$.

-Síntesis de [RhCl₂(PPh₂OH)(PPh₂O)(4,7-Ph₂-1,10-phen)] (14-Cl)

En atmósfera inerte, se añaden al Schlenk 50 mg de **14** arrastrados con una mezcla de CH₂Cl₂/THF en proporción 1:1 para obtener una disolución roja que pasa a ser amarilla al cabo de 2 minutos. Tras 17 h en agitación continua, se añade éter como precipitante y se decanta para separar las fases. Con ayuda de una pipeta se elimina el sobrenadante y el precipitado se seca para obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 29.1 mg (56%).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.80 (t, J_{H,H} = 5 Hz, CH=N), 7.97 (d, J_{H,H} = 5 Hz, CH=N), 8.58-6.54 (34H_{aromáticos}).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 74.9 (dd, J_{Rh,P} = 117 Hz, J_{P,P} = 23 Hz), 69.4 (dd, J_{Rh,P} = 109 Hz, J_{P,P} = 23 Hz).

¹³C{¹H} RMN (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 154.4 (s, C_{cuatr} C=N), 150.3 (s, C_{cuatr} C=N), 133.2-125.4 (46C_{aromáticos}).

Análisis elemental: Teórico para RhC₄₈H₃₇N₂P₂O₂Cl₂: C 63.38, H 4.10, N 3.08. Experimental C 62.94, H 4.29, N 3.19.

ESI-MS (CH₃CN): Teórico para el ión [RhCl(PPh₂OH)(PPh₂O)(4,7-Ph₂-1,10-phen)]⁺, [M-Cl]⁺: 873.14. Experimental: 873.11.

IR (KBr, cm⁻¹): 1096 (s), ν(P-O)/ν(P=O).

- Síntesis de [Rh(H){SiMe₂(o-C₆H₄SMe)}(PPh₃)₂][BAR^F₄] (15)

El complejo **15** se ha sintetizado anteriormente en nuestro laboratorio por reacción de [RhCl(PPh₃)₃] con el ligando SiHMe₂(o-C₆H₄SMe), descrito previamente, y NaBAR^F₄ en diclorometano a temperatura ambiente.¹⁷

- Síntesis de [IrCl(H){SiMe(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)] (16)

El complejo **16** se ha sintetizado anteriormente en nuestro laboratorio por reacción de [IrCl(cod)]₂ con el ligando SiHMe(o-C₆H₄SMe)₂ y PPh₃ en diclorometano a temperatura ambiente.¹⁷

- Síntesis de [Ir(H){SiMe(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)(THF)][BAR^F₄] (17)

El complejo **17** se ha sintetizado partiendo del complejo **16** y añadiéndole NaBAR^F₄ en CH₂Cl₂/THF a temperatura ambiente.¹⁸

- Síntesis de [Rh(Cl)(H){Si(H)(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)] (19)

A un schlenk con [Rh(PPh₃)₃Cl] (33.5 mg, 0.036 mmol) en CH₂Cl₂ (5 mL), se añade una cantidad equimolar del ligando SiH₂(o-C₆H₄SMe)₂ (10 mg, 0.036 mmol). La reacción se deja 30 minutos en agitación y se concentra a vacío. La adición de pentano da lugar a un precipitado de color amarillo que se lava con pentano y se seca a vacío. Rendimiento: 20 mg (82%).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 7.71-7.16 (m, 23H, aromáticos), 4.09 (dt, J_{Rh,H} = 8.6 Hz, J_{P,H} = J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H, Si-H), 3.27 (s, 3H, S-CH₃), 2.58 (s, 3H, S-CH₃), -12.78 (t, J_{Rh,H} = J_{P,H} = 16.8 Hz, 1H, Rh-H).

³¹P{¹H} RMN (202 MHz, CDCl₃): δ 46.5 (d, J_{Rh,P} = 138 Hz).

²⁹Si RMN (99 MHz, CDCl₃): obtenido mediante correlación ¹H/²⁹Si: δ 44.

Análisis elemental: Teórico para RhC₃₂H₃₁PClS₂Si: C 56.76, H 4.61, S 9.47. Experimental: C 56.98, H 4.65, S 9.15.

ESI-MS (MeOH): Teórico para el ión [Rh(H){Si(H)(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)]⁺, [M-Cl]⁺: 641.04. Experimental: 641.04

- Síntesis de [Rh(H){Si(H)(o-C₆H₄SMe)₂}(PPh₃)₂][BAR^F₄] (20-PPh₃)

Método A: Partiendo del complejo **19** (5.2 mg, 0.008 mmol), en un tubo de RMN con cierre Young, se pesa PPh₃ (4 mg, 0.016 mmol), NaBAR^F₄ (6.8 mg, 0.008 mmol), y se añade tolueno-d₈ (0.5 mL). El complejo se caracteriza mediante la reacción *in situ* por RMN.

Método B: Se hace reaccionar en un tubo de RMN Young, [Rh(PPh₃)₃Cl] (10 mg, 0.011 mmol), SiH₂(o-C₆H₄SMe)₂ (3 mg, 0.011 mmol) y NaBAR^F₄ (9.6 mg, 0.011 mmol) en 0.5 mL de tolueno-d₈. El complejo se caracteriza *in situ* por RMN.

¹H RMN (500 MHz, tolueno-d₈): δ 8.34-6.65 (38H, aromáticos), 5.07 (t, J_{Rh,H} = J_{PtransSi,H} = 13.6 Hz, 1H, Si-H), 2.01 (s, 3H, S-CH₃), 1.11 (s, 3H, S-CH₃), -13.21 (t, J_{Rh,H} = J_{P,H} = 13.3 Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, tolueno- d_8): δ 43.04 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 133$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 19$ Hz), 19.26 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 78$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 19$ Hz).

^{29}Si RMN (99 MHz, tolueno- d_8): obtenido mediante correlación $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$: δ 53.

- Síntesis de $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{H})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{dppp})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**20-dppp**)

En un tubo de RMN Young se pesa **19** (9 mg, 0.013 mmol), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (5.5 mg, 0.013 mmol) y $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (11.8 mg, 0.013 mmol) y se añaden 0.5 mL de tolueno- d_8 . El compuesto **20-dppp** se caracteriza *in situ* mediante RMN.

^1H RMN (500 MHz, tolueno- d_8): δ 8.34-6.47 (28H, aromáticos), 5.22 (t, $J_{\text{Rh,H}} = 11.7$, $J_{\text{PtransSi,H}} = 3.6$ Hz, 1H, Si-H), 2.43 (t, $J_{\text{H,H}} = 12.2$, 1H, CH_2 fosfina), 2.29-2.14 (m, 1H, CH_2 fosfina), 2.09-1.98 (m, 2H, CH_2 fosfina), 1.91 (s, 3H, S- CH_3), 1.74-1.58 (m, 1H, CH_2 fosfina), 1.49 (s, 3H, S- CH_3), 1.09 (q, $J_{\text{H,H}} = 12.6$ Hz, 1H, CH_2 fosfina), -12.68 (dt, $J_{\text{Rh,H}} = 15.7$, $J_{\text{P,H}} = 8.5$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, tolueno- d_8): δ 26.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 123$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz), -0.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 80$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, tolueno- d_8): δ 162.3 (q, $J_{\text{F,C}} = 50$ Hz, BAR^{F}_4), 137.1 (s, BAR^{F}_4), 129.3-128.8 (m, BAR^{F}_4), 125.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 117.6 (t, $J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, BAR^{F}_4), 135.2-123.7 (aromáticos), 32.5 (s, S- CH_3), 30.0-29.3 (m, P, CH_2), 26.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 29$ Hz, P, CH_2), 23.5 (s, S- CH_3), 17.30 (s, CH_2 fosfina).

^{29}Si RMN (99 MHz, tolueno- d_8): obtenido mediante correlación $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$: δ 50.

- Síntesis de $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{Si}(\text{PPh}_3)(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**21**)

A un tubo de RMN Young se añade $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (10 mg, 0.011 mmol), $\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$ (3 mg, 0.011 mmol), $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (9.6 mg, 0.011 mmol) y 0.5 mL de tolueno- d_8 . El tubo se deja en agitación continua durante 48 horas. El complejo **21** se caracteriza *in situ* por RMN.

^1H RMN (500 MHz, tolueno- d_8): δ 7.94-7.00 (38H, aromáticos), 1.62 (s, 6H, S- CH_3), -13.43 (dd, $J_{\text{Rh,H}} = 24.9$, $J_{\text{P,H}} = 14.0$ Hz, 2H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, tolueno- d_8): δ 53.09 (s), 33.84 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 93.6$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, tolueno- d_8): δ 162.2 (q, $J_{\text{F,C}} = 50$ Hz, BAR^{F}_4), 135.2 (s, BAR^{F}_4), 129.1 (q, $J_{\text{F,C}} = 11$ Hz, BAR^{F}_4), 125.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 117.9 (p, $J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, BAR^{F}_4), 136.2-121.5 (aromáticos), 27.4 (s, 2 x S- CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN (99 MHz, tolueno- d_8): δ 95 (ddd, $J_{\text{P-Si}} = 180$ Hz, $J_{\text{Rh-Si}} = 41$ Hz, $J_{\text{P-Si}} = 10$ Hz).

- Síntesis de $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OR})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ R = H(22); Me(23); ^iPr (24)

Síntesis y caracterización *in situ*: A un tubo de RMN Young se añade $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (10 mg, 0.011 mmol), $\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$ (3 mg, 0.011 mmol) y $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (9.6 mg, 0.011 mmol) en 0.5 mL de tolueno- d_8 . Después de 48 horas se abre el tapón Young del tubo de RMN y se añade bajo nitrógeno el correspondiente alcohol ROH (R = H, 0.6 μL , 0.033 mmol; R = Me, 1.4 μL , 0.033 mmol; R = ^iPr , 2.5 μL , 0.033 mmol). Los complejos **22**, **23** y **24** se caracterizan *in situ* por RMN. La mezcla se filtra por cánula y la disolución restante se evapora a sequedad. Estos complejos se han caracterizado mediante MALDI.

Síntesis y caracterización de los complejos aislados: En un schlenk con cierre Young, en atmósfera inerte, se pesa $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (50 mg, 0.054 mmol), $\text{SiH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$ (15 mg, 0.054 mmol) y $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (48 mg, 0.054 mmol). A continuación, se añaden 2 equivalentes de ROH (R = H, 2 μL , 0.108 mmol; R = Me, 4.4 μL , 0.108 mmol; R = ^iPr , 8.3 μL , 0.108 mmol) arrastrándolos con 1 mL de tolueno destilado y desoxigenado. La reacción se deja 10 minutos en agitación, momento en el que se filtra con cánula a otro schlenk y se concentra la disolución amarilla a mitad de su volumen. La adición de 20 mL de pentano de lugar a un polvo amarillo pálido que se deja secar a vacío. Rendimientos: complejo **22** (59 mg, 72 %), complejo **23** (55 mg, 66 %), complejo **24** (42 mg, 50 %).

Caracterización de **22** (*in situ*):

^1H RMN (500 MHz, tolueno- d_8): δ 8.34-6.60 (23H, aromáticos), 2.02 (s, 3H, S- CH_3), 1.15 (s, 3H, S- CH_3), -12.99 (t, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 15.7$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, tolueno- d_8): δ 44.4 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 138$ Hz).

^{29}Si RMN (99 MHz, tolueno- d_8): obtenido mediante correlación $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$: δ 59.

MALDI-MS: Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OH})(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{M}]^+$: 657.04. Experimental: 657.0.

Caracterización de **22** (*aislado*):

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.75-7.01 (23H, aromáticos), 2.69 (s, 3H, S- CH_3), 1.34 (s, 3H, S- CH_3), -12.87 (dd, $J_{\text{Rh,H}} = 17.6$, $J_{\text{P,H}} = 13.6$, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 45.4 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 137$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 162.2 (q, $J_{\text{F,C}} = 50$ Hz, BAr^{F}_4), 135.2 (s, BAr^{F}_4), 129.1 (q, $J_{\text{F,C}} = 11$ Hz, BAr^{F}_4), 125.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 117.9 (p, $J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, BAr^{F}_4), 134.5-128.9 (aromáticos), 33.8 (s, S- CH_3), 24.0 (s, S- CH_3).

Caracterización de **23** (*in situ*):

$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, *tolueno- d_8*): δ 8.34-6.50 (23H, aromáticos), 3.12 (s, 3H, O- CH_3), 2.35 (s, 3H, S- CH_3), 1.08 (s, 3H, S- CH_3), -12.86 (t, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 15.7$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, *tolueno- d_8*): δ 44.5 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 137$ Hz).

$^{29}\text{Si RMN}$ (99 MHz, *tolueno- d_8*): obtenido mediante correlación $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$: δ 58.

MALDI-MS: Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OMe})(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{M}]^+$: 671.05.
Experimental: 671.1.

Caracterización de **23** (*aislado*):

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.79-7.12 (23H, aromáticos), 3.23 (s, 3H, O- CH_3), 2.88 (s, 3H, S- CH_3), 1.65 (s, 3H, S- CH_3), -12.35 (t, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 14.7$, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 44.0 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 139$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 162.2 (q, $J_{\text{F,C}} = 50$ Hz, BAr^{F}_4), 135.2 (s, BAr^{F}_4), 129.8-129.3 (m, BAr^{F}_4), 125.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 117.9 (p, $J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, BAr^{F}_4), 135.2-128.6 (aromáticos), 52.2 (s, O- CH_3), 34.8 (s, S- CH_3), 24.0 (s, S- CH_3).

Caracterización de **24** (*in situ*):

$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, tolueno- d_8): δ 8.34-6.68 (23H, aromáticos), 4.19 (sept, $J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 1H, C-H ^iPrO), 2.36 (s, 3H, S- CH_3), 0.90 (s, 3H, S- CH_3), 0.83 (6 H, d, $J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 3H, CH_3 ^iPrO), -13.05 (t, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 14.9$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, tolueno- d_8): δ 42.4 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 137$ Hz).

$^{29}\text{Si RMN}$ (99 MHz, tolueno- d_8): obtenido mediante correlación $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$: δ 48.

MALDI-MS: Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{M}]^+$: 699.08.
Experimental: 699.2.

Caracterización de **24** (*aislado*):

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.78-7.07 (23H, aromáticos), 4.40 (sept, $J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 1H, C-H ^iPrO), 2.87 (s, 3H, S- CH_3), 1.35 (s, 3H, S- CH_3), 1.02 (d, $J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 3H, CH_3 ^iPrO), 1.00 (d, $J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 3H, CH_3 ^iPrO), -12.58 (t, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 15.2$, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 40.7 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 138$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 162.2 (q, $J_{\text{F,C}} = 50$ Hz, BAR^{F}_4), 135.2 (s, BAR^{F}_4), 129.3-128.8 (m, BAR^{F}_4), 125.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 117.9 (p, $J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, BAR^{F}_4), 135.4-128.5 (aromáticos), 69.1 (s, C-H ^iPrO), 35.8 (s, S- CH_3), 25.5 (s, 2 x CH_3 ^iPrO), 23.8 (S- CH_3).

- Síntesis de $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OCHPh}_2)(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**25**)

A un tubo de RMN Young se añade $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ (10 mg, 0.011 mmol), $\text{SiH}_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2$ (3 mg, 0.011 mmol) y $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (9.6 mg, 0.011 mmol), en 0.5 mL de tolueno- d_8 . Al cabo de 48 horas, se abre el tapón del tubo bajo nitrógeno y se añade benzofenona (2 mg, 0.011 mmol). El tubo se deja 16h en un baño de aceite a 50 °C. El complejo **25** se caracteriza *in situ* por RMN. La mezcla se filtra por cánula y la disolución restante se evapora a sequedad. El complejo se ha caracterizado mediante MALDI.

$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, tolueno- d_8): δ 8.34-6.76 (23H, aromáticos), 6.04 (s, 1H, CH), 2.13 (s, 3H, S- CH_3), 0.80 (s, 3H, S- CH_3), -13.16 (t, $J_{\text{Rh,H}} = J_{\text{P,H}} = 14.5$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202 MHz, tolueno- d_8): δ 42.4 (d, $J_{\text{Rh,P}} = 135$ Hz).

^{13}C RMN (126 MHz, tolueno- d_8): δ 161.7 (q, $J_{\text{F,C}} = 50$ Hz, BAr^{F}_4), 136.4 (s, BAr^{F}_4), 129.9 (m, BAr^{F}_4), 124.2 (q, $J_{\text{F,C}} = 272$ Hz, CF_3), 117.0 (p, $J_{\text{F,C}} = 4$ Hz, BAr^{F}_4), 134.5-123.9 (aromáticos), 78.8 (s, CH), 32.9 (s, S- CH_3), 21.8 (s, S- CH_3).

^{29}Si RMN (99 MHz, tolueno- d_8): obtenido mediante correlación $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$: δ 52.

MALDI-MS: Teórico para el ión $[\text{Rh}(\text{H})\{\text{Si}(\text{OCHPh}_2)(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2\}(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{M}]^+$: 823.12.
Experimental: 823.0.

IV.4. PROCEDIMIENTOS CATALÍTICOS

- Hidroacilación catalítica de 2,5-norbornadieno a partir de quinolina-8-carbaldehído (NCHO) mediante los complejos **1** y **3**

Las reacciones de hidroacilación catalítica se han realizado en un tubo de RMN Young, utilizando los complejos **1** y **3** al 5 % en moles (3.73 mg y 5 mg, 0.005 mmol, respectivamente) en un volumen total de 0.5 mL de tolueno- d_8 a diferentes temperaturas. Mediante un seguimiento de la reacción en ^1H RMN, se puede observar tanto la aparición de las señales de los protones olefínicos H4 y H5 correspondientes al producto de hidroacilación como la desaparición de NCHO en el tiempo.

Con respecto al complejo **3**, se añade un equivalente de quinolina-8-carbaldehído (17 mg, 0.108 mmol) y tres equivalentes de 2,5-norbornadieno (32 μL , 0.32 mmol). Este ensayo se ha realizado a 50 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C.

Partiendo del complejo **1**, se añade quinolina-8-carbaldehído (17 mg, 0.108 mmol), tris-(*p*-fluorofenil)fosfina (1.7 mg, 0.005 mmol) y 2,5-norbornadieno (32 μL , 0.32 mmol). Se ha hecho un único ensayo a 70 °C, para ver la actividad de este complejo en la reacción.

Para la obtención de la mezcla de isómeros, se ha partido del complejo **3** como catalizador (5 mg, 0.005 mmol) y se ha añadido la NCHO (17 mg, 0.108 mmol) y el nbd (32 μL , 0.32 mmol) dejándolo una hora en agitación a 80 °C en tolueno- d_8 . La reacción se filtra por sílica para eliminar el catalizador. La disolución restante se evapora para obtener así la mezcla de isómeros.

- Caracterización del producto de hidroacilación (4-EXO y 4-ENDO)**4-EXO:**

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 8.96 (m, 1H quinolina), 8.22 (m, 1H quinolina), 7.94 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H quinolina), 7.82 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H quinolina), 7.61 (m, 1H quinolina), 7.48 (m, 1H quinolina), 6.23 (m, H4 Nbyl), 6.13 (m, H5 Nbyl), 3.65 (m, H1 Nbyl), 3.14 (s, H6 Nbyl), 2.99 (s, H3 Nbyl), 2.19 (dt, $J_{\text{gem}} = 12$ Hz, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, H2 Nbyl), 1.65 (d, $J_{\text{gem}} = 8$ Hz, H7 Nbyl), 1.44 (m, H2' Nbyl), 1.38 (m, H7' Nbyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl₃): δ 209.0 (C=O), 150.5 (quinolina), 145.5 (quinolina), 140.9 (quinolina), 138.4 (C4 Nbyl), 136.1 (quinolina), 136.4 (C5 Nbyl), 130.3 (quinolina), 128.5 (quinolina), 128.4 (quinolina), 126.1 (quinolina), 125.5 (quinolina), 52.8 (C1 Nbyl), 46.3 (C6 y C7 Nbyl), 42.2 (C3 Nbyl), 30.2 (C2 Nbyl).

4-ENDO:

$^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$: δ 8.99 (m, 1H quinolina), 8.22 (m, 1H quinolina), 7.94 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H quinolina), 7.71 (d, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1H quinolina), 7.61 (m, 1H quinolina), 7.48 (m, 1H quinolina), 6.25 (dd, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 3 Hz, H4 Nbyl), 5.91 (dd, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{H,H}} = 5$ Hz, 3 Hz, H5 Nbyl), 4.51 (m, H1 Nbyl), 3.79 (s, H6 Nbyl), 2.99 (s, H3 Nbyl), 2.19 (dt, $J_{\text{gem}} = 12$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, H2 Nbyl), 1.65 (d, $J_{\text{gem}} = 8$ Hz, H7 Nbyl), 1.44 (m, H2' Nbyl), 1.38 (m, H7' Nbyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl₃): δ 207.3 (C=O), 150.4 (quinolina), 145.3 (quinolina), 141.2 (quinolina), 137.7 (C4 Nbyl), 136.3 (quinolina), 132.0 (C5 Nbyl), 130.2 (quinolina), 128.5 (quinolina), 128.2 (quinolina), 126.2 (quinolina), 125.5 (quinolina), 53.0 (C1 Nbyl), 49.9 (C6 Nbyl), 45.9 (C6 Nbyl), 43.1 (C3 Nbyl), 28.3 (C2 Nbyl).

- Hidrofosforilación de fenilacetileno con PPh₂(O)H

Las reacciones de hidrofosforilación se han realizado en un schlenk de cierre Young, añadiendo una cantidad equimolar de fosfina Ph₂P(O)H (15 mg, 0.074 mmol) y fenilacetileno (8.4 μL , 0.074 mmol) con una carga de catalizador del 3 % en moles ($2.23 \cdot 10^{-3}$ mmol; **7**, 1.56 mg; **7-Cl**, 1.63 mg; **7-BF₂**, 1.66 mg; **8**, 1.62 mg, **9**, 1.62 mg; **9-Cl**, 1.69 mg; **10**, 1.62 mg; **10-Cl**, 1.69 mg; **10-BF₂**, 1.72 mg; **11**, 1.67 mg; **11-BF₂**, 1.78 mg; **12**, 2.01 mg; **13**, 1.67 mg; **13-Cl**, 1.75 mg; **14**, 1.95 y **14-Cl**, 2.02 mg) en 1 mL de tolueno destilado y desoxigenado. La suspensión blanca se deja en

agitación a 80 °C durante 5 horas. Una vez pasado ese tiempo, la disolución amarilla se evapora a sequedad y se hace un RMN en CDCl_3 .

Las reacciones de hidrofosforilación de fenilacetileno con el óxido de difenilfosfina en presencia de $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ sólo se realizan con los hidrurocomplejos **7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13** y **14** como catalizadores. Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente y con las mismas condiciones de reacción, se añade $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ en una cantidad catalítica de 3 % en moles ($2.23 \cdot 10^{-3}$ mmol).

Una vez optimizadas las condiciones de reacción, se repiten las reacciones únicamente con los complejos que dan lugar al producto de hidrofosforilación. Las reacciones se realizan en un schlenk de cierre Young, añadiendo la fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (15 mg, 0.074 mmol) y el fenilacetileno (8.4 μL , 0.074 mmol) con una carga de catalizador del 3 % en moles (**8**, 1.62 mg, **11**, 1.67 mg, **11-BF₂**, 1.78 mg y **12**, 2.01 mg) en 1 mL de tolueno destilado y desoxigenado. La suspensión blanca se deja en agitación a 80 °C durante 2 horas, momento en el que se evapora a sequedad. Por último, se añade 1,2-dicloroetano (5.9 μL , 0.074 mmol) como patrón interno, que se arrastra con 0.4 mL de CDCl_3 para caracterizar el producto por RMN.

La caracterización completa del producto de hidrofosforilación se ha llevado a cabo siguiendo las mismas pautas del paso anterior. Sin embargo, una vez evaporada la disolución, se le añade una mezcla de AcOEt :hexano en proporción 1:1 y se filtra por sílica para obtener de este modo, el producto puro.

Caracterización del producto (E)- óxido de difenil(estirilo)fosfina:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.83-7.70 (m, 4H), 7.57-7.44 (m, 9H), 7.41 – 7.35 (m, 3H), 6.84 (dd, $J = 22, 14$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{alqueno}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3): δ 24.73.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 147.73 (d, $J = 3.7$ Hz), 132.02 (d, $J = 2.8$ Hz), 131.61, 131.48, 130.25, 129.00, 128.85, 128.69, 127.92, 119.37 (d, $J = 104.5$ Hz).

- Deshalogenación de CDCl_3 con silanos

Sobre una disolución de **15** (4.2 mg, 0.0025 mmol) en CDCl_3 (0.5 mL) en un tubo de RMN J. Young, se añade el correspondiente hidrosilano (Et_3SiH 40 μL , 0.25 mmol; Me_2PhSiH , 40 μL , 0.25 mmol; MePh_2SiH 51 μL , 0.25 mmol; Ph_3SiH , 65.1 mg, 0.25 mmol). La reacción se lleva a

cabo a 50 °C mediante seguimiento de ^1H RMN observándose la desaparición de las señales respectivas al hidrosilano y la aparición del clorosilano y CHDCl_2 con el tiempo. La reacción se filtra por sílica para eliminar el catalizador y la disolución restante se evapora para obtener el producto.

Trietilclorosilano. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 1.06 (t, $J = 7.8$ Hz, 9H), 0.84 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H).

Dimetilfenilclorosilano. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 7.61 (m, 2H), 7.42 (m, 3H), 0.74 (t, $d = 1.5$ Hz, 6H).

Metildifenilclorosilano. ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 7.73 (m, 4H), 7.48 (m, 6H), 1.02 (s, 3H).

- Deshalogenación de diferentes haluros de alquilo con trietilsilano

A un schlenk con cierre Young, en atmósfera inerte, se añade **15** (8.4 mg, 0.005 mmol), Et_3SiH (80 μL , 0.5 mmol) y el haluro de alquilo (cloruro de bencilo, 57 μL , 0.5 mmol; bromuro de bencilo, 60 μL , 0.5 mmol; cloruro de tritilo, 189 mg, 0.5 mmol; 2-cloro-2metilbutano, 61 μL , 0.5 mmol) y se deja en agitación durante 12 h a 60 °C. Una vez pasado este tiempo, se añade CDCl_3 y 1,2-dicloroetano (10 μL , 0.125 mmol, Patrón Interno) para calcular, mediante ^1H RMN, la conversión del producto trietilhalosilano formado.

- Deshalogenación de compuestos policlorados potencialmente contaminantes

Isómeros de hexaclorociclohexano (HCH): A un schlenk con cierre Young se añade el complejo **15** (1.16 mg, $6.95 \cdot 10^{-4}$ mmol), Et_3SiH (50 μL , 0.31 mmol) y el isómero de hexaclorociclohexano, α -, β -, δ -, γ -HCH, correspondiente (10 mg, 0.035 mmol). La reacción se deja en agitación durante 72 horas a 70 °C. Al cabo de este tiempo, se añaden 0.5 mL de CDCl_3 y 2 equivalentes de 1,2-dicloroetano (5.5 μL , 0.069 mmol, Patrón Interno) para calcular, mediante ^1H RMN, la conversión del trietilclorosilano formado.

Isómeros de diclorodifenildicloroetano (DDD): A un schlenk con cierre Young se añade el complejo **15** (1.05 mg, $6.29 \cdot 10^{-4}$ mmol), Et_3SiH (26 μL , 0.16 mmol) y el isómero diclorodifenildicloroetano (2,4'- y 4,4'-DDD, 10 mg, 0.031 mmol). La reacción se deja en agitación a 80 °C durante 48 horas para el isómero 4,4'-DDD y 72 horas para el isómero 2,4'-DDD. Al cabo de este tiempo, se añaden 0.5 mL de CDCl_3 y 2 equivalentes de 1,2-dicloroetano

(4.5 μL , 0.054 mmol, Patrón Interno) para calcular, mediante ^1H RMN, la conversión del diclorodifenildicloroetano de partida.

Diclorodifeniltricloroetano (DDT): A un schlenk con cierre Young se añade el complejo **15** (0.94 mg, $5.64 \cdot 10^{-4}$ mmol), Et_3SiH (27 μL , 0.17 mmol) y el DDT (10 mg, 0.028 mmol). La reacción se deja en agitación durante 72 horas a 80 °C. Al cabo de este tiempo, se añaden 0.5 mL de CDCl_3 y 2 equivalentes de 1,2-dicloroetano (4.5 μL , 0.056 mmol, Patrón Interno) para calcular, mediante ^1H RMN, la conversión del diclorodifenildicloroetano de partida.

Dimetoxidifenildicloroetano (Metoxicloro): A un schlenk con cierre Young se añade el complejo **15** (0.97 mg, $5.79 \cdot 10^{-4}$ mmol), Et_3SiH (19 μL , 0.12 mmol) y metoxicloro (10 mg, 0.029 mmol). La reacción se deja en agitación durante 72 horas a 80 °C. Al cabo de este tiempo, se añaden 0.5 mL de CDCl_3 y 2 equivalentes de 1,2-dicloroetano (4.6 μL , 0.058 mmol, Patrón Interno) para calcular, mediante ^1H RMN, la conversión del organoclorado de partida.

- Declorinación de CDCl_3 con Et_3SiH : estudios cinéticos

Sobre una disolución de **15** (4.2 mg, 0.0025 mmol) en CDCl_3 (0.5 mL) en un tubo de RMN Young, se añade Et_3SiH (40 μL , 0.25 mmol). La reacción se lleva a cabo a 40 °C mediante seguimiento de ^1H RMN observándose la desaparición de las señales respectivas al hidrosilano y la aparición del trietilclorosilano y CH_2Cl_2 con el tiempo. Este ensayo se repite a diferentes temperaturas, 45 °C, 50 °C y 55 °C.

- Declorinación de CDCl_3 con Et_3SiD : Efecto isotópico cinético

Sobre una disolución de **15** (4.2 mg, 0.0025 mmol) en CDCl_3 (0.5 mL) en un tubo de RMN Young, se añade Et_3SiD (40 μL , 0.25 mmol). La reacción se lleva a cabo a 40 °C mediante seguimiento de ^1H RMN observándose la desaparición de las señales del hidrosilano y la aparición del clorosilano.

- Deshalogenación de CDBr₃ con Et₃SiH

Sobre una disolución de **15** (4.2 mg, 0.0025 mmol) en CDBr₃ (0.5 mL) en un tubo de RMN Young, se añade Et₃SiH (40 µL, 0.25 mmol). La reacción se lleva a cabo a 40 °C mediante seguimiento de ¹H RMN observándose la desaparición de las señales del hidrosilano y la aparición del bromosilano.

Trietilbromosilano: ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 1.00 (t, J = 7.6 Hz, 9H), 0.89 (q, J = 8.7 Hz, 7.7 Hz, 6H).

- Experimentos de control: Deshalogenación de CDCl₃ con Et₃SiH y PPh₃

Sobre una disolución de **15** (4.2 mg, 0.0025 mmol) y PPh₃ (1 mg, 0.0038 mmol) en CDCl₃ (0.5 mL) en un tubo de RMN Young, se añade Et₃SiH (40 µL, 0.25 mmol). La reacción se lleva a cabo a 50 °C mediante seguimiento de ¹H RMN observándose la desaparición de las señales del hidrosilano y la aparición del nuevo clorosilano.

- Experimentos de control: Deshalogenación de CDCl₃ con Et₃SiH bajo atmósfera de H₂

En un tubo de RMN Young se añade **15** (4.2 mg, 0.0025 mmol), Et₃SiH (40 µL, 0.25 mmol) y 0.5 mL de CDCl₃. Todo ello se deja bajo atmósfera de H₂ (1 atm). La reacción se lleva a cabo a 50 °C mediante seguimiento de ¹H RMN observándose la desaparición de las señales del hidrosilano y la aparición del nuevo clorosilano.

- Experimentos de control: Intercambio H/D

A un tubo de RMN Young se añade Et₃SiD (2 µL, 0.012 mmol) sobre una disolución de **15** (20 mg, 0.012 mmol) en CD₂Cl₂ (0.5 mL). Al cabo de 15 minutos de reacción, mediante ¹H RMN, se observa la formación de un 20 % de Et₃SiH.

- Procedimiento general para la solvólisis de hidrosilanos

A un reactor de vidrio cerrado conectado a un transductor de presión (kit cinético Manonthemoon X102) y sumergido en un baño de agua termostático, se añade el catalizador **16**, **17**, o $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ en 1 ml de THF destilado y la correspondiente cantidad de H_2O o alcohol. Una vez que la presión del sistema se estabiliza, se añade el silano, momento en el cual se considera el tiempo de reacción inicial. La reacción se deja en agitación hasta que la presión se estabilice nuevamente, indicando el momento de la finalización de la misma. Después, la mezcla de reacción se filtra sobre sílica con pentano para eliminar el catalizador, y el producto filtrado se evapora a vacío. La cantidad de gas desprendido se calcula a partir de la presión medida dentro del reactor donde se efectúa la reacción, siguiendo la ecuación de la ley de gases ideales teniendo en cuenta que el volumen del reactor es de 13.2 mL.

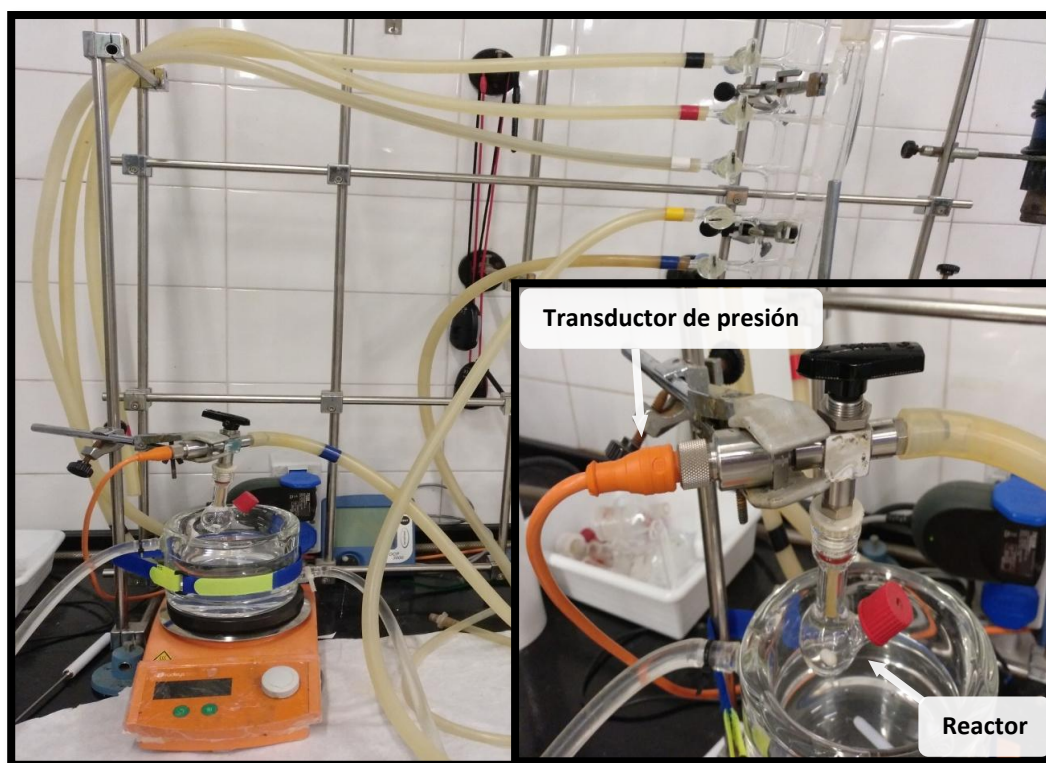


Figura IV.1. Equipo Man On the Moon.

- Hidrólisis de Et_3SiH con diferentes catalizadores

A un schlenk en atmósfera inerte se añade el catalizador con una carga de 1 % en moles (**16**, 1.9 mg, 0.0025 mmol; **17**, 4.2 mg, 0.0025 mmol; e $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, 0.85 mg, 0.00125 mmol), H_2O (45 μL , 2.5 mmol) y 1 mL de THF destilado y desoxigenado. Esta disolución se inyecta a través

del séptum del reactor que se encuentra en un baño a 25 °C. Se espera hasta que se establezca la presión, momento en el que se inyecta directamente el Et₃SiH (40 µL, 0.25 mmol) al matraz de reacción y se produce el comienzo de la misma. Por último, el valor constante de la presión sugiere la finalización de la reacción.

- Hidrólisis de Et₃SiH: reciclabilidad y cambios en concentraciones de H₂O y catalizador

En un sistema cerrado, sobre un baño termostático a 25 °C, se añaden diferentes cargas de catalizador **17** (1 % en moles, 4.2 mg, 0.0025 mmol; 0.5 % en moles, 2.1 mg, 1.25·10⁻³ mmol; 0.1 % en moles, 0.4 mg, 2.5·10⁻⁴ mmol) y H₂O (45 µL, 2.5 mmol) en 1 mL de THF. Una vez estabilizada la presión en el interior del reactor, se añaden 40 µL de Et₃SiH (0.25 mmol).

De manera similar, la hidrólisis de Et₃SiH catalítica se ha llevado a cabo según el procedimiento usual descrito utilizando las mismas cantidades de Et₃SiH (40 µL) y **17** (1 % en moles, 4.2 mg, 0.0025 mmol) pero cambiando las concentraciones de agua (10 equivalentes, 45 µL, 2.5 mmol; 5 eq., 22.5 µL, 1.25 mmol; 2 eq., 9 µL, 0.5 mmol; 1 eq., 5 µL, 0.25 mmol) a 25 °C.

Para determinar la actividad catalítica del complejo, se realiza el mismo procedimiento que en el apartado anterior, una disolución de **17** (4.2 mg, 0.0025 mmol) con H₂O (45 µL, 2.5 mmol) y 1 mL de THF que se inyecta al reactor en un baño a 25 °C. Después se añade Et₃SiH (40 µL, 0.25 mmol) y se espera hasta que la presión se mantenga constante. Los siguientes pasos consisten en adiciones sucesivas únicamente de trietilsilano, implicando la liberación de hidrógeno y por lo tanto un aumento de presión. Para evitar la sobrepresión en el reactor, al final de cada reacción se abre el sistema lo suficiente para volver a valores de presión óptimos y seguir con la siguiente adición.

- Hidrólisis de diferentes silanos terciarios

El reactor Man On the Moon se carga con 1 % en moles de **17** (4.2 mg, 0.0025 mmol), 1 mL de THF y 45 µL de H₂O (2.5 mmol) a 25 °C. Una vez que la presión del sistema se estabiliza, se añaden 0.25 mmol de hidrosilano (Me₂PhSiH, 40 µL; MePh₂SiH, 51 µL; Ph₃SiH, 67 mg). Cuando la reacción finaliza, la mezcla de la reacción se filtra por sílica con pentano para eliminar el catalizador y el filtrado se evapora a sequedad obteniéndose el producto correspondiente.

Trietilsilanol (Et_3SiOH). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 2.33 (s, 1H, Si-OH), 0.98 (t, $J_{H,H} = 8$ Hz, 9H, -CH₃), 0.60 (q, $J_{H,H} = 8$ Hz, 6H, Si-CH₂).

Dimetilfenilsilanol ($Me_2PhSiOH$). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.63 (m, 2H, aromáticos), 7.42 (m, 3H, aromáticos), 2.52 (s, 1H, Si-OH), 0.43 (s, 6H, Si-CH₃).

Metildifenilsilanol ($MePh_2SiOH$). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.65 (m, 4H, aromáticos), 7.44 (m, 6H, aromáticos), 2.71 (s, 1H, Si-OH), 0.70 (s, 3H, Si-CH₃).

Trifenilsilanol (Ph_3SiOH). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.67 (m, 6H, aromáticos), 7.43 (m, 9H, aromáticos), 2.49 (s, 1H, Si-OH).

- Alcohólisis de Et_3SiH

El reactor Man On the Moon se carga con 1 % en moles de **17** (4.2 mg, 0.0025 mmol), 1 mL de THF y 2.5 mmol de alcohol (MeOH, 101 μ L; EtOH, 249 μ L; i PrOH, 191 μ L) a 25 °C. Una vez que la presión del sistema se estabiliza, se añaden 40 μ L de Et_3SiH (0.25 mmol). Cuando la reacción finaliza, la mezcla de la reacción se filtra por sílica con pentano para eliminar el catalizador y el filtrado se evapora a sequedad obteniéndose el producto correspondiente.

Trietilmetoxisilano (Et_3SiOMe). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.50 (s, 3H, OCH₃), 0.99 (t, $J_{H,H} = 8$ Hz, 9H), 0.64 (q, $J_{H,H} = 8$ Hz, 6H).

Trietiletoxisilano (Et_3SiOEt). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.69 (q, $J_{H,H} = 7$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.19 (t, $J_{H,H} = 7$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 0.97 (t, $J_{H,H} = 8$ Hz, 9H), 0.59 (q, $J_{H,H} = 8$ Hz, 6H).

Trietilisopropoxisilano (Et_3SiO^iPr). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.99 (sep, $J_{H,H} = 6$ Hz, 1H, CH i PrO), 1.15 (d, $J_{H,H} = 6$ Hz, 6H, CH₃ i PrO), 0.97 (t, $J_{H,H} = 8$ Hz, 9H), 0.60 (q, $J_{H,H} = 8$ Hz, 6H).

- Experimentos de control mediante RMN

En un tubo de Young de RMN, bajo N_2 , se disuelve **17** (10 mg, 0.006 mmol) en 0.5 ml de CD_2Cl_2 . Seguidamente se registran los espectros de 1H RMN y $^{31}P\{^1H\}$ RMN a -70 °C. A este mismo tubo, se le añaden 10 equivalentes de Et_3SiH (9.5 μ L, 0.060 mmol) y se vuelven a realizar los espectros de 1H NMR y $^{31}P\{^1H\}$ NMR a -70 °C, -80 °C y -90 °C.

- Estudios cinéticos: parámetros de la barrera de activación y KIEParámetros de la barrera de activación

El reactor del Man on the Moon se carga con una concentración de precatalizador de un 1 % en moles de **17** (4.2 mg, 0.0025 mmol), 1 ml de THF y 45 μL de H_2O a 25 °C. Una vez que la presión del sistema se estabiliza, se añade Et_3SiH (40 μL , 0.25 mmol). Este procedimiento se repite a 5, 10, 15, 20 y 30 °C.

De la misma manera, la hidrólisis de Et_3SiD (40 μL , 0.25 mmol) catalítica se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito en el estudio anterior para Et_3SiH .

KIE

Con respecto a la hidrólisis de Et_3SiH , en un sistema cerrado, sobre un baño termostático a 25 °C, se añade **17** (4.2 mg, 0.0025 mmol) y H_2O o D_2O (45 μL , 2.5 mmol) en 1 mL de THF. Una vez que la presión del sistema se estabiliza, se añade Et_3SiH o Et_3SiD (40 μL , 0.25 mmol) dando lugar al comienzo de la reacción.

Al igual que en el estudio anterior, se sigue el mismo procedimiento para la hidrólisis de Et_3SiH , en este caso utilizando el precursor $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ como precatalizador con un 1 % en moles (0.85 mg, 0.00125 mmol) en un baño termostático a 25 °C.

La metanólisis de Et_3SiH se realiza en un reactor a sistema cerrado sobre un baño termostático a 25 °C. Primero se le añade al sistema una disolución del precatalizador **17** (4.2 mg, 0.0025 mmol, 1 mol % Ir) y MeOH o MeOD (101 μL , 2.5 mmol) en 1 mL de THF. Una vez estabilizada la presión se añade Et_3SiH o Et_3SiD (40 μL , 0.25 mmol), momento en el que se da comienzo a la reacción. Inmediatamente, el sistema mide la presión generada por evolución del hidrógeno desprendido con el tiempo.

IV.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115–119.
2. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
3. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849–854.
4. Bruker Apex2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004.
5. Sheldrick, G. M.; SADABS, Program for Empirical Adsorption Correction, Institute for Inorganic Chemistry, University of Gottingen, Germany, 1996.
6. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7–13.
7. A) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 1993, **14**, 1347 b) "Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later" Gordon, M. S.; Schmidt, M. W. Chapter 41, pp 1167-1189, in "Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years" C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G.E. Scuseria, editors Elsevier, Amsterdam, 2005.
8. a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, **37**, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 1372–1377; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648–5652.
9. a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 2010, **132**, 154104. b) R. Peverati and K. K. Baldrige, *J. Chem. Theory Comput.* 2008, **4**, 2030-2048.
10. F. Weigend, R Ahlrichs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, **7**, 3297.
11. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1959, 3178–3182.
12. J. Chatt and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4735–4741.
13. E. W. Abel, M. A. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1959, 3178.
14. G. C. Anklin and P. S. Pregosin, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **243**, 101–109.
15. M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics*, 1992, **11**, 3920.
16. S. Azpeitia, B. Fernández, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 5451–5456.
17. S. Azpeitia, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 1901–1905.
18. S. Azpeitia, A. Rodriguez-Dieguez, M. A. Garralda and M. A. Huertos, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 2210–2213.