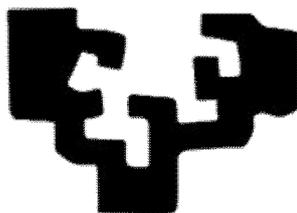


eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

FACULTAD DE QUÍMICA DE DONOSTIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA APLICADA  
UNIDAD DE QUÍMICA INORGÁNICA

**“ACILQUINOLINA Y ACILFOSFINA COMPLEJOS DE RODIO(III).  
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA”**

MEMORIA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas  
que presenta

**VIRGINIA SAN NACIANCENO FERNÁNDEZ**

**2015**



Este trabajo se ha realizado en el Grupo de Química Organometálica de la Unidad de Química Inorgánica del Dpto. de Química Aplicada de la Facultad de Químicas de Donostia-San Sebastián, bajo la dirección de la Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Garralda Hualde y la Dra. Lourdes Ibarlucea Vitoriano, a quienes quiero agradecer el tiempo dedicado y los consejos prestados, sin los cuales no hubiera sido posible realizar este trabajo.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Excma. Diputación Foral de Guipúzcoa por la financiación durante estos años, la cual me ha permitido realizar parte de este trabajo.

Agradezco también a todas aquellas personas que han estado presente de una u otra manera en todos estos años, como son: Dr. Carlos Ubide, Dra. Camen Dorronsoro Urrutia y la Dra. Maria Jesús Garmendia.

A todos los compañeros de laboratorio: Ainara, Itziar, Itziar Zumeta, Jorge, Martín, Miguel, Roberto y Susan.

Expresar también mi agradecimiento a la Técnico de Laboratorio Arantzazu Narbarte, con la que también he compartido muy buenos momentos.

A mi amiga Nuria y mi amigo Gorka por estar siempre ahí cuando los necesito.

A mis padres por estar siempre a mi lado, por aguantarme en mis malos y peores momentos, a mi marido por apoyarme y animarme y por supuesto a la personita más importante, que ha cambiado tanto mi vida y a quien dedico este trabajo mi hijo ADRIÁN.



## ABREVIATURAS

<b>ampy</b>	<b>2-amino metilpiridina</b>
<b>aqui</b>	<b>8-aminoquinolina</b>
<b>bdh</b>	<b>biacetildihidrazona</b>
<b>bipy</b>	<b>bipiridina</b>
<b>boh</b>	<b>biacetiloximahidrazona</b>
<b>COD</b>	<b>1,5-ciclooctadieno</b>
<b>Hdmpz</b>	<b>3,5-dimetilpirazol</b>
<b>Hpz</b>	<b>pirazol</b>
<b>iquin</b>	<b>isoquinolina</b>
<b>Hmpz</b>	<b>3-metilpirazol</b>
<b>NBD</b>	<b>biciclo[2,2,1]hepta-2,5-dieno</b>
<b>C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO</b>	<b>quinolina-8-carbaldehído</b>
<b>C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO-κN,κC</b>	<b>quinolina-8-carbonil; (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)</b>
<b>PPh<sub>2</sub>(<i>o</i>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)</b>	<b><i>o</i>-(difenilfosfino)benzaldehído</b>
<b>PPh<sub>2</sub>(<i>o</i>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)-κP,κC</b>	<b><i>o</i>-(difenilfosfino)benzoil; (PPh<sub>2</sub>(<i>o</i>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))</b>
<b>4pic</b>	<b>4-metilpiridina o 4-picolina</b>
<b>py</b>	<b>piridina</b>
<b>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)</b>	<b>norbornenil</b>
<b>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)</b>	<b>nortricicilil</b>



## ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>29</b>
<b>II.1. REACTIVIDAD DE [RhCl(NBD)]<sub>2</sub> CON QUINOLINA-8-CARBALDEHIDO Y LIGANDOS DADORES MONO O BIDENTADOS .....</b>	<b>31</b>
<b>II.1.1 Síntesis y reactividad de complejos [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO-κN,κO)] .....</b>	<b>31</b>
<b><i>II.1.1.1- Reactividad e isomerización del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO-κN,κO)] .....</i></b>	<b>35</b>
II.1.1.1a- Formación del complejo [Rh(μ-Cl)(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	35
II.1.1.1b- Formación del complejo [RhCl(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO)(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> -Ntyl)(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCHO-κN, κO)].....	41
<b><i>II.1.1.2- Reactividad del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO-κN,κO)] con 2,2'-bipiridina. ....</i></b>	<b>47</b>
<b>II.1.2 Reactividad de [RhCl(NBD)]<sub>2</sub> con quinolina-8-carbaldehído y trifenilfosfina.....</b>	<b>50</b>
<b><i>II.1.2.1.- Formación de complejos pentacoordinados [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(PPh<sub>3</sub>)] y [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)(PPh<sub>3</sub>)].....</i></b>	<b>50</b>
<b>II.1.3 Reactividad de [RhCl(NBD)]<sub>2</sub> con quinolina-8-carbaldehído y ligandos mono y bidentados N-dadores.....</b>	<b>60</b>
<b><i>II.1.3.1.- Formación de complejos dímeros [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(L)]<sub>2</sub>.....</i></b>	<b>61</b>
II.1.3.1a- Reactividad de [Rh(μ-Cl)(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO)(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> -Nbyl)(4pic)] <sub>2</sub> con trifenilfosfina o monóxido de carbono.....	69
II.1.3.1b- Reactividad de [Rh(μ-Cl)(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO)(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> -Nbyl)(4pic)] <sub>2</sub> con ligandos bidentados N-dadores.....	73

II.1.3.2.- Formación de complejos monómeros $[Rh(\mu-Cl)(C_9H_6NCO)(C_7H_9-Nbyl)(LL')]$ .....	83
II.1.4. BIBLIOGRAFÍA.....	91
<b>II.2. COMPLEJOS ACILHIDRURO Y DIACILRODIO(III) DERIVADOS DE QUINOLINA-8-CARBALDEHÍDO Y o-(DIFENILFOSFINA)BENZALDEHÍDO .....</b>	<b>93</b>
II.2.1.- Complejos diacilo a partir de $[Rh(\mu-Cl)(C_9H_6NCO)_2]_2$ .....	95
II.2.1.1.- Formación y comportamiento en disolución del diacilo neutro $[RhCl(C_9H_6NCO)_2(py)]$ .....	95
II.2.1.2.- Formación de diacilos catiónicos $[Rh(C_9H_6NCO)_2(LL')]^+$ .....	99
II.2.2.- Formación y reactividad del complejo diacilo mixto $[RhCl(C_9H_6NCO)(PPh_2(o-C_6H_4CO))(py)]$ .....	108
II.2.2.1- Formación del complejo $[RhCl(C_9H_6NCO)(PPh_2(o-C_6H_4CO))(py)]$ .....	108
II.2.2.2- Reactividad del complejo $[RhCl(C_9H_6NCO)(PPh_2(o-C_6H_4CO))(py)]$ con ligandos bidentados N-dadores .....	112
II.2.3.- Formación de complejos acilfosfinahidruro .....	116
II.2.4.- Transferencia de hidrógeno de isopropanol a ciclohexanona catalizada por acilcomplejos de rodio(III).....	124
II. 2. 5. BIBLIOGRAFÍA.....	131
<b>II.3. COMPLEJOS HIDRURO(ACILHIDROXIFOSFINA)RODIO(III).....</b>	<b>133</b>
II.3.1.- Síntesis de complejos hidruro(acilhidroxifosfina) $[RhHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(L)]$ .....	134
II.3.2.- Reactividad de $[RhHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}L]$ con ligandos bidentados nitrogenados. ....	143
II.3.3.- Actividad catalítica de los complejos hidruro(acilhidroxifosfina) de Rh(III) en la liberación de hidrógeno a partir de amoníacoborano y derivados amina-borano. ....	160

II.3.3.1.- Optimización de las condiciones de reacción.....	163
II.3.1.2.- Hidrólisis de diferentes sustratos con $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(L)_2]$ , $[RhHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(L)]$ y $[RhH\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(LL')^+]$ .....	165
II. 3. 4. BIBLIOGRAFÍA.....	175
<b>II.4. ACILHIDRUROCOMPLEJOS DE RODIO(III) CON LIGANDOS DE TIPO PIRAZOL.....</b>	<b>181</b>
II.4.1.- Complejos acilhidruro conteniendo ligandos de tipo pirazol. ....	182
II.4.2.- Intercambio cloruro-hidruro en los complejos $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(HL)_2]$ .....	194
II.4.3.- Reactividad de $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(HL)_2]$ con ligandos P-dadores. ....	201
II.4.3.1.- Reacciones con trifenilfosfina. ....	201
II.4.3.2.- Reacciones con óxido de difenilfosfina.....	209
II.4.3.3.- Reacciones con <i>o</i> -(difenilfosfina)benzaldehído. ....	214
II.4.3.3.a- Formación de complejos $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(PPh_2(o-C_6H_4CHO)-\kappa P)(HL)]$ . ....	215
II.4.3.3.b- Formación de complejos hidroxialquil $[RhCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(PPh_2(o-C_6H_4CHOH))(Hmpz)]$ y diacilo $[RhCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))_2(HL)]$ . ....	220
II. 4. 4.- BIBLIOGRAFÍA .....	233
<b>II.5.- REACTIVIDAD DE <math>[Rh(\mu-Cl)(C_9H_6-NCO)(C_7H_9-Nbyl)(L)]_2</math> CON ÓXIDO DE DIFENILFOSFINA.....</b>	<b>237</b>
II.5.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[RhCl\{(C_9H_6NC(O)C_7H_9-Nbyl)(Ph_2PO)H\}(L)]$ .....	241
II.5.1.1.- Caracterización de los productos Cinéticos. ....	242
II.5.2.- Isomerización de los productos cinéticos $[RhCl\{(C_9H_6NC(O)C_7H_9-Nbyl)(Ph_2PO)H\}(L)]$ .....	249

II.5.3.- Caracterización de los productos Termodinámicos.....	252
II. 5. 4. BIBLIOGRAFÍA.....	261
<b>III. CONCLUSIONES.....</b>	<b>263</b>
<b>IV. PARTE EXPERIMENTA .....</b>	<b>269</b>
IV.1.- TECNICAS INSTRUMENTALES .....	271
IV.2.- SINTESIS DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA.....	273
IV. 3. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS .....	274
IV.4 REACCIONES CATALÍTICAS.....	303
<b>APÉNDICES .....</b>	<b>305</b>
<b>ESPECTROS DE INFRARROJO.....</b>	<b>307</b>
<b>ESPECTROS DE MASAS.....</b>	<b>325</b>
<b>DATOS CRISTALOGRAFÍCOS.....</b>	<b>331</b>

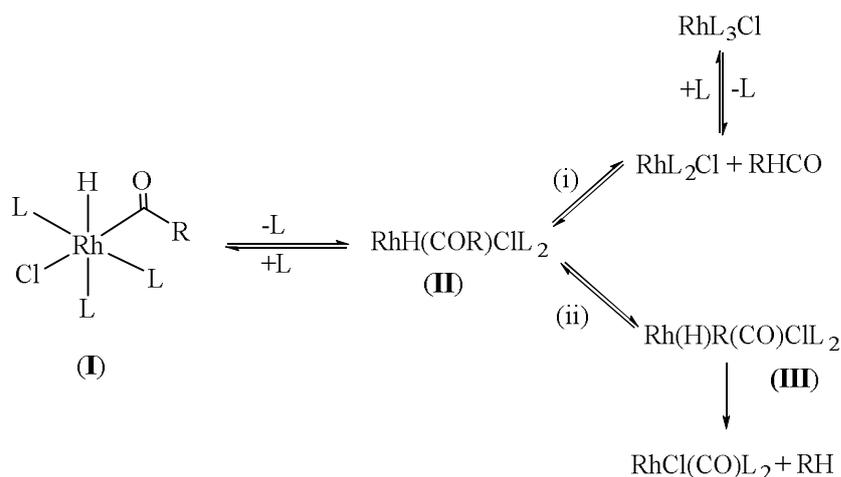
# **I. INTRODUCCIÓN**



Los complejos organometálicos de rodio juegan un papel importante en muchos procesos catalíticos de transformación de sustratos orgánicos.<sup>1, 2</sup> Estos procesos, que son de notable utilidad en síntesis orgánica, y que presentan una gran quimioselectividad, manifiestan aspectos beneficiosos en cuanto a economía atómica, y pueden conducir a una química más benigna con el medio ambiente.

El grupo aldehído es uno de los grupos funcionales más versátiles y puede transformarse con facilidad en una gran variedad de productos químicos. Numerosas transformaciones de aldehídos tales como la decarbonilación, hidroacilación o hidrogenación son catalizadas por complejos con metales de transición y se admite que una de las etapas del proceso supone la activación del enlace C-H presente en el aldehído.<sup>3</sup> Por ello, en los últimos años se ha dedicado un gran volumen de trabajo al estudio de estas reacciones de ruptura del enlace C-H en aldehídos. La vía clásica de adición oxidativa es una de las formas de activación de este enlace C-H y puede ser promovida por complejos de metales de transición en estados de oxidación bajos. De esta forma se obtienen complejos metálicos acilhidruro.<sup>4,5</sup>

Los complejos coordinativamente saturados *cis*-acilhidruro  $[\text{RhH}(\text{COR})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3]$  (R = Me, Ph, *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (**I**), se obtuvieron por adición oxidativa del aldehído (RCHO) a  $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3$ .<sup>6</sup> Como se observa en el Esquema I, por calentamiento a 60°C estos complejos pueden presentar varias reacciones competitivas como son la eliminación reductiva intramolecular del aldehído (i), o la decarbonilación del alcano (ii), aunque el proceso de decarbonilación es el que predomina generalmente, ya que la eliminación reductiva del alcano asociada al mismo es irreversible.<sup>7</sup>



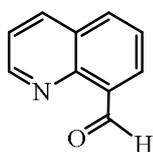
### Esquema I

Se propuso que estos procesos transcurren a través de un intermedio insaturado  $[\text{RhH(COR)CIL}_2]$  (II) formado por disociación de cloruro o fosfina. La velocidad de la reacción disminuye por adición de fosfina, por lo que se concluyó que la formación de la especie insaturada es determinante en la velocidad del proceso. Este acilo intermedio podría experimentar entonces la eliminación reductiva (i) o la reacción de decarbonilación (ii). Una evidencia de la necesidad de formación de acilos insaturados para llevar a cabo la decarbonilación fue la reacción del complejo de Rh(I)  $[\text{RhCl(P}^i\text{Pr}_3)_2]_2$  con aldehídos para formar acilhidruros pentacoordinados  $[\text{RhClH(RCO)(P}^i\text{Pr}_3)_2]$ , que disponen por lo tanto de una vacante coordinativa, y que se descomponen lentamente para dar  $[\text{RhCl(CO)(P}^i\text{Pr}_3)_2]$  y RH.<sup>8</sup> Este mecanismo para la reacción de decarbonilación implica una reordenación acil-alquilo para generar la especie III seguida por una transferencia de hidrógeno desde el metal al grupo alquilo para formar finalmente un complejo metálico carbonilado y un hidrocarburo. En cualquier caso, este no es el único tipo de intermedios propuesto para esta clase de procesos. En la decarbonilación de aldehídos arílicos por medio de  $[\text{IrTp}^*(\text{butadieno})]$ , que genera complejos de Ir(III) conteniendo los fragmentos arilo y carbonilo coordinados, se ha propuesto un intermedio del tipo hidroxycarbeno  $\text{ArC(OH)=Ir}$ <sup>9</sup> que es una forma tautómera del acilhidruro.<sup>10,11</sup>

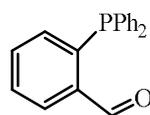
Cabe mencionar que la decarbonilación de aldehídos para generar alcanos es una reacción importante en síntesis orgánica y organometálica y que se han utilizado diversos complejos con metales de los últimos grupos de transición para llevar a cabo reacciones estequiométricas de este tipo.<sup>12,13</sup> Por otra parte, la decarbonilación de

aldehídos promovida por metales de transición se ha utilizado como fuente de CO en un buen número de transformaciones sintéticas evitando así el uso del CO gas. <sup>14</sup>

De lo anterior se deduce que los complejos acilhidruro de metales de transición pueden presentar estabilidad baja. Un método que ha resultado muy útil para evitar los problemas de descomposición de dichos complejos es usar ligandos quelatantes, que formen metalaciclos estables de cinco o más miembros y que prevengan la decarbonilación o la eliminación reductiva. Dos buenos ejemplos de este tipo de compuestos son la quinolina-8-carbaldehído:  $C_9H_6NCHO$  y la *o*-(difenilfosfina)benzaldehído:  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$ .

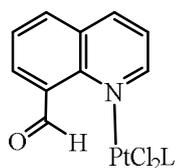


$C_9H_6NCHO$



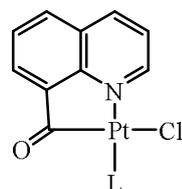
$PPh_2(o-C_6H_4CHO)$

La quinolina-8-carbaldehído contiene un nitrógeno heterocíclico y un grupo aldehído, que puede activarse fácilmente por sistemas de Rh(I) o Pt(0). Este ligando presenta varias formas de coordinación, como ligando N-monodentado ( $C_9H_6NCHO-\kappa N$ ) como por ejemplo en complejos de tipo  $[PtCl_2(C_9H_6NCHO-\kappa N)L]$  (IV) <sup>15, 16</sup> y como ligando bidentado, producto de la activación del enlace C-H del aldehído ( $C_9H_6NCO-\kappa N, \kappa C$ ), formando quelatos de cinco miembros acil-quinolina estables como en complejos de tipo V. <sup>15, 16</sup>



$(C_9H_6NCHO-\kappa N)$

(IV)

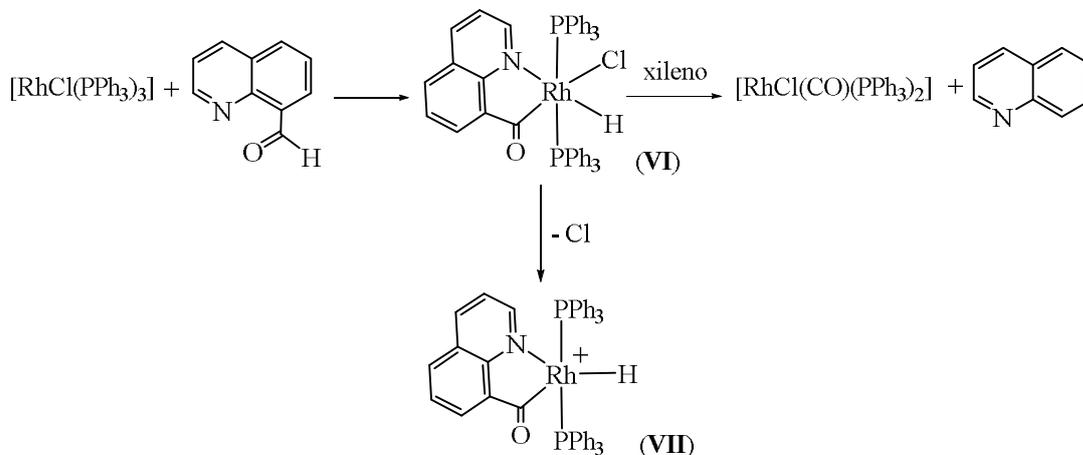


$(C_9H_6NCO-\kappa N, \kappa C)$

(V)

Así, la reacción de  $[RhCl(PPh_3)_3]$  con  $C_9H_6NCHO$ , condujo a la obtención del complejo coordinativamente saturado  $[RhH(C_9H_6NCO-\kappa N, \kappa C)Cl(PPh_3)_2]$  (VI) que requiere de calentamiento a 130 °C para sufrir decarbonilación, según el Esquema II. La abstracción posterior de haluro permitió el aislamiento de la especie insaturada

$[\text{RhH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{PPh}_3)_2]^+$  (**VII**) que resultó ser un catalizador de la hidroacilación de 1-octeno con quinolina-8-carbaldehído.<sup>17</sup>

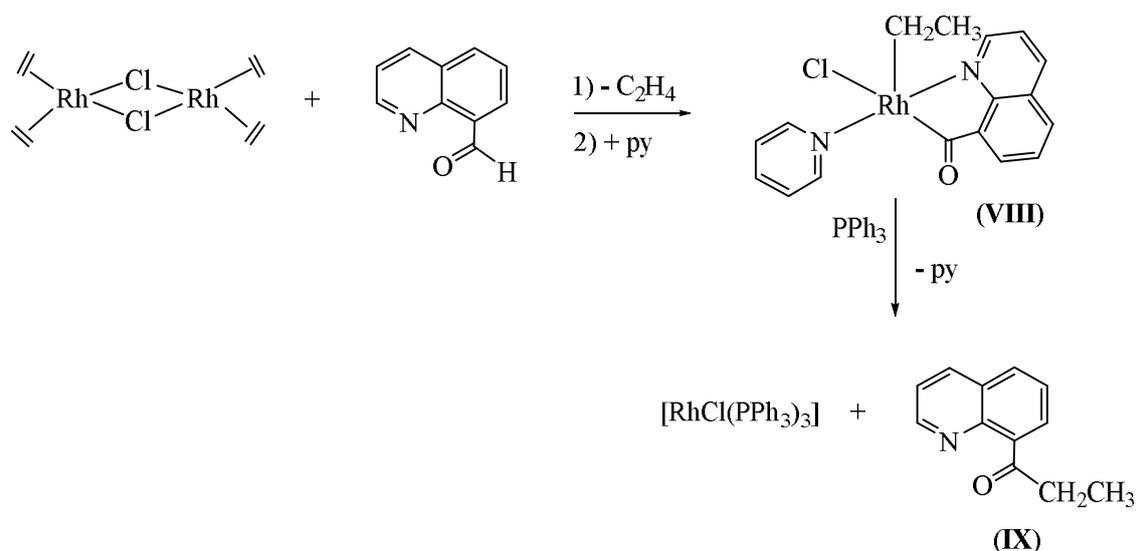


### Esquema II

En las reacciones de hidroacilación de olefinas, que tienen lugar entre un aldehído y una olefina para generar cetonas y que son catalizadas por complejos organometálicos de metales de transición, se produce la activación selectiva del enlace OC-H del aldehído y la coordinación del doble enlace (C=C), lo que permite la formación de nuevos enlaces OC-C-H.<sup>18</sup> Por lo tanto estas reacciones requieren la completa exclusión del proceso de decarbonilación y transcurren a través de mecanismos de reacción relativamente complejos.<sup>4d</sup> En muchas de estas reacciones es necesario trabajar en presencia de monóxido de carbono para evitar la decarbonilación de aldehído,<sup>6</sup> aunque en algunos casos como en la hidroacilación intermolecular de etileno con benzaldehído o con otros aldehídos utilizando un complejo indenil de rodio  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$  como catalizador esto no ha sido necesario.<sup>19</sup>

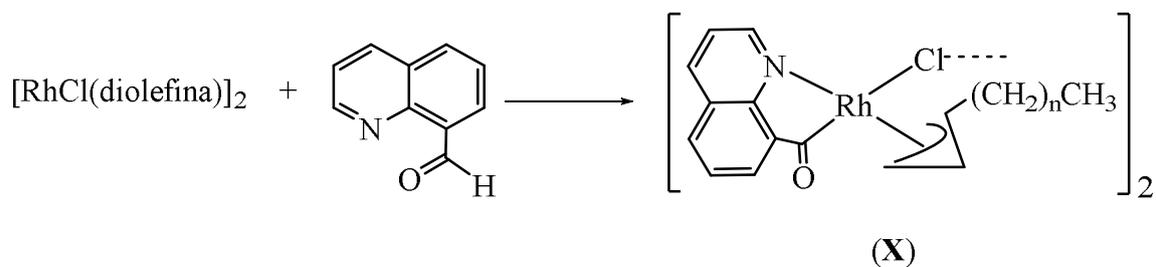
La reacción de  $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$  con  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  ha permitido hacer una propuesta de mecanismo para la reacción de hidroacilación intermolecular.<sup>18</sup> Tal y como se recoge en el Esquema III la reacción transcurre con disociación parcial de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , para dar un derivado acilalquilo de rodio pentacoordinado de formulación  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{py})]$  (**VIII**) en disolución, y que es considerado intermedio en reacciones de hidroacilación de este tipo. La naturaleza de este complejo se confirmó mediante la determinación de la estructura por difracción de rayos X del aducto de piridina hexacoordinado  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{py})_2]$  (**IX**).<sup>20</sup> En base a las

evidencias anteriormente mencionadas, se propuso que el complejo (VIII) se forme mediante una adición oxidativa del enlace C-H del aldehído al rodio, seguida por una inserción del etileno en el enlace Rh-H. La adición de un ligando blando como PPh<sub>3</sub>, que sustituye al ligando piridina más duro, estabiliza al Rh(I) y causa una rápida eliminación reductiva bajo condiciones muy suaves para dar el producto de hidroacilación (8-quinoliniletilcetona) (IX) y [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].



### Esquema III

Los complejos diolefinicos de Rh(I) también reaccionan con C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO para dar complejos acil-alquilalilo.<sup>20</sup> En este caso la activación del enlace C-H con formación de acilhidruro y la inserción de una de las olefinas en Rh-H están seguidas por una migración del otro doble enlace que pueda generar el alilo. Así, la reacción de [RhCl(diolefina)]<sub>2</sub> (diolefina = 1,4-pentadieno o 1,5-hexadieno) con C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO da lugar a dímeros con puentes cloro [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO-κN,κC)(η<sup>3</sup>-1-alquilalil)(μ-Cl)]<sub>2</sub> (alquil = etil o propil) (X), tal y como se observa en la Reacción I.

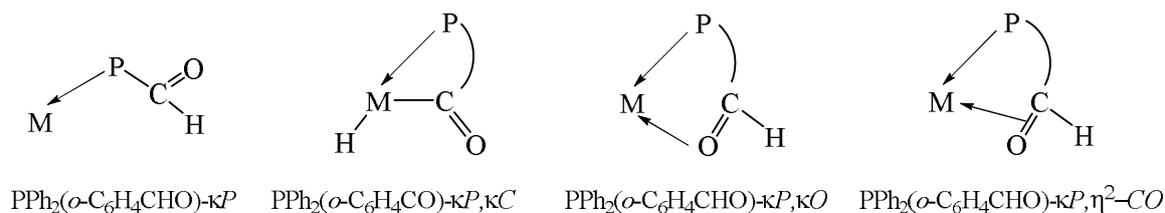


### Reacción I

Por otra parte, el complejo  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  reacciona con  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  produciéndose la adición oxidativa del aldehído al rodio, seguida por pérdida de  $\text{H}_2$ , que en este caso genera un derivado de valencia mixta de Rh(I)/Rh(II)  $[(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{I})(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{II})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{CO})]_2$  (**XI**). En este complejo en cada fragmento Rh(I)-Rh(II) los átomos metálicos se encuentran enlazados por puentes cloro y los dos átomos de Rh(II) están unidos por un enlace simple Rh(II)-Rh(II) sin ningún grupo puente.<sup>21</sup>

La *o*-(difenilfosfina)benzaldehído  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ <sup>22,23</sup> es otro de los ligandos que resulta adecuado para promover la adición oxidativa de aldehído facilitada por la formación de quelatos. Contiene un átomo de fósforo en vez de nitrógeno y presenta varias formas de coordinación. Al igual que el ligando  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  y tal y como se observa en el Esquema IV, se puede comportar como ligando P-monodentado ( $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P}$ ) en complejos de paladio, platino, o rutenio (II) tales como *cis*- $[\text{MCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})]$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ),<sup>24,25</sup> o  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})]$ ,<sup>26</sup> o en complejos carbonilados de rodio(I),  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\mu\text{-pz})]_2$  ( $\text{pz} =$  ligando pirazolato)<sup>27</sup> o *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})_2]$ .<sup>28</sup> Además es capaz de formar metalaciclos de cinco miembros, coordinándose como quelato P,C ( $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C}$ ) en acilcomplejos formados por activación del enlace C-H del aldehído.

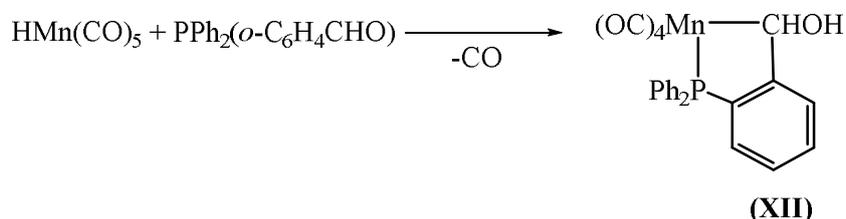
También, y a diferencia del ligando  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ , se han descrito complejos con este ligando actuando como quelato P,O ( $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\kappa\text{O}$ ) como por ejemplo en el complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\kappa\text{O})]\text{SbF}_6$ ,<sup>26</sup> o como quelato P,aldehído ( $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\eta^2\text{CO}$ ), con coordinación  $\pi$  del grupo aldehído, en complejos de cobalto(I),  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\eta^2\text{-CO})]$ <sup>29</sup> y wolframio(0)  $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\eta^2\text{-CO})_2]$ .<sup>30</sup> El modo de coordinación del aldehído depende del metal de transición, del estado de oxidación, de otros ligandos presentes en el complejo y de la carga formal del complejo.



**Esquema IV**

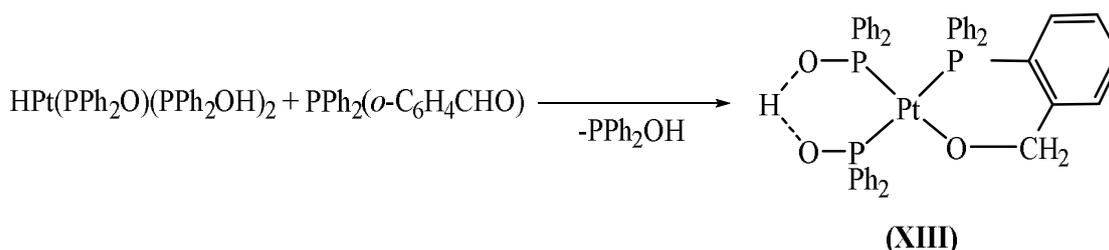
Otra forma de reacción que también se ha observado en este ligando es la reacción de inserción del aldehído en enlaces M-H de metales de transición. Esta reacción juega un papel importante en procesos industriales tales como la reducción de aldehídos a alcoholes. El mecanismo propuesto para estas reacciones supone la formación de intermediarios tanto de tipo alcóxido,  $M-OCH_2R$ ,<sup>31,32</sup> como hidroxialquil,  $M-CH(OH)R$ .<sup>31, 33-35</sup> y el estudio de la reactividad de  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$  con diversos tipos de hidruros ha permitido aislar ejemplos de ambos tipos de intermedios.

En la Reacción II se muestra un ejemplo donde el grupo aldehído de  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$  se inserta en el enlace Mn-H del complejo  $[HMn(CO)_5]$  para dar lugar al derivado hidroxialquil  $[Mn(CO)_4(PPh_2(o-C_6H_4CHOH)-\kappa P, \kappa C)]$  (XII).<sup>36</sup>



### Reacción II

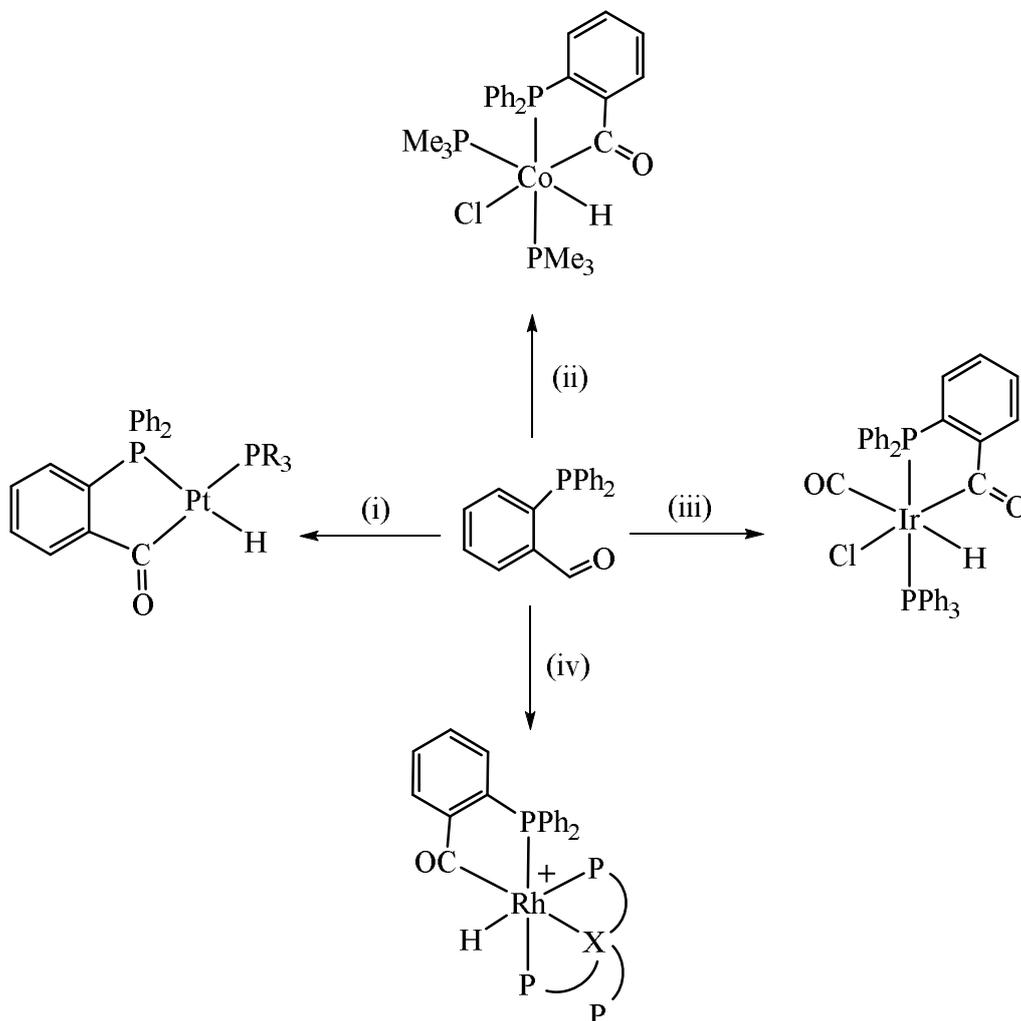
Por otra parte, la reacción del derivado de platino  $HPt(PPh_2O)(PPh_2OH)_2$  con  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$  da lugar a un complejo de tipo alcóxido cíclico,  $[Pt(PPh_2O)(PPh_2OH)(PPh_2(o-C_6H_4CH_2O)-\kappa P, \kappa O)]$  (XIII),<sup>37</sup> como se puede observar en la Reacción III.



### Reacción III

El comportamiento más frecuentemente encontrado para este ligando es la coordinación fosfina-acilo ( $PPh_2(o-C_6H_4CO)-\kappa P, \kappa C$ )<sup>38</sup> generada por adición oxidativa de  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$  a muchos metales de transición en bajos estados de oxidación. De esta manera se han obtenido derivados acilhidruro, como los indicados en el Esquema

V. Este Esquema presenta los productos que se obtienen cuando se usan como compuestos de partida complejos de: (i) platino(0),<sup>39,40</sup> (ii) cobalto(I),<sup>41</sup> (iii) iridio(I)<sup>42</sup> o (iv) rodio(I).<sup>28, 43-45</sup>

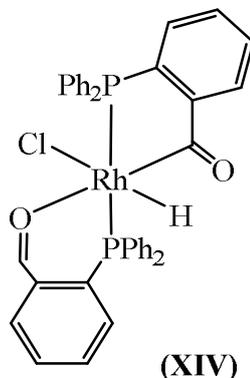


- (i)  $[\text{PtC}_2\text{H}_4]_n(\text{PR}_3)_{3-n}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n=1$ ;  $\text{R} = \text{ciclohexilo}$ ,  $n=2$ )  
(ii)  $[\text{CoCl}(\text{PMe}_3)_3]$   
(iii)  $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$   
(iv)  $[\text{Rh}(\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)]^+$  ( $\text{X} = \text{N}$  o  $\text{P}$ )

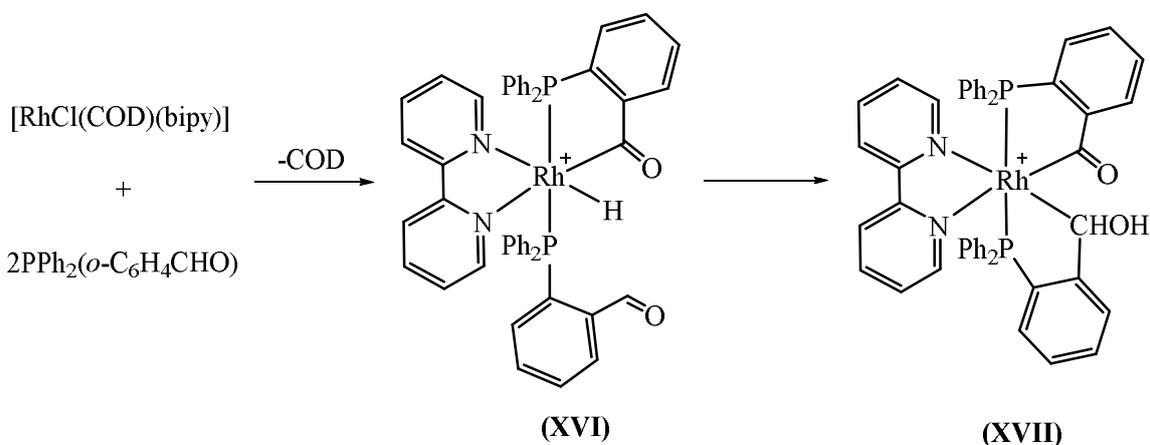
**Esquema V.** Reacciones de adición oxidativa de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ . Formación de derivados acilhidruro.

Un buen número de acilhidrurocomplejos de rodio(III) se han obtenido a partir del complejo dímero diolefinico  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  ( $\text{COD} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$ ) que, al reaccionar con  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ , da lugar al complejo neutro acilhidruro  $[\text{RhCl}(\text{H}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\kappa\text{O}))]$  (XIV)<sup>46</sup> por

coordinación de dos moléculas de fosfina al centro metálico. Una de ellas forma un quelato fosfina-acilo, mientras que la otra se coordina como quelato  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{O}$ . Esta reacción se produce con desplazamiento de la diolefina.



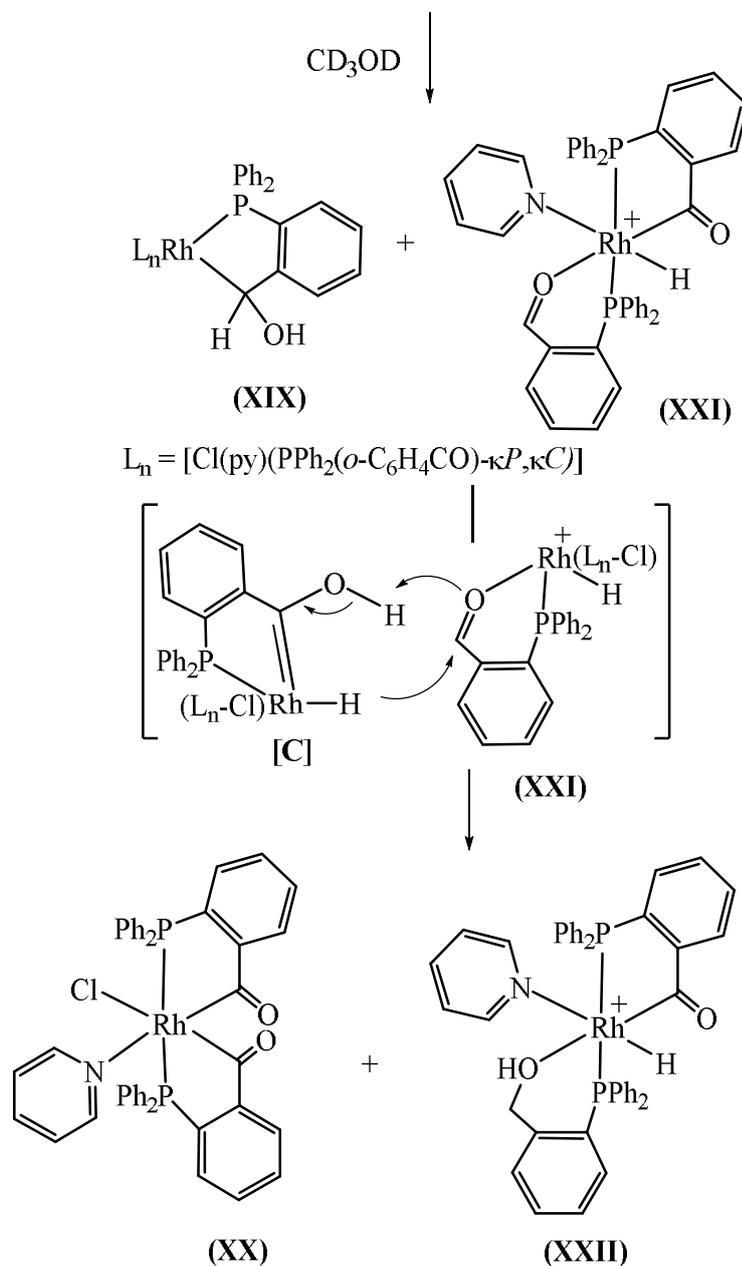
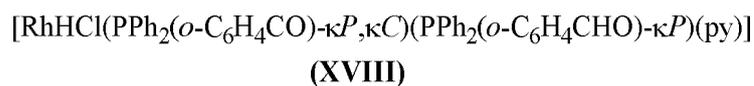
Cuando se trabaja en presencia de ligandos dinitrogenados como biperidina, se obtienen complejos neutros  $[\text{RhH}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})\text{Cl}(\text{bipy})]$  (**XV**) o catiónicos del tipo  $[\text{RhH}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{bipy})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{-}\kappa\text{P})\text{Cl}]$  (**XVI**), dependiendo de la estequiometría  $\text{Rh} : \text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  utilizada. Estas reacciones también transcurren con desplazamiento de la diolefina. Los complejos tipo **XVI** conducen a complejos hidroxialquilo (**XVII**) en metanol,<sup>45</sup> tal y como se indica en el Esquema VI. En esta reacción primero se produce la adición oxidativa de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  para dar el compuesto acilhidruro que también contiene una molécula de ligando coordinada en la forma  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{-}\kappa\text{P}$ . El aldehído libre de **XVI** se inserta a continuación en el enlace  $\text{Rh-H}$  para dar el producto final hidroxialquilo **XVII**.



**Esquema VI**

Por otra parte, la reacción en presencia de piridina, permite obtener un complejo acilhidruro neutro  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{py})]$  (**XVIII**), con los átomos de fósforo mutuamente trans y un grupo aldehído libre que puede experimentar dos reacciones diferentes dependiendo del disolvente. En benceno, el aldehído libre se inserta en el enlace Rh-H para dar un hidroxialquilo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{py})]$  (**XIX**) con los átomos de fósforo en cis. Este complejo puede experimentar deshidrogenación que permite obtener el complejo diacilo tipo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2(\text{py})]$  (**XX**).

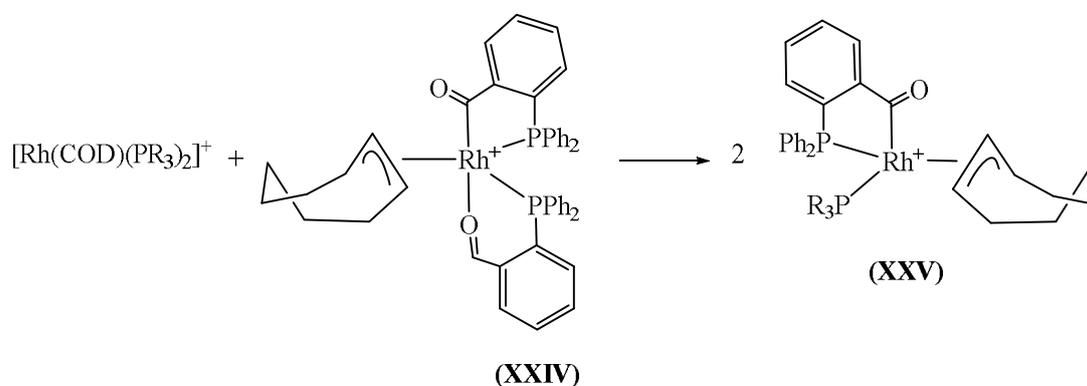
En un medio polar como es el metanol, según se recoge en el Esquema VII, el complejo (**XVIII**) proporciona inicialmente una mezcla del complejo hidroxialquilo (**XIX**) y un nuevo acilhidruro, en este caso catiónico  $[\text{RhH}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\kappa\text{O})(\text{py})]^+$  (**XXI**) con aldehído O-coordinado. Si la reacción se deja durante un período de tiempo mayor se obtiene una mezcla de los complejos diacilo (**XX**) y el acilhidruro complejo catiónico con alcohol O-coordinado  $[\text{RhH}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})-\kappa\text{P},\kappa\text{O})(\text{py})]^+$  (**XXII**). Se ha propuesto que esta reacción se lleve a cabo mediante la formación de un intermedio de reacción de tipo hidrurohidroxicarbeno **[C]** a partir de **XIX**. La interacción bimolecular de **[C]** con el complejo de aldehído **XXI** permitiría la transferencia de hidrógeno y la aparición de los productos finales.<sup>47</sup>



### Esquema VII

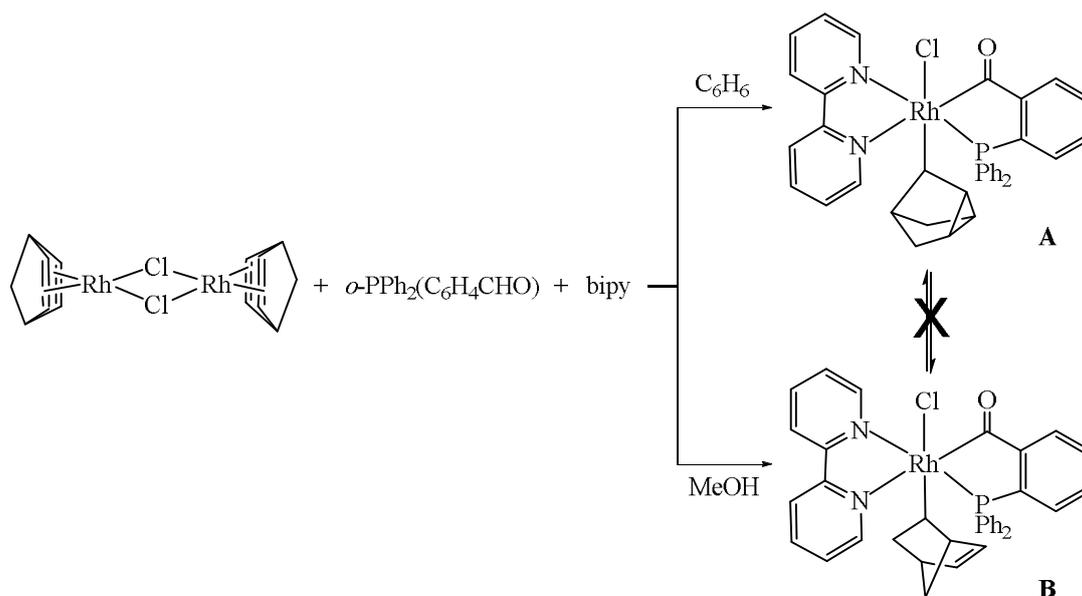
Todas las reacciones de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  con  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  conocidas conducen al desplazamiento de la diolefina con formación de complejos acilhidruro. Sin embargo, los complejos catiónicos de Rh(I)  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$  o  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PR}_3)_2]\text{ClO}_4$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-FC}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) conducen a la formación de complejos de ciclooctenil.<sup>48</sup> Se ha propuesto que la reacción comience por la formación de un complejo acilhidrurodiolefina de Rh(III), semejante a un complejo acilhidruro

ciclooctadieno  $[\text{IrHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{COD})]$  (**XXIII**) descrito en el caso del iridio.<sup>24,42</sup> La posterior transferencia de hidrógeno del rodio al 1,5-ciclooctadieno coordinado seguida de una reorganización del complejo alquil-olefina inicialmente formado llevan a la obtención del complejo  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P},\kappa\text{O})]\text{ClO}_4$  (**XXIV**) que también contiene un quelato P,O. Este complejo (**XXIV**) reacciona con  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PR}_3)_2]\text{ClO}_4$  para dar únicamente el complejo insaturado de Rh(III)  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{PR}_3)]\text{ClO}_4$  (**XXV**), tal como se observa en la Reacción V. La formación del complejo (**XXV**) requiere la apertura del quelato P,O en el complejo (**XXIV**), seguida de una adición oxidativa del aldehído al complejo de Rh(I) previo al intercambio de fosfinas.



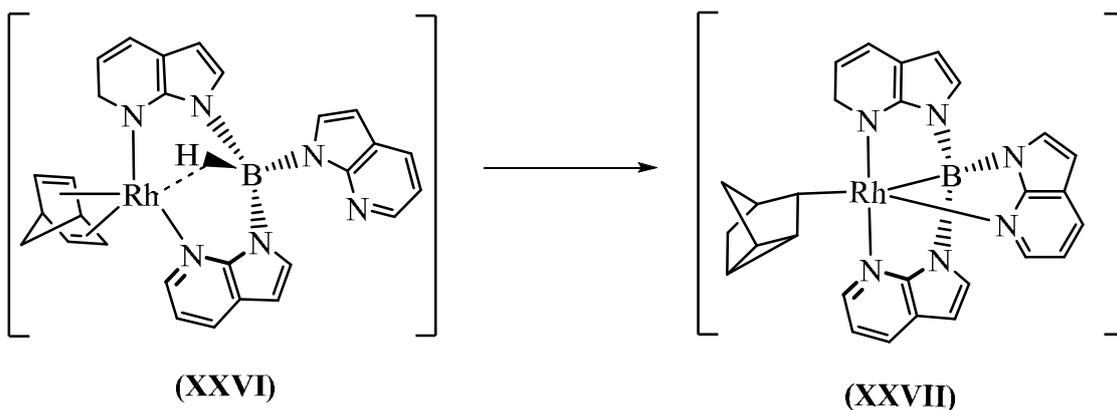
### Reacción V

Por su parte, el complejo diolefínico  $[\text{RhCl}(\text{NBD})_2]$  reacciona con  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  en presencia de ligandos N dadores mononitrogenados como la piridina (py) o dinitrogenados, como por ejemplo 2,2'-bipiridina, proporcionando de forma selectiva, al producirse la adición oxidativa del aldehído seguida de la transferencia de hidrógeno a la diolefina, complejos nortricyclilrodio(III) (**A**) o derivados  $\sigma$ -norbornenilrodio(III) (**B**), con un doble enlace no coordinado,<sup>49</sup> como se muestra en el Esquema VIII. La obtención de complejos de norbornenil o nortricyclil depende del disolvente utilizado y la transformación de un isómero en otro no es posible.



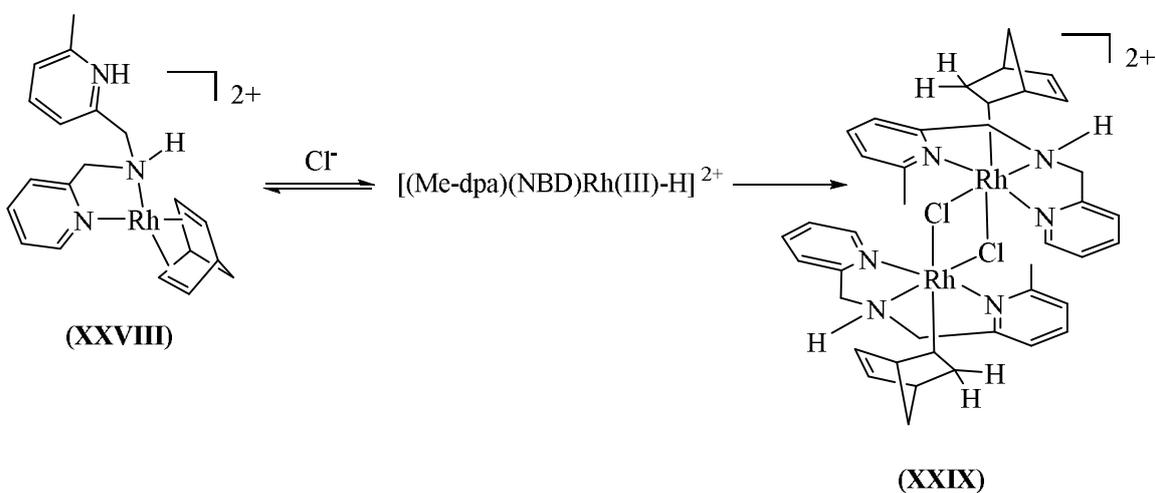
**Esquema VIII.** Formación de los complejos de tipo nortriciclil (**A**) en benceno y de tipo  $\sigma$ -norbornenil (**B**) en metanol.

Se conocen otros ejemplos de formación de complejos  $\sigma$ -norbornenil o  $\sigma$ -nortriciclil promovidos por metales de transición, en los que normalmente sólo se observa la formación de un tipo de derivados. Así, se han obtenido complejos de nortriciclilrodio(III) por reacción de sales de bis-triazolio con  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  o por activación del enlace C-H de un anillo piridazina coordinado al rodio.<sup>50</sup> Más recientemente, se han descrito complejos nortriciclil rodio(I) obtenidos a partir de un tris(azaindolil)borato que se coordina al rodio a través del enlace B-H y cuyo hidruro puede migrar al grupo norbornadieno en  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\kappa^3\text{N},\text{N},\text{H}-\text{HB}-(\text{R})(\text{azaindolil})_2\}]$  (R = Ph, azaindolil; **XXVI**) con la consiguiente reordenación,<sup>51</sup> generando el complejo de nortriciclilo (**XXVII**), tal y como se ilustra en la Reacción VI.



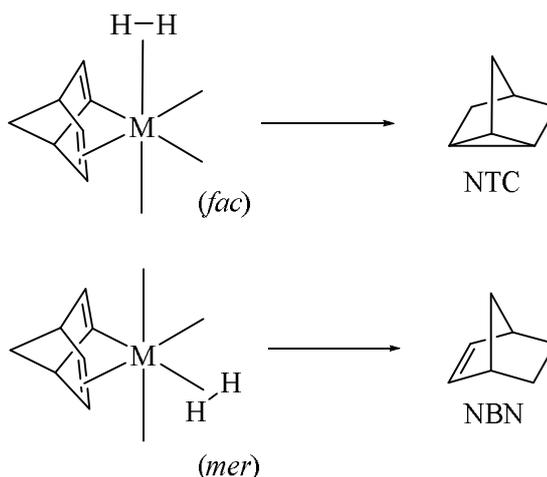
**Reacción VI.** Formación de complejos nortricicilil rodio(I).

Por su parte se han obtenido complejos  $\sigma$ -norbornenilrodio(III) por migración de un protón  $H^+$  del ligando protonado MedpaH<sup>+</sup> (Medpa= N-(2-piridimetil)-N-(6-metil-2-piridilmetil)amina) presente en el complejo de rodio(I) [Rh(NBD)(MedpaH)]<sup>2+</sup> (XXVIII), a norbornadieno coordinado dando lugar al complejo (XXIX). Se ha propuesto que esta migración se produzca a través del centro de rodio,<sup>52</sup> como se muestra en la Reacción VII.



**Reacción VII.** Obtención de complejos  $\sigma$ -norbornenilrodio(III).

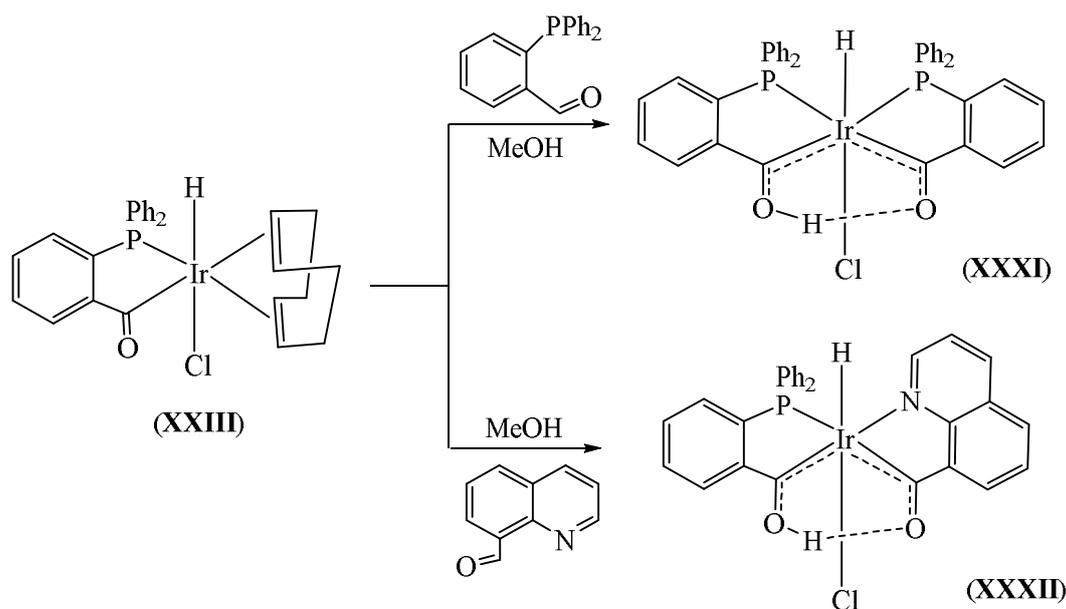
Se recogen también en la bibliografía ejemplos de la hidrogenación de norbornadieno coordinado en complejos de tipo [M(H<sub>2</sub>)(NBD)(CO)<sub>3</sub>] (M = Cr, Mo, W), que permiten obtener norborneno o nortriciclano dependiendo de la posición relativa de la función olefínica del norbornadieno con respecto al ligando dihidrógeno H<sub>2</sub>.<sup>53</sup>



**Esquema IX.** Obtención de norborneno y nortricyclano, *fac*: NBD y H<sub>2</sub> en situación facial y *mer*: NBD y H<sub>2</sub> en situación meridional.

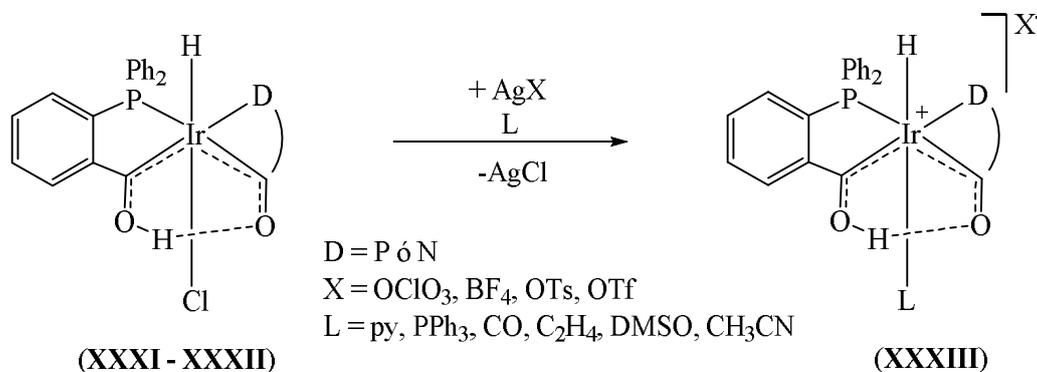
Estos complejos han sido propuestos como intermedios de reacciones de hidrogenación fotocatalíticas de norbornadieno usando [M(CO)<sub>6</sub>], y se ha sugerido que el norborneno (NBN) y nortricyclano (NTC) son formados por los denominados *mer*- y *fac*-[M(H<sub>2</sub>)(NBD)(CO)<sub>3</sub>] respectivamente, indicados en el Esquema IX.<sup>54</sup>

La reactividad del dímero de iridio [IrCl(COD)]<sub>2</sub> con los ligandos quelatantes estudiados difiere del comportamiento observado para los dímeros de rodio. Así, la reacción de [IrCl(COD)]<sub>2</sub> con C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO o PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO), en diclorometano o benceno y a temperatura ambiente, genera los complejos diolefinicos de Ir(III) acilhidruoquinolina [IrHCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO-κN,κC)(COD)]<sup>55</sup> (**XXX**) y acilhidrurofosfina<sup>24,42</sup> mencionado anteriormente [IrHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)-κP,κC)(COD)] (**XXIII**), respectivamente. Cuando se adiciona una segunda molécula de aldehído a estos complejos se observa que mientras el complejo acilquinolina **XXX** no es capaz de reaccionar, el complejo acilfosfina **XXIII** conduce a la formación de complejos de tipo hidruoirida-β-dicetona si la reacción se lleva a cabo en disolventes polares como el metanol.<sup>55</sup> Se ha propuesto que la reacción puede transcurrir generando una especie diacildihidruo de Ir(V), [Ir(H)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)-κP,κC)<sub>2</sub>]Cl, que a través de una transferencia de protón de Ir a O genere el compuesto hidruoirida-β-dicetona [IrHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)-κP,κC)<sub>2</sub>H}] (**XXXI**),<sup>56</sup> o el derivado mixto [IrHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)-κP,κC)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO-κN,κC)H}] (**XXXII**), como se muestra en el Esquema X. En ambos casos los ligandos generan el nuevo quelato P-acilo o N-acilo, desplazando a la diolefina.



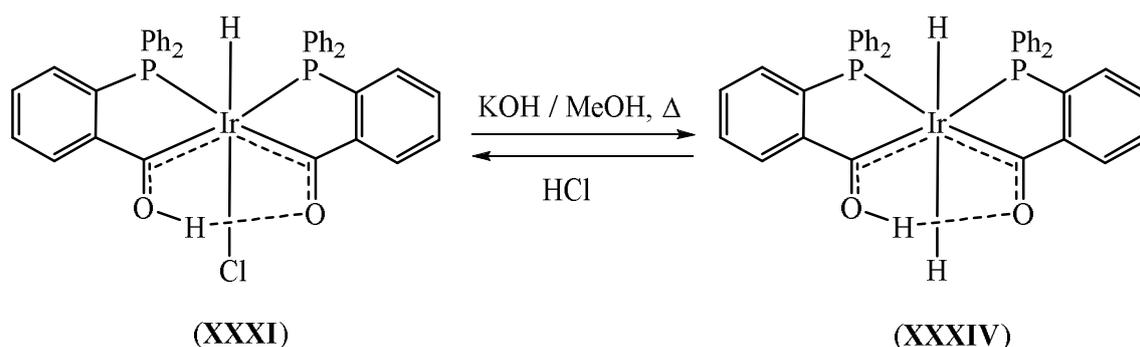
**Esquema X.** Obtención de compuestos hidruoirida-β-dicetona.

Los complejos  $[\text{IrHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2\text{H}\}]$  (**XXXI**) y  $[\text{IrHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO-}\kappa\text{N},\kappa\text{C})\text{H}\}]$  (**XXXII**) son muy estables. Reaccionan con abstractores de cloro como son las sales de plata  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{OTs}, \text{OTf}$ ), eliminando el ión cloruro como  $\text{AgCl}$  lo que permite obtener especies mononucleares catiónicas,  $[\text{IrHL}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2\text{H}\}]^+$  o  $[\text{IrH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO-}\kappa\text{N},\kappa\text{C})\text{H}\}\text{L}]^+$  (**XXXIII**), cuando se trabaja en presencia de ligandos dadores como son la piridina (py), la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) o con moléculas pequeñas como el monóxido de carbono (CO) entre otros, según la Reacción VIII. En algunas ocasiones es posible aislar complejos  $[\text{IrHX}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2\text{H}\}]$ <sup>56,57</sup> con aniones débilmente coordinantes ( $\text{X} = \text{OCIO}_3, \text{OTs}, \text{OTf}$ ).



**Reacción VIII.** Reactividad de los complejos **XXXI** y **XXXII**. Obtención de hidruoirida-β-dicetonas catiónicas.

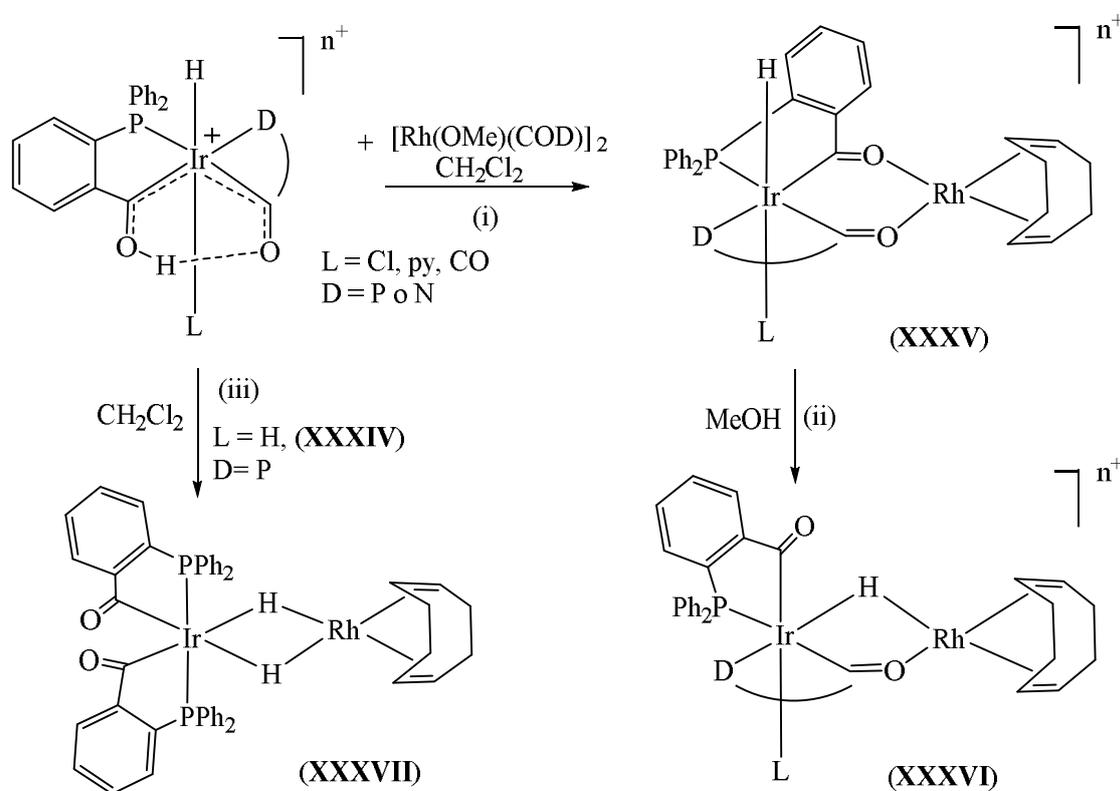
Los complejos hidruoirida- $\beta$ -dicetona pueden experimentar con facilidad reacciones de deshidrogenación o de desprotonación. Las reacciones frente a bases inorgánicas o complejos con ligandos básicos como  $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ , conducen a distintos productos de reacción, dependiendo de los reactivos y/o de las condiciones de reacción. La reacción con KOH a reflujo de metanol lleva a intercambiar el cloruro por un hidruro para dar lugar a un nuevo complejo dihidruoirida- $\beta$ -dicetona  $[\text{IrH}_2\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2\text{H}\}]$  (XXXIV) <sup>58</sup> (Reacción IX). Se ha propuesto que esta reacción pase por la formación de un intermedio de Ir(III) en el que pueda estar coordinado el metóxido proveniente del disolvente, seguida por una transferencia de hidrógeno- $\beta$  con liberación de formaldehído para dar un dihidrurodiacilo, <sup>59</sup> que por protonación permite regenerar el fragmento metala- $\beta$ -dicetona. La reacción es reversible. El paso de una corriente de HCl gas sobre la suspensión del complejo XXXIV en metanol, da lugar a una disolución en la que se encuentra el compuesto XXXI.



#### Reacción IX. Formación del dihidruoirida- $\beta$ -dicetona.

La reactividad de los compuestos hidruoirida- $\beta$ -dicetona con complejos que poseen ligandos básicos como  $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$  permite obtener complejos dímeros heterobimetálicos, tal y como se indica en el Esquema XI(i). El grupo metoxi reacciona con el fragmento O--H--O causando la desprotonación del complejo hidruoirida- $\beta$ -dicetona, y conduce a la formación del grupo hidruoirida- $\beta$ -dicetonato que es capaz de coordinarse al átomo de rodio a través de los grupos acilo que actúan como puente. Si estos nuevos complejos se ponen a reflujo en metanol, se produce un intercambio de un acilo puente por un hidruro, tal y como se recoge en el Esquema XI(ii). Esto sugiere una mayor estabilidad termodinámica del hidruro frente al grupo acilo en la situación de puente. En el caso de utilizar el complejo dihidruro- $\beta$ -dicetona que contiene dos ligandos hidruro, la unión entre los dos centros metálicos se efectúa a través de puentes

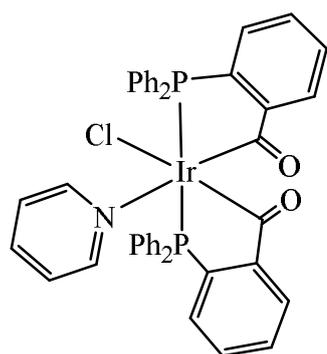
hidruro en lugar de acilo, tal y como se indica en el Esquema XI(iii). Este comportamiento está de acuerdo con la tendencia observada en los dímeros con acilo puente e hidruro terminal a la transformación en sus isómeros con hidruro puente. <sup>55</sup>



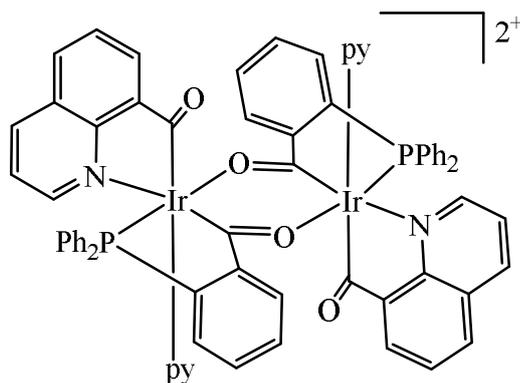
**Esquema XI.** Formación de complejos hidruoirida-β-dicetona con  $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ .

Los complejos hidruoirida-β-dicetona contienen un hidruro y un protón enólico lo que ha permitido generar nuevos complejos por eliminación de hidrógeno. Así, el complejo  $[\text{IrHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2\text{H}\}]$  (XXXI) en presencia de un ligando N-dador como la piridina, y en metanol a reflujo, conduce a la formación de un complejo diacilo neutro  $[\text{IrCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})_2(\text{py})]$  (XXXVIII), en el que los grupos fosfina se sitúan mutuamente en *trans* y produce simultáneamente la mencionada deshidrogenación. <sup>60</sup>

Por otro lado, el complejo de tipo mixto  $[\text{IrH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})\text{H}\}(\text{py})]^+$  se transforma lentamente en disolución en un complejo dímero catiónico  $[\text{Ir}\{\mu\text{-(PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})\}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}-\kappa\text{N},\kappa\text{C})(\text{py})]_2(\text{ClO}_4)_2$  (XXXIX) presumiblemente con liberación de hidrógeno. En este caso la saturación coordinativa se consigue mediante la unión de los centros metálicos por grupos acilo puente del fragmento acilfosfina en disposición cabeza-cola.



(XXXVIII)



(XXXIX)

Estos complejos de iridio formados a partir de aldehídos quelatantes pueden eliminar hidrógeno cuando forman complejos acilo, y en este sentido son análogos a acilderivados de rodio. Tal y como se ha mencionado anteriormente, en reacciones de adición oxidativa del aldehído de  $C_9H_6NCHO$  al dímero  $[RhCl(CO)_2]_2$  se ha detectado una eliminación reductiva intramolecular de  $H_2$ ,<sup>21</sup> y en la reacción de  $[RhCl\{PPh_2(o-C_6H_4CO)-\kappa P, \kappa C\}\{PPh_2(o-C_6H_4CHOH)-\kappa P, \kappa C\}(py)]$  para formar el derivado de tipo diacilo  $[RhCl(PPh_2(o-C_6H_4CO)-\kappa P, \kappa C)_2(py)]$  (XX), se ha propuesto la formación de un intermedio hidruro-hidroxicarbeno que finalmente pierde  $H_2$ .<sup>47</sup>

Algunos de los complejos de iridio mencionados han resultado ser catalizadores activos en transferencia de hidrógeno de isopropanol a cetonas.<sup>61-64</sup> La actividad catalítica de este tipo de compuestos parece depender de los ligandos quelato-acilo en cuanto a tipo y número. Así, los complejos hidruoirida- $\beta$ -dicetona mixtos que presentan un grupo acilfosfina y otro acilquinolina, como por ejemplo el complejo  $[IrClH\{PPh_2(o-C_6H_4CO)-\kappa P, \kappa C\}(C_9H_6NCO-\kappa N, \kappa C)H]$  (XXXII), presentan una mayor actividad catalítica que sus análogos con dos grupos acilfosfina  $[IrHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO)-\kappa P, \kappa C)_2H\}]$ <sup>56</sup> (XXXI). La actividad catalítica de complejos que presentan dos grupos acilo, ya sean acilquinolina o acilfosfina, es mayor que la de complejos con un único grupo acilo, como se confirma al comparar los complejos de tipo hidruoirida- $\beta$ -dicetona con los complejos de tipo acilhidruro. De nuevo, dentro de los complejos con un único grupo acilo, los que contienen acilquinolina proporcionan mejores resultados, como ocurre con el complejo  $[IrHCl(C_9H_6NCO-\kappa N, \kappa C)(COD)]$ <sup>55</sup> (XXX) y su análogo de acilfosfina (XXIII).

Estos estudios ponen de manifiesto, que la presencia del grupo acilquinolina aumenta considerablemente la actividad catalítica de los complejos, independientemente del número de moléculas de este ligando presentes en el complejo.<sup>55</sup>

Por otra parte, los complejos [IrHX{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)-κP,κC)<sub>2</sub>H}] (X = Cl; **XXXI**, X = H; **XXXIV**),<sup>65</sup> han resultado ser catalizadores homogéneos eficientes para la liberación de hidrógeno por hidrólisis de amoníaco-borano (AB) en mezclas de THF-H<sub>2</sub>O, a temperatura ambiente y en presencia de aire de acuerdo a la Reacción X.



**Reacción X.** Reacción de hidrólisis del amoníaco-borano (AB) con liberación de hidrógeno.

El estudio de estas reacciones resulta de interés en el ámbito de la denominada economía del hidrógeno, que es considerada actualmente como una alternativa a los combustibles fósiles.<sup>66</sup> La dificultad de almacenamiento seguro y práctico del hidrógeno ha impulsado la búsqueda de compuestos químicos con alto contenido en el mismo y de sistemas catalíticos que permitan su liberación en el momento necesario. El amoníaco-borano es uno de estos “almacenes de hidrógeno” y existe un buen número de catalizadores heterogéneos que permiten liberar el hidrógeno tanto en sistemas anhidros como por hidrólisis, no sólo de este sustrato sino también de otros aductos amina-borano relacionados. El volumen de trabajo dedicado al estudio de hidrólisis de estos sustratos por procedimientos homogéneos es todavía muy reducido.

A la vista de estos antecedentes, hemos considerado interesante profundizar en el estudio de la reactividad del dímero diolefínico de rodio(I)  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  frente a quinolina-8-carbaldehído, en ausencia y en presencia de ligandos N- y P- dadores. Además, pretendemos comparar su comportamiento con el conocido para el dímero  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ . Estas dos diolefinas pueden presentar comportamientos semejantes y de hecho muchos complejos de rodio(I) con 1,5-ciclooctadieno o con norbornadieno se utilizan indistintamente como precursores de catalizadores de muchas reacciones catalíticas. Sin embargo existen algunas diferencias entre ellas como son la existencia de un sistema de dobles enlaces cuasi-conjugado y una mayor rigidez que se dan en el norbornadieno y que puede ser de importancia en el transcurso de las reacciones.

En la presente memoria se describe en una primera parte, los acilcomplejos de rodio(III) obtenidos a partir del dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  y derivados de quinolina-8-carbaldehído. Se ha prestado especial atención a la influencia que puedan tener en el transcurso de las diferentes reacciones, aspectos tales como los disolventes utilizados, la estequiometría de las reacciones y la naturaleza de los ligandos. El uso de disolventes apolares como el benceno o polares como el metanol puede permitir hacer selectivas algunas reacciones en las que pueden ocurrir procesos competitivos y/o consecutivos.

Por otra parte, teniendo en cuenta que los complejos hidruoirida- $\beta$ -dicetona han resultado ser catalizadores homogéneos eficientes tanto en transferencia de hidrógeno de isopropanol a cetonas como en la hidrólisis de amoníacoborano (AB) y de aductos amina-borano, liberando hidrógeno a temperatura ambiente y al aire, hemos considerado interesante estudiar la posibilidad de preparar complejos acilhidruro de rodio(III) que contengan un enlace de hidrógeno O-H---O intramolecular similar al presente en hidruoirida- $\beta$ -dicetonas, y que podrían comportarse también como catalizadores homogéneos eficientes. Aunque se conocen una variedad de complejos acilhidruro de rodio(III), hasta ahora no se han descrito hidruoroda- $\beta$ -dicetonas. Por lo tanto, con la idea de encontrar este tipo de complejos, se ha estudiado la reactividad el dímero diolefínico  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  con *o*-(difenilfosfina)benzaldehído conteniendo ligandos N- y P-dadores y ligandos con tendencia a formar enlaces de hidrógeno como son el óxido de difenilfosfina y los pirazoles, para generar nuevos derivados acilhidruro de rodio(III) que puedan contener el enlace de hidrógeno intramolecular deseado.

Como ligandos N-dadores se han elegido en primer lugar compuestos mononitrogenados de tipo piridina e isoquinolina y de tipo pirazol. En cuanto a los ligandos dinitrogenados elegidos son de tipo imina, o amino imina. Los ligandos P-dadores utilizados han sido la  $\text{PPh}_3$  y el óxido de difenilfosfina.

El objetivo de la obtención de estos compuestos es comprobar su actividad catalítica. La catálisis es uno de los pilares fundacionales de la Química Sostenible, como se refleja en el punto 9 de los doce principios de la Química Verde. Las reacciones catalíticas reducen los requerimientos de energía, aumentan la selectividad y minimizan las cantidades de reactivos necesarias. Dentro de los distintos métodos catalíticos, la catálisis homogénea, en la que se basa este proyecto, presenta notables ventajas en cuanto a selectividad y eficacia. Por lo tanto, uno de los objetivos que se proponen es la obtención de catalizadores más eficientes y selectivos, que generen un mínimo de residuos.

Se pretende por tanto realizar procesos de catálisis homogénea, como transferencia de hidrógeno. Las reacciones de hidrogenación convencionales llevan implícito el uso de hidrógeno como reactivo, si bien es conocida la peligrosidad que conlleva el uso de hidrógeno. Estos problemas pueden ser evitados utilizando moléculas dadoras que transfieran hidrógeno a un sustrato que actúa como aceptor. Las reacciones de transferencia de hidrógeno pueden considerarse como una ruta alternativa y, en ocasiones complementaria a las clásicas reducciones con hidrógeno molecular, y constituyen una de las metodologías más limpias para la reducción de cetonas o iminas, y la oxidación de alcoholes o aminas, mediante el concurso de un catalizador selectivo que facilite la transferencia entre dador y aceptor.

Finalmente, hemos estudiado la actividad catalítica de los complejos descritos en reacciones de hidrólisis de amoníaco-borano y de diferentes amina-boranos para liberación de hidrógeno. Además se han llevado a cabo estudios cinéticos, espectroscópicos y sintéticos con el objeto de obtener un mayor conocimiento del transcurso de la reacción catalizada.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton y R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., University Science Books, Mill Valley (1987)
- 2 E. W. Abel, F. G. A. Stone y G. Wilkinson, Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon, Oxford (1995)
- 3 D. Milstein, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 221
- 4 (a) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley y T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 154; (b) A. E. Shilov y G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2879; (c) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 1698; (d) V. Ritleng, C. Sirlin y M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 1731; (e) J. A. Labinger y J. E. Bercaw, *Nature*, 417 (2002) 507; (f) F. Kakiuchi y N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, 345 (2003) 1077; (g) Y. J. Park, J. W. Park y C. H. Jun, *Acc. Chem. Res.*, 41 (2008) 222
- 5 (a) C. H. Jun, C. W. Moon y D. Y. Lee, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2422; (b) A. H. Roy, C. P. Lenges y M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2082; (c) C. H. Jun, E. A. Jo y J. W. Park, *Eur. J. Org. Chem.*, (2007) 1869; (d) M. A. Garralda, *Dalton Trans.*, (2009) 3635
- 6 D. Milstein, *Organometallics*, 1 (1982) 1549
- 7 R. E. Campbell Jr., C. F. Locchow, K. P. Vora y R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5824
- 8 K. W. Wang, T. J. Emge, A. S. Goldman, C. Li y S. P. Nolan, *Organometallics*, 14 (1995) 4929
- 9 E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar y E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 248
- 10 C. P. Casey, C. J. Czerwinski, K. A. Fusie y R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 3971
- 11 C. P. Casey, C. J. Czerwinski y R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 4189
- 12 J. N. Coalter III, J. C. Huffman y K. G. Caulton, *Organometallics*, 19 (2000) 3569.
- 13 P. Barrio, M. A. Esteruelas y E. Oñate, *Organometallics*, 23 (2004) 1340.
- 14 T. Morimoto, M. Fujioka, K. Fujii, K. Tsutsumi y K. Kakiuchi, *Pure Appl. Chem.*, 80 (2008) 1079
- 15 A. Albinati, C. G. Anklin, F. Ganazzoli, H. Rüegg y P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 503
- 16 A. Albinati, C. G. Anklin y P. S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) L37
- 17 J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 640
- 18 J. W. Suggs, M. J. Wovkulich y S. D. Cox, *Organometallics*, 4 (1985) 1101
- 19 T. B. Marder, D. C. Roe y D. Milstein, *Organometallics*, 7 (1988) 1451
- 20 J. Chul-Ho y L. Yeong-Gweon, *Tetrahedron Letters*, 36 (1995) 3357
- 21 J.W. Suggs, M. J.Wovkulich, P.G.Williard y K. S. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 71
- 22 J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss y D. A. Wroblewski, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 175
- 23 G. P. Schiemenz y H. Kaack, *Liebigs Ann Chem.*, 9 (1973) 1480
- 24 T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, 10 (1979) 1045
- 25 S. E. Watkins, D. C. Craig y S. B. Colbram, *Inorg. Chim. Acta*, 307 (2000) 134

- 26 P. Crochet, M. A. Fernández-Zumel, C. Beauquis y J. Gimeno, *Inorg. Chim. Acta*, 352 (2003) 114
- 27 H. Schuman, H. Hemling, V. Ravindar, Y. Badrieh y J. Blum, *J. Organomet. Chem.*, 469 (1994) 213
- 28 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández y L. Ibarlucea, *J. Organomet. Chem.*, 648 (2002) 149
- 29 C. P. Lenges, M. Brookhart y P. S. White, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38 (1999) 552
- 30 W. Y. Yeh, C. S. Lin, S. M. Peng y G. H. Lee, *Organometallics*, 23 (2004) 917
- 31 D. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 136
- 32 D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3525
- 33 D. L. Thorn, *Organometallics*, 1 (1982) 197
- 34 J. K. MacDougall, M. C. Simpson, M. J. Green y D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996) 1161
- 35 M. C. Simpson y D. J. Cole-Hamilton, *Coord. Chem. Rev.*, 155 (1996) 163
- 36 G. D. Vaughn, C. E. Strouse y J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1462
- 37 P. W. N. M. Van Leeuwen, C. F. Roobeek y A. G. Orpen, *Organometallics*, 9 (1990) 2179
- 38 M. A. Garralda, *C. R. Chimie*, 8 (2005) 1413
- 39 J. J. Koh, W. H. Lee, P. G. Williard y W. M. Risen, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 409
- 40 C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Monetti y A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 1933
- 41 H. F. Klein, U. Lemke, M. Lemke y A. Brand, *Organometallics*, 17 (1998) 4196
- 42 E. F. Landvatter y T. B. Rauchfuss, *Organometallics*, 1 (1982) 506
- 43 C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, J. A. Ramírez, A. Vacca, F. Vizza y F. Zanobini, *Organometallics*, 8 (1989) 337
- 44 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 19 (2000) 5310
- 45 G. Brockaart, R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea y J. I. Santos, *Inorg. Chim. Acta*, 338 (2002) 249
- 46 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández y L. Ibarlucea, *J. Organomet. Chem.*, 648 (1994) 149
- 47 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres y M. Zarandona, *Organometallics*, 26 (2007) 1031
- 48 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta*, 85 (2002) 1485
- 49 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 1671
- 50 (a) J. A. Mata, E. Peris, C. Incarvito y R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* (2003) 184; (b) R. Dorta, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David y D. Milstein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003) 70.
- 51 N. Tsoureas, T. Bevis, C. P. Butts, A. Hamilton y G. R. Owen, *Organometallics*, 28 (2009) 5222
- 52 D. G. H. Hettterscheid, J. M. M.; Smits y B. de Bruin, *Organometallics*, 23 (2004) 4236
- 53 (a) G. Jia, W. S. Ng y C. P. Lau, *Organometallics*, 17 (1998) 4538; (b) S. H. Liu, S. Y. Yang, S. T. Lo, Z. Xu, W. S. Ng, T. B. Wen, Z. Y. Zhou, Z. Lin, C.

- P. Lau y G. Jia, *Organometallics*, 20 (2001) 4161; (c) S. T. Lo, Z. Xu, T. B. Wen, W. S. Ng, S. H. Liu, Z. Y. Zhou, Z. Lin, C. P. Lau y G. Jia, *Organometallics*, 19 (2000) 4523; (d) S. H. Liu, S. M. Ng, T. B. Wen, Z. Y. Zhou, Z. Lin, C. P. Lau y G. Jia, *Organometallics*, 21 (2002) 4281; (e) P. Xue, J. Zhu, S. H. Liu, X. Huang, W. S. Ng, H. H. Y. Sung, I. A. Williams, Z. Li y G. Jia, *Organometallics*, 25 (2006) 2344
- 54 (a) G. I. Childs, A. J. Cooper, T. F. Nolan, M. J. Carrott, M. W. George y M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 6857; (b) S. A. Jackson, P. M. Hodges, M. Poliakoff, J. J. Turner y F. W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1221; (c) P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner y F. W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1234
- 55 R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Dalton Trans.*, (2009) 4227
- 56 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 22 (2003) 3600
- 57 F. Acha, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 44 (2005) 9084
- 58 F. Acha, R. Ciganda, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Dalton Trans.*, (2008) 4602
- 59 J. G. Cordaro y R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 16912
- 60 R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, C. Mendicute, E. Pinilla y M. R. Torres, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 39 (2010) 3167
- 61 S. E. Clapham, A. Hadzovic y R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2201
- 62 J. S. M. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson y P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 237
- 63 S. Gladiadi y E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 226
- 64 J. E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.*, 652 (2002) 105
- 65 (a) R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 7226; (b) M. A. Garralda, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco, C. Ubidea y I. Zumeta, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 11652
- 66 G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus y M. V. Buchanan, *Phys. Today*, 57 (2004) 39



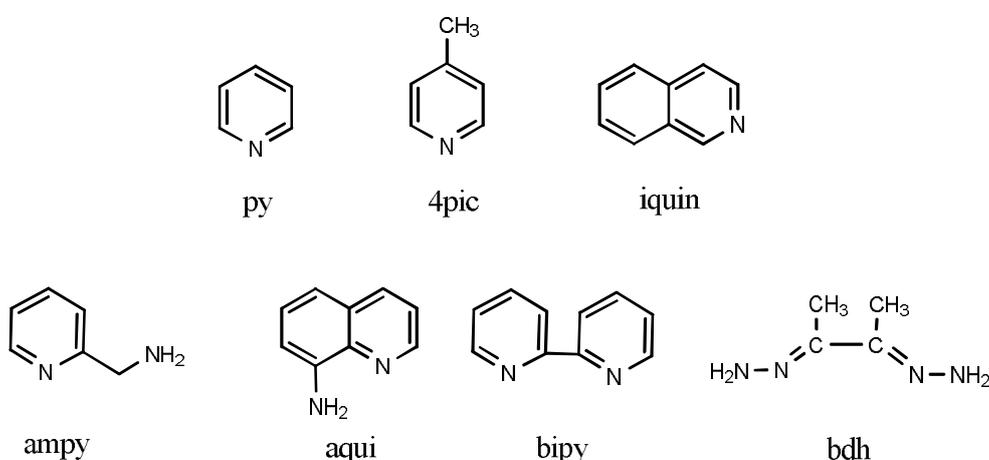
## **II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## II.1. REACTIVIDAD DE $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ CON QUINOLINA-8-CARBALDEHIDO Y LIGANDOS DADORES MONO O BIDENTADOS

En este apartado se describen las reacciones entre el dímero diolefínico  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  y quinolina-8-carbaldehído ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ ), en ausencia y en presencia de otros ligandos N-dadores monodentados o bidentados, de tipo amino-imina o diimina, o en presencia de trifenilfosfina, en diferentes disolventes.

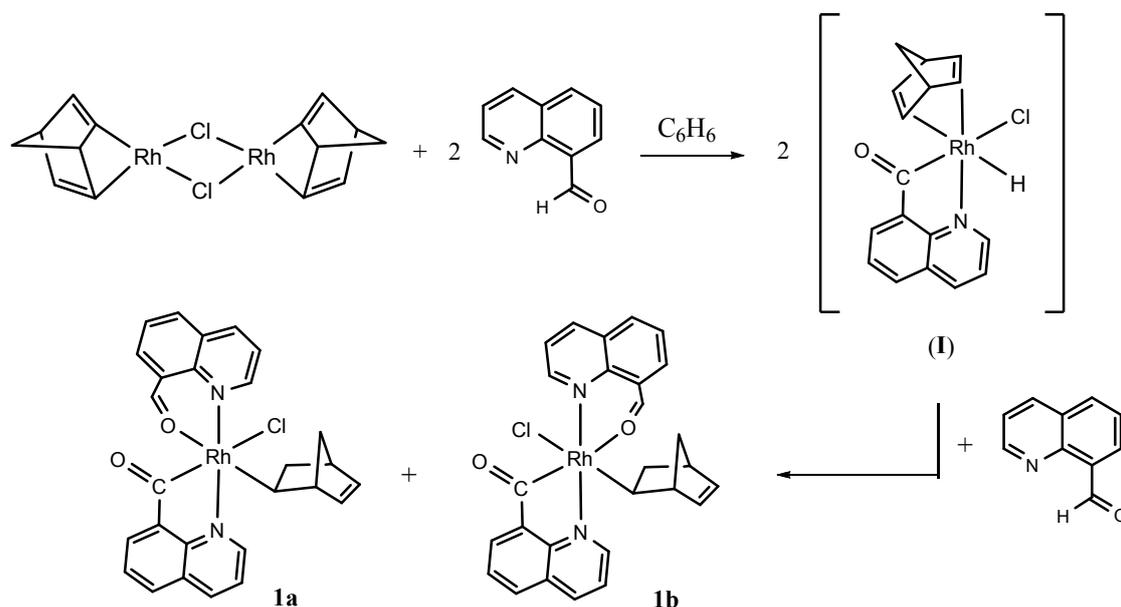
Los ligandos nitrogenados utilizados son:



### II.1.1 Síntesis y reactividad de complejos $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}-\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$ .

La reacción del dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con quinolina-8-carbaldehído ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ ) en benceno en relación  $\text{Rh} : (\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}) = 1 : 2$ , conduce a la formación del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}-\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**) que se recoge en la Reacción 1. Se puede proponer que esta reacción transcurre mediante la ruptura del puente cloruro, coordinación de quinolina y adición oxidativa de aldehído favorecida por la formación de quelato, de una molécula de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ , transformando el rodio(I) en rodio(III). El complejo acilhidruro supuestamente formado (**I**) no es detectable, ya que inmediatamente se produce la inserción de olefina en el enlace Rh-H, generando un grupo norbornenil ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl}$ ) y un derivado de tipo acil-alquenilo. La coordinación de una segunda molécula de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  a través de los átomos de N y O da lugar a una mezcla de isómeros **1a** y **1b**, según se muestra en la Reacción 1.

Estos complejos precipitan en el medio de reacción de forma inmediata.



**Reacción 1.** Formación del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**) en benceno.

Si la síntesis se efectúa en la relación estequiométrica  $\text{Rh} : (\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}) = 1 : 1$ , se obtiene el mismo compuesto quedando la mitad del dímero sin reaccionar.

El espectro de IR de este complejo muestra dos bandas a  $1673$  y  $1635 \text{ cm}^{-1}$  debidas a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , desplazadas hacia frecuencias más bajas que la del ligando libre.<sup>1</sup> indicando la coordinación  $\sigma$  del aldehído ( $\text{HC}=\text{O}$ ) de la molécula  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O}$  y la coordinación  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) como quelato.<sup>2,3</sup>

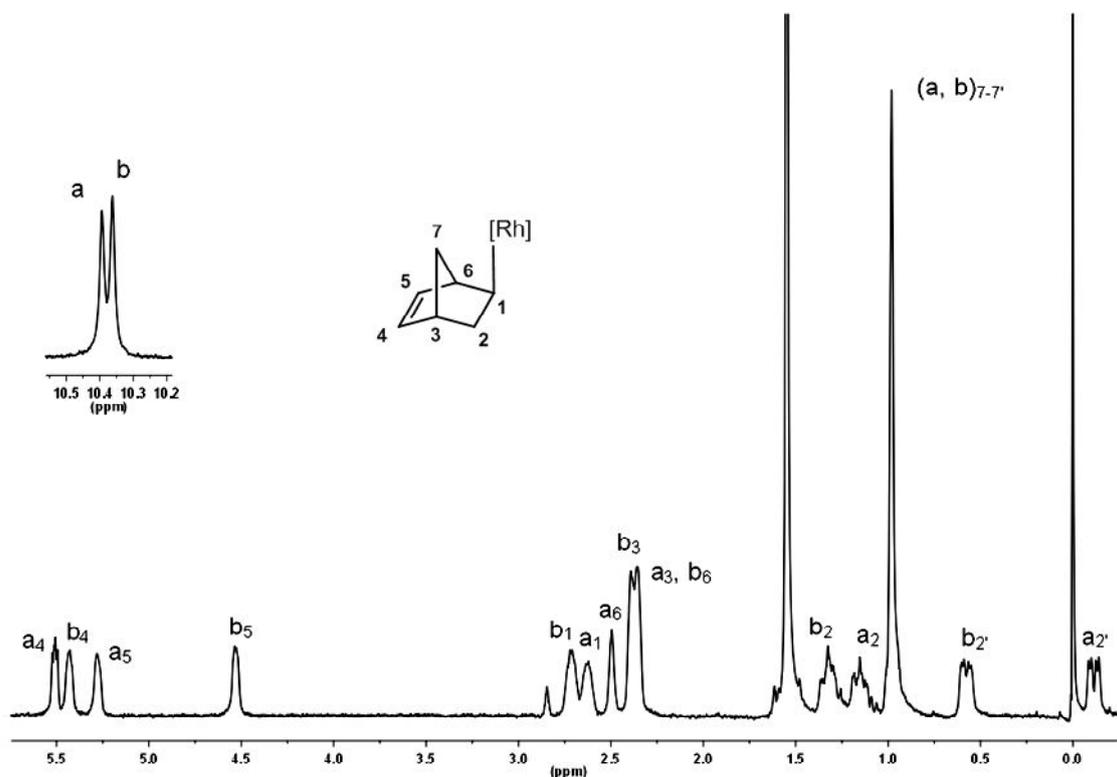
Este complejo se comporta como no electrolito en disolución de acetona, mientras que en metanol el valor de la conductividad molar es de  $118 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , lo que indica que en este disolvente, se ha producido la formación de una especie iónica  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]\text{Cl}$  que probablemente contenga una molécula de disolvente en la esfera de coordinación del rodio.

Las estructuras propuestas se basan en la tendencia de estos derivados acilquinolina, a situar los átomos de nitrógeno en posiciones mutuamente trans cuando es posible,<sup>1,4</sup> de manera que los grupos acilo y alqueno, de gran influencia trans, se sitúan trans a oxígeno y cloruro, de menor influencia trans, aunque no pueden

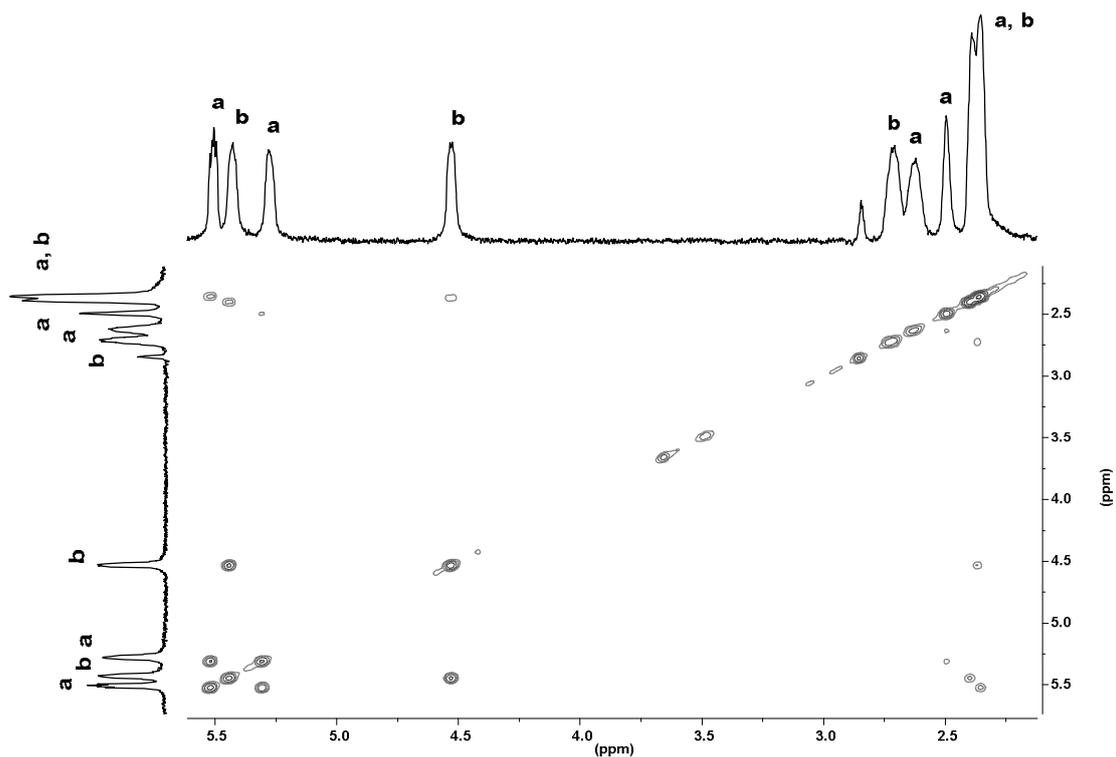
descartarse otras geometrías. Esta disposición es similar a la observada en derivados cloruroalquil(8-quinolinacil)bis(piridina)rodio(III)<sup>4,5</sup>

El estudio mediante resonancia magnética nuclear de protón, <sup>1</sup>H RMN, realizado a temperatura ambiente en disolución de CDCl<sub>3</sub> indica una mezcla de dos especies, **1a** y **1b**, en cantidades casi equimoleculares y se recoge en la Figura 1. El espectro muestra dos señales hacia 10.4 ppm debidas al grupo aldehído (HC=O) σ-coordinado por el átomo de oxígeno a campos ligeramente más altos que en el ligando libre<sup>2,6-8</sup> y dos señales para cada isómero en el rango de 4.4 a 5.5 ppm, indicando la presencia de fragmentos norbornenil η<sup>1</sup>-coordinados. El resto de señales de los grupos norbornenil para **1a** y **1b**, se encuentran en el rango de -0.14 a 2.8 ppm, y han sido asignados mediante un experimento en dos dimensiones COSY, como se muestra en la Figura 2.

Los desplazamientos químicos correspondientes al grupo norbornenil para los isómeros **a** y **b**, del complejo (**1**) se recogen en la Tabla 1.



**Figura 1.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN en CDCl<sub>3</sub> de [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO-κN,κO)] (**1**)



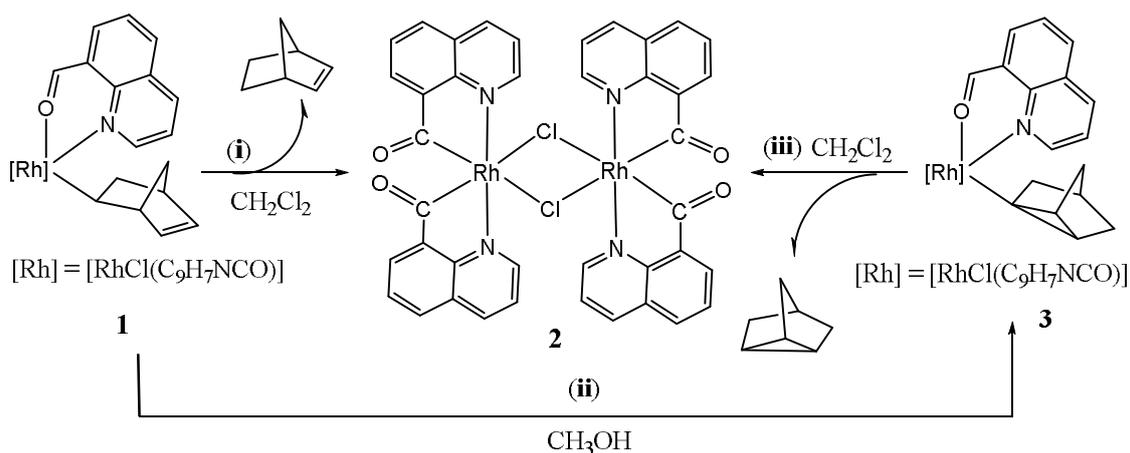
**Figura 2.** Experimento RMN 2D COSY en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**). Señales correspondientes a los protones del grupo norbornenil.

Tabla 1. Datos de $^1\text{H}$ RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de <b>1</b> .		
		$[\text{Rh}] = [\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$
Complejo	<b>1a</b>	<b>1b</b>
$\delta\text{H1}$	2.63(a)	2.73(a)
$\delta\text{H2} / \delta\text{H2}'$	1.19 (m) / -0.14(dd)	1.37 (a) / 0.58 (dd)
$^2\text{J}(\text{H},\text{H}); ^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	11.9; 5.0	11.7; 4.6
$\delta\text{H3}$	2.36(a)	2.40(a)
$\delta\text{H4}$	5.51(dd)	5.44(m)
$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	5.4; 3.0	
$\delta\text{H5}$	5.30(m)	4.53(m)
$\delta\text{H6}$	2.49(a)	2.36(a)
$\delta\text{H7} - \text{H7}'$	0.98(m)	0.98(m)
$\delta(\text{H-CO})$	10.43(s)	10.40(s)

Debido a la inestabilidad de este complejo en los disolventes habituales utilizados en resonancia magnética nuclear, no ha sido posible realizar el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN.

### II.1.1.1- Reactividad e isomerización del complejo $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$

El complejo **1** es inestable en disolución y experimenta reacciones que se recogen en el Esquema 1. Dependiendo del disolvente, puede generar un dímero  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**), con eliminación de norborneno (Esquema 1i), o transformarse en su isómero nortriciclil  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**3**) (Esquema 1ii). Este isómero nortriciclil, a su vez, conduce al dímero (**2**) por eliminación de nortriciclano (Esquema 1iii).



**Esquema 1.** Especies generadas en la transformación de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**).

#### II.1.1.1a- Formación del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$ .

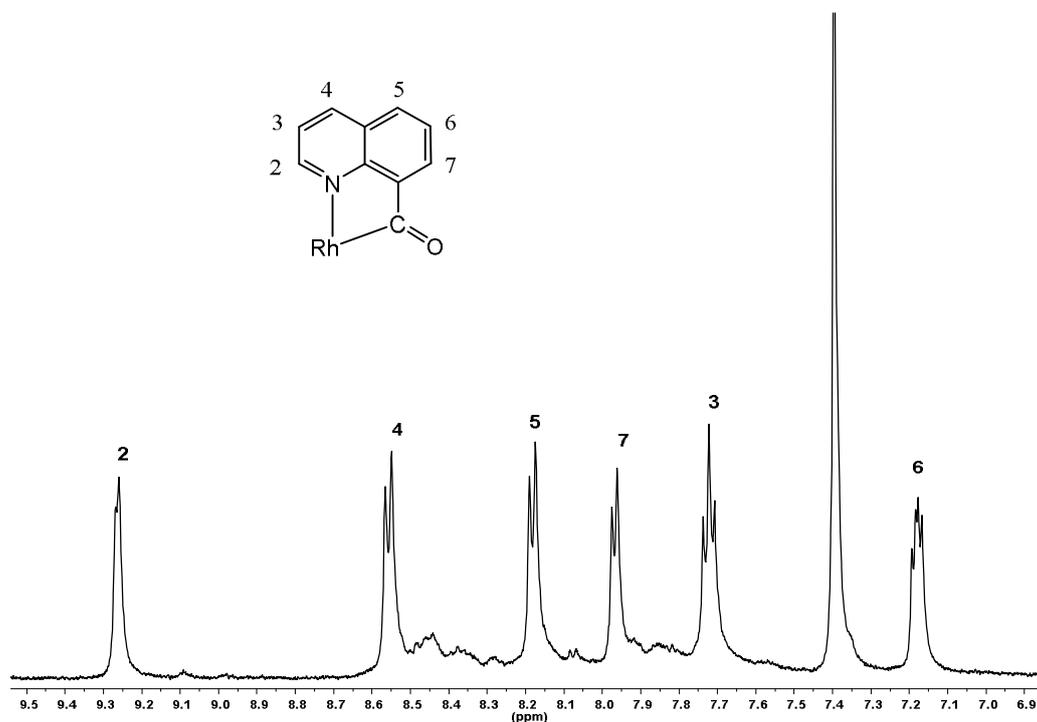
La disolución del complejo **1** en diclorometano conduce a la activación del enlace C-H de la molécula  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O}$  coordinada y tiene como resultado la transferencia de hidrógeno del aldehído al grupo alqueno enlazado, para generar lentamente el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**), que precipita en el medio de reacción, por eliminación de norborneno, según el Esquema 1i. Este compuesto contiene dos fragmentos diacilrodio(III) enlazados por puentes cloruro.

El espectro de IR del complejo **2** muestra las bandas a 1673 y 1642  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la vibración del enlace C=O, desplazadas hacia frecuencias más bajas que en el ligando libre. Este complejo se comporta como no electrolito en disolución de acetona, mientras que en metanol el valor de la conductividad molar es de 124  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , lo que indica que se ha producido la ionización, probablemente con ruptura de los puentes cloruro.

Respecto a la espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) se observa la señal que coincide con la formulación del complejo  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2$  con  $[\text{M}^+] = 900$ .

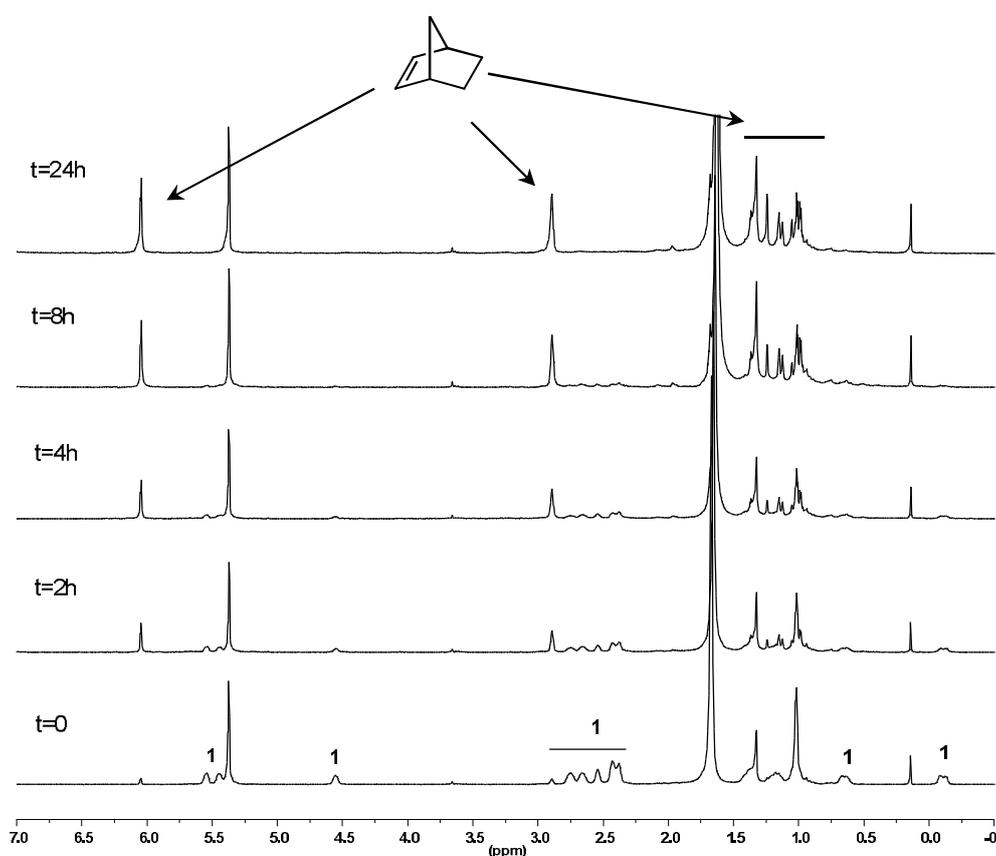
En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN que se muestra en la Figura 3, se observan las señales debidas al dímero formado a 9.26 (m), 8.56 (d,  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.0 \text{ Hz}$ ), 8.18 (d,  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.7 \text{ Hz}$ ), 7.97 (d,  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ ), 7.72 (m) y 7.18 (m) ppm. Estas señales se han asignado por similitud con las del ligando libre.<sup>1</sup>

La baja solubilidad del compuesto en los disolventes deuterados habituales, hace inviable la realización de un experimento RMN 2D que permita asignar las resonancias, así como la realización de un espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN.



**Figura 3.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]$  (**2**).

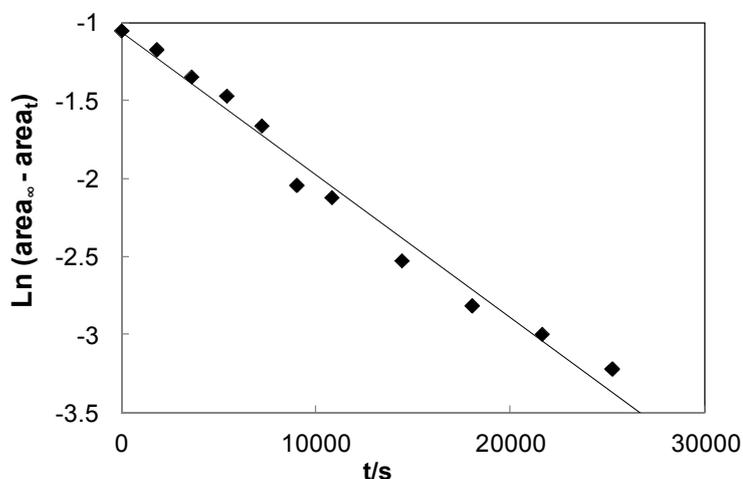
Se ha seguido la reacción de formación de este compuesto, **2**, por resonancia magnética nuclear de protón en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . El espectro de  $^1\text{H}$  RMN a distintos tiempos se recoge en la Figura 4. Estudiando estos espectros, se observa la desaparición de las señales características del compuesto **1**, y la aparición simultánea de las señales debidas al norborneno libre como dos singletes a 6.03 ppm y 2.80 ppm y una serie de multipletes en el rango de 1.0 a 2.0 ppm, que aumentan con el tiempo. Simultáneamente se observa la aparición de un precipitado amarillo correspondiente al complejo **2**. No se pudo observar la formación de ningún complejo intermedio.



**Figura 4.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a distintos tiempos. Aparición de norborneno libre.

El lento transcurso de esta reacción, nos ha permitido llevar a cabo un estudio cinético de la misma en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , que se ha seguido a través de la evolución del área del pico de norborneno a 6.03 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN a lo largo del tiempo.

La Figura 5 muestra la gráfica de una cinética de primer orden para esta reacción que permite obtener una constante cinética para el proceso  $k_{obs} = (9.2 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $t_{1/2} = 7.7 \times 10^3 \text{ s}$ ).

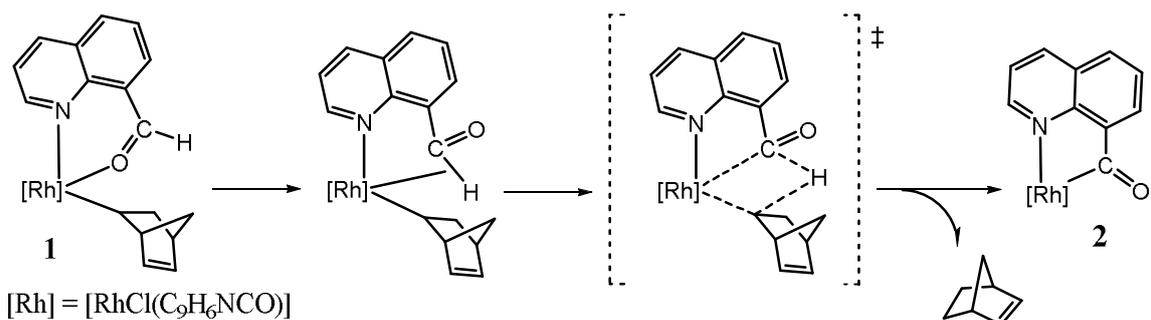


**Figura 5.** Representación de la reacción de formación del norborneno a partir del complejo **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Cinética de primer orden.

La reacción de transformación del complejo **1** en **2** supone una activación del enlace C-H del aldehído coordinado. Complejos de metales de transición pueden promover esta activación mediante una adición oxidativa. En este caso sin embargo, esto no parece muy probable, ya que implicaría intermedios de reacción de rodio(V), poco comunes.<sup>9-13</sup>

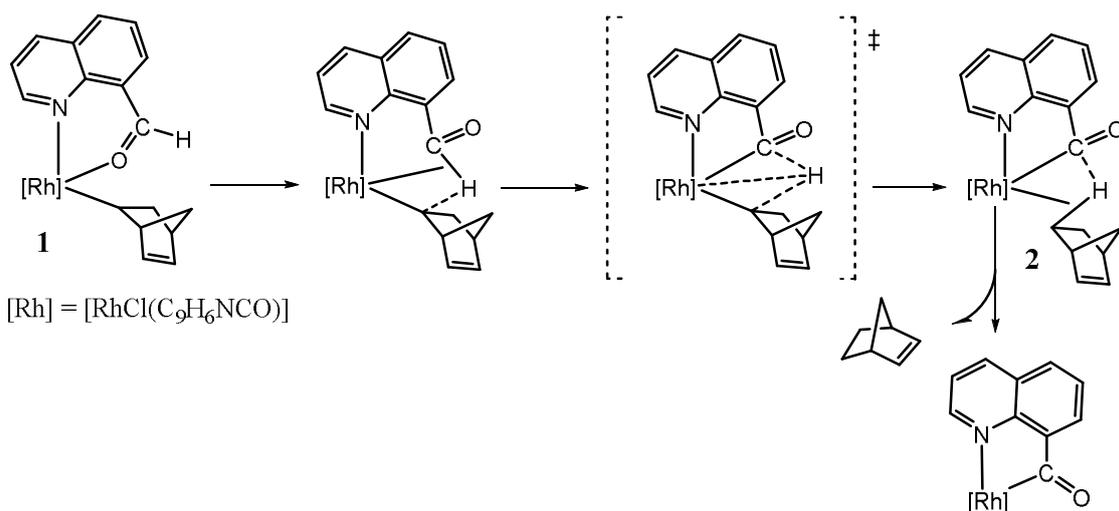
Otra posibilidad que parece más factible, es la metátesis del enlace  $\sigma$ , o el denominado mecanismo de metátesis asistida por complejos  $\sigma$  ( $\sigma$ -CAM),<sup>14</sup> que requieren grupos norbornenil y fragmentos aldehído en posiciones mutuamente cis como es el caso del complejo **1b**, y que se representan en los Esquemas 2 y 3, respectivamente. La especie **1a** podría experimentar también esta reacción previa isomerización a **1b**.

La metátesis de enlace  $\sigma$  supondría en nuestro caso la ruptura del enlace Rh-O y la formación del complejo  $\sigma$  con el enlace C-H del aldehído, para alcanzar un estado de transición de cuatro centros que permita llegar a los productos finales de reacción, como se muestra en el Esquema 2.



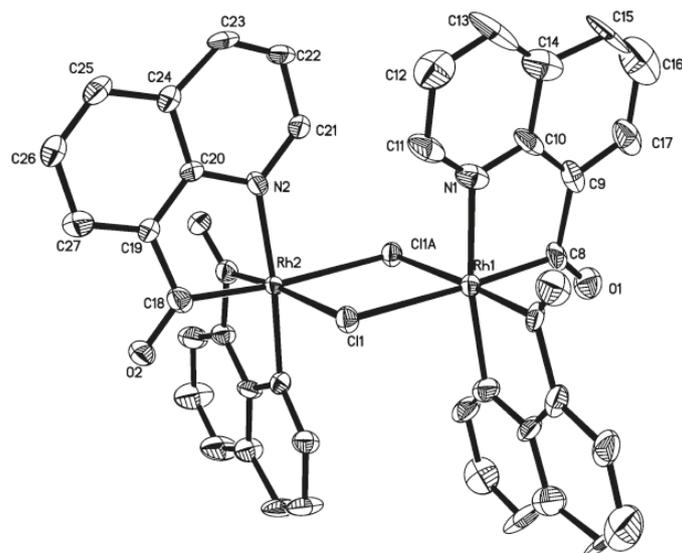
**Esquema 2.** Metátesis del enlace  $\sigma$ .

Por su parte el mecanismo  $\sigma$ -CAM, que se muestra en el Esquema 3, supone la transferencia de hidrógeno de aldehído a alqueniilo asistida por el metal formando un complejo  $\sigma$  con el enlace C-H del aldehído y posterior formación de complejo  $\sigma$  con el enlace C-H del alqueniilo, a través de un estado de transición donde se establece una interacción Rh-----H.



**Esquema 3.** Mecanismo  $\sigma$ -CAM.

Se ha conseguido aislar un monocristal del compuesto **2**, [C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Rh]<sub>2</sub>, adecuado para el estudio por difracción de rayos X. La estructura del compuesto se muestra en la Figura 6 y valores seleccionados de los ángulos y distancias de enlace se encuentran en la Tabla 2.



**Figura 6.** Estructura del complejo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**).

La geometría en torno a cada átomo de rodio es un octaedro donde cuatro posiciones están ocupadas por ligandos quelato, con los átomos de nitrógeno mutuamente trans, y las otras dos por ligandos cloruro puente, en trans a los carbonos de los grupos acilo terminales de los ligandos acil-quinolina. La distancia Rh-Cl puente (2.58(1) Å) es ligeramente más larga que las distancias Rh-Cl terminal observadas para los compuestos que contienen ligandos cloruro trans a grupos acilo terminales (2.521(1) Å) o a grupos acilo puente pertenecientes a ligandos quelato derivados de o-difenilfosfina(benzaldehído) (2.510(3) Å).<sup>15, 16</sup> La distancia Rh1-Rh2 de 3.780(2) Å, larga, excluye cualquier interacción metal-metal.

Se observa que los grupos de mayor influencia trans, los acilos, se encuentran en trans a los cloruros puente, y los átomos de nitrógeno de los grupos quinolina se encuentran mutuamente trans en cada fragmento.

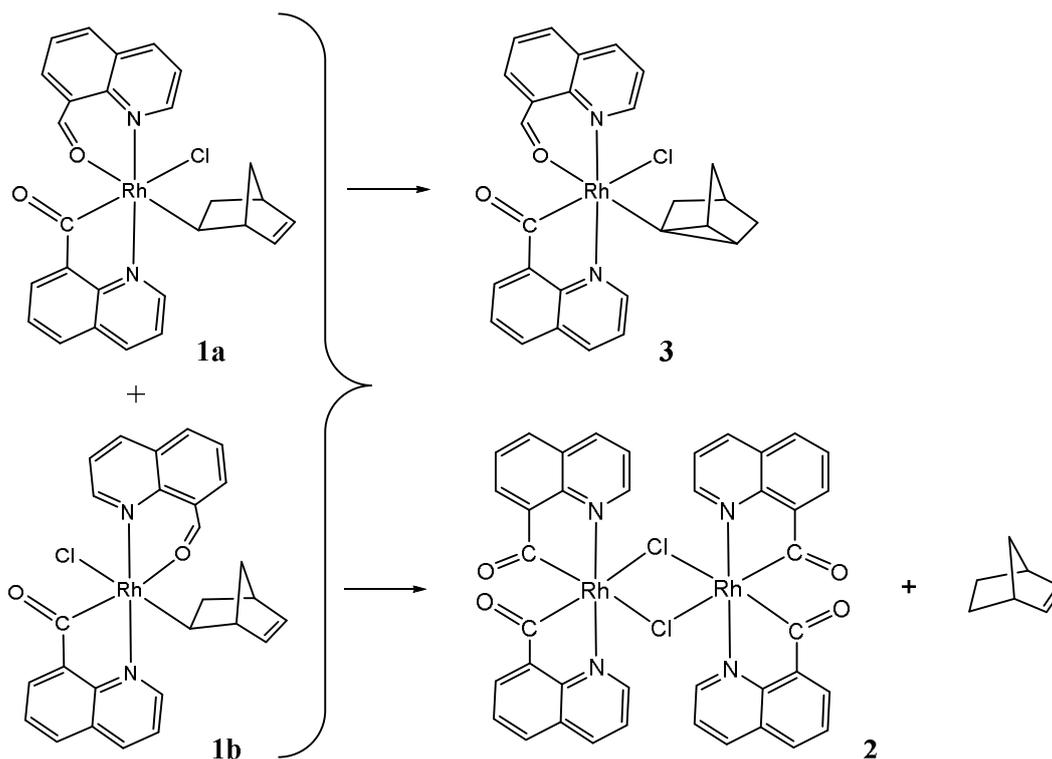
**Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo  
[[Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2) con desviaciones estándar entre paréntesis**

Distancias de enlace			
Rh(1)-N(1)	2.09(2)	Rh(2)-N(2)	2.03(2)
Rh(1)-C(8)	1.96(3)	Rh(2)-C(18)	1.94(3)
Rh(1)-Cl(1)	2.584(7)	Rh(2)-Cl(1)	2.579(7)
C(8)-O(1)	1.15(3)	C(18)---O(2)	1.21(3)
Ángulos de enlace			
Cl(1)-Rh(1)-Cl(1A)	85.8(3)	Cl(1)-Rh(2)-Cl(1A)	86.0(3)
Cl(1)-Rh(1)-C(8)	177.2(9)	Cl(1)-Rh(2)-C(18)	93.4(7)
Cl(1)-Rh(1)-N(1)	94.4(7)	Cl(1)-Rh(2)-N(2)	91.9(5)
Cl(1)-Rh(1)-N(1A)	92.3(5)	Cl(1)-Rh(2)-N(2A)	92.2(5)
Cl(1)-Rh(1)-C(8A)	93(1)	N(2)-Rh(2)-C(18)	81.7(9)
C(8)-Rh(1)-N(1)	84.2(4)	C(18)-Rh(2)-C(18A)	88(2)
N(1)-Rh(1)-C(8)	83(1)	C(18)-Rh(2)-N(2A)	94.2(9)
C(8)-Rh(1)-C(8A)	89(1)	N(2)-Rh(2)-N(2A)	174(1)
C(8)-Rh(1)-N(1A)	90(1)		
N(1)-Rh(1)-N(1A)	171(1)		

II.1.1.1b- Formación del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO-κN, κO)].

En CH<sub>3</sub>OH el complejo **1** experimenta dos reacciones de manera competitiva como se muestra en el Esquema 4.

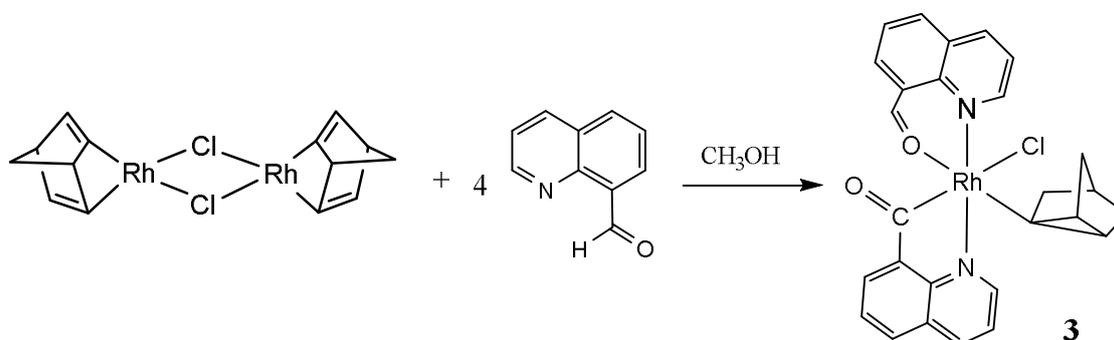
Una primera reacción es la isomerización del complejo **1** en el derivado nortricliclil [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO-κN,κO)] (**3**), debido al cierre del anillo del grupo norbornenil. Además, se produce la reacción descrita anteriormente con la formación del compuesto **2** y norborneno libre que tenía lugar en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Esquema 4.** Reacciones competitivas del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**) en metanol.

Esta propuesta se basa en el estudio “in situ” realizado en  $\text{CD}_3\text{OD}$ , que se detalla más adelante. La reacción de formación del nortricicilil se completa en 8 horas, dando un solo isómero.

Este comportamiento, llevó a la síntesis directa del complejo **3** a partir del dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  y  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  en metanol, según se muestra en la Reacción 2.



**Reacción 2.** Formación del complejo **3**, a partir del dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ .

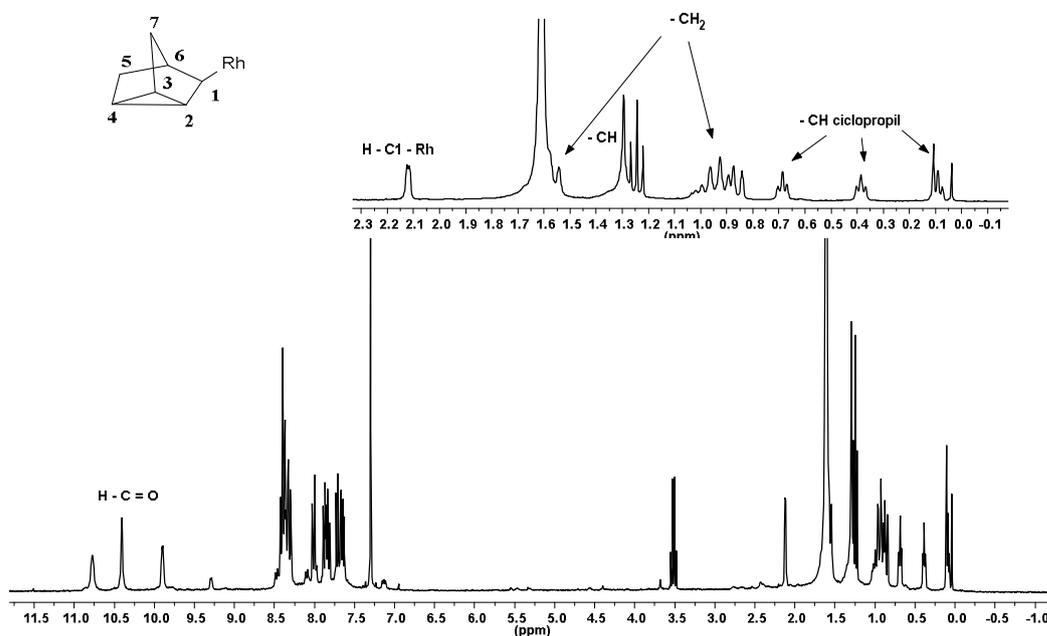
La estructura posible para el compuesto **3**, debiera cumplir el requisito de tener los grupos nortricicilil y acilo de mayor influencia trans, en trans a átomos más

electronegativos. Si además suponemos que los dos átomos de nitrógeno se disponen mutuamente trans, podemos proponer dos estructuras posibles, las indicadas para el complejo **1**. Dado que sólo se obtiene una especie para el complejo **3**, se propone en este caso que el acilo se sitúe en trans a cloruro y el alquilo en trans a oxígeno aunque no podemos excluir la otra alternativa.

El espectro de IR del complejo **3** es muy similar al del complejo **1**, muestra dos bandas a 1671 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  debidas a la vibración del enlace C=O, desplazadas hacia frecuencias más bajas que la del ligando libre, indicando la coordinación del oxígeno del aldehído (HC=O) de la molécula  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}-\kappa\text{N},\kappa\text{O}$  y la coordinación  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}$  (C=O), ambas como quelato.

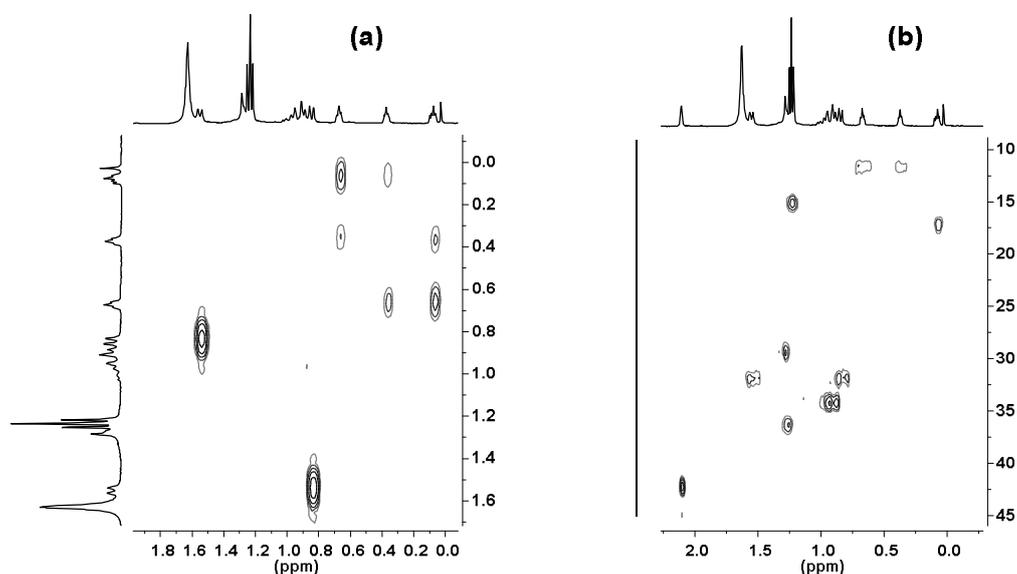
El complejo **3**, al igual que el **1**, se comporta como no electrolito en acetona, mientras que en metanol, la conductividad molar con un valor de 60  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , indica que se produce una marcada disociación de cloruro.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo en  $\text{CDCl}_3$  confirma la presencia de una sola especie y muestra las resonancias esperadas para el fragmento nortricyclil <sup>17-20</sup> como puede verse en la Figura 7.



**Figura 7.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}-\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**3**).

La asignación de las señales del grupo nortriccilil se ha realizado mediante experimentos RMN 2D. La Figura 8 recoge los espectros realizados al complejo **3**.

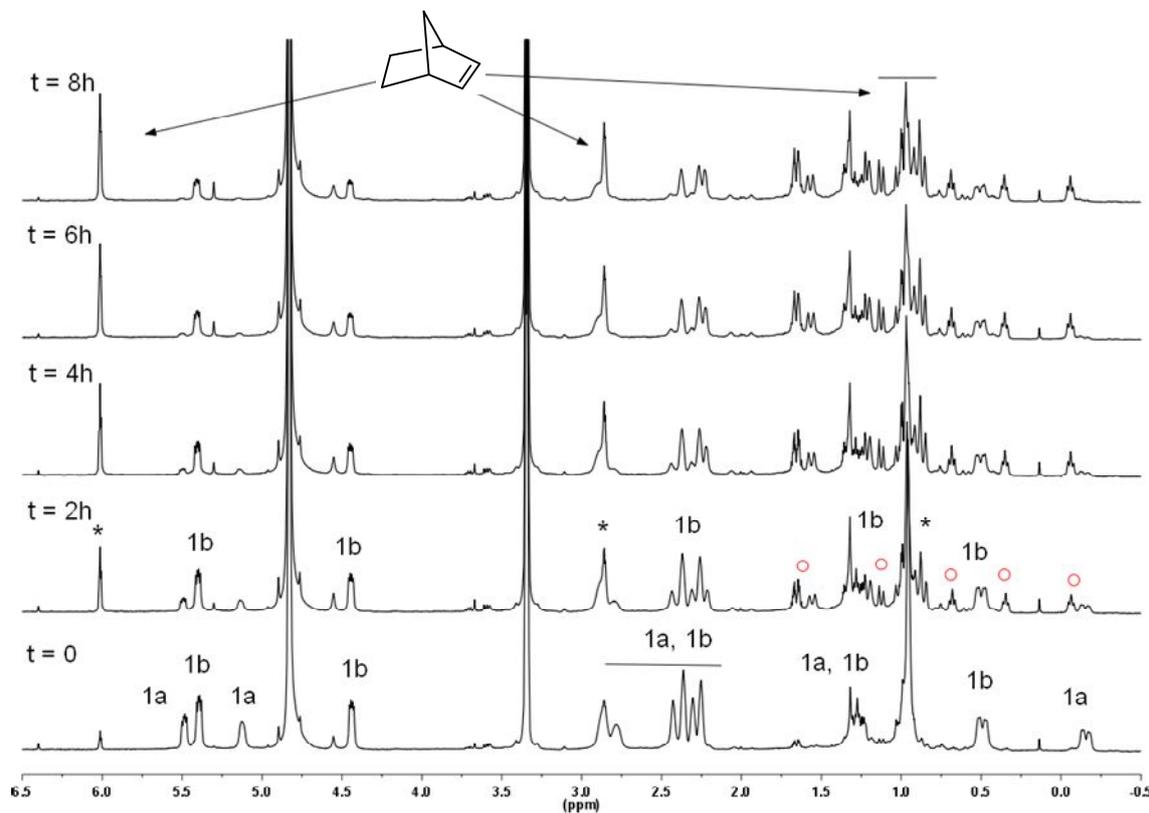


**Figura 8.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**3**).

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN presenta un multiplete a 2.12 ppm correspondiente al CH-Ntyl enlazado al átomo de rodio (H1). A 1.56 y 0.85 ppm se encuentran dos dobletes, ambos con una constante de acoplamiento  $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 10.0$  Hz, y un multiplete a 0.84 ppm, asignables a los grupos Ntyl- $\text{CH}_2$  (H5-H7). A 1.22 ppm se encuentra una señal debida al grupo Ntyl-CH (H6). Los protones del fragmento Ntyl-ciclopropilo (H2, H3 y H4) se sitúan a 0.68, 0.38 y 0.08 ppm como tripletes con constantes  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5.2$  Hz. Además, a 10.40 ppm, aparece la señal del protón aldehídico H-C=O.

La baja solubilidad del compuesto **3** en  $\text{CDCl}_3$  hace imposible realizar el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono. Mediante el experimento RMN 2D HSQC, ha sido posible la asignación de los carbonos, por correlación. En este espectro se encuentra una señal a 42.4 ppm para el carbono enlazado al átomo de rodio, dos señales situadas a 32.9 y 34.4 ppm que se correlacionan con H5 - H7, y las resonancias de la zona de 11.0 a 17.3 ppm, lo hacen con los protones del fragmento ciclopropilo. A 29.7 ppm aparece una señal que se puede atribuir al C6. Se observa una señal a 196.9 ppm que se asigna al carbono del aldehído H-C=O.

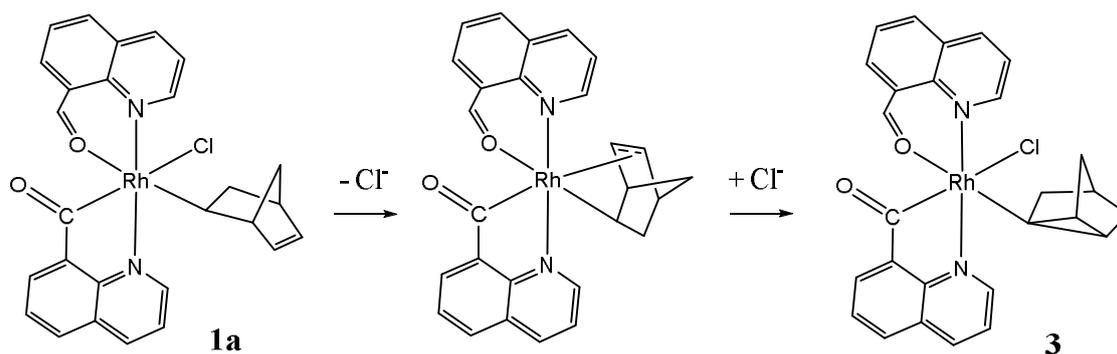
Se ha estudiado por  $^1\text{H}$  RMN las transformaciones que experimenta el complejo **1** en metanol. En la Figura 9 se recogen los espectros de  $^1\text{H}$  RMN realizados a una disolución del complejo **1** en  $\text{CD}_3\text{OD}$ . En estos espectros se observa a lo largo del tiempo como uno de los dos isómeros norbornenil (**1a**) desaparece más rápidamente que el otro (**1b**).



**Figura 9.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN de la transformación del compuesto **1** en  $\text{CD}_3\text{OD}$  a distintos tiempos. Formación de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**3**,  $\circ$ ) y aparición de norborneno libre (\*).

Analizando los espectros de  $^1\text{H}$  RMN a distintos tiempos, se observa la desaparición de las señales debidas al grupo norbornenil, y la formación de un conjunto nuevo de picos correspondientes a su producto de isomerización, nortricicilil. Se observa también de forma simultánea, la aparición de un precipitado amarillo, debido a la formación del compuesto **2**, y las señales indicativas del norborneno libre, que queda en disolución al formarse el dímero y que van aumentando en intensidad con el tiempo. La identificación del sólido amarillo se realizó por  $^1\text{H}$  RMN de su disolución en  $\text{CDCl}_3$ . Este último comportamiento es similar al que ocurre en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Se observa que en disolventes polares se puede producir la reacción de isomerización de norbornenil a nortriciclil que no es posible en disolventes apolares. Creemos por lo tanto que esta reacción puede ocurrir a través de la disociación del cloruro y coordinación del ligando norbornenil en forma enil  $\pi$ - $\sigma$ , como grupo norbornenil quelatado. Esta coordinación podría activar el doble enlace olefinico y facilitar la formación del triciclo para dar el derivado  $\sigma$ -nortriciclil, tal y como se indica en el Esquema 5.



**Esquema 5.** Isomerización del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**) en  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Nuestra propuesta queda avalada porque en la formación de complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NBD})]$  a partir de  $[\{\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\}_2\text{HCl}_3]$  y norbornadieno,<sup>21</sup> se han detectado por RMN intermedios de reacción inestables, designados como complejos 2,3,5- $\eta$ -norbornenil. Es conocido también que algunos complejos enil  $\pi$ - $\sigma$  norbornenil de paladio (II) o platino (II) con distintos ligandos dadores, promueven la reacción de cierre del anillo dando los derivados  $\sigma$ -nortriciclil correspondientes.<sup>22, 23</sup>

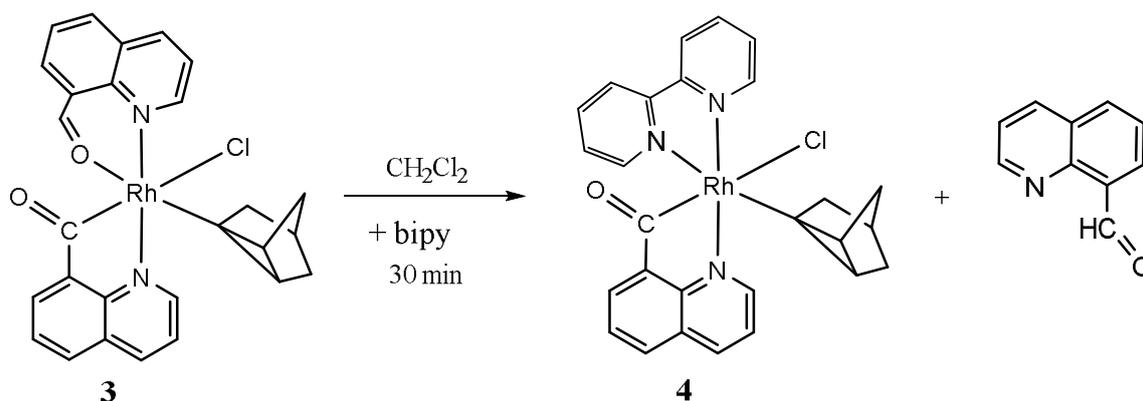
Además esta propuesta explicaría el transcurso de las dos reacciones distintas debidas al comportamiento diferente de las dos posibles estructuras del complejo **1**, ya que el isómero que presenta el ligando cloruro en cis al norbornenil (**1a**), en principio podría experimentar más fácilmente la reacción de isomerización. Por su parte, el isómero **1b** con los grupos acilo y norbornenil mutuamente cis generaría el complejo **2** y norborneno (ver Esquema 4). Estos resultados apoyan también que la estructura más razonable para el complejo **3** sea la indicada en el Esquema 5.

El complejo **3** es inestable en disolución, tanto de diclorometano como de metanol, provocando la activación del enlace C-H del aldehído de la molécula de

$C_9H_6NCHO$  para dar lentamente el complejo **2** con formación de nortriciclano,<sup>24</sup> que ha sido identificado por resonancia magnética nuclear de  $^1H$  RMN, según un comportamiento similar al del complejo **1**. Este resultado requiere que, al igual que en **1**, en el complejo **3** el grupo nortricicilil y el fragmento aldehído se encuentren mutuamente cis previa isomerización, permitiendo la metátesis del enlace  $\sigma$  o el mecanismo  $\sigma$ -CAM, análogos a los representados en los Esquemas 2 y 3.

### II.1.1.2- Reactividad del complejo $[RhCl(C_9H_6NCO)(C_7H_9-Ntyl)(C_9H_6NCHO-\kappa N, \kappa O)]$ con 2,2'-bipiridina.

El complejo **3** reacciona con 2,2'-bipiridina en diclorometano en relación (Rh : 2,2'-bipiridina = 1 : 1), desplazando al quelato aldehído-quinolina, para dar el compuesto  $[RhCl(C_9H_6NCO)(C_7H_9-Ntyl)(bipy)]$  (**4**), según la reacción:



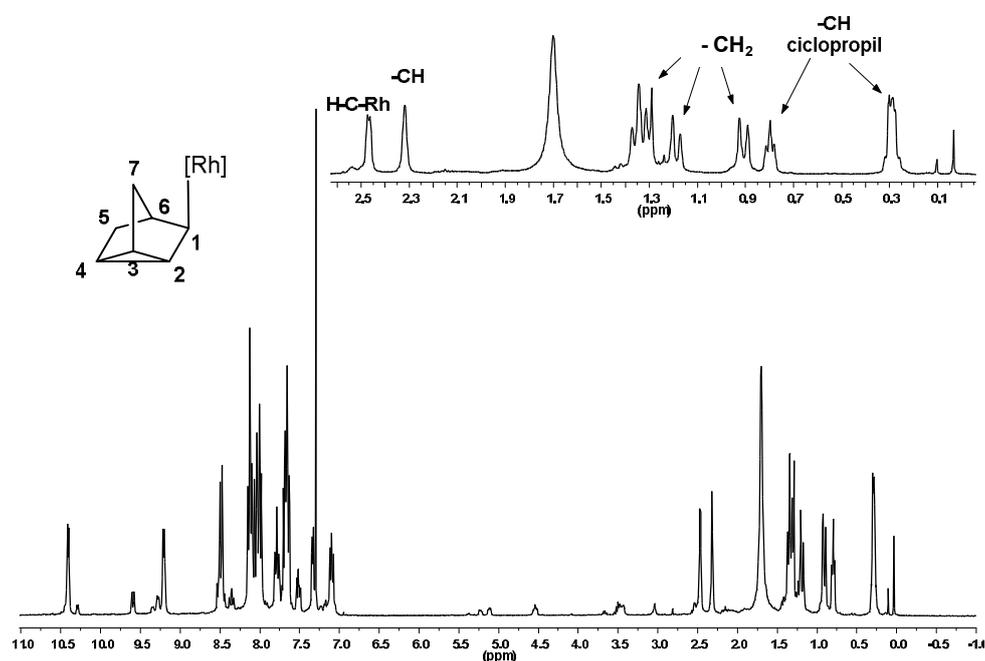
#### Reacción 3. Formación del complejo $[RhCl(C_9H_6NCO)(C_7H_9-Ntyl)(bipy)]$ (**4**).

El espectro de IR para este compuesto muestra una banda a  $1636\text{ cm}^{-1}$ , debida a la vibración del enlace  $C=O$ .

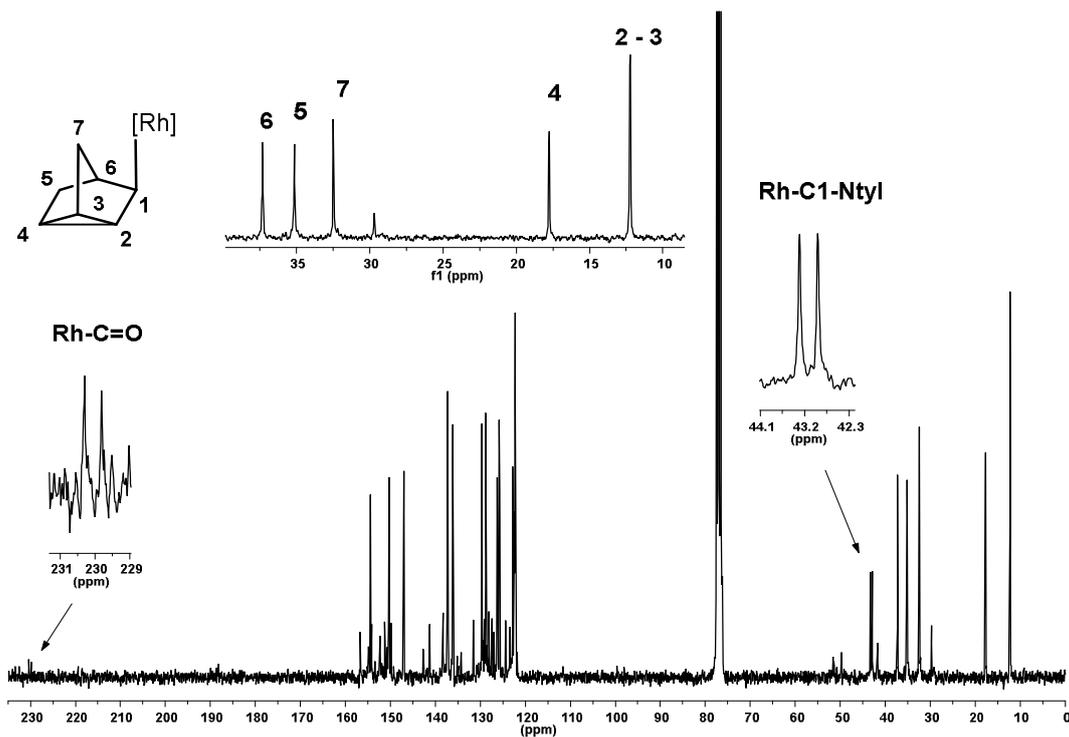
Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  RMN realizados en  $CDCl_3$ , muestran las señales correspondientes al grupo nortricicilil que se han asignado a partir de los experimentos en dos dimensiones, COSY y HSQC. Estos espectros se recogen en las Figuras 10, 11 y 12.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN es similar al del compuesto **3**. El grupo nortriciclil se caracteriza por un multiplete a 2.47 ppm correspondiente al CH-Ntyl enlazado al átomo de rodio (H1) ya que se correlaciona con una señal en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN situada a 43.1 ppm, y que se presenta como doblete debido al acoplamiento con el rodio ( $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C}) = 28$  Hz). A 1.19 y 0.91 ppm se encuentran dos dobletes con  $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 10.0$  Hz, y un multiplete a 1.34 ppm, correspondientes a Ntyl- $\text{CH}_2$  (H5-H7), también aparecen las señales debidas al fragmento Ntyl-ciclopropilo (H2, H3 y H4), un triplete a 0.80 ppm con  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5.1$ , un multiplete a 0.29 ppm y por último un singlete a 2.32 ppm debido al grupo Ntyl-CH (H6).

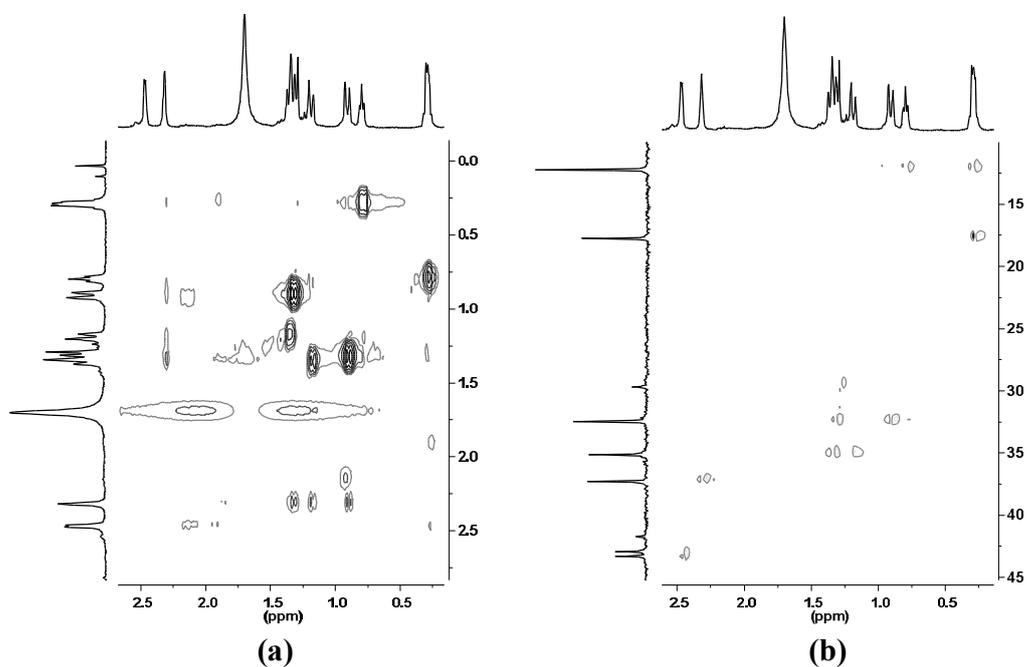
En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en la zona de campos bajos, a 230.1 ppm se observa un doblete correspondiente al grupo acilo con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$  de 37 Hz. El resto de los carbonos de grupo nortriciclil, se sitúan en rangos similares al complejo **3** y aparecen como singletes a: 12.2 y 17.8 ppm para los carbonos C2 - C4, 35.1 y 32.5 ppm para los carbonos C5 y C7 y 37.3 para el C6.



**Figura 10.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{bipy})]$  (**4**).



**Figura 11.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{bipy})]$  (4).



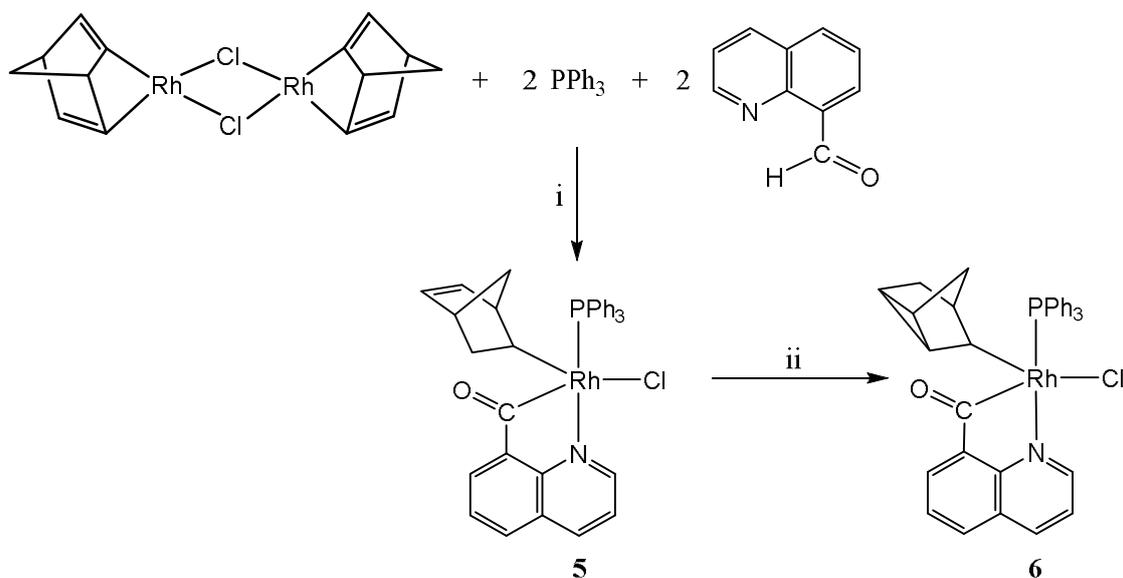
**Figura 12.** Experimentos RMN 2D: (a) COSY y (b) HSQC en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{bipy})]$  (4).

## II.1.2 Reactividad de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ con quinolina-8-carbaldehído y trifenilfosfina.

### II.1.2.1.- Formación de complejos pentacoordinados $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$

La reacción del dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con trifenilfosfina y quinolina-8-carbaldehído en benceno, en relación  $\text{Rh} : \text{PPh}_3 : (\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}) = 1 : 1 : 1$ , conduce a la coordinación del ligando  $\text{PPh}_3$  con ruptura de los puentes cloruro y a la adición oxidativa del aldehído con la formación del quelato acilquinolina, seguida la inserción de norbornadieno en el enlace  $\text{Rh-H}$  generando un ligando  $\sigma$ -norbornenil.

El resultado de la reacción es la formación de un complejo insaturado de  $\text{Rh}(\text{III})$ , de formulación  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$  (**5**). Esta especie isomeriza fácilmente en disolución dando lugar al derivado nortriciclil  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**), según se muestra en el Esquema 6.



**Esquema 6.** Formación de los complejos (i):  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$  (**5**) en  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $0^\circ\text{C}$  y (ii):  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (7h).

Cabe señalar que el ligando  $\text{PPh}_3$  permite la obtención de especies de acilquinolina de rodio(III) insaturadas y estables como  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .<sup>25</sup> Siguiendo esta línea, en trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio, se ha observado que la reacción de  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$  con *o*-difenilfosfina(benzaldehído) genera

complejos insaturados que conducen directamente a la formación de derivados con ligandos nortricielil.<sup>17</sup>

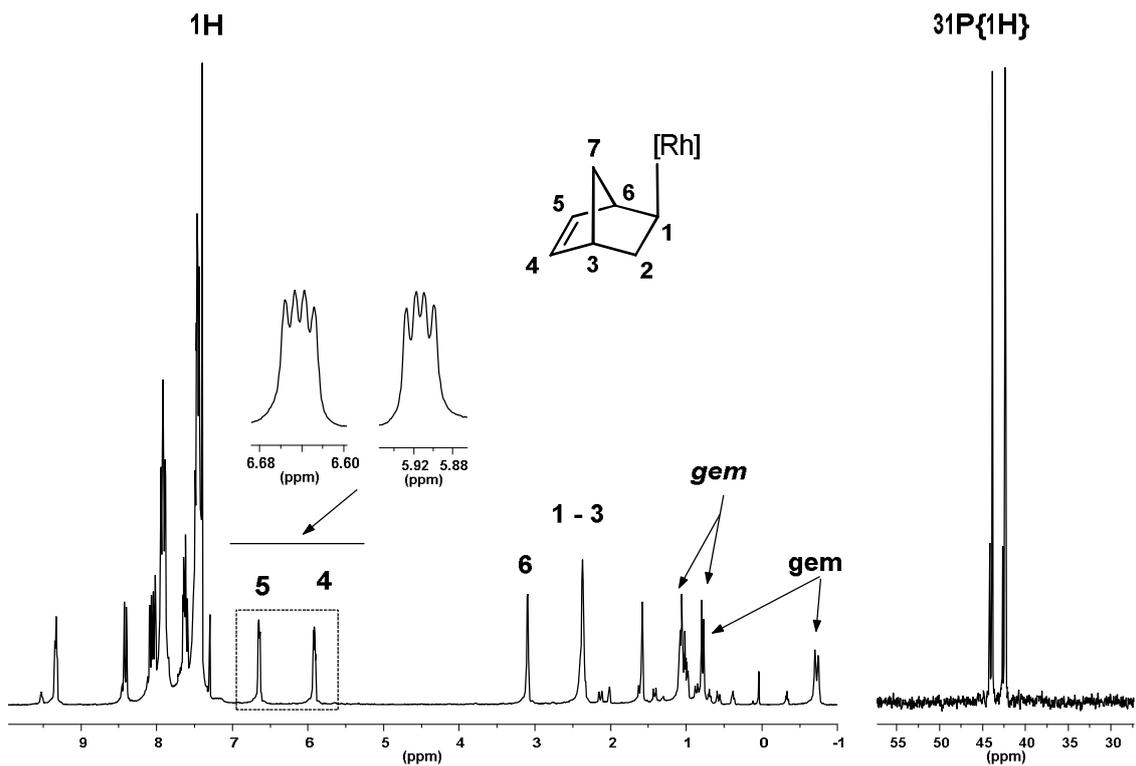
El espectro de IR del complejo **5** presenta una banda en la zona de 1650 - 1670  $\text{cm}^{-1}$  indicando la presencia del grupo acilo terminal. Este complejo, se comporta como no electrolito en acetona.

Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, para este complejo realizados en  $\text{CDCl}_3$ , se muestran en la Figura 13.

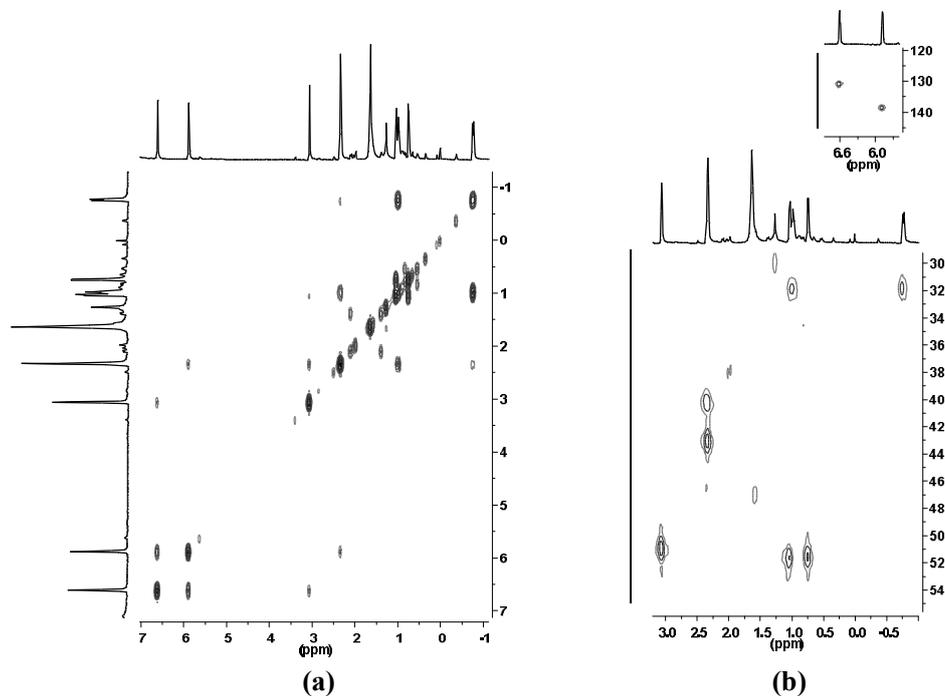
En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **5** se observan dos señales características de los protones olefinicos del grupo norbornenil. Ambas se presentan como doblete de dobletes y aparecen a 5.91 ppm correspondiente a H4, ( $^3\text{J}(\text{H5}, \text{H4}) = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{H3}, \text{H4}) = 3.0 \text{ Hz}$ ) y a 6.64 ppm ( $^3\text{J}(\text{H6}, \text{H5}) = 2.8 \text{ Hz}$ ), H5. El conjunto de señales situadas en el rango de 3.10 a -0.72 ppm, se han asignado a los distintos protones del grupo norbornenil mediante los experimentos RMN 2D (Figura 14). La señal correspondiente al grupo -CH coordinado al rodio se sitúa a 2.37 ppm. Del espectro HSQC se pueden deducir la señales de los grupos  $\text{Nbyl-CH}_2$  correspondientes a las posiciones H2 y H7, -0.72 (d) con  $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 12.4 \text{ Hz}$  y 1.02 (m) ppm, y 0.78 (d) con  $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.9 \text{ Hz}$  y 1.02 (m) ppm. Por último los grupos  $\text{Nbyl-CH}$  de las posiciones H3 y H6 se encuentran a 2.37 (s) y 3.10 (s) ppm, respectivamente. Los datos se recogen en la Tabla 3.

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN contiene un doblete a 43.1 ppm debido al acoplamiento con el rodio, y la constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  de 183 Hz, sugiere que el átomo de fósforo está en trans a un átomo electronegativo como puede ser N o Cl.<sup>26</sup> Como puede verse en el espectro, debido a la rapidez con la que este complejo isomeriza en disolución, aparece otro doblete menos intenso que corresponde al derivado nortricielil que ha comenzado a formarse.

Por este motivo, no se ha podido registrar el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. No obstante, el experimento RMN 2D-HSQC, confirma la posición de los carbonos olefinicos en la zona 120 - 140 ppm, ayudando a identificar los protones correspondientes a los dos grupos  $\text{Nbyl-CH}_2$  de las posiciones 2 y 7, y sitúa el resto de los carbonos entre 30 y 56 ppm. (Figura 14).

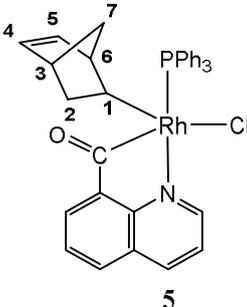


**Figura 13.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$  (5).



**Figura 14.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de 5.

**Tabla 3. Datos de  $^1\text{H}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) del complejo 5**

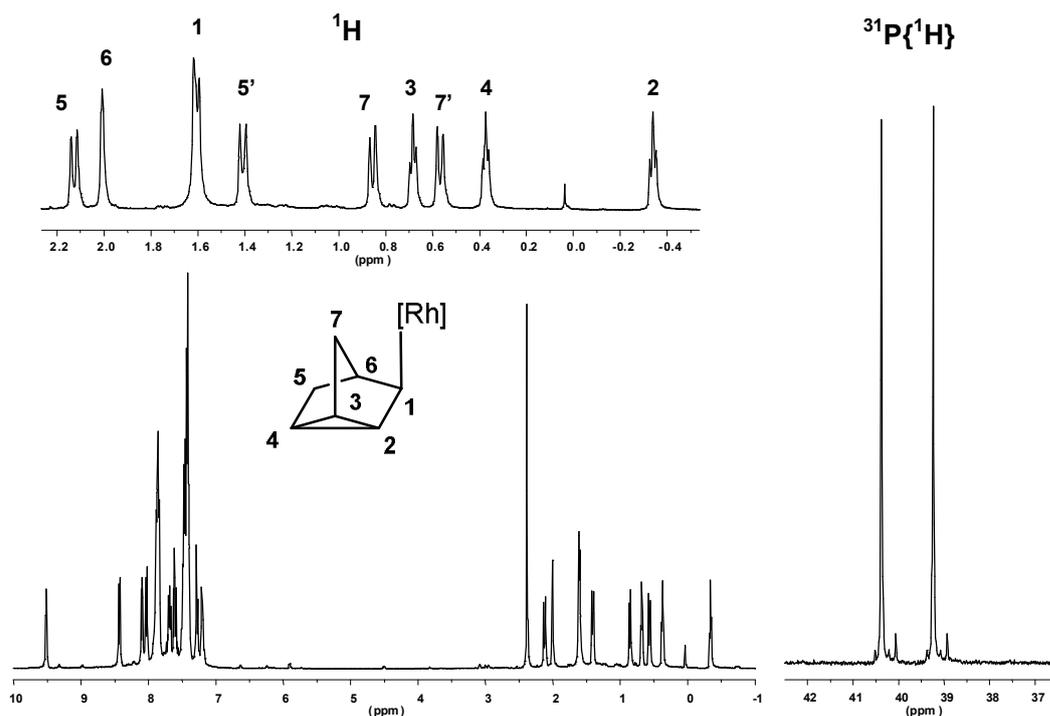
Complejo	$^1\text{H}$ RMN	
	$\delta\text{H1}$	2.37 (s)
	$\delta\text{H2 y H7}$	-0.72 (d), 1.02 (m), 0.78 (d), 1.02 (m)
	$^2\text{J(H, H)}$	12.4      7.9
 <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>	$\delta\text{H3}$	2.37 (s)
	$\delta\text{H4}$	5.91 (dd)
	$^3\text{J(H5, H4); } ^3\text{J(H3, H4)}$	5.5; 3.0
	$\delta\text{H5}$	6.64 (dd)
	$^3\text{J(H6, H5)}$	2.8
	$\delta\text{H6}$	3.10 (s)

Nuestra propuesta estructural para el complejo **5** está basada en la estructura cristalina de su isómero **6**, indicada en el Esquema 6.

Cuando el complejo  $\sigma$ -norbornenil, **5**, se disuelve en diclorometano o cloroformo, se transforma fácilmente en su isómero  $\sigma$ -nortricicilil,  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**). La isomerización puede realizarse mediante el mecanismo citado en el apartado anterior, que supone la formación de un intermedio enil  $\sigma - \pi$ , permitiendo el cierre del anillo. En este caso no es necesaria la disociación de ligandos, ya que el rodio está insaturado, por lo que la isomerización puede llevarse a cabo en disolventes no polares, siendo el único requisito que sea soluble en ellos.

El espectro de IR del complejo **6** presenta una banda en el rango de 1670 a 1646  $\text{cm}^{-1}$  indicando la presencia del grupo acilo terminal.

El complejo se ha caracterizado también mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , así como experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC, utilizando disoluciones del mismo en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros se recogen en las Figuras 15, 16 y 17.

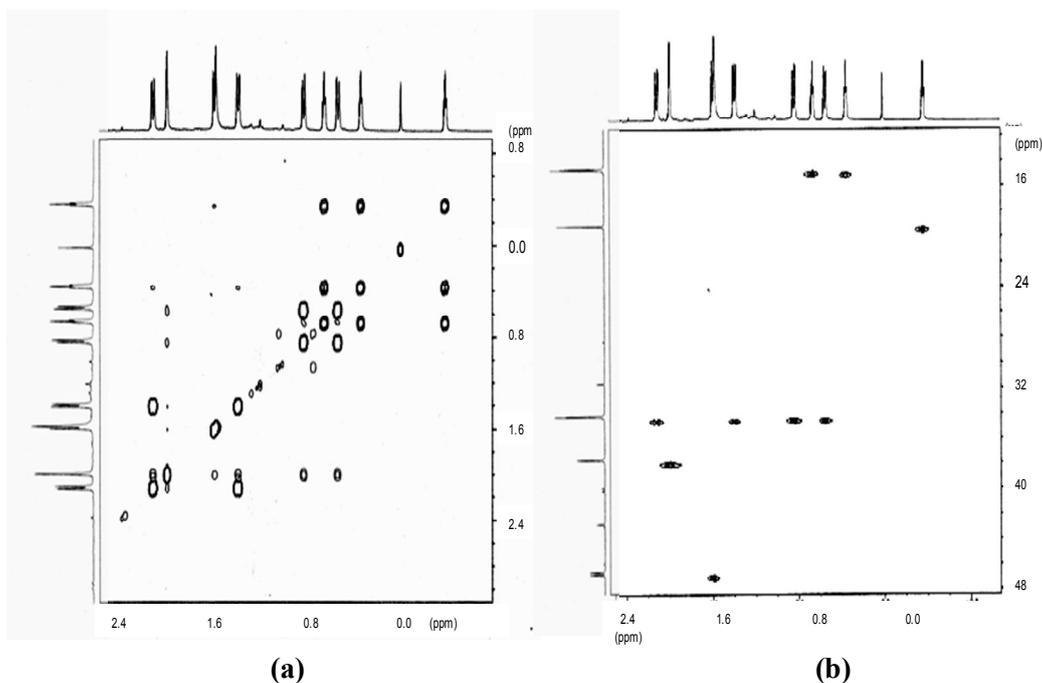


**Figura 15.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**)

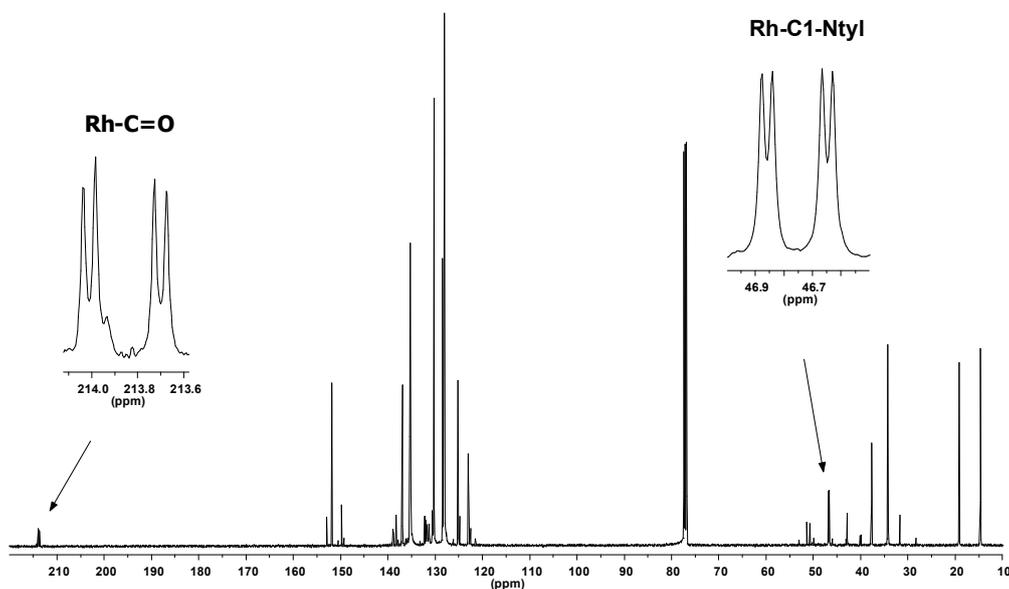
En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN, puede observarse la ausencia de señales en la región olefínica que confirma la isomerización. La señal correspondiente al  $-\text{CH}$  unido al rodio se sitúa a 1.59 ppm en forma de doblete, y presenta una constante de acoplamiento  $^2J(\text{Rh}, \text{H}) = 10.2$  Hz. El espectro consta de una serie de señales, en la región -0.36 a 2.11 ppm, debidas al grupo nortricicilil. El grupo  $\text{Ntyl-CH}_2$  de la posición 5, presenta dos dobletes situados a 2.11 y 1.39 ppm con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 10.3$  Hz. El situado en la posición 7, se caracteriza por dos dobletes a 0.84 y 0.55 ppm, con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 9.9$  Hz. El fragmento  $\text{Ntyl-CH}$  ciclopropilo presenta tres tripletes a 0.66, 0.35, -0.36 ppm, y por último la señal correspondiente al  $\text{Ntyl-CH}$  de la posición 6, aparece como singlete a 1.99 ppm.

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN es similar al obtenido para el complejo **5**, muestra un doblete a 43.4 ppm con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  de 184 Hz.

Del estudio de los espectros en dos dimensiones se pueden caracterizar las distintas señales.



**Figura 16.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**).

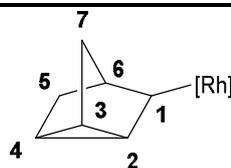


**Figura 17.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**).

El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, presenta en la zona de campos bajos la señal correspondiente al grupo acilo situada a 213.9 ppm como doblete debido a su acoplamiento con el rodio ( $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C}) = 39 \text{ Hz}$ ) y con el fósforo ( $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 7 \text{ Hz}$ ). Las

señales correspondientes al grupo nortrícilil se encuentran en el rango 14.6 – 37.7 ppm. El carbono unido a rodio aparece a 46.8 ppm como doblete de dobletes debido al acoplamiento con el rodio ( $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 27 \text{ Hz}$ ) y con el fósforo ( $^2J(\text{P}, \text{C}) = 5 \text{ Hz}$ ).

<b>Tabla 4. Datos de <math>^1\text{H}</math> y <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b> <b>RMN (desplazamientos químicos</b> <b>(ppm) y constantes de acoplamiento</b> <b>(Hz))</b>		
<b>Complejo 6</b>	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1 (H-C-Rh)	1.59 (d)	46.8 (dd)
$^2J(\text{Rh}, \text{H})$	10.2	
$^1J(\text{Rh}, \text{C}); ^2J(\text{P}, \text{C})$		27; 5
2 (-CH) ciclopropil	-0.36 (t)	19.1 (s)
$^3J(\text{H3}, \text{H2}); ^3J(\text{H4}, \text{H2})$	5.0	
3 (-CH) ciclopropil	0.66 (t)	14.6 (s)
$^3J(\text{H4}, \text{H3})$	5.1	
4 (-CH) ciclopropil	0.35 (t)	14.7 (s)
5 (-CH <sub>2</sub> ) / 5'(-CH <sub>2</sub> )	2.11 (d) / 1.39 (d)	34.3 (s)
$^2J(\text{H}, \text{H})$	10.3	
6 (-CH)	1.99(s)	37.7(s)
7 (-CH <sub>2</sub> ) / 7'(-CH <sub>2</sub> )	0.84 (d) / 0.55 (d)	34.2(s)
$^2J(\text{H}, \text{H})$	9.9	
(Rh-C=O)		213.9 (dd)
$^1J(\text{Rh}, \text{C}); ^2J(\text{P}, \text{C})$		39; 7



El estudio por difracción de rayos X de los cristales obtenidos por difusión de éter dietílico sobre disoluciones en cloroformo del complejo **6**, [C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>CINOPRh]·CHCl<sub>3</sub>, confirma la estructura que se muestra en el Esquema 6. El cristal consiste en un compuesto neutro de rodio y una molécula de disolvente cloroformo enlazada por enlace de hidrógeno al cloruro. La estructura molecular se muestra en la Figura 18. Los ángulos y distancias de enlace seleccionados se muestran en la Tabla 5.

La geometría entorno al átomo de rodio puede describirse como una bipirámide trigonal distorsionada con la posición apical ocupada por los átomos de N1 y P1, y las posiciones ecuatoriales ocupadas por el C1 del ligando nortricicilil, el C8 del grupo acilo y el ligando cloruro. El átomo de rodio está incluido en el plano C1C8Cl1, la suma de los tres ángulos, Cl1-Rh1-C1, Cl1-Rh1-C8, y C8-Rh1-Cl1, de casi 360°, y el ángulo N1-Rh1-P1 de 174.0(2)° sugieren esta geometría.

**Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)(PPh<sub>3</sub>)] (6) con desviaciones estándar entre paréntesis**

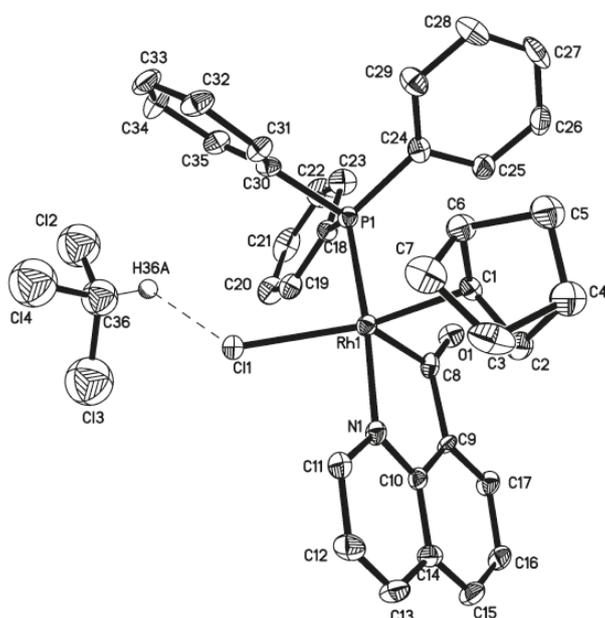
Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-C(1)	2.05(1)	Cl(1)-Rh(1)-N(2)	86.68(2)
Rh(1)-N(1)	2.008(7)	C(8)-Rh(1)-N(2)	91.3(3)
Rh(1)-C(8)	1.90(1)	N(1)-Rh(1)-N(2)	94.8(3)
Rh(1)-Cl(1)	2.551(3)	N(3)-Rh(1)-N(2)	80.4(3)
Rh(1)-N(2)	2.193(7)	C(1)-Rh(1)-N(2)	169.5(4)
Rh(1)-N(3)	2.078(7)	C(8)-Rh(1)-N(1)	84.2(4)
C(1)-C(2)	1.56(1)	Cl(1)-Rh(1)-C(8)	177.5(3)
C(4)-C(5)	1.25(3)	C(8)-Rh(1)-N(3)	92.0(3)
C(8)-O(1)	1.23(1)	N(1)-Rh(1)-N(3)	173.8(3)
N(3)-H(3A)	1.10	C(8)-Rh(1)-C(1)	92.9(4)
N(3)-H(3B)	1.12	N(1)-Rh(1)-C(1)	95.2(4)
O(1)-H(3A)	2.13	C(1)-Rh(1)-N(3)	89.9(4)
N(3)---O(1)	2.98(1)	Cl(1)-Rh(1)-N(1)	94.6(2)
H(3B)---Cl(1')	2.28	Cl(1)-Rh(1)-N(3)	89.0(2)
N(3)---Cl(1')	3.262(7)	Cl(1)-Rh(1)-C(1)	89.4(3)
		N(3)-H(3A)-O(1)	132.4
		N(3)-H(3B)-Cl(1')	145.4

Esta geometría no coincide con la de otros complejos acilrodio(III) pentacoordinados, tales como [Rh(COR)I<sub>2</sub>(LL)] (LL = P o N ligandos dadores), que muestran una geometría piramidal cuadrada con el grupo acilo en posición apical.<sup>27-32</sup>

Derivados del tipo [Rh(COR)Cl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] también adoptan una disposición de pirámide de base cuadrada distorsionada, pero cuando se reemplaza el cloruro por hidruro para dar [Rh(COR)HCl(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], la geometría que éste adopta es de bipirámide trigonal. El mismo comportamiento se observa para [RhCl<sub>2</sub>H(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], pirámide de base cuadrada, y [RhCl(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], bipirámide trigonal.<sup>33-36</sup> Los cálculos teóricos en

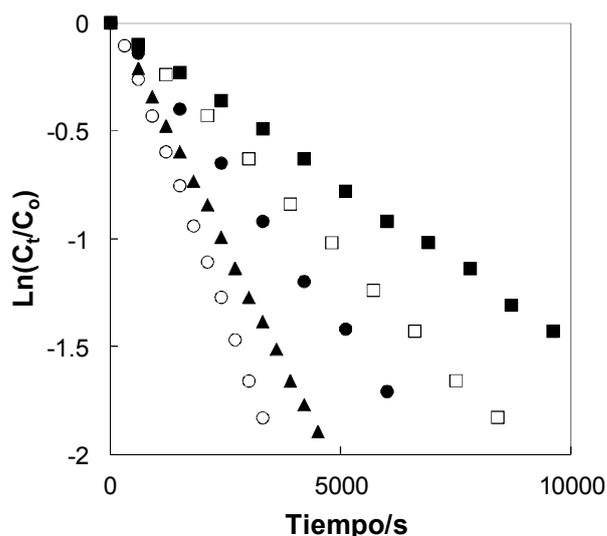
[IrClZZ'L<sub>2</sub>] (Z y Z' = H o alquilo) permiten proponer que el ligando cloruro, que es un  $\sigma$ -dador débil y buen  $\pi$ -dador, favorece la estructura de bipirámide trigonal, mientras que al sustituir el hidruro o alquilo por un segundo cloruro se reduce considerablemente la preferencia por esta estructura.<sup>37-38</sup>

El compuesto **6**, un derivado pentacoordinado acil-alquilrodio (III), contiene solo un cloruro, por lo que prefiere una geometría de bipirámide trigonal. El ángulo C8-Rh1-C1 de 81.8°(3), opuesto al ligando  $\pi$ -dador, es similar al que aparece en los cálculos teóricos anteriores. La distancia Rh-C1 (2.086(8) Å) es similar a la descrita para otros compuestos nortriciilrodio(III).<sup>17-20</sup>



**Figura 18.** Estructura del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Ntyl)(PPh<sub>3</sub>)] (**6**)

Por último, hemos llevado a cabo un estudio cinético de la ciclación del grupo  $\sigma$ -norbornenil en el compuesto **5** para obtener el grupo  $\sigma$ -nortriciil del compuesto **6** por <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN a distintas temperaturas. La reacción resultó ser de primer orden con respecto al complejo **5** (Figura 19).



**Tabla 6. Cinética de 1<sup>er</sup> orden. Reacción de isomerización de 5 a 6 en CDCl<sub>3</sub> a T variable**

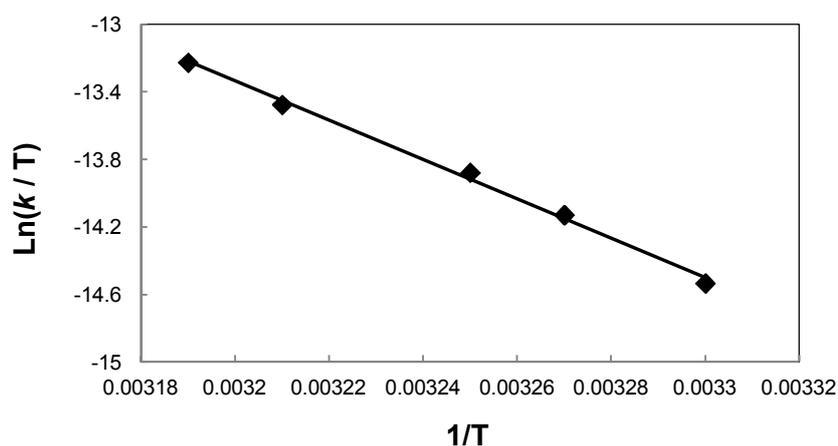
T/K	T/°C	10 <sup>-4</sup> k <sub>1</sub> / s <sup>-1</sup>
303	30	1.48±0.01
306	33	2.24±0.02
308	35	2.90±0.03
311	38	4.38±0.03
313	40	5.66±0.05

**Figura 19.** Representación de las cinéticas de primer orden de la reacción de isomerización del complejo **5** a distintas temperaturas: 30 (■), 33 (□), 35 (●), 38 (▲), 40 °C (○).

A partir de los valores de las constantes cinéticas obtenidas para distintas temperaturas, podemos determinar mediante la ecuación de Eyring, los parámetros de activación:

$$\Delta H^\ddagger = 22.7 \pm 0.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 5.3 \pm 0.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



**Figura 20.** Aplicación de la ecuación de Eyring a las cinéticas de primer orden de la reacción de isomerización del complejo **5** a distintas temperaturas.

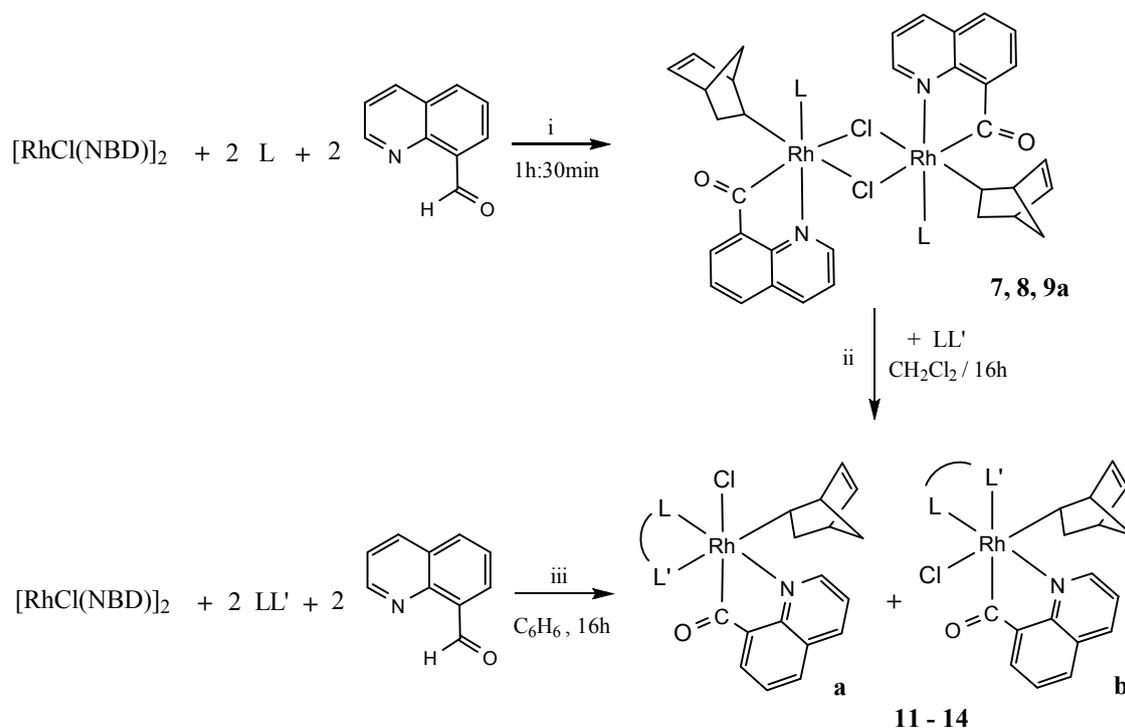
La entropía de activación indica una reorganización intramolecular como responsable de la reacción de ciclación,<sup>39</sup> para lo cual se requiere una vacante en la esfera de coordinación del rodio, en concordancia con el intermedio de coordinación del

ligando norbornenil en la forma enil  $\pi$ - $\sigma$ , como un grupo norbornenil quelatado, que finalmente sufre la reacción de cierre del anillo para dar el derivado  $\sigma$ -nortricicilil.

Podemos finalmente concluir que la inserción del norbornadieno en el enlace C-H del aldehído proporciona un derivado  $\sigma$ -norbornenil como producto cinético, que se transforma en el derivado nortricicilil termodinámicamente favorecido. Esta preferencia termodinámica concuerda con la conocida estabilidad del nortriciclano frente al norborneno.<sup>40</sup>

### II.1.3 Reactividad de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ con quinolina-8-carbaldehído y ligandos mono y bidentados N-dadores.

A la vista de que el sistema  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2 / \text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  presenta comportamientos diferentes en ausencia o presencia de ligandos P-dadores como  $\text{PPh}_3$ , se ha considerado interesante estudiar el comportamiento de dicho sistema en presencia de ligandos N-dadores. En este apartado se describe la reacción del dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con ligandos N-dadores mono o bidentados y  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ , según se muestra en Esquema 7.



**Esquema 7.** (i) L = 4pic (7) en  $\text{C}_6\text{H}_6$ , py (8) en  $\text{CH}_3\text{OH}$ , iquin (9a) en  $\text{C}_6\text{H}_6$ . (ii) y (iii)  $\text{LL}' =$  bipy (11); aqui (12); ampy (13); bdh (14).

Como se ha expuesto en el apartado II.1.2, la reacción de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  como único ligando, conduce independientemente de la relación Rh :  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO})$ , a complejos en los que el aldehído de una molécula de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  promueve una adición oxidativa, mientras que una segunda molécula se coordina como quelato N-O ocupando las posiciones libres. En vista de estos resultados, se ha probado la reacción de adición oxidativa de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ , en presencia de ligandos N-dadores mono y bidentados, en sustitución del quelato N-O. En todos los casos, la adición oxidativa con formación de quelato, va seguida de la inserción de norbornadieno en el enlace Rh-H generado, obteniéndose derivados acil- $(\sigma\text{-C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})$  de rodio(III), coordinativamente saturados.

Cuando la reacción se lleva a cabo con ligandos N-dadores monodentados (L) del tipo piridina o isoquinolina, se obtienen compuestos dímeros con puentes cloruro  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_9\text{H}_7\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$  (**7-9**), (Esquema 7i). Si la reacción se lleva a cabo con ligandos N-dadores bidentados (LL') del tipo diimina (bipy, bdh) o aminoimina (aqui, ampy), se forman especies mononucleares neutras  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_9\text{H}_7\text{-Nbyl})(\text{LL}')]$  (**11 - 14**), de las que se obtienen mezclas equimoleculares de los isómeros diferentes **a** y **b** (Esquema 7iii).

Así mismo, las especies dímeras (**7-9**) son capaces de generar, mediante ruptura de los puentes cloruro y sustitución de L por LL', los complejos **11 - 14** con estereoselectividad elevada y formación mayoritaria del isómero **a**, (Esquema 7ii).

### **II.1.3.1.- Formación de complejos dímeros $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$ .**

Cuando el dímero  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  reacciona con ligandos monodentados N-dadores como 4-metilpiridina (4-pic), piridina (py), o isoquinolina (iquin) (Rh : L = 1 : 1) y con  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (Rh :  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}) = 1 : 1$ ), se produce la coordinación del ligando N-dador al rodio y la adición oxidativa del aldehído de la  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  seguida de la inserción de norbornadieno en el enlace Rh-H para dar derivados acil- $(\sigma\text{-C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})$  de rodio(III) de formulación  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$  como se muestra en el Esquema 7i, compuestos (**7 - 9**).

La reacción es estereoselectiva para los ligandos piridina. En el complejo que contiene isoquinolina (iquin)  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{iquin})]_2$  se obtiene una mezcla equimolar de dos isómeros **9a** y **9b**.

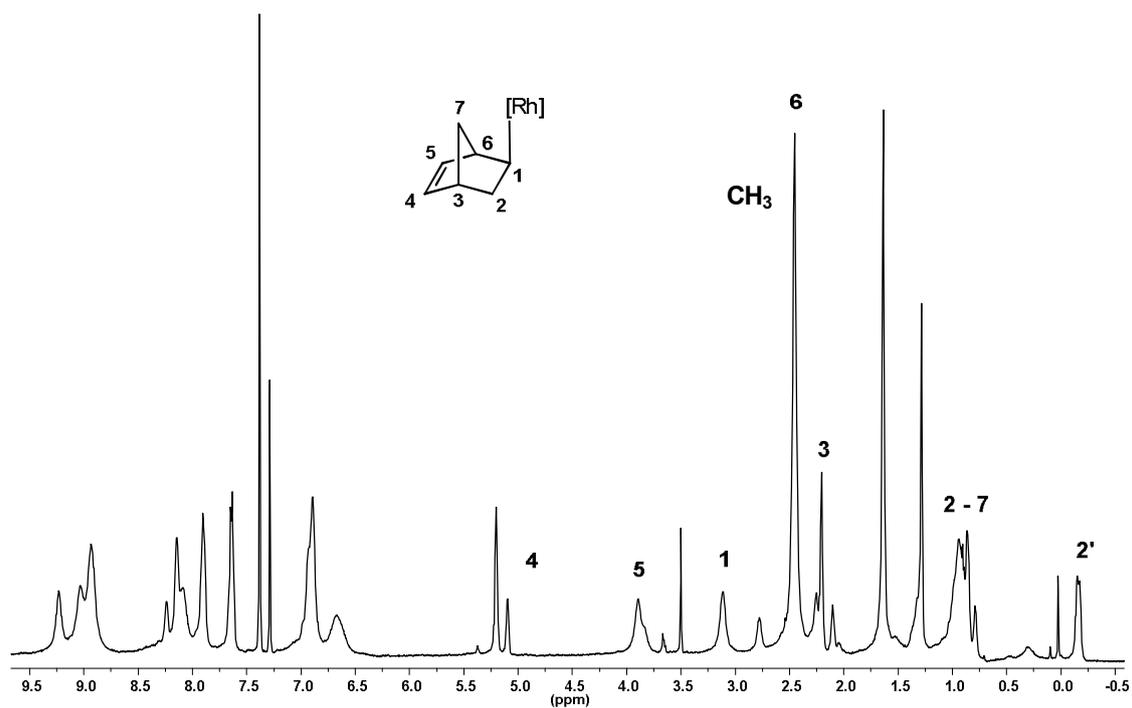
Los espectros de IR de los compuestos **7 - 9**, muestran una banda fuerte en el rango de 1641 a 1645  $\text{cm}^{-1}$  debida al acilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Los complejos **7 - 9**, presentan unos valores de conductividad molar en acetona, inferiores a 10  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , en todos los casos por lo que puede decirse que se comportan como no electrolitos en acetona.

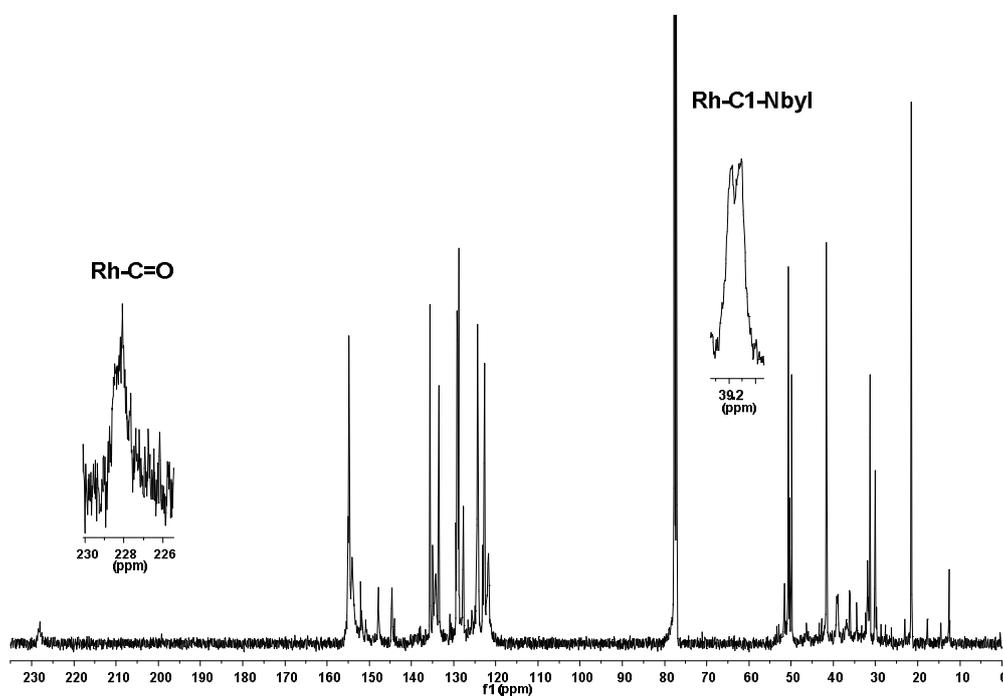
El espectro de masas ( $\text{FAB}^+$ ) para el complejo **7** presenta la señal correspondientes a  $[\text{M}/2 - \text{Cl}]^+ = 445$ , indicando la ruptura del puente cloruro y pérdida de mismo bajo las condiciones experimentales empleadas, la masa del complejo es de 960 calculada para  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN realizados en  $\text{CDCl}_3$ , de los complejos **7** y **8**, presentan un modelo muy similar. La asignación de las señales del grupo norbornenil se ha efectuado mediante experimentos en dos dimensiones. Como ejemplo, se describe la caracterización del complejo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  (**7**). En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN, se encuentran dos singletes a 5.18 y 3.87 ppm que corresponden a los protones olefinicos del grupo norbornenil (Figura 21). Estas señales se correlacionan con dos resonancias a 135.2 y 133.0 ppm, respectivamente, en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. El protón del grupo norbornenil coordinado al rodio se sitúa a 3.08 (s) ppm, su correlación en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN es un multiplete a 39.0 ppm debido al acoplamiento con el rodio. Los grupos  $-\text{CH}_2$  se sitúan en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN a -0.19 (d) ppm con  $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 11.2$  Hz y a 0.88 (m) ppm y se correlacionan con una señal en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN a 31.3 ppm como singlete. Los grupos  $-\text{CH}$  se encuentran como singletes a 2.18 y 2.43 ppm que se correlacionan con dos señales a 41.2 (s) y 49.4 (s) ppm, respectivamente en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. Además, en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN, se encuentra la resonancia del metilo del ligando 4-picolina a 2.43 ppm, que se correlaciona con una resonancia en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en forma de singlete a 21.5 ppm. En la zona de campos bajos del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  aparece una señal a 228.1 ppm, indicando la presencia de grupos acilo coordinados (Figura 22). La asignación de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

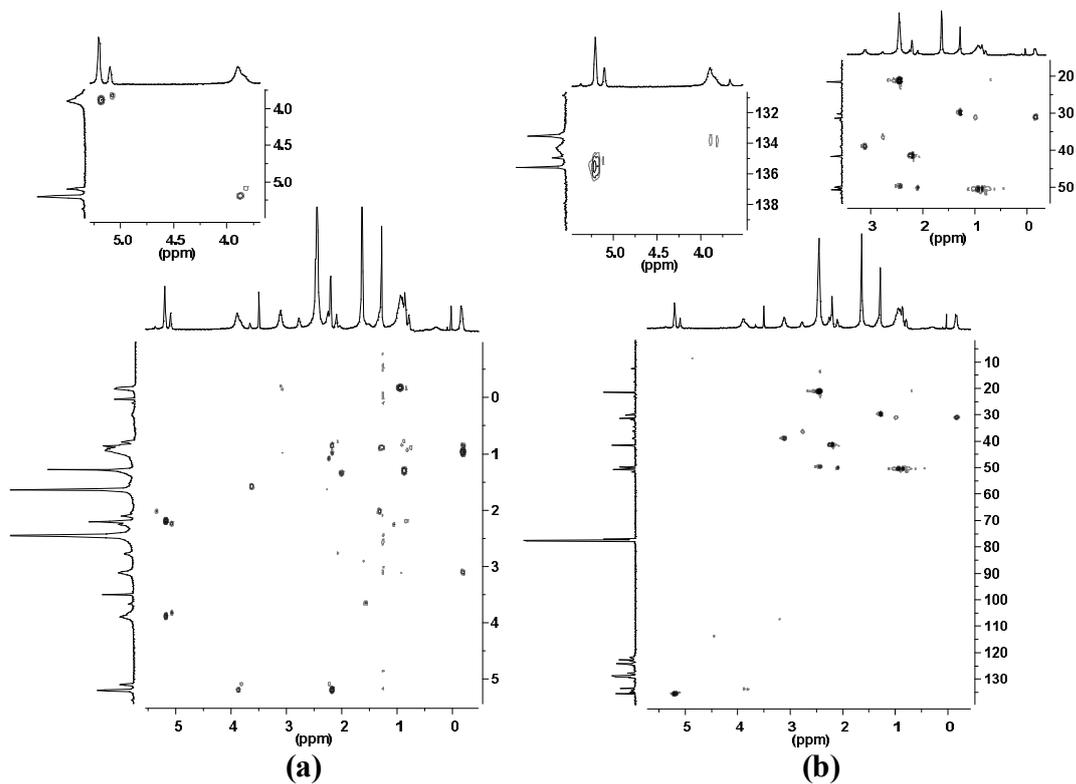
RMN se ha llevado a cabo a partir de los experimentos en dos dimensiones (Figura 23) y se recogen en la Tabla 8 que se muestra más adelante.



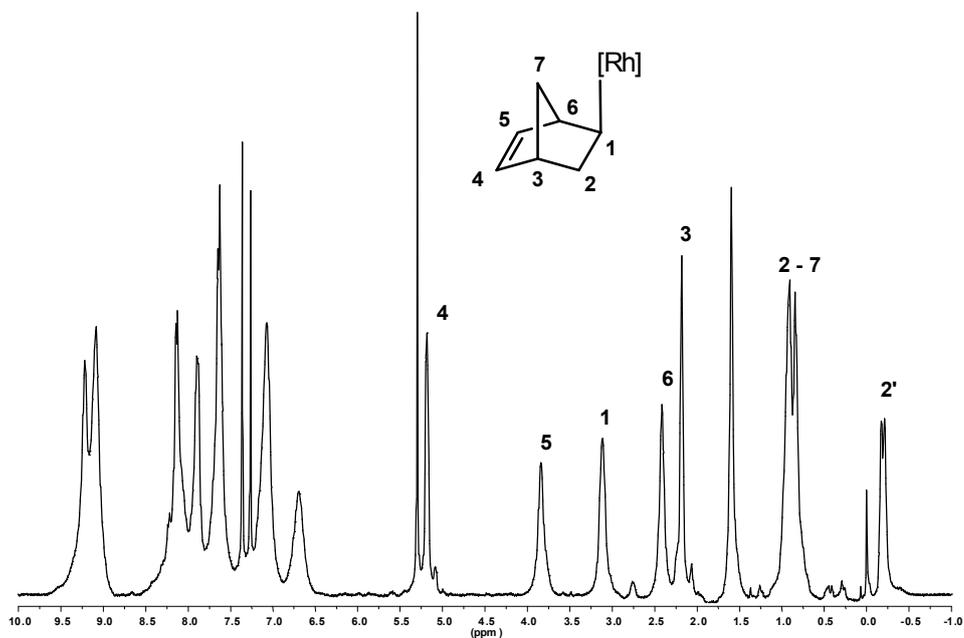
**Figura 21.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  (7)



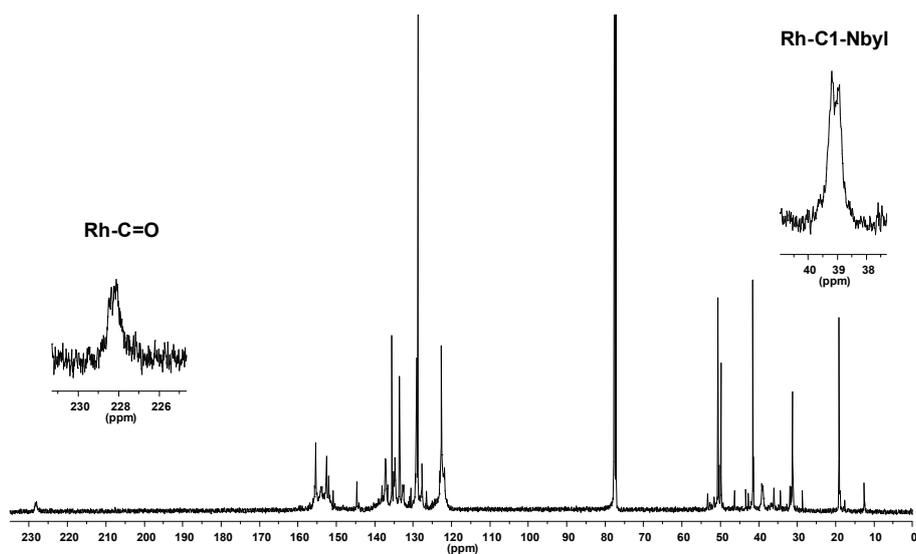
**Figura 22.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  (7).



**Figura 23.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  (7).



**Figura 24.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{py})]_2$  (8)

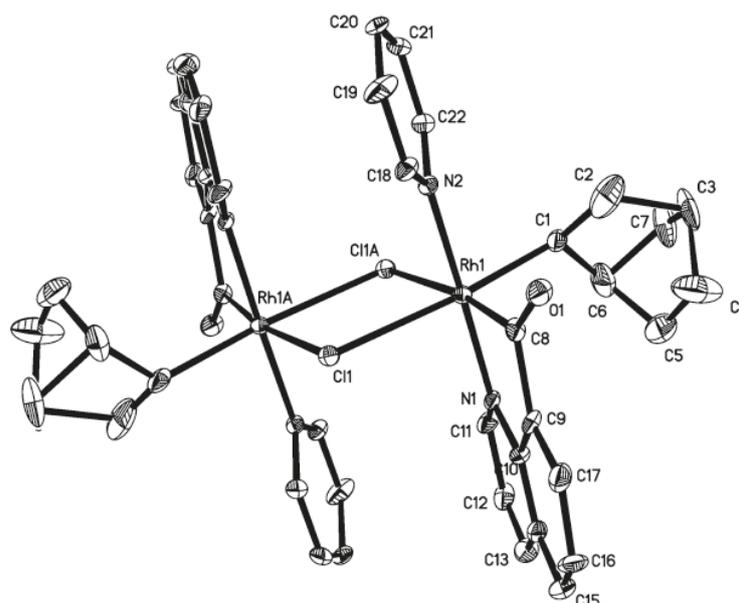


**Figura 25.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{py})]_2$  (**8**)

El estudio por difracción de rayos X del cristal obtenido para el complejo **8** por difusión de éter dietílico sobre una disolución del mismo en diclorometano, confirma la presencia del grupo  $\sigma$ -norbornenil y la estructura que se representa en el Esquema 7.

La unidad norbornenil está unida al rodio mediante un enlace  $\sigma$ . La estructura cristalina de  $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{ORh}]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  consta de dos moléculas de rodio centrosimétricas con dos puentes cloruro entre los dos centros de rodio (III) y dos moléculas de diclorometano por especie dinuclear. La representación molecular se muestra en la Figura 26. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la Tabla 7.

La coordinación poliédrica entorno al átomo de rodio es de octaedro ligeramente distorsionado.



**Figura 26.** Estructura del complejo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{py})]_2$  (**8**).

Los átomos de carbono de los grupos  $\eta^1$ -coordinados norbornenil y grupos acilo junto con los cloruros, los cuales ocupan la posición trans con respecto a los ligandos alquenil y acil, forman el plano ecuatorial. Los átomos de nitrógeno de la piridina y de la quinolina están en posiciones axiales. Como es de esperar, las distancias de enlace Rh-N son iguales, pero la distancia Rh1-Cl (norbornenil) de 2.07(2) Å es significativamente más larga que la de Rh1-C8 (acil) de 1.90(2) Å. La diferencia entre las distancias Rh-C se debe a una diferencia en la hibridación de los carbonos,  $sp^3$  para C1 y  $sp^2$  para C8,<sup>41</sup> y también a que el C8 forma parte de un metalacilo de 5 miembros.<sup>42</sup> La distancia C8-O1 es la esperada para grupos acilo coordinados, y las distancias carbono-carbono en el fragmento norbornenil están de acuerdo con un grupo  $\eta^1$ -coordinado. La distancia Rh1-Rh2 es de 3.885 Å lo que excluye cualquier interacción metal-metal.

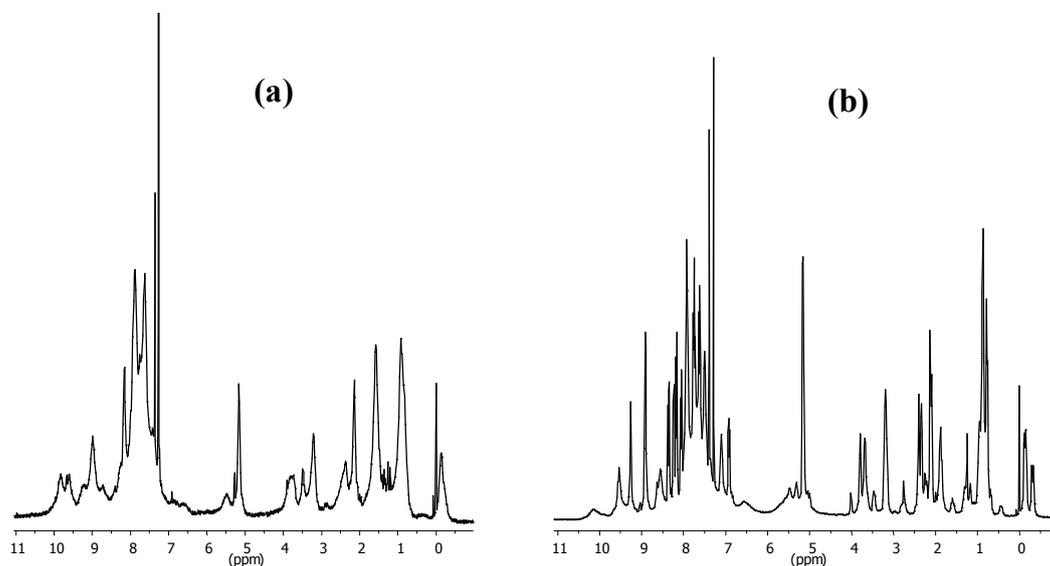
**Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace con desviaciones estándar entre paréntesis del complejo [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(py)]<sub>2</sub> (8)**

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-C(1)	2.07(2)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(1A)	82.7(1)
Rh(1)-N(1)	2.03(1)	Cl(1)-Rh(1)-C(8)	90.6(5)
Rh(1)-C(8)	1.90(2)	Cl(1)-Rh(1)-N(1)	87.8(3)
Rh(1)-Cl(1)	2.559(4)	Cl(1)-Rh(1)-N(2)	90.3(3)
Rh(1)-N(2)	2.06(1)	Cl(1)-Rh(1)-C(1)	171.02(7)
Rh(1)-Cl(1A)	2.615(4)	N(1)-Rh(1)-C(8)	83.6(6)
C(1)-C(2)	1.50(1)	C(8)-Rh(1)-Cl(1A)	171.7(5)
C(4)-C(5)	1.31(1)	C(8)-Rh(1)-N(2)	94.5(6)
C(8)-O(1)	1.23(2)	N(1)-Rh(1)-N(2)	177.3(6)
		C(8)-Rh(1)-C(1)	98.7(9)
		C(1)-Rh(1)-N(1)	93.3(6)
		C(1)-Rh(1)-N(2)	88.8(6)
		Cl(1A)-Rh(1)-N(1)	91.4(4)
		Cl(1A)-Rh(1)-N(2)	90.3(4)
		Cl(1A)-Rh(1)-C(1)	88.6(7)

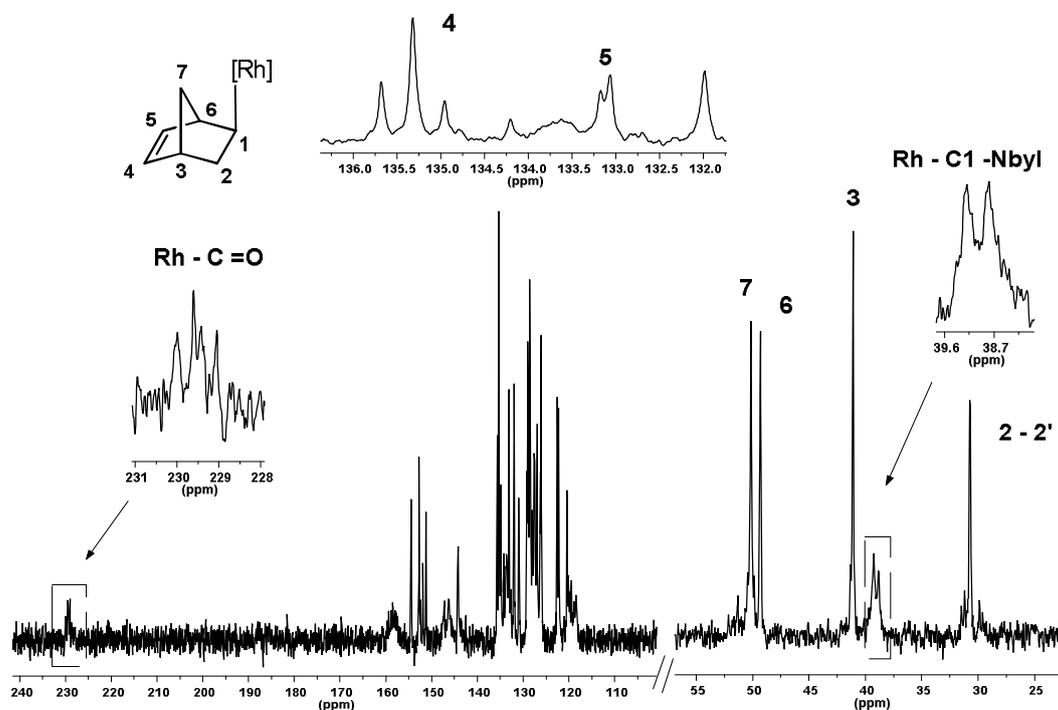
El complejo **9** contiene el ligando isoquinolina que presenta un impedimento estérico mayor que las piridinas presentes en los complejos **7** y **8**. El espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) para el complejo **9** presenta la señal correspondiente a  $[[M/2 + Cl]^+ = 552$ , la masa del complejo [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(iquin)]<sub>2</sub> es de 1032.

El espectro de <sup>1</sup>H RMN para este complejo presenta señales de resonancia anchas a temperatura ambiente, que sugieren la formación de más de una especie. Al bajar la temperatura a -20 °C, el espectro se resuelve, y se pueden observar señales debidas a dos isómeros en proporciones casi equimoleculares. Las señales del norbornenil se encuentran en los rangos esperados, según un modelo similar al discutido para el complejo [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(4pic)]<sub>2</sub> (**7**). En el correspondiente espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, se encuentran dos dobletes, debidos a dos grupos acilo distintos a 229.7 (d) ppm con <sup>1</sup>J(Rh, C) = 43 Hz y 229.3 (d) ppm con <sup>1</sup>J(Rh, C) = 42 Hz que confirman la presencia de dos isómeros. También aparecen (Figura 28), dos resonancias distintas para el C5 de los grupos norbornenil a 133.2 y 133.1 ppm, y la resonancia correspondiente al C4 aparece a 135.3 ppm como puede verse en la Figura

28. Otra señal característica, el C1 presenta el mismo valor de resonancia para los dos isómeros. La señal se presenta como doblete a 39.1 ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 30 \text{ Hz}$ . La resolución de los espectros a baja temperatura, no deja lugar a dudas, en cuanto a la presencia de dos especies en equilibrio, que se ralentiza al bajar la temperatura.



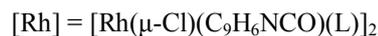
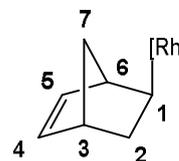
**Figura 27.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{iquin})]_2$  (**9**), (a) a  $T^a$  ambiente y (b) a  $-20^\circ\text{C}$ .



**Figura 28.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{iquin})]_2$  (**9**)  $-20^\circ\text{C}$ .

Aunque existen otras posibilidades que no pueden ser descartadas, nosotros proponemos que estas dos especies son un dímero (**9a**) y un monómero formado por la apertura del puente cloruro (**9b**).

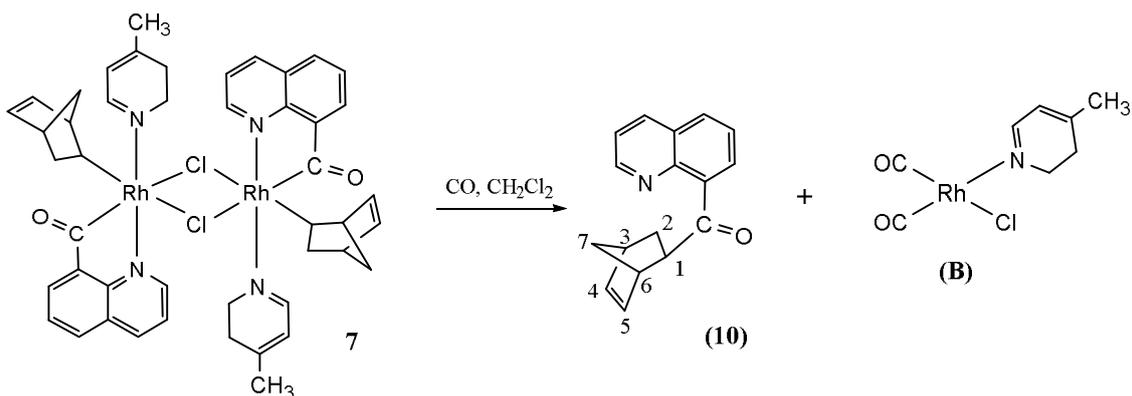
**Tabla 8. Datos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los complejos 7, 8 y 9**



Complejo	7		8		9	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}(\text{a,b})$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{a,b})$
1	3.08(s)	39.0(m)	3.11(s,a)	38.9(d)	3.19(s,a)	39.1(d)
$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$				34		30
2'	-0.19(d)	31.3(s)	-0.20(d)	30.8(s)	-0.13(d); -0.31(d)	30.8(s)
$^2\text{J}(\text{H,H})$	11.2		11.2		9.3; 12.0	
2	0.88(m)	31.3(s)	0.91(m)	30.8(s)	0.84(m)	30.8(s)
3	2.18(s)	41.2(s)	2.18(s)	41.2(s)	2.13(s); 2.09(s)	41.1(s)
4	5.18(s)	135.2(s)	5.18(s)	135.6(s)	5.16(m)	135.3(s)
5	3.87(m)	133.0(s)	3.86(m)	133.4(s)	3.79(m); 3.68(m)	133.2(s); 133.1(s)
6	2.43(s)	49.4(s)	2.41(s)	49.4(s)	2.33(s)	49.3 (s)
7	0.88(m)	50.2(s)	0.91(m)	50.2(s)	0.84(m)	50.2(s)
$\delta(\text{CO})$		228.1(s,a)		228.2(s,a)		229.7(d) / 229.3(d)
$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$						43 / 42

II.1.3.1a- Reactividad de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  con trifenilfosfina o monóxido de carbono.

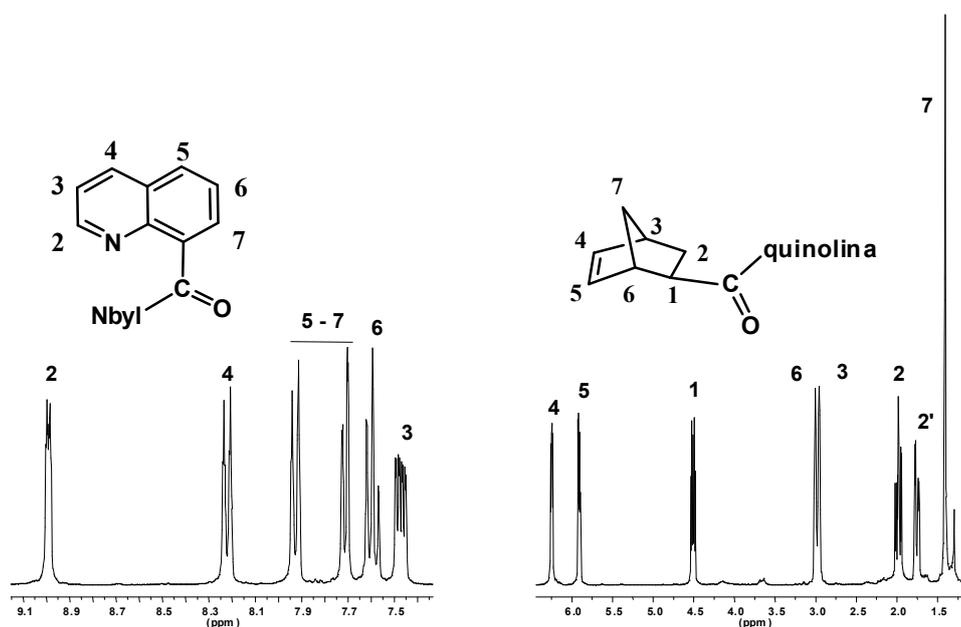
La reacción del complejo dímero (**7**) con ligandos monodentados como la trifenilfosfina ( $\text{Rh} : \text{PPh}_3 = 1 : 1$ ) o el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) en diclorometano y a temperatura ambiente, conduce a una eliminación reductiva, permitiendo la formación del producto de hidroacilación  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl}$  (**10**), y el correspondiente complejo de  $\text{Rh}(\text{I})$  (**B**). En la Reacción 4 se ilustra el transcurso de la reacción con  $\text{CO}$ , para generar **10** y el complejo **B**.



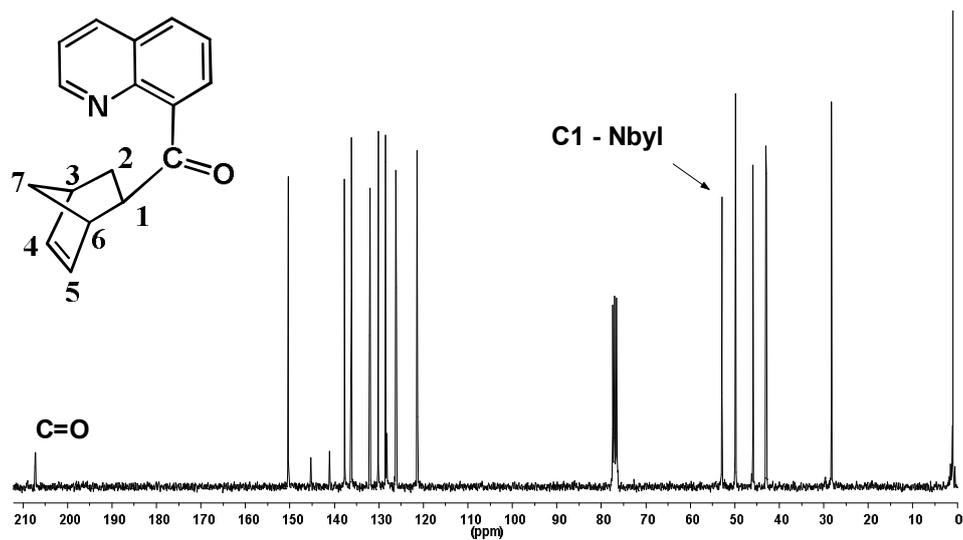
**Reacción 4.** Reacción del complejo **7** con CO en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

En el espectro de IR del compuesto C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>C(O)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl) (**10**) se encuentran dos bandas a 1673 y 1642 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al grupo cetona.

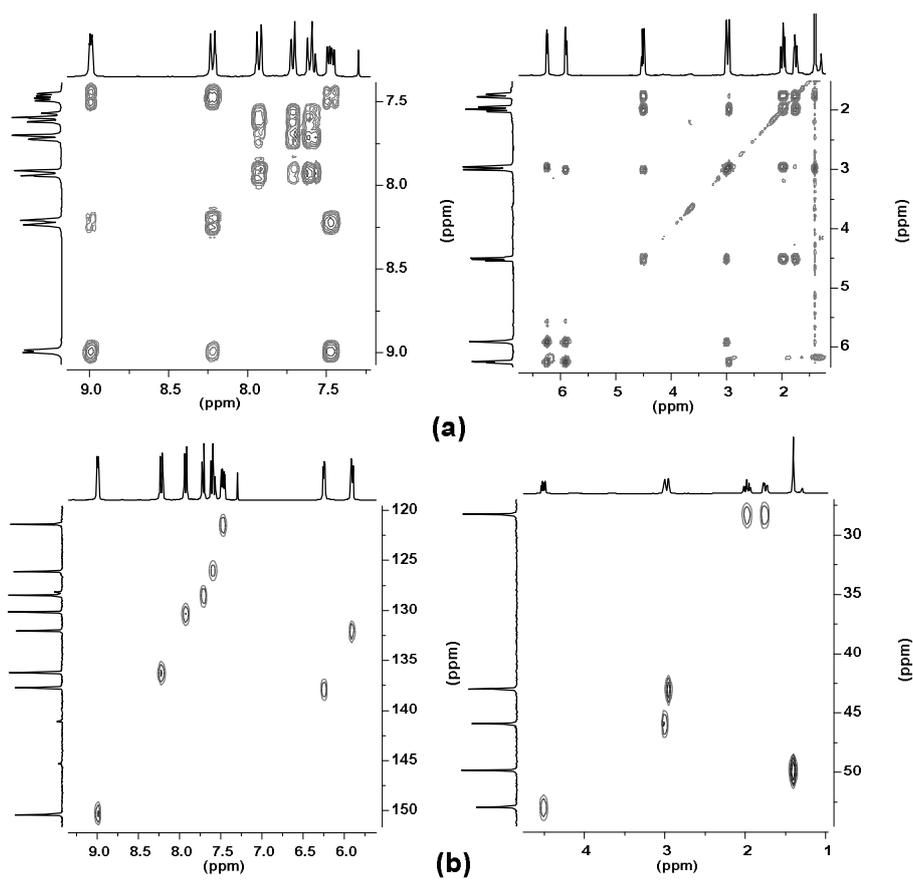
El compuesto **10**, fue identificado por <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN en CDCl<sub>3</sub>. La asignación de las señales se ha realizado mediante experimentos en dos dimensiones (Figuras 29, 30, 31). Las características espectroscópicas del fragmento norbornenil están recogidas en la Tabla 11 y son similares a las que se observan en complejos de rutenio conteniendo el fragmento C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-NbylCO.<sup>43</sup> Se han asignado también las señales del fragmento quinolina.



**Figura 29.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN en CDCl<sub>3</sub> de C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl (**10**).

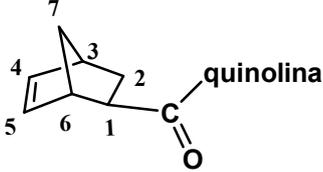
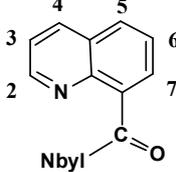


**Figura 30.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl}$  (**10**).



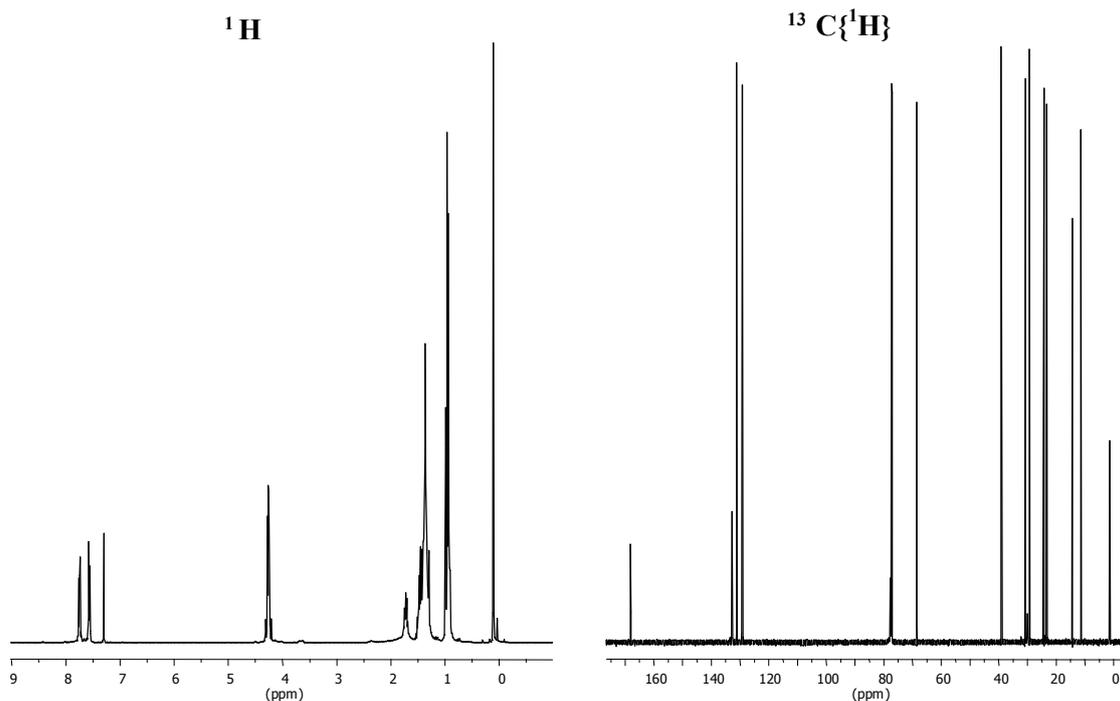
**Figura 31.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl}$  (**10**).

**Tabla 9. Datos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) del compuesto **10****

					
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		$^1\text{H}$	
1	4.51(m)	52.9(s)	2 (HC=N)	8.99(dd)	150.4(s)
2'	1.75(dd)	28.3(s)	$^3\text{J}(\text{H}3, \text{H}2)$	4.1	
$^2\text{J}(\text{H}, \text{H})$	11.7		$^3\text{J}(\text{H}4, \text{H}2)$	1.7	
$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	4.3		3	7.48(dd)	121.4(s)
2	1.98(ddd)	28.3(s)	$^3\text{J}(\text{H}4, \text{H}3)$	8.3	
$^2\text{J}(\text{H}, \text{H})$	12.3		4	8.22(dd)	136.2(s)
$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	9.0		5 y 7	7.93(dd)	130.2(s)
$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	3.7		$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	8.1	
3	2.96(s)	43.0(s)	$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	1.3	
4	6.25(dd)	137.7(s)		7.71(dd)	128.5(s)
$^3\text{J}(\text{H}5, \text{H}4)$	5.6		$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	7.2	
$^3\text{J}(\text{H}3, \text{H}4)$	3		$^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$	1.1	
5	5.91(dd)	132.0(s)	6	7.59(m)	126.1(s)
$^3\text{J}(\text{H}6, \text{H}5)$	2.7		C=O		207.2(s)
6	3.00(s)				
7	1.42(s)	49.8(s)			

La eliminación reductiva de la 8-quinolinil-norbornenil cetona (**10**), genera un complejo de rodio(I)  $[\text{RhCl}(\text{4pic})(\text{CO})_2]$  (**B**) (Reacción 4), que se ha identificado espectroscópicamente.<sup>44-45</sup> Su espectro de  $^1\text{H}$  RMN recogido en la Figura 32, muestra las señales correspondientes al ligando 4pic, y en el espectro de IR se encuentran dos bandas a 2081 y 1992  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ . Cuando se usa trifenilfosfina, se observa una mezcla compleja de compuestos de rodio, que no se han podido identificar en su totalidad.

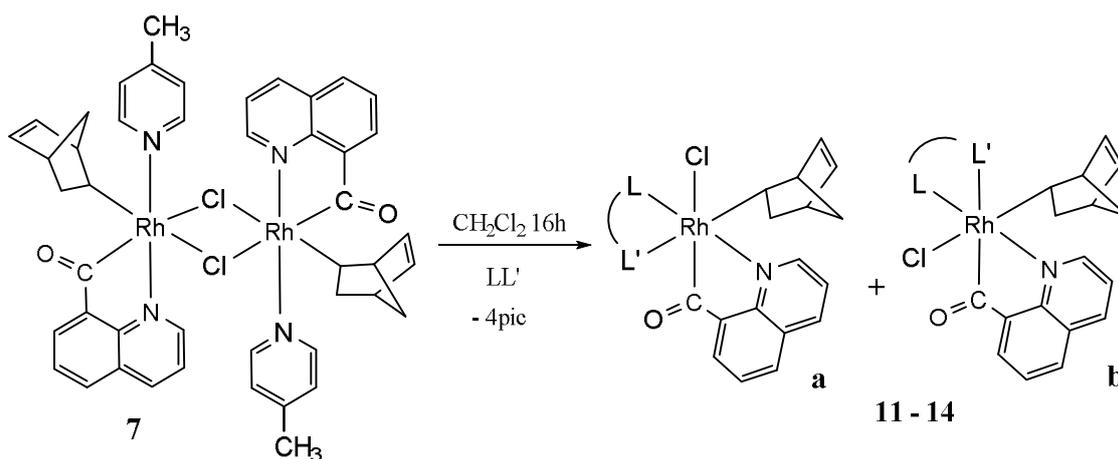
La eliminación reductiva de cetonas en complejos quinolina-8-acil-alquirodio(III) promovida por  $\text{PPh}_3$  o  $\text{P}(\text{OR})_3$  es una reacción bien conocida.<sup>5, 46-47</sup>



**Figura 32.** Espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhCl}(4\text{pic})(\text{CO})_2]$  (**B**)

### II.1.3.1b- Reactividad de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$ con ligandos bidentados N-dadores.

Cuando el complejo **7** reacciona en diclorometano con ligandos quelatantes N-dadores del tipo diimina o amino-imina, en relación ( $\text{Rh} : \text{LL}' = 1 : 1$ ), se produce la ruptura del puente cloruro y la sustitución del ligando mononitrogenado (4-picolina), por los nuevos ligandos  $\text{LL}'$ . Se forman complejos mononucleares de rodio(III), que mantienen el grupo norbornenil  $\eta^1$ - coordinado, además del quelato acilquinolina, y que responden a la formulación  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{LL}')]$  ( $\text{LL}' =$  (2,2'-bipiridina, bipy), **11**; (8-aminoquinolina, aqui), **12**; (2-aminometilpiridina, ampy), **13**; (biacetildihidrazona, bdh), **14**), como se muestra en la Reacción 5. Estos compuestos se obtienen como mezclas de dos isómeros, **a** y **b**, con uno de ellos, **a**, claramente mayoritario.



**Reacción 5.** Formación de los complejos de formulación  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{LL}')]$  (**11-14**), a partir del complejo **7**.

Los complejos **11-14**, presentan unos valores de conductividad molar en acetona, inferiores a  $10 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , en todos los casos por lo que puede decirse que se comportan como no electrolitos en acetona.

Los datos de IR para los compuestos **11-14**, se recogen en la Tabla 10. Muestran en todos los casos la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , en torno a  $1630\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones de los grupos  $\text{NH}_2$ , de los complejos **12-14**, se sitúan en la zona de  $3310 \text{ a } 3139 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 10. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{LL}')]$  (**11-14**)**

Complejo	LL'	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
<b>11</b>	bipy	-	1639(f)
<b>12</b>	aqui	3247(m); 3139(m)	1630(f)
<b>13</b>	ampy	3309(m); 3227(m)	1635(f)
<b>14</b>	bdh	3299(m); 3135(f)	1639(f)

Los espectros de masas ( $\text{FAB}^+$ ) presentan las señales correspondientes a  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , indicando la pérdida de cloruro bajo las condiciones experimentales empleadas. Estos datos se recogen en la Tabla 11.

**Tabla 11. Datos de espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> de los complejos [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(LL')] (11-14)**

Complejo	[M]	[M – Cl] <sup>+</sup>
<b>11</b>	543	508
<b>12</b>	531	496
<b>14</b>	501	466

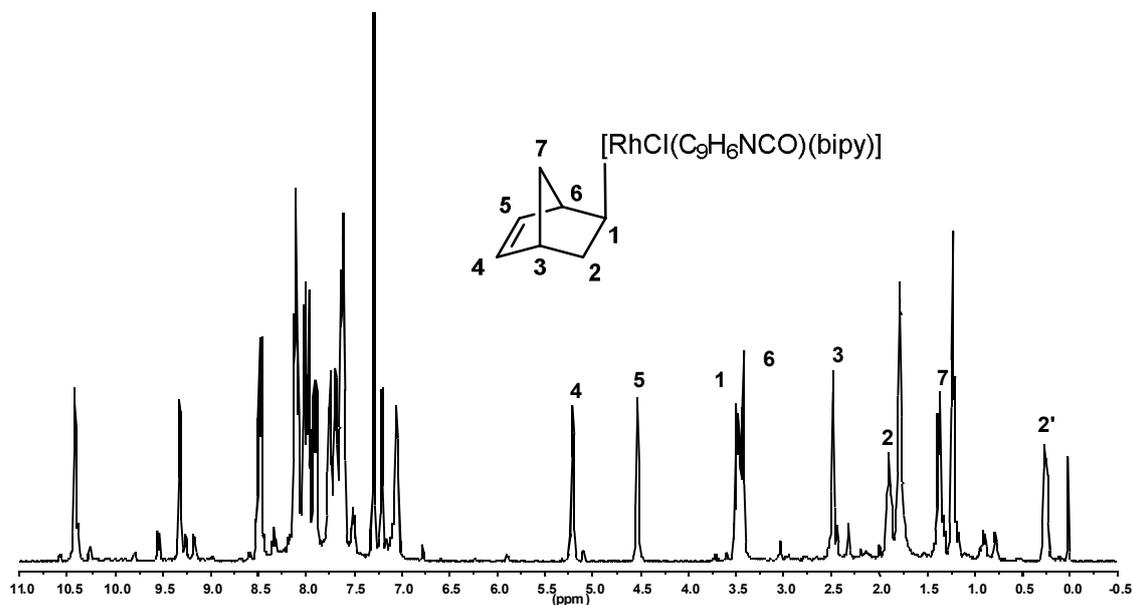
Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, realizados en disolución de CDCl<sub>3</sub>, están de acuerdo con la presencia de dos isómeros. La proporción entre ambas especies en cada caso, se ha determinado por integración de la señal de los protones olefinicos. Debido a la baja proporción de una de las especies, en este apartado se tratarán únicamente los isómeros mayoritarios, que se han denominado como isómeros **a**.

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN de los compuestos **11-14**, presentan las señales debidas al ligando η<sup>1</sup>- norbornenil. La asignación de las resonancias de este grupo se ha realizado mediante experimentos 2D, y su descripción es similar para todos los compuestos. A modo de ejemplo, se describen las asignaciones efectuadas para el complejo **11** (LL' = bipy).

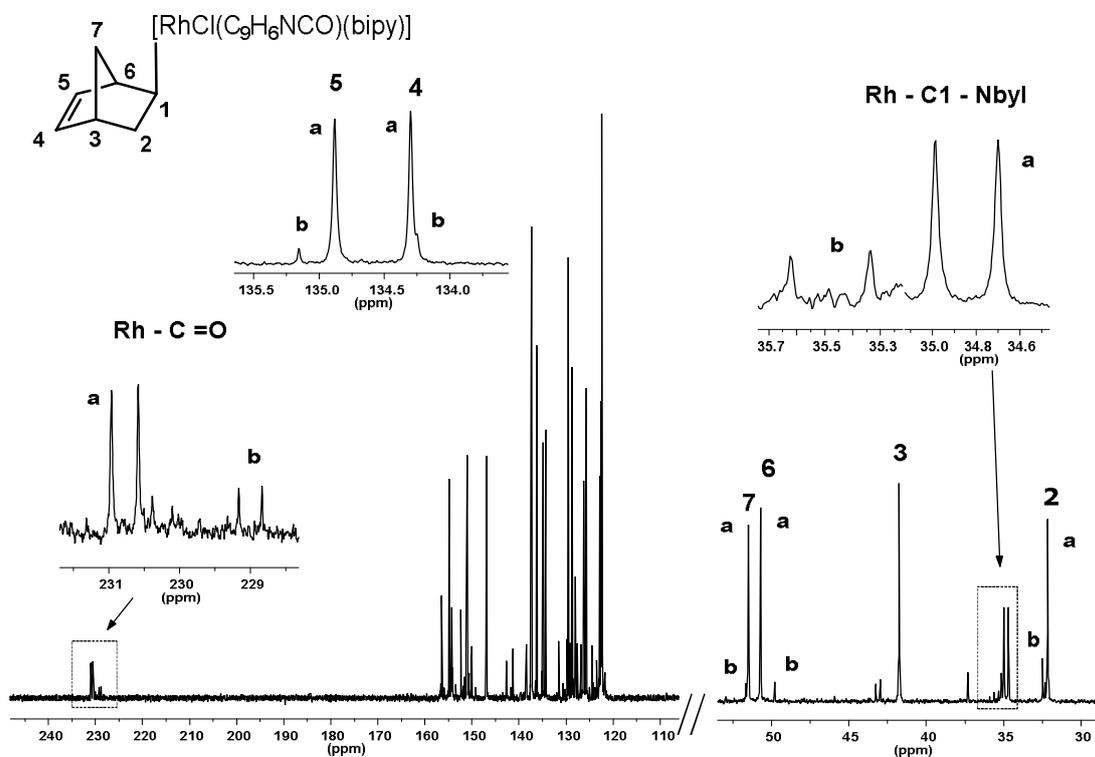
El espectro de <sup>1</sup>H RMN del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)bipy] (**11**) presenta dos señales en forma de doblete de dobletes, en la zona de los protones olefinicos, a 5.23 y 4.55 ppm. Se asignan a H4 y H5, y presentan una constante de acoplamiento mutua de 5.7 Hz, y se desdoblan así mismo por los protones H3 y H2, respectivamente con <sup>3</sup>J(H3, H4) = 3 Hz, y <sup>3</sup>J(H2, H5) = 2.6 Hz. Estas señales se correlacionan con las resonancias del espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, situadas a 135.6 ppm (C4) y 134.9 ppm (C5). La señal del protón H6 aparece como singlete a 3.44 ppm, y se correlaciona con un carbono a 50.1 ppm.

La señal del protón H1 se encuentra a 3.50 ppm como multiplete. La correlación correspondiente en el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, es un pico situado a 34.8 ppm en forma de doblete por su acoplamiento con el rodio <sup>1</sup>J(Rh, C) = 29 Hz. En el rango 3.44 - 0.28 ppm, se encuentran el resto de las resonancias, y se correlacionan con los carbonos correspondientes, situados entre 32 y 51 ppm en el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN. En la zona de campos bajos del espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, se encuentra la señal del grupo

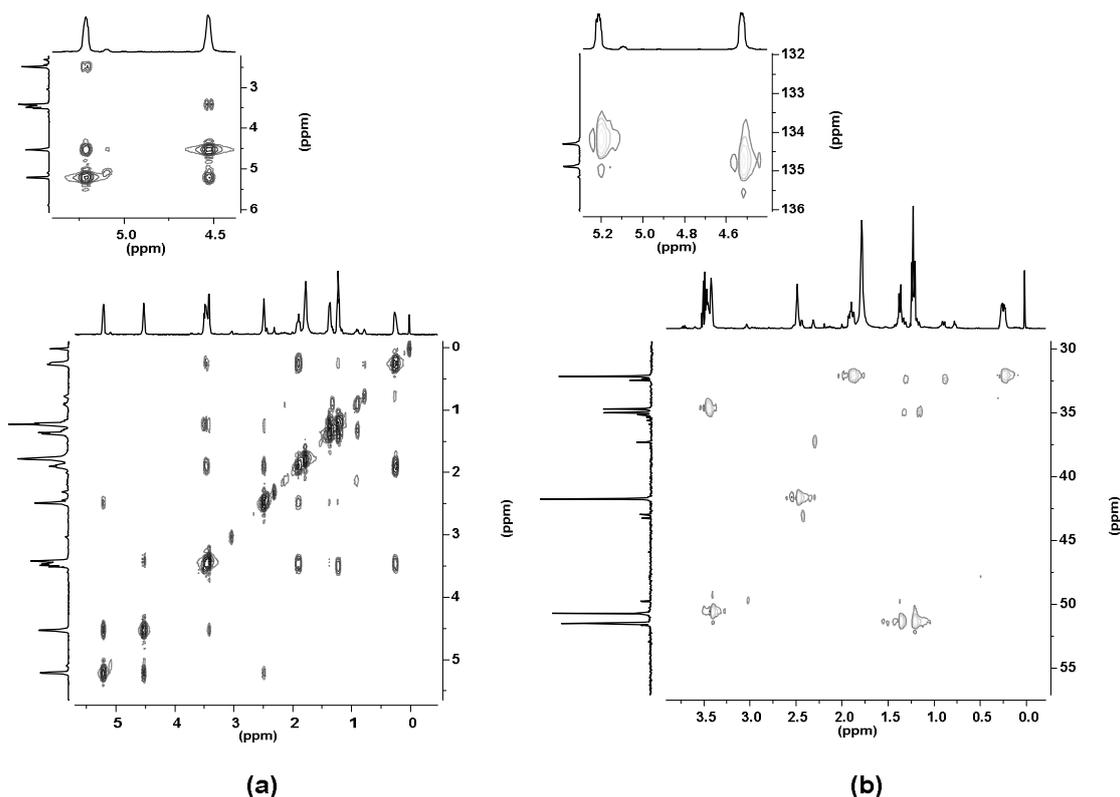
acilo a 230.8 ppm, como doblete con una  $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 38 \text{ Hz}$ . Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de estos compuestos se encuentran en las Figuras 33 - 41.



**Figura 33.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**), mezcla de isómeros **a** y **b** (9:1). Se indican las señales correspondientes al isómero **a**.

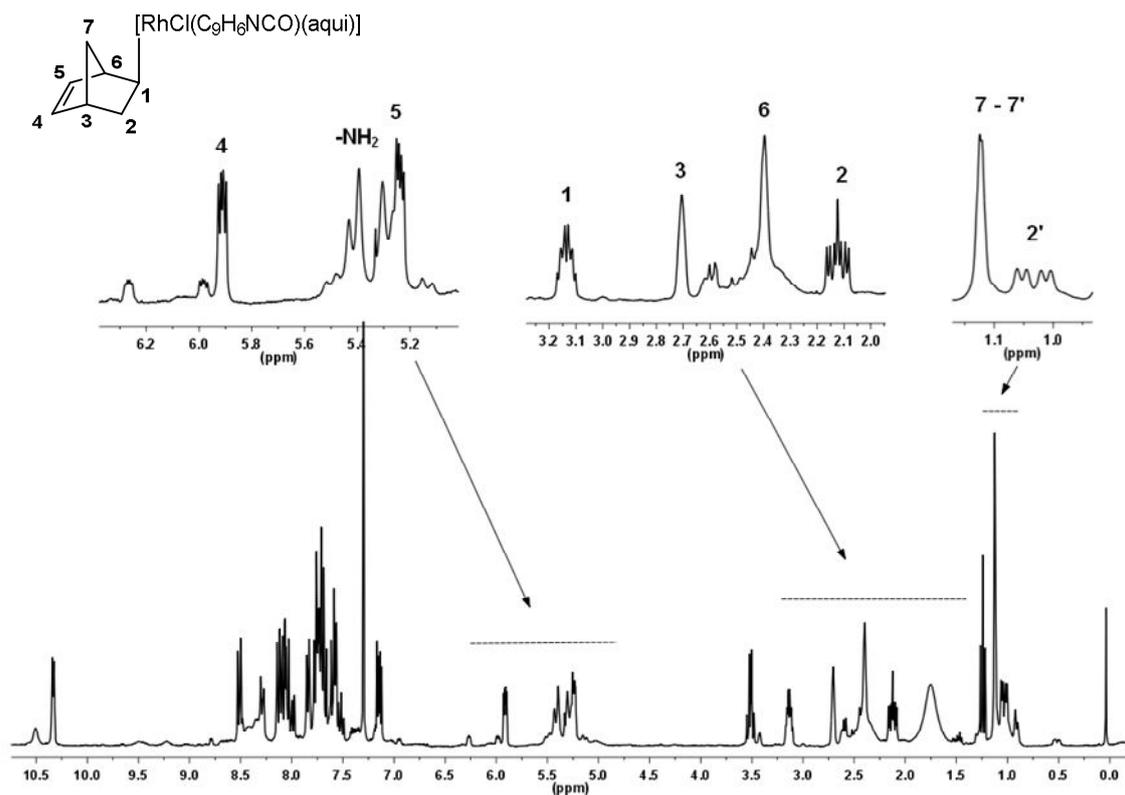


**Figura 34.** Espectro de RMN en  $\text{CDCl}_3$  de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $[[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**) mezcla de dos isómeros **a** y **b** (9:1).

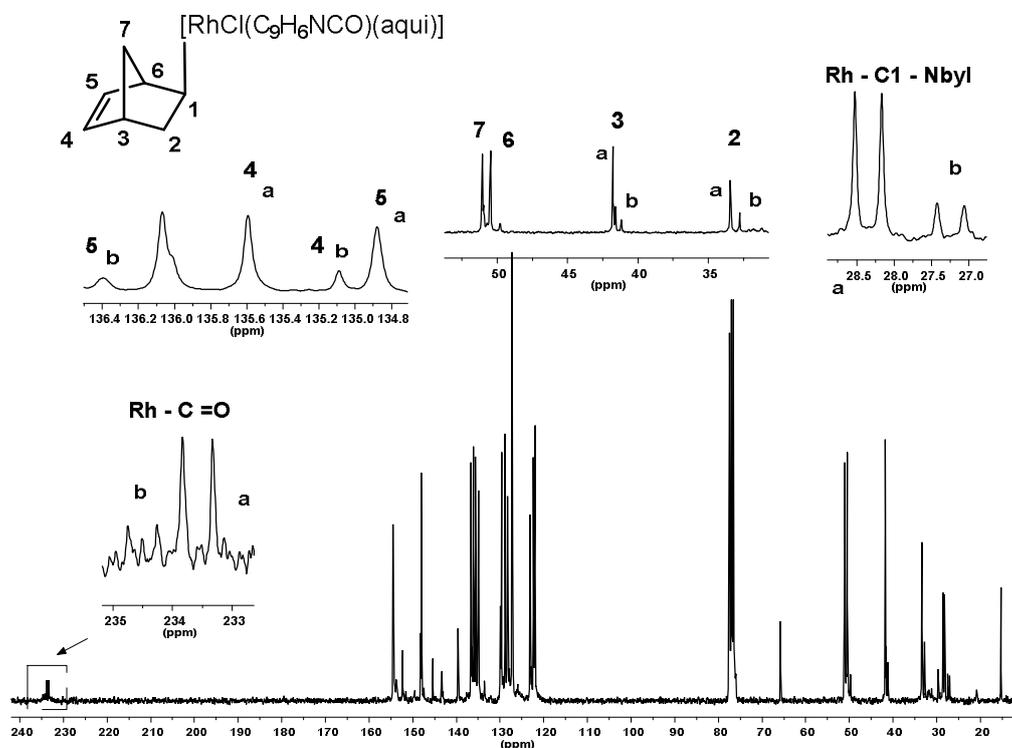


**Figura 35.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC) de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**).

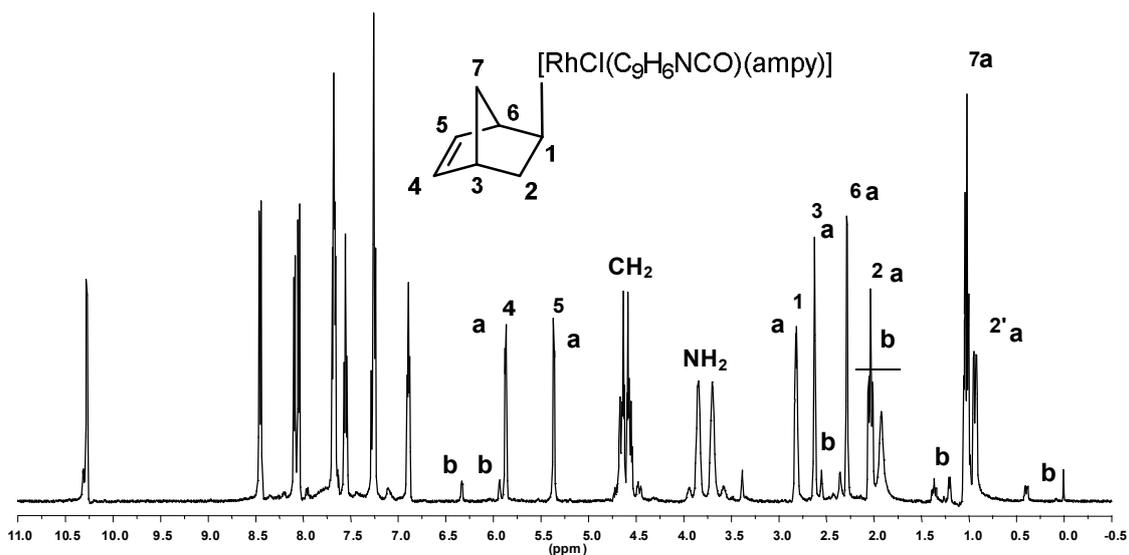
En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los compuestos **12-14**, se observan las señales de los grupos  $\text{NH}_2$ . En el complejo con 8-aminoquinolina (**12**) las señales se sitúan a 5.91 y 5.28 ppm, en forma de dobletes, con  $^2\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 11.4$  Hz. Los compuestos **13** y **14**, con  $\text{LL}' = \text{ampy}$  y  $\text{bdh}$  respectivamente, presentan las resonancias, debidas a este grupo en la zona de 4.00 a 3.50 ppm. Los protones alquílicos de los ligandos  $\text{ampy}$  (**13**) y  $\text{bdh}$  (**14**), se sitúan a 4.16 ppm en forma de multiplete, y en la zona de 2.30 a 2.26 ppm, respectivamente.



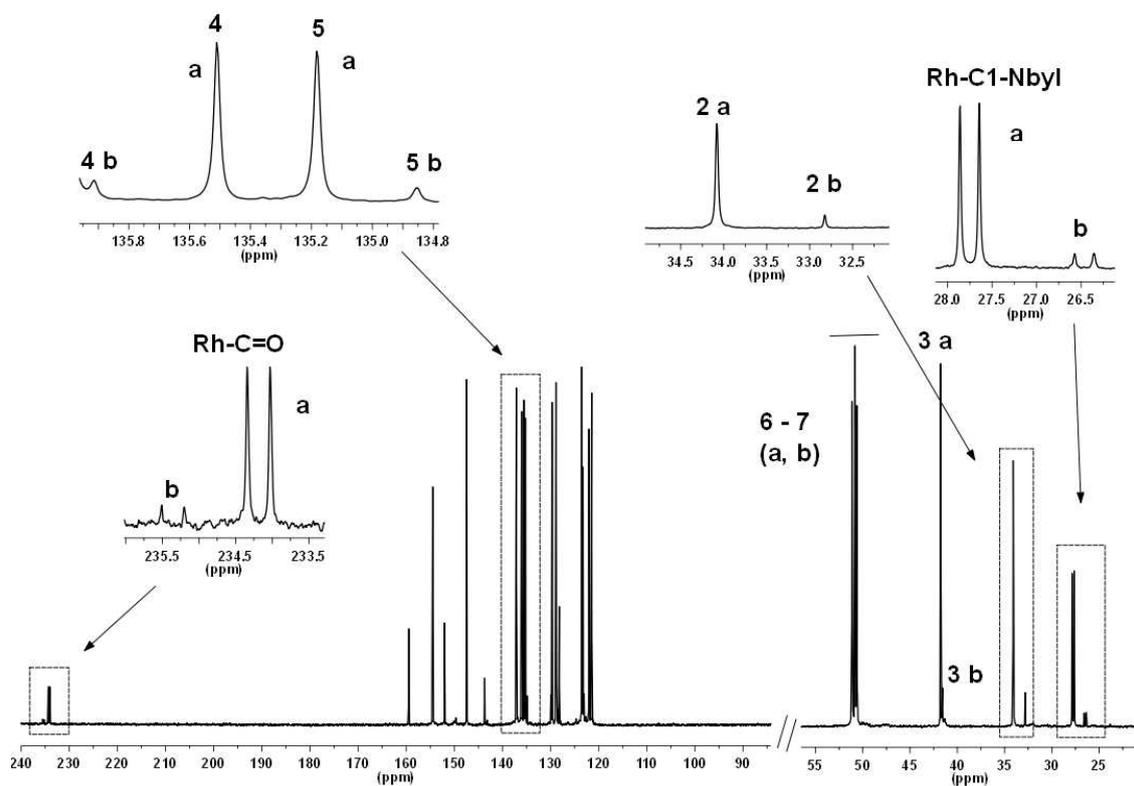
**Figura 36.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (**12**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**, relación **a**:**b** = 9:1. Se señalan las señales del isómero mayoritario **a**.



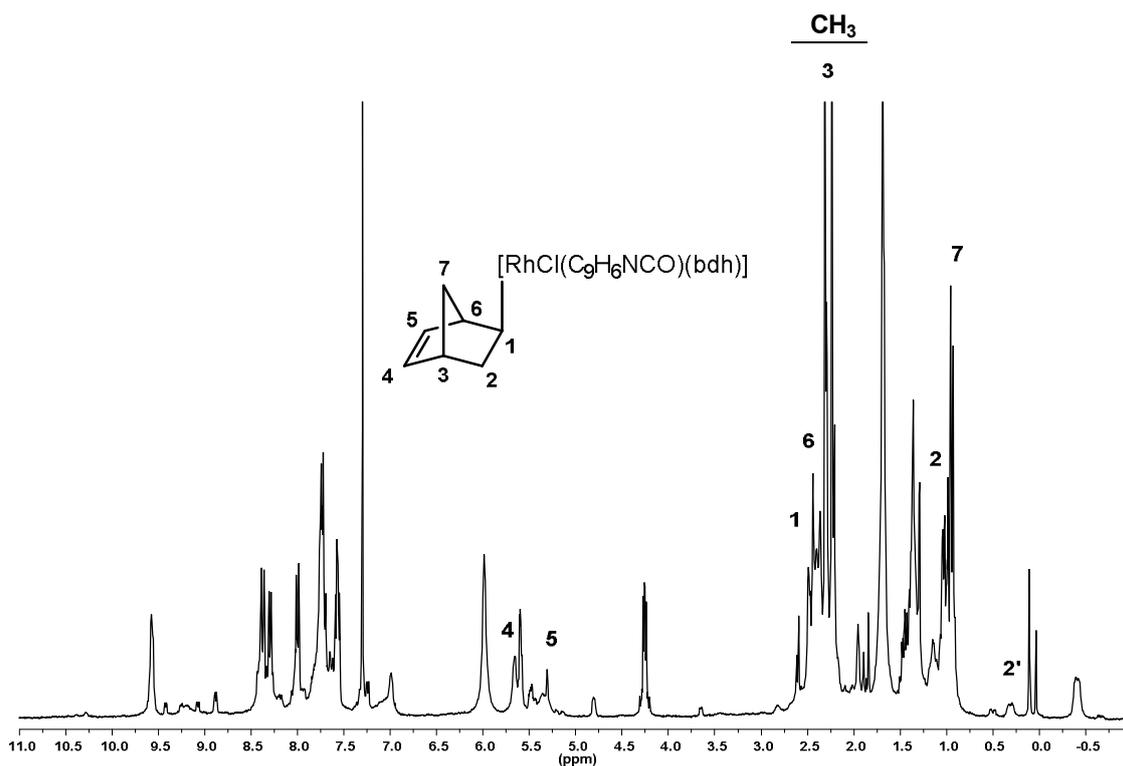
**Figura 37.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (**12**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**.



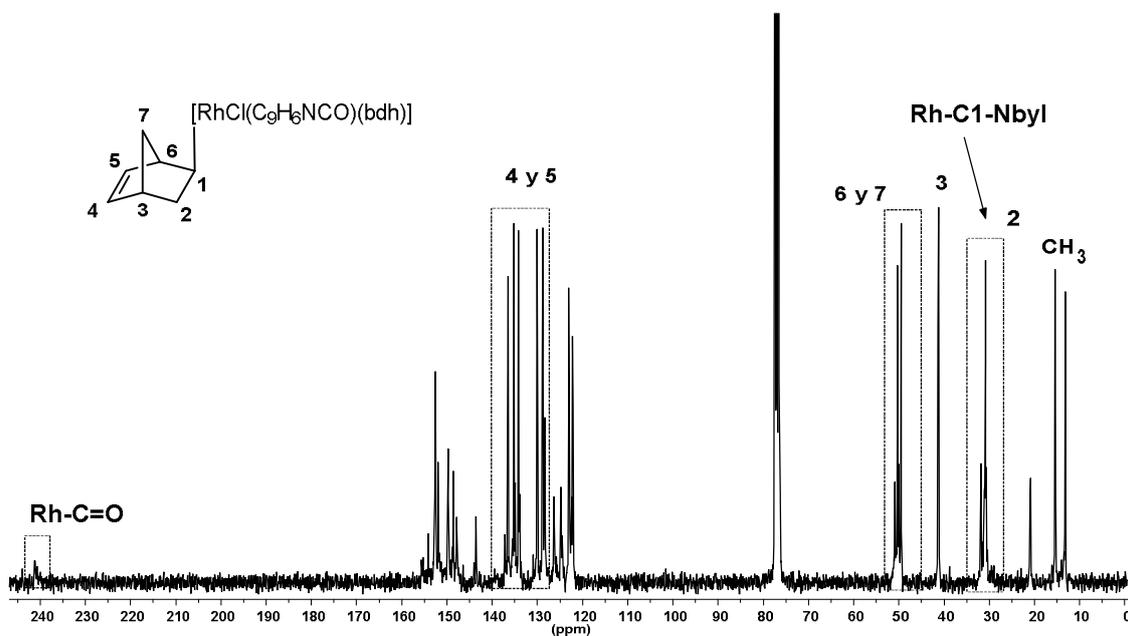
**Figura 38.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{ampy})]$  (**13**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**, relación **a**:**b** = 9:1.



**Figura 39.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{ampy})]$  (**13**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**.



**Figura 40.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bdh})]$  (**14**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**, relación **a:b** = 3:1.

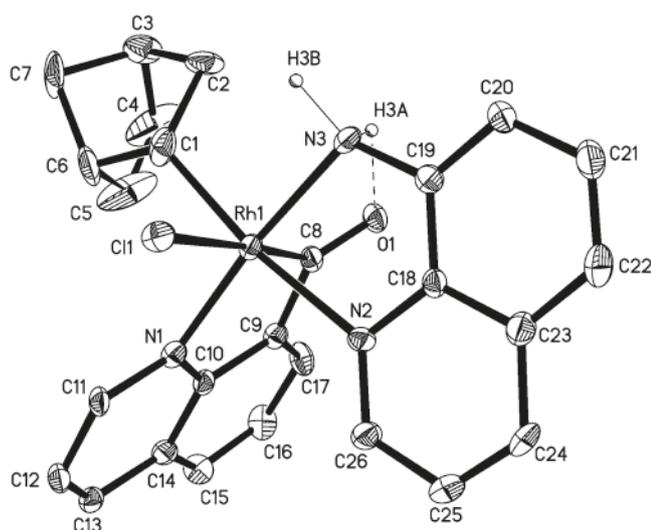


**Figura 41.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bdh})]$  (**14**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**.

En cuanto a la estereoquímica posible para estos compuestos, dado que se forman por ruptura de los puentes cloruro del complejo **7**, y sustitución del ligando mononitrogenado 4pic, puede suponerse en una primera aproximación, la ocupación de estas dos posiciones por el ligando dinitrogenado. Respetando la preferencia que parecen manifestar estos compuestos de situar el N de la quinolina en trans a nitrógeno las posibilidades son las que se presentan en la Reacción 5. En ambas estructuras, **a** y **b**, los grupos de mayor influencia trans, acilo y norbornenil, se sitúan en trans a cloruro y nitrógeno.

El complejo **11**, conteniendo un ligando simétrico como el ligando 2,2'-bipiridina, contiene también una mezcla de isómeros **a** y **b**. Por lo tanto nosotros proponemos que la diferencia entre estos dos isómeros se encuentra en la naturaleza del grupo en trans a cloruro, acil en el complejo **a** y norbornenil en el complejo **b**, como se muestra en la Reacción 5.

Afortunadamente, se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X del complejo **12a**, confirmando la estructura descrita en la Reacción 5. La estructura cristalina del complejo  $[C_{26}H_{23}ClN_3ORh] \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$  consiste en un compuesto neutro de rodio y media molécula de diclorometano. La estructura molecular se muestra en la Figura 42. Los ángulos y distancias de enlace seleccionados se muestran en la Tabla 12.



**Figura 42.** Estructura del complejo  $[RhCl(C_9H_6NCO)(C_7H_9-Nbyl)(aqui)]$  (**12a**).

La geometría entorno al metal es de octaedro distorsionado con el grupo acil del fragmento acilquinolina trans al ligando cloruro, como en 7, y el grupo norbornenil trans al nitrógeno de la quinolina del ligando aminoquinolina, cuyo grupo amina se encuentra trans al nitrógeno del fragmento acilquinolina.

Las distancias de enlace Rh-N reflejan la disminución debida a la influencia trans decreciente en la serie: norbornenil (Rh1-N2 = 2.193(7) Å) > quinolina (Rh1-N3 = 2.078(7) Å) ≥ amina (Rh1-N1 = 2.008(7) Å). La distancia C1-C2 (1.56(1) Å) se corresponde con la distancia de un enlace simple carbono-carbono, y la distancia C4-C5 (1.25(3) Å) concuerda con la distancia de un doble enlace no coordinado del norbornenil  $\eta^1$  – coordinado.

**Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(aqui)] (12a) con desviaciones estándar entre paréntesis**

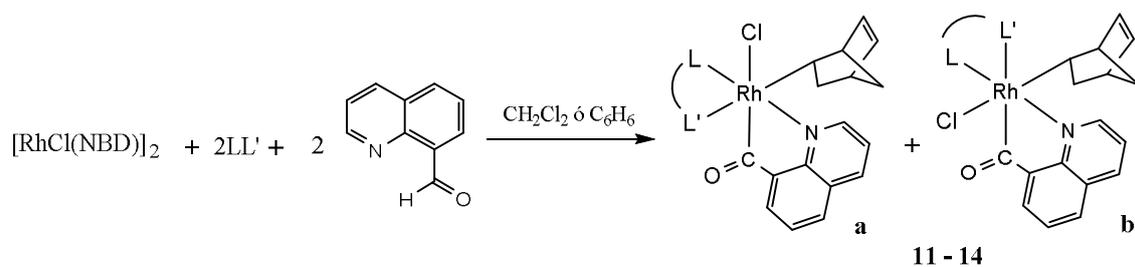
Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-C(1)	2.05(1)	Cl(1)-Rh(1)-N(2)	86.68(2)
Rh(1)-N(1)	2.008(7)	C(8)-Rh(1)-N(2)	91.3(3)
Rh(1)-C(8)	1.90(1)	N(1)-Rh(1)-N(2)	94.8(3)
Rh(1)-Cl(1)	2.551(3)	N(3)-Rh(1)-N(2)	80.4(3)
Rh(1)-N(2)	2.193(7)	C(1)-Rh(1)-N(2)	169.5(4)
Rh(1)-N(3)	2.078(7)	C(8)-Rh(1)-N(1)	84.2(4)
C(1)-C(2)	1.56(1)	Cl(1)-Rh(1)-C(8)	177.5(3)
C(4)-C(5)	1.25(3)	C(8)-Rh(1)-N(3)	92.0(3)
C(8)-O(1)	1.23(1)	N(1)-Rh(1)-N(3)	173.8(3)
N(3)-H(3A)	1.10	C(8)-Rh(1)-C(1)	92.9(4)
N(3)-H(3B)	1.12	N(1)-Rh(1)-C(1)	95.2(4)
O(1)-H(3A)	2.13	C(1)-Rh(1)-N(3)	89.9(4)
N(3)---O(1)	2.98(1)	Cl(1)-Rh(1)-N(1)	94.6(2)
H(3B)---Cl(1')	2.28	Cl(1)-Rh(1)-N(3)	89.0(2)
N(3)---Cl(1')	3.262(7)	Cl(1)-Rh(1)-C(1)	89.4(3)
		N(3)-H(3A)-O(1)	132.4
		N(3)-H(3B)-Cl(1')	145.4

Las características de las distancias de enlace Rh1-C1 (norbornenil) y Rh1-C8 (acil) en el complejo **12a** son similares a las que se observan en el complejo **7**. El grupo amino coordinado forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de oxígeno del grupo acilo y otro enlace de hidrógeno intermolecular débil, N3-H3B---Cl1' (N3---Cl' = 3.262(7) Å), con el cloruro de una molécula centrosimétrica.

La formación de estos compuestos, ha llevado a la síntesis directa de los mismos a partir del dímero [RhCl(NBD)]<sub>2</sub>, como se discute a continuación.

### II.1.3.2.- Formación de complejos monómeros [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(LL')].

El dímero [RhCl(NBD)]<sub>2</sub> en presencia de ligandos bidentados N-dadores, como 2,2'-bipiridina (bipy), 8-aminoquinolina (aqui), 2-aminometilpiridina (ampy) o biacetildihidrazona (bdh) y C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO (Rh : LL' : NCHO = 1 : 1 : 1), sufre la adición oxidativa del aldehído para generar derivados acil-(σ-norbornenil, (Nbyl)) de rodio(III) de formulación [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(LL')], que aparecen como mezcla de dos isómeros **a** y **b** (**a**:**b** = 1:1), tal y como se recoge en la Reacción 6.



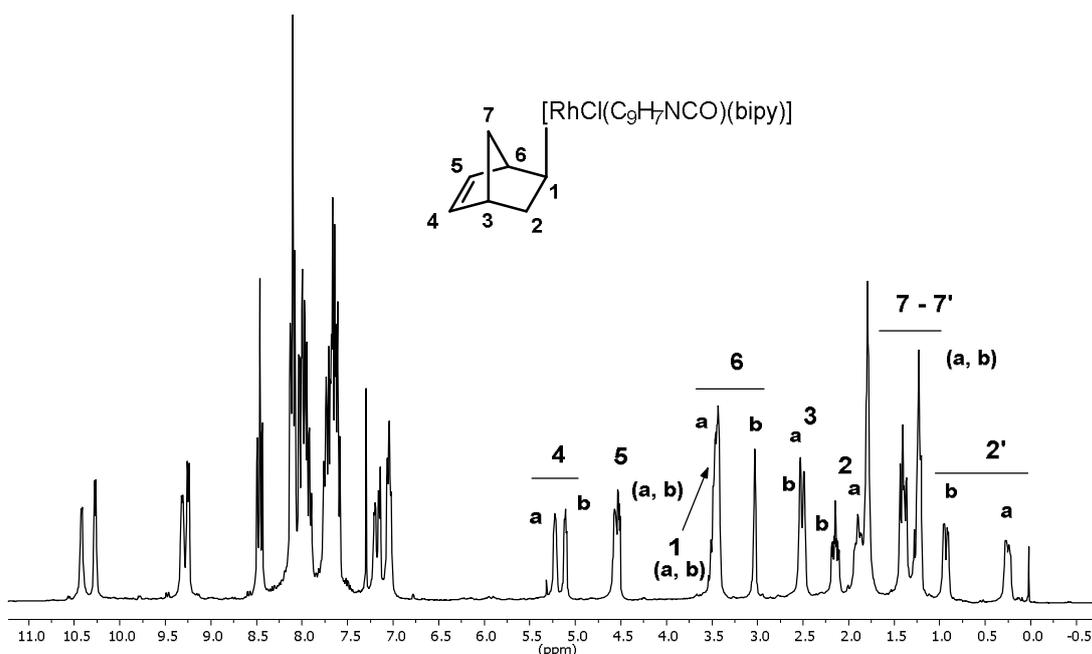
**Reacción 6.** Síntesis directa de los complejos [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(LL')] (**11-14**), a partir de [RhCl(NBD)]<sub>2</sub>.

La reacción tiene lugar tanto en diclorometano como en benceno. Un caso singular es el comportamiento del complejo (**12**), con el ligando 8-aminoquinolina. Cuando la reacción se lleva a cabo en benceno, se forma únicamente una especie, que es el isómero **b**. Para el resto de los compuestos, la proporción de isómeros al trabajar con este disolvente se mantiene en **a** : **b** = 1 : 1.

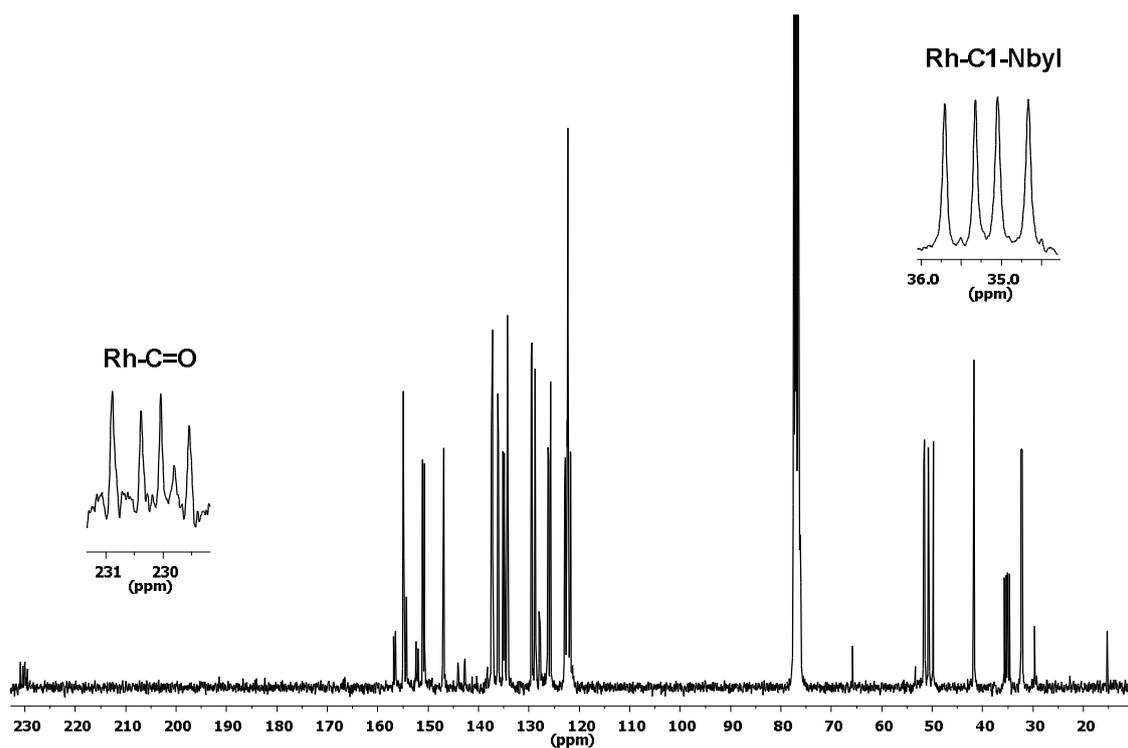
Los compuestos obtenidos por este método de síntesis directa, coinciden en su caracterización con los descritos en el apartado anterior, **11-14**. La mayor proporción en que se encuentra el isómero **b**, ha permitido su caracterización mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ . Se han realizado así mismo los experimentos en 2D. El conjunto de estos espectros, y la resolución previa del isómero **a**, permiten la asignación de las resonancias debidas al isómero **b**.

Así, y retomando el complejo con la 2,2'-bipiridina (**11**), en su espectro de  $^1\text{H}$  RMN se observa un conjunto de señales diferentes para el grupo norbornenil del isómero **b**. La señales correspondientes a los protones H4 y H5, se encuentran a 5.12 ppm como doble doblete, y 4.54 ppm como multiplete. El CH unido a rodio se encuentra a 3.50 ppm. El resto de los protones se sitúan entre 3.04 y 0.94 ppm. Estas señales se correlacionan con carbonos, situados en rangos similares a los del isómero **a**. Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos **12-14**, contienen además, las señales de los grupos  $\text{NH}_2$  y/o los grupos metilo correspondientes.

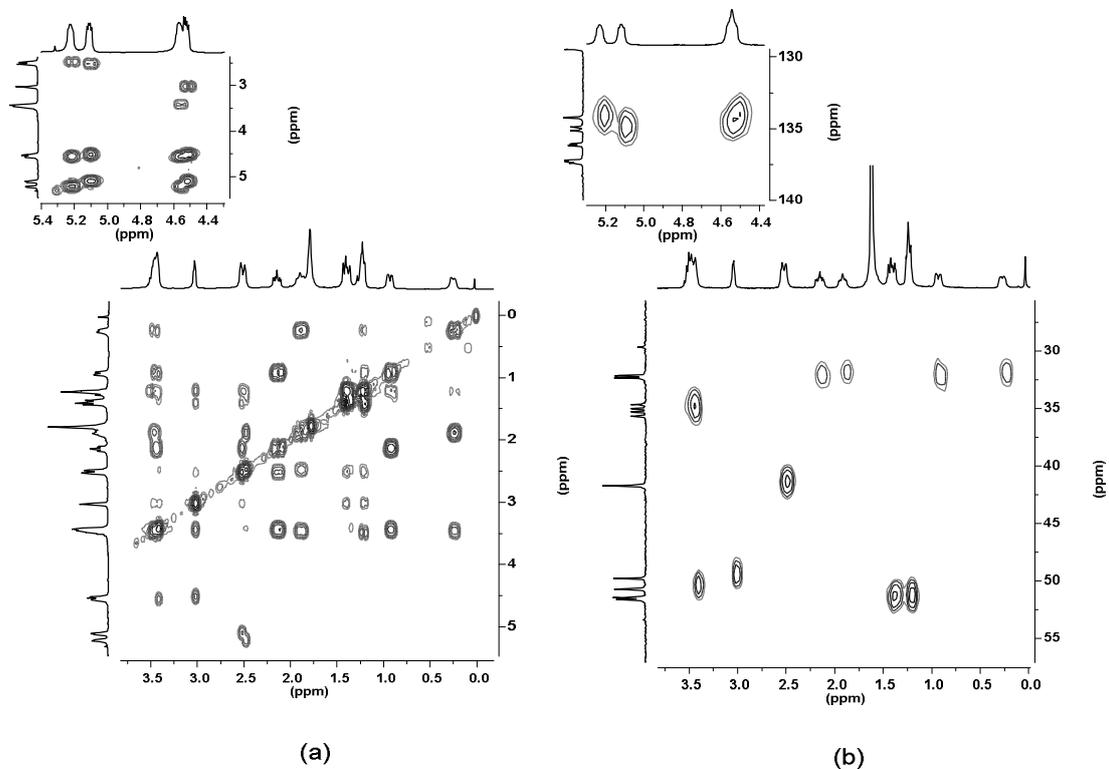
En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, se observan en todos los casos la señal del acilo, como doblete, debido al acoplamiento con rodio. En el complejo **11b**, la señal se localiza a 229.0 ppm, con  $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 33$  Hz. Los espectros se encuentran en las Figuras 43 - 49 y los datos en las Tablas 13 y 14.



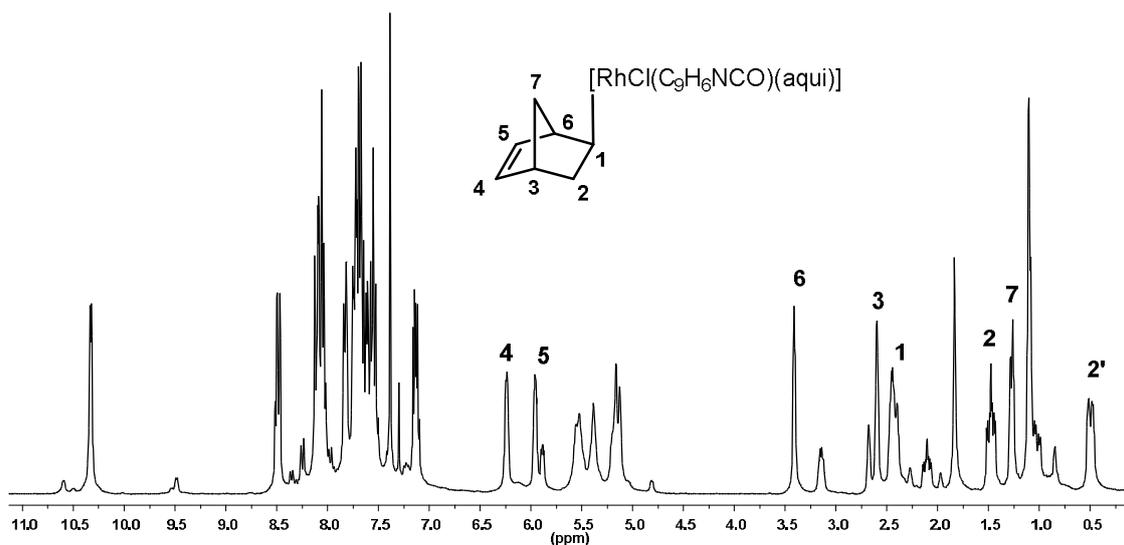
**Figura 43.** Espectros en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**, relación **a** : **b** = 1 : 1



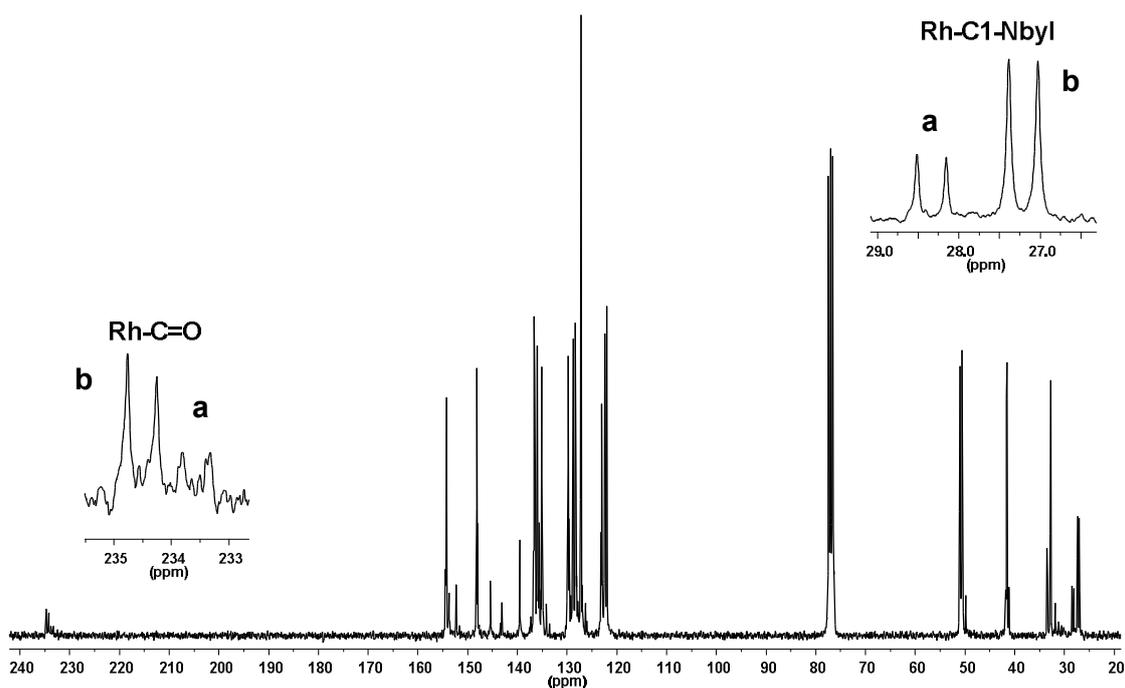
**Figura 44.** Espectros en  $\text{CDCl}_3$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**) mezcla de dos isómeros **a** y **b**, relación **a** : **b** = 1 : 1



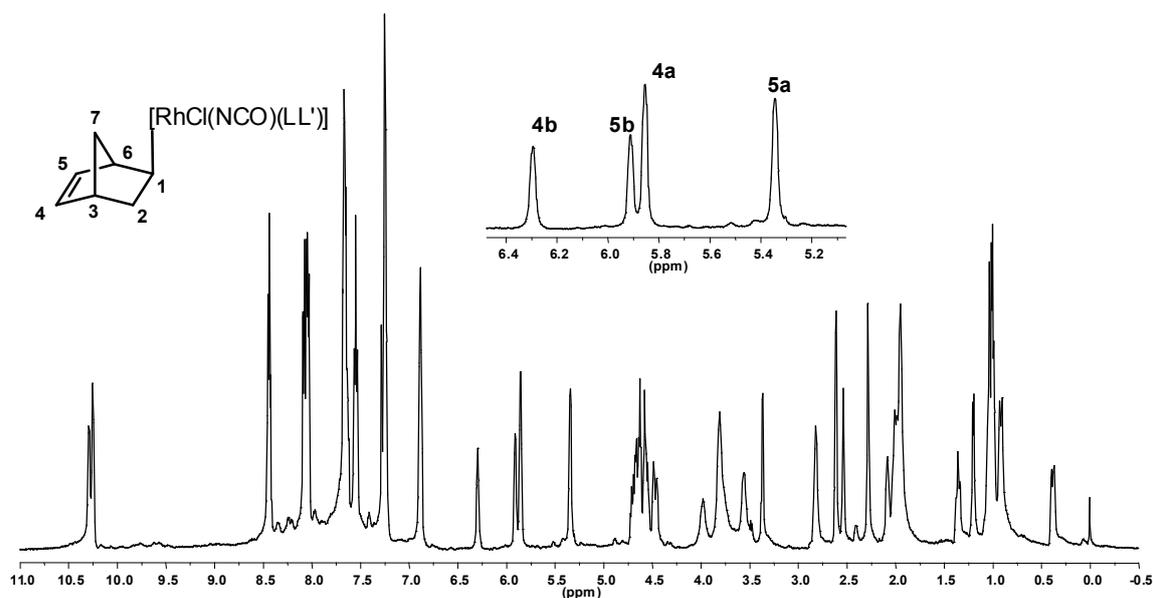
**Figura 45.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC, de los dos isómeros al 50% de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**).



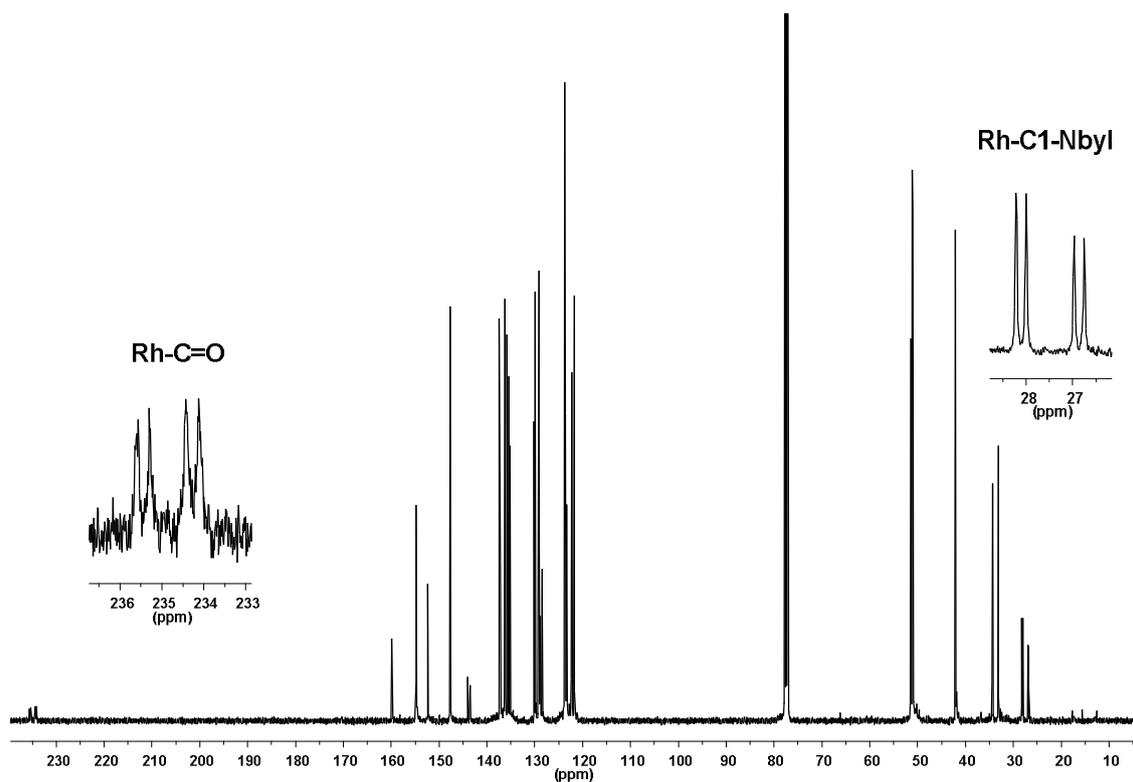
**Figura 46.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (**12**), mezcla de isómeros **a** y **b**, relación **a** : **b** = 1 : 3.



**Figura 47.** Espectro en  $\text{CDCl}_3$  de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (**12**), mezcla de isómeros **a** y **b**, relación **a** : **b** = 1 : 3

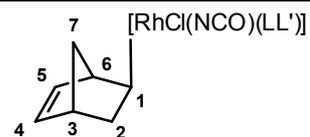


**Figura 48.** Espectros en  $\text{CDCl}_3$  de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{ampy})]$  (13) mezcla de dos isómeros a y b.



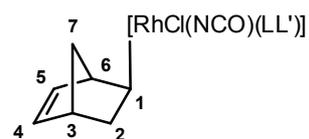
**Figura 49.** Espectros en  $\text{CDCl}_3$  de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{ampy})]$  (13) mezcla de dos isómeros a y b.

**Tabla 13. Datos de  $^1\text{H}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los complejos 11-14**



Compl.	11		12		13		14	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
$\delta\text{H1}$	3.50(m)	3.50(m)	3.14(m)	2.46(m)	2.83(m)	2.08(m)	2.45(s)	2.49br
$\delta\text{H2}'$	0.28(dd)	0.94(d)	1.03(dd)	0.49(dd)	0.97(dd)	0.43(dd)	0.25(dd)	0.31(d)
$^2\text{J(H,H)}$	11.1	12.7	11.3	12.0	12.4	13.4	11.7	9.3
	3.5		4.8	3.3	4.6	4.6		
$\delta\text{H2}$	1.92(ddd)	2.15(m)	2.12(ddd)	1.48(ddd)	2.06(ddd)	1.40(ddd)	1.40(ddd)	1.26(s)
$^2\text{J(H,H)}$	13.2	12.1	12.4	12.3	12.4	12.2	12.2	
	9.2	8.7	8.7	8.8	8.7	8.4	8.4	
	4.7	3.8	3.8	3.7	3.7	3.8	3.8	
$\delta\text{H3}$	2.51(s)	2.54(s)	2.71(s)	2.60(s)	2.18(s)	2.54(s)	2.30- 2.26	2.35(s)
$\delta\text{H4}$	5.23(dd)	5.12(dd)	5.91(dd)	5.96(dd)	5.90(dd)	5.96(dd)	5.55(dd)	5.47(s)
$^3\text{J(H,H)}$	5.7	5.6	5.6	5.4	5.6	5.4	5.5	
$^3\text{J(H,H)}$	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.3	
$\delta\text{H5}$	4.55(dd)	4.54(m)	5.24(dd)	6.23(dd)	5.40(dd)	6.36(dd)	5.47 br	4.73(m)
$^3\text{J(H,H)}$	5.4		5.6	5.3	5.5	5.5		
$^3\text{J(H,H)}$	2.6		2.8	2.8	2.8	2.8		
$\delta\text{H6}$	3.44(s)	3.04(s)	2.40 br	3.41(s)	2.43(s)	3.36(s)	2.38(s)	2.3-2.26
$\delta\text{H7}$	1.39(d)	1.34(m)	1.12br	1.27(m)	1.06(m)	1.04(m)	1.01-0.95(m)	
	7.8							
$\delta\text{H7}'$	1.24(m)	1.24(m)		1.10(s)				
$\delta(\text{NH}_2)$			5.41(d)	5.56(d)	3.81 br	3.98 br	3.70(m)	
			5.28(d)	5.15(d)	3.67 br	3.81 br	3.58(m)	
$^2\text{J(H,H)}$			11.4	10.7				
$\delta(\text{CH}_2)$					4.61(m)			
$\delta(\text{CH}_3)$							2.30 -2.26	

**Tabla 14. Datos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los complejos 11-14**



Compl.	11		12		13		14	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
$\delta\text{C1}$	34.8(d)	35.5(d)	28.3(d)	27.2(d)	27.8(d)	26.5(d)	31.2-32.0	
$^1\text{J}(\text{Rh,C})$	29	29	27	27	27			
$\delta\text{C2}$	32.1(s)	32.5(s)	33.4(s)	32.8(s)	34.1(s)	32.8(s)	31.2-32.0	
$\delta\text{C3}$	41.7(s)	41.7(s)	41.8(s)	41.6(s)	41.7(s)	41.4(s)	41.3(s)	50.5-49.9
$\delta\text{C4}$	135.6(s)	135.1(s)	135.6(s)	135.1(s)	135.5(s)	135.8(s)	135.3-133.7	
$\delta\text{C5}$	134.9(s)	134.2(s)	134.9(s)	136.6(s)	135.2(s)	134.8(s)		
$\delta\text{C6}$	50.1(s)	49.8(s)	50.5(s)	50.6(s)	50.8(s)	50.8(s)	50.5-49.9	
$\delta\text{C7}$	51.5(s)	51.7(s)	51.5(s)	51.0(s)	51.1(s)	51.1(s)	50.5-49.9	
$\delta(\text{C=O})$	230.8(d)	229.0(d)	233.6(d)	234.5(d)	234.2(d)	235.4(d)	241.5(d)	
$^1\text{J}(\text{Rh,C})$	38	33	38	39	39	39	30	
$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{CH}_3)$						51.4 - 51.0	12.4 - 14.5	



## II.1.4. BIBLIOGRAFÍA

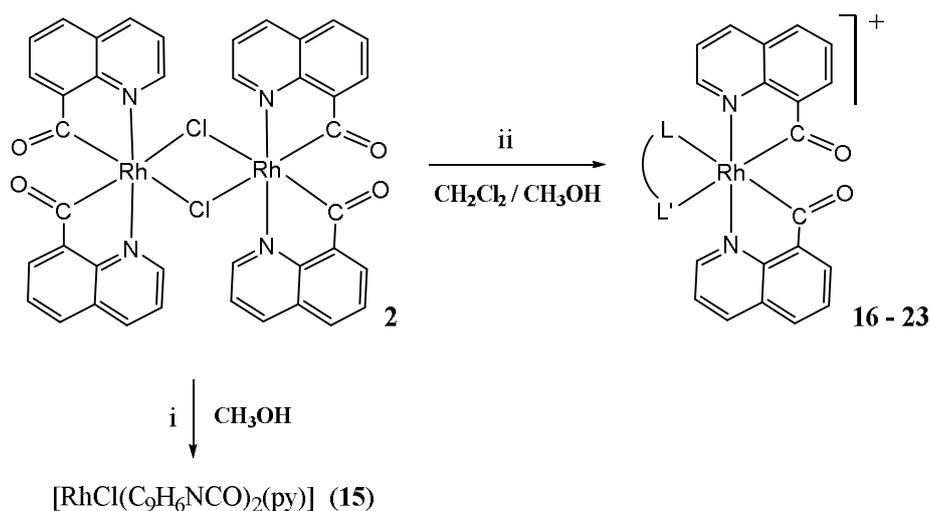
- 1 C. G. Anklin y P. S. Pregosin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 101
- 2 Y. H. Huang y J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.*, (1988) 298
- 3 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández y L. Ibarlucea, *J. Organomet. Chem.*, 648 (2002) 149
- 4 J. W. Suggs y C. Jun, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3054
- 5 J. W. Suggs, M. J. Wovkulich y S. D. Cox, *Organometallics*, 4 (1985) 1101
- 6 S. H. Bergens, D. P. Fairlie y B. Bosnich, *Organometallics*, 9 (1990) 566
- 7 E. L. Dias, M. Brookhart y P. S. White, *Chem. Commun.*, 5 (2011) 423
- 8 C. P. Lenges, M. Brookhart y P.S. White, *Angew. Chem. – Int. Ed.*, 38 (1999) 552
- 9 M. A. Garralda, *Dalton Trans.*, 19 (2009) 3635
- 10 B. K. Corkey, F. L. Taw, R. G. Bergman y M. Brookhart, *Polyhedron*, 23 (2004) 2943
- 11 K. S. Chan y C. M. Lau, *Organometallics*, 25 (2006) 260
- 12 K. S. Chan, C. M. Lau, S. K. Yeung y T. H. Lai, *Organometallics*, 26 (8) (2007) 1981
- 13 S. F. Vyboishchikov y G. I. Nikonov, *Organometallics*, 26 (2007) 4160
- 14 N. Perutz y S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 2578
- 15 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Organometallics*, 26 (2007) 1031
- 16 M. A. Garralda, R. Hernández, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Dalton Trans.*, 44 (2009) 9860
- 17 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 9 (2005) 1671
- 18 J. A. Mata, E. Peris, C. Incarvito y R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 9 (2003) 184
- 19 R. Dorta, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David y D. Milstein, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1 (2003) 70
- 20 N. Tsoureas, T. Bevis, C. P. Butts, A. Hamilton y G. R. Owen, *Organometallics*, 28 (2009) 5222.
- 21 H. Lee, K. Moseley, C. White y P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 22 (1975) 2322.
- 22 S. J. Betts, A. Harris, R. N. Haszeldine y R.V. Parish, *J. Chem. Soc. A: Inorg., Phys. and Theor. Chem.*, (1971) 3699.
- 23 E. Ban, R. P. Hughes y J. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 455.
- 24 P. Xue, J. Zhu, S. H. Liu, X. Huang, W. S. Ng, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Lin y G. Jia, *Organometallics*, 25 (2006) 2344
- 25 J. W. Suggs, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 640
- 26 T. G. Appleton, H. C. Clark y L. E. Manzer, *Coor. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 27 K. G. Moloy y J. L. Petersen, *Organometallics*, 14 (1995) 2931
- 28 I. Søtofte y J. Hjortkjaer, *Acta Chem. Scand.*, 48 (1994) 872
- 29 H. Adams, N. A. Bailey, B. E. Mann y C. P. Manuel, *Inorg. Chim. Acta*, 111 (1992) 198
- 30 L. Gonsalvi, H. Adams, G. J. Sunley, E. Ditzel y A. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 12 (1999) 11233
- 31 L. Gonsalvi, H. Adams, G. J. Sunley, E. Ditzel y A. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 13597

- 32 L. Gonsalvi, J. A. Gaunt, H. Adams, A. Castro, G. J. Sunley y A. Haynes, *Organometallics*, 22 (2003) 1047
- 33 K. Wang, T. J. Emge, A.S. Goldman, C. Li y S. P. Nolan, *Organometallics*, 14 (1995) 4929
- 34 J.Y. Shie, Y.C. Lin y Y. Wang, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) 383
- 35 R. L. Harlow, D. L. Thorn, R.T. Baker y N. L. Jones, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 993
- 36 R. Goikhman y D. Milstein, *Angew. Chemie – Int. Ed.*, 40 (2001) 1119
- 37 I. El-Idrissi, O. Eisenstein y Y. Jean, *New J. Chem.*, 14 (1990) 671
- 38 J. F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein y M. Pélissier, *Organometallics*, 11 (1992) 729
- 40 P. Von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1700
- 39 G. J. H. Buisman, L. A. Van Der Veen, P. C. J. Kamer y P. W. N. M. Van Leeuwen, *Organometallics*, 16 (1997) 5681
- 41 (a) G. R. Clark, T. R. Greene y W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) C25; (b) C. Hahn, M. Spiegler, E. Herdtweck y R. Taube, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 435; (c) R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 19 (2000) 5310
- 42 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 1671
- 43 T. W. Dekleva y B. R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22 (1983) 1350.
- 44 P. Fougeroux, B. Denise, R. Bonnaire y G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) 375
- 45 B. T. Heaton, C. Jacob y J. T. Sampanthar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 1403
- 46 C. H. Jun, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 361
- 47 C. H. Jun, *Organometallics*, 15 (1996) 895

## II.2. COMPLEJOS ACILHIDRURO Y DIACILRODIO(III) DERIVADOS DE QUINOLINA-8-CARBALDEHÍDO Y *o*-(DIFENILFOSFINA)BENZALDEHÍDO

Como continuación del trabajo expuesto en el capítulo anterior hemos considerado interesante profundizar en el estudio de acilcomplejos de rodio(III) derivados de quinolina-8-carbaldehído, menos conocidos que los derivados de *o*-(difenilfosfina)benzaldehído, incluyendo posibles aplicaciones de los mismos en hidrogenación por transferencia de hidrógeno.

Se estudia en primer lugar la reactividad del dímero  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**), descrito en el capítulo anterior con ligandos nitrogenados tanto monodentados (py) como los bidentados anteriormente estudiados, así como con ligandos bidentados P-dadores del tipo  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{-PPh}_2$  ( $n = 1$ , dppm;  $n = 2$ , dppe;  $n = 3$ , dppp;  $n = 4$ , dppb), como se muestra en el Esquema 8.



**Esquema 8.** Reactividad del dímero  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**) con: i) py, ii) ligandos bidentados  $\text{LL}'$ : ampy, aqui, bdh, bipy, dppm, dppe, dppp, dppb.

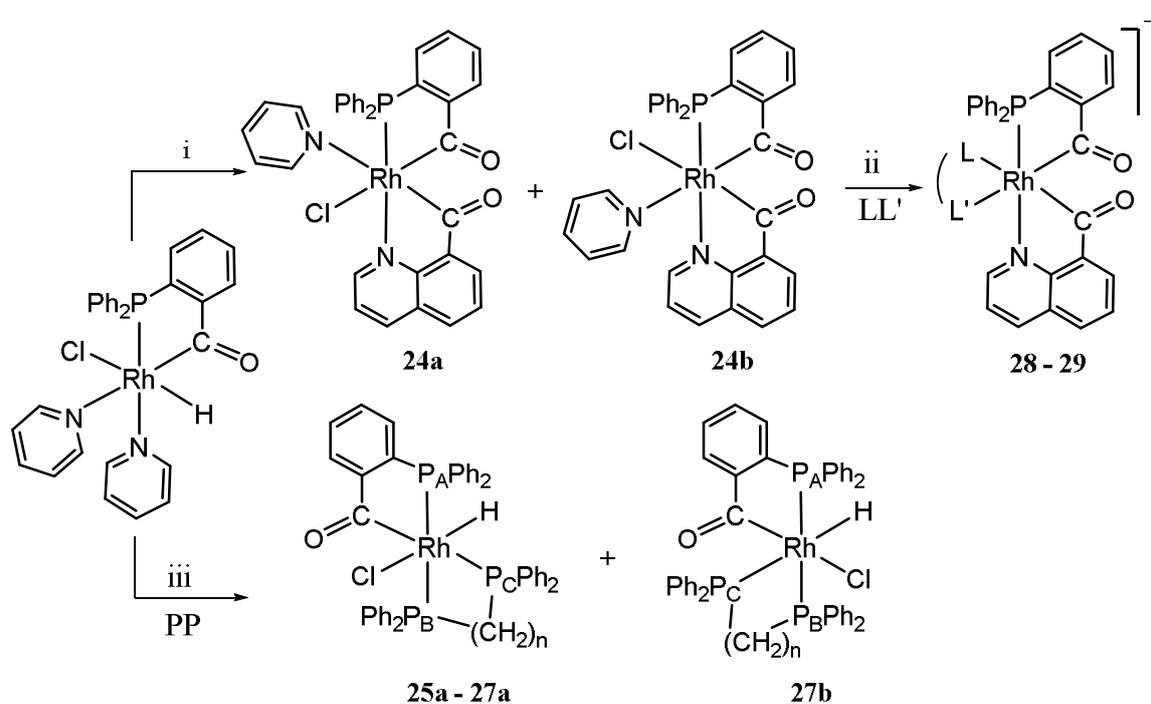
La reacción del dímero con estos ligandos N o P dadores conduce en todos los casos, por ruptura de los puentes cloruro, a la generación de complejos diacilo neutros o catiónicos. En los últimos los acilos de los dos grupos acilquinolina se sitúan en trans a  $\text{LL}'$ .

En segundo lugar, se ha intentado la preparación de complejos diacilo mixtos que contengan un fragmento acilquinolina y otro fragmento acilfosfina y para ello se ha

hecho reaccionar el complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$ ,<sup>1</sup> obtenido con anterioridad en nuestro laboratorio, que contiene el quelato acilfosfina  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ , con el ligando  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ . Esta reacción ha generado un nuevo complejo diacilo neutro mixto de formulación  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})]$  (**24**). A su vez, este compuesto se ha utilizado como material de partida para la generación de nuevos diacilos mixtos catiónicos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{LL}')^+]$  ( $\text{LL}' = \text{bipy}$  (**28**), **ampy** (**29**)), por reacción con ligandos bidentados N-dadores.

Por otra parte, la reacción del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$ ,<sup>1</sup> con ligandos tipo difosfina, P-dadores (PP), da lugar a nuevos complejos acilhidruro de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PP})]$  (PP = **dppm** (**25**), **dppp** (**26**), **dppe** (**27**)).

El conjunto de estas reacciones se encuentra en el Esquema 9.



**Esquema 9.** Reactividad del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$ . i)  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ ; ii)  $\text{LL}' = \text{bipy}$ , **ampy**; iii) PP = **dppm**, **dppp**, **dppe**.

El capítulo concluye con un estudio de la actividad catalítica comparativa de estos compuestos acilhidruro y diacilo en transferencia de hidrógeno de isopropanol a ciclohexanona.

## II.2.1.- Complejos diacilo a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$ .

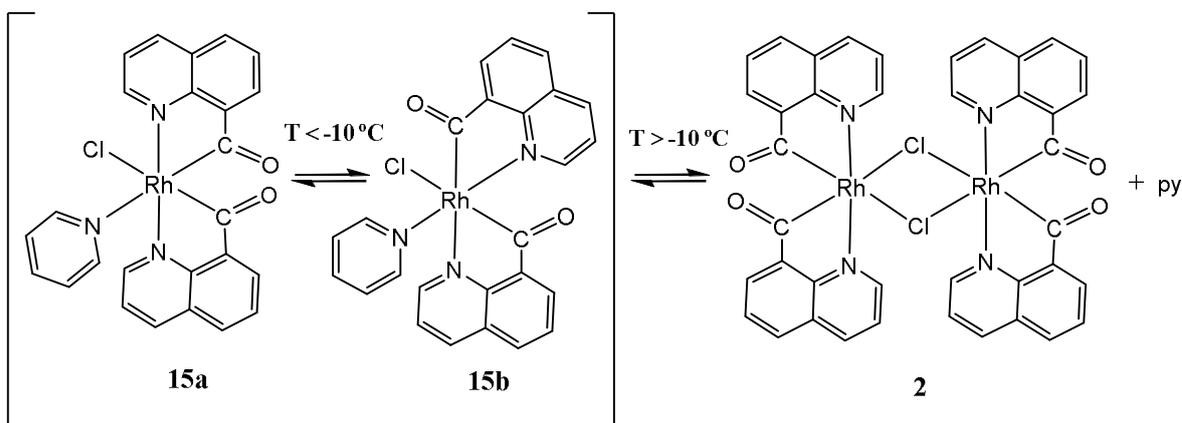
### II.2.1.1.- Formación y comportamiento en disolución del diacilo neutro $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{py})]$ .

La reacción del complejo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**) con piridina en metanol en relación Rh : py = 1 : 1, permite obtener por ruptura del puente cloruro, el complejo de formulación  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{py})]$  (**15**).

El espectro de IR para el compuesto **15** muestra dos bandas a 1630 y 1665  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a la vibración de los grupos acilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .<sup>2</sup> La banda correspondiente a la piridina en torno a 1600  $\text{cm}^{-1}$  no se observa en este caso debido a que puede estar solapada en la zona de los acilos.

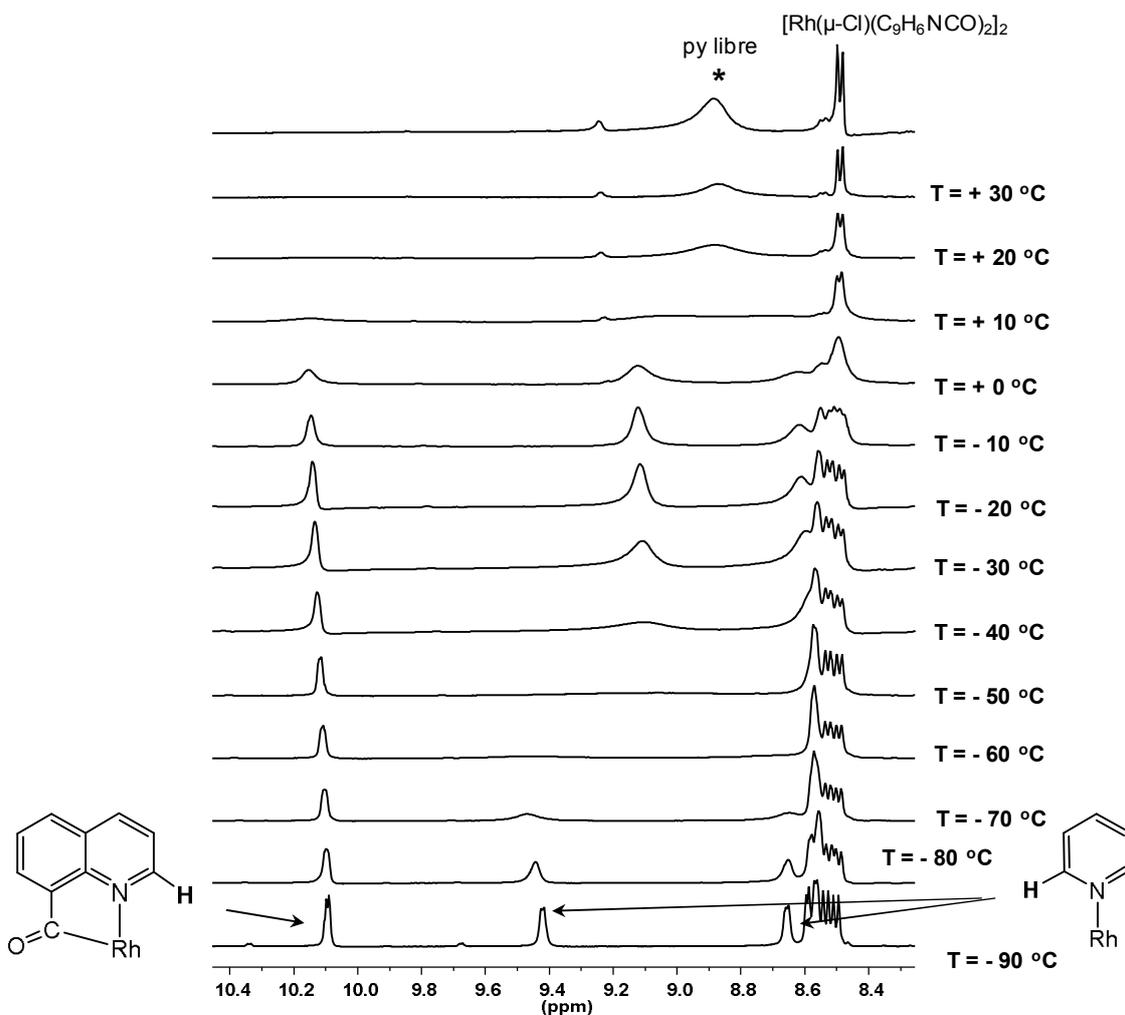
La medida de conductividad, realizada sobre una disolución de acetona, con un valor de conductividad molar menor a 10  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , confirma el carácter no electrolito del compuesto.

El complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{py})]$  (**15**) muestra un comportamiento fluxional en disolución. Se ha realizado un estudio por resonancia magnética nuclear de protón del mismo en disolución de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura variable, y se ha observado un comportamiento que puede atribuirse a dos procesos diferentes que se recogen en el Esquema 10.



**Esquema 10.** Equilibrios presentes en las disoluciones del complejo **15**.

En primer lugar se produce un intercambio entre dos formas **15a** y **15b** a baja temperatura, seguido por un segundo proceso de disociación de piridina que se produce a temperatura ambiente. El conjunto de estos espectros se recoge en la Figura 50. Esta figura muestra el intervalo de desplazamientos químicos de 10.5 a 8.0 ppm, que incluye las señales que corresponden al H2 de los anillos de piridina y de quinolina.

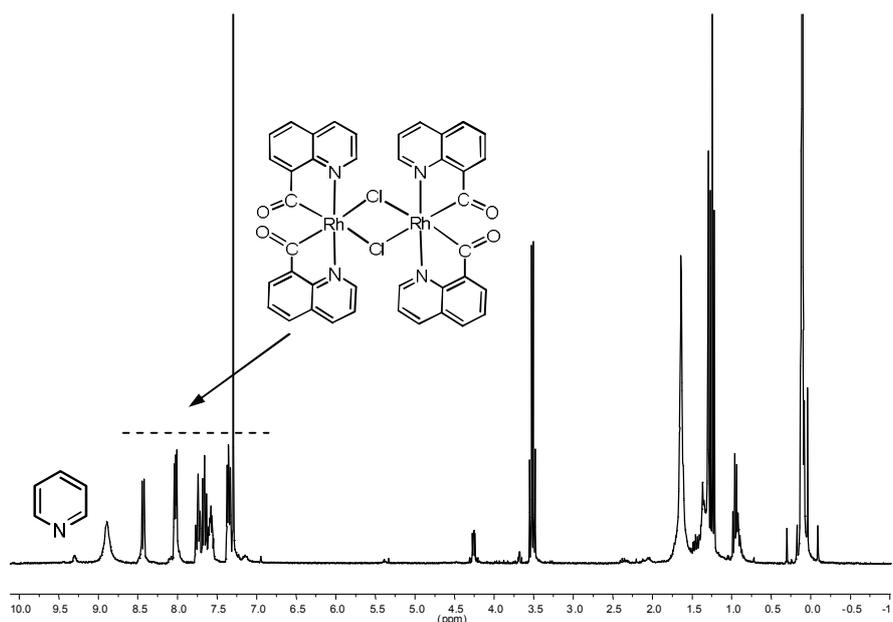


**Figura 50.** Espectros de <sup>1</sup>H RMN del complejo **15** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura variable en el rango de -90 °C a +30 °C.

A -90 °C se observan entre otras, tres resonancias a 10.10, 9.41 y 8.64 ppm. La señal situada a 10.10 corresponde al H2 del ligando acilquinolina. La señal se encuentra a desplazamientos mayores de los que presenta el ligando C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO libre. Este desapantallamiento se ha observado también en complejos neutros acilquinolina de paladio.<sup>2</sup> La posición de esta señal no experimenta variación en el intervalo de -90 °C a -10 °C, únicamente se ensancha ligeramente al aumentar la temperatura.

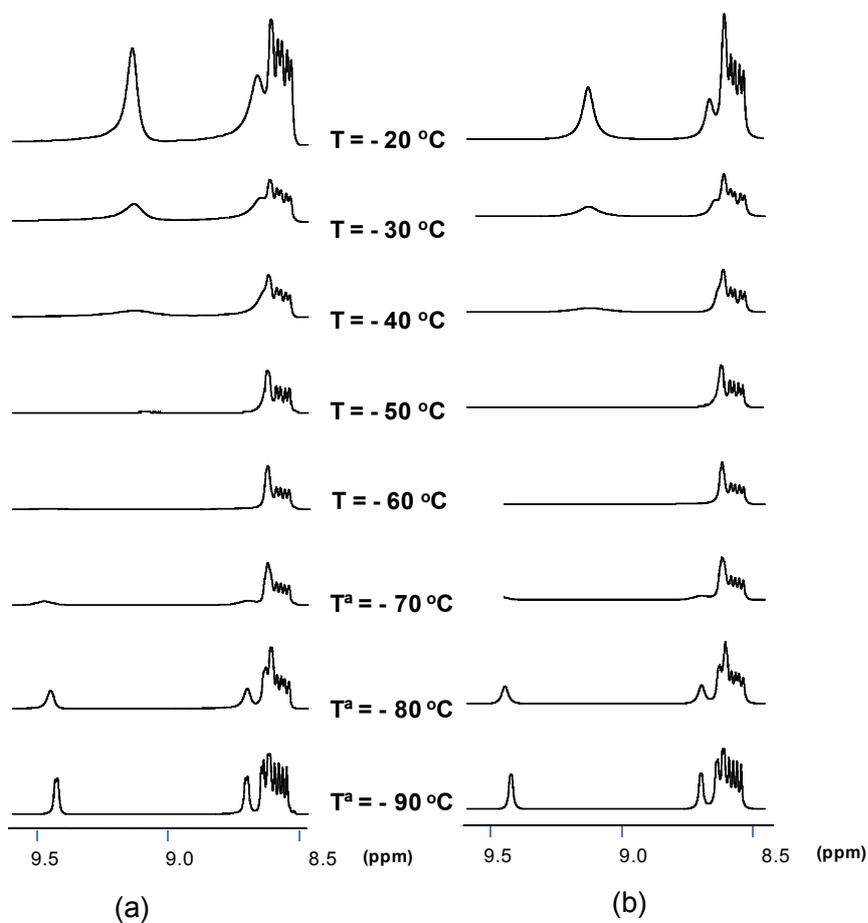
Por el contrario, las dos resonancias a 9.41 y 8.64 ppm atribuibles a H2 de la piridina coordinada, se ensanchan al subir la temperatura y colapsan a -50 °C. A partir de esta temperatura, surge una nueva señal a 9.11 ppm, que es aguda a -20 °C. Puesto que el complejo **15** solo contiene una piridina, atribuimos la observación de dos señales a 9.41 y 8.64 ppm a -90 °C a la presencia de dos isómeros **15a** y **15b** en equilibrio. Al aumentar la temperatura la velocidad de intercambio entre ellos aumentaría lo que justifica el ensanchamiento de las señales y observar únicamente una señal promedio a -10 °C. En este rango de temperaturas de -90 °C a -10 °C, se observa la resonancia del anillo quinolínico a 10.10 ppm, por lo que se propone que el proceso fluxional afecta sólo a la posición del ligando piridina.

A temperaturas superiores a -10 °C, se produce un ensanchamiento de las señales a 10.10 y 9.11 ppm, que puede deberse a un proceso de disociación de piridina, dando lugar a una mezcla de piridina y el dímero de partida. Es posible localizar las señales características de ambas especies en el espectro a temperatura ambiente. (Figura 51)



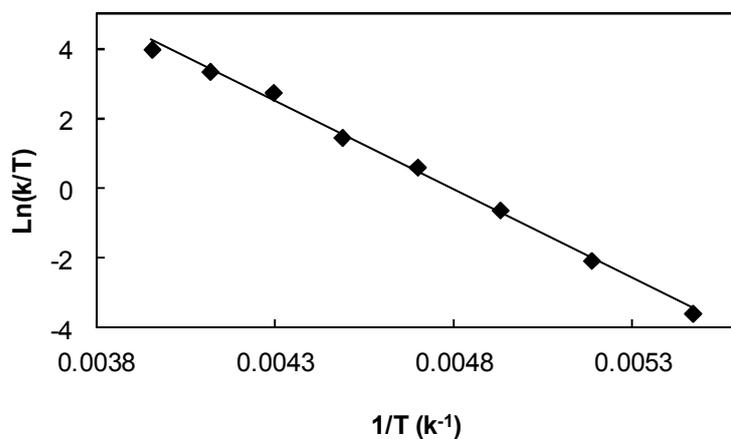
**Figura 51.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de la disolución del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{py})]$  (**15**) en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

El estudio de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura variable en el rango de -90 °C a -20 °C, ha permitido evaluar los parámetros de intercambio entre **15a** y **15b**. Los espectros experimentales y las simulaciones realizadas utilizando el programa g-NMR<sup>5</sup> se recogen en la Figura 52.



**Figura 52.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **15** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura variable de  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , (a): experimental y (b): calculado.

El análisis de perfil de línea <sup>3</sup> utilizando los datos en el rango de  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , permite obtener la representación de la ecuación de Eyring recogida en la Figura 53.



**Figura 53.** Representación de Eyring del comportamiento fluxional del complejo **15** en el rango de temperaturas de  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los parámetros de activación que se obtienen para el proceso fluxional son los siguientes:

$$\Delta H^\ddagger = 10.1 \pm 0.2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

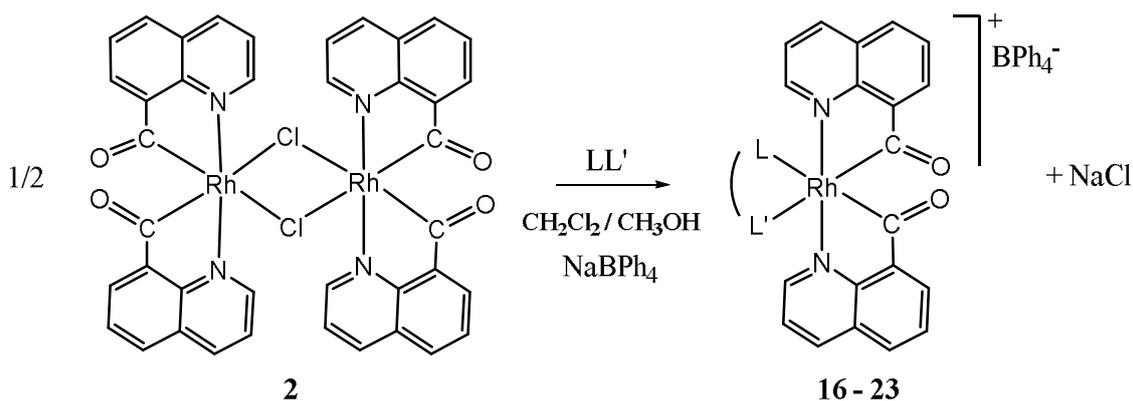
$$\Delta S^\ddagger = 1.0 \pm 0.1 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Los valores de entropía de activación relativamente pequeños entran en el rango entre 11 y -10 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, que puede ser indicativo de un proceso de reorganización intramolecular.<sup>6</sup> El rápido intercambio entre **15a** y **15b** por apertura del quelato acilquinolina permitiría el intercambio entre la piridina y la quinolina, que podría explicar este comportamiento fluxional.

Los repetidos intentos de obtener un monocristal del complejo **15** adecuado para el estudio por difracción de rayos X no han tenido éxito. Las estructuras propuestas para **15a** y **15b** se basan en la tendencia de estos complejos a colocar los átomos de nitrógeno heterocíclicos en posiciones mutuamente trans, N quinolínico en **15a** y N de quinolina y N de piridina en **15b** y a situar a los acilos en trans a cloruro y a nitrógeno, aunque no pueden descartarse otras geometrías.<sup>2</sup>

#### *II.2.1.2.- Formación de diacilos catiónicos [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(LL')]<sup>+</sup>.*

El complejo [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**) reacciona en una mezcla de diclorometano-metanol con ligandos nitrogenados bidentados, así como con diferentes difosfinas Ph<sub>2</sub>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-PPh<sub>2</sub> (n = 1, 2, 3 ó 4), (LL'). En todos los casos, los productos formados son complejos mononucleares catiónicos con dos fragmentos acilquinolina, de formulación [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(LL')]<sup>+</sup>, que se aíslan como sales de tetrafenilborato, según la Reacción 7:



**Reacción 7.** Formación de los complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{LL}')]\text{BPh}_4$  ( $\text{LL}' = \text{ampy}$  (**16**), aquí (**17**), bdh (**18**), bipy (**19**), dppm (**20**), dppe (**21**), dppp (**22**), dppb (**23**)).

La formación de estas especies diacilo a partir del dímero inicial se puede plantear transcurra mediante la ruptura de los puentes cloruro producida en disolución por reacción con el ligando. Dado el carácter bidentado de estos ligandos, y teniendo en cuenta la estabilidad adicional de la formación del quelato, se puede producir la disociación de cloruro, con formación del diacilo catiónico. Es de esperar que mantengan la estereoquímica del complejo dímero inicial, con los átomos de N de los fragmentos acilquinolina en posición trans, y los dos grupos acilo en cis. Aún cuando no se dispone de datos cristalográficos que avalen esta suposición, el estudio de caracterización por las técnicas habituales, que se expone a continuación, apoya esta hipótesis.

Los espectros de IR para los compuestos **16 - 23**, muestran dos señales en el rango de  $1670$  a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la frecuencia de vibración de los grupos acilo  $\text{C}=\text{O}$ , así como las bandas debidas a la presencia del tetrafenilbotato iónico ( $\text{BPh}_4^-$ ) en la zona de  $1480$  a  $1430 \text{ cm}^{-1}$ , aunque en algunos casos estas últimas se encuentran solapadas con otras bandas de ligandos. En los complejos **17 - 18**, se observan además las bandas correspondientes a los enlaces N-H de los grupos amino en el rango de  $3392$  a  $3052 \text{ cm}^{-1}$ .

Las medidas de conductividad para los compuestos **16 - 23**, realizadas en disoluciones de acetona, muestran en todos los casos valores que se encuentran en el rango correspondiente a los electrolitos uni-univalentes.<sup>5</sup>

Estos datos se recogen en la Tabla 15.

**Tabla 15. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) y conductividad molar ( $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) de los complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{LL}')]\text{BPh}_4$  (16-23)**

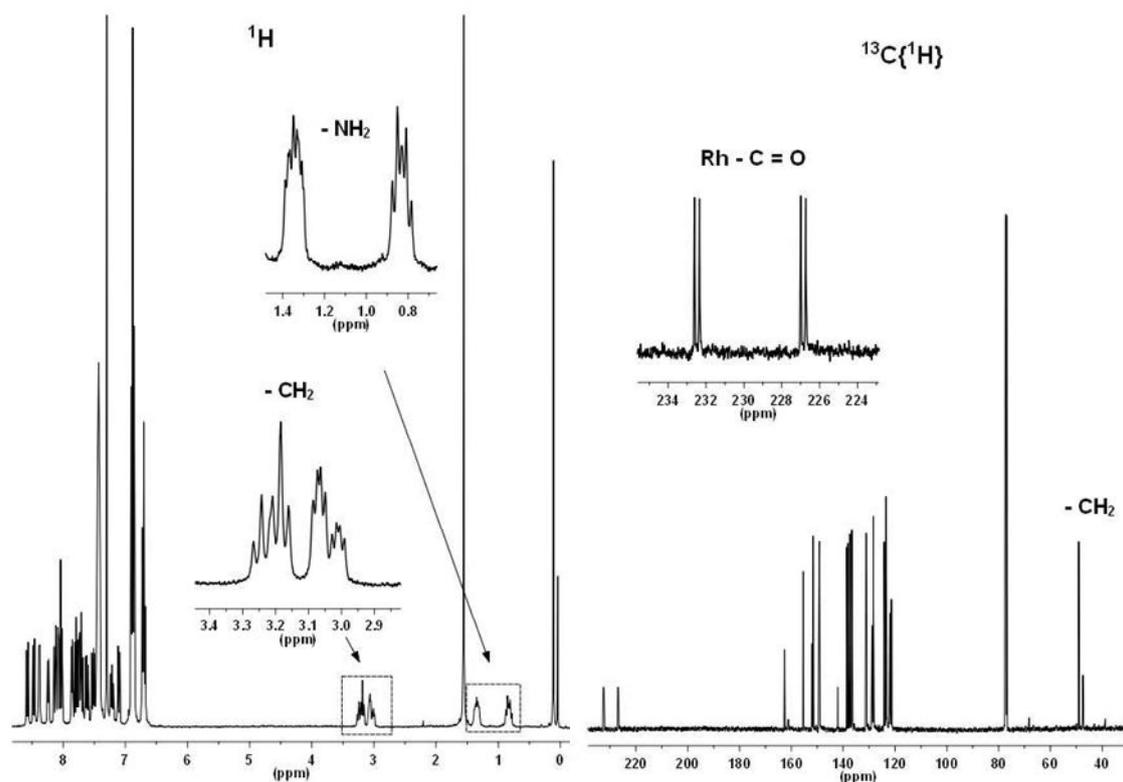
LL'	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{BPh}_4^-)$	$\Lambda_M$
ampy	<b>16</b>	1669(f); 1628(f)	-	1471(m); 1425(m)	78
aqui	<b>17</b>	1667(f); 1628(f)	3274(m); 3132(m)	-	78
bdh	<b>18</b>	1671(f); 1636(f)	3392(m); 3215(m)	-	88
bipy	<b>19</b>	1671(f); 1637(f)	3052(m)	-	91
dppm	<b>20</b>	1664(f); 1640(f)	-	1480(m); 1435(m)	93
dppe	<b>21</b>	1659(f); 1634(f)	-	1481(m); 1442(f)	79
dppp	<b>22</b>	1658(f); 1634(f)	-	1481(m); 1434 (f)	86
dppb	<b>23</b>	1656(f); 1631(f)	-	1482(m); 1435 (f)	78

En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos con ligandos N-dadores de tipo amino-imina, realizados sobre disoluciones de  $\text{CDCl}_3$ , se encuentran las señales debidas al grupo amina, que se localizan a 1.30 y 0.79 ppm para el complejo con ampy (**16**), y a 3.39 ppm en el complejo con aqui (**17**). En el complejo **16** se encuentra también, en el rango 3.23-2.95 ppm, la resonancia debida al grupo  $\text{CH}_2$ . El espectro del complejo **18** presenta dos señales debidas al ligando bdh, situadas a 5.22 ppm ( $\text{NH}_2$ ), y 1.63 ppm ( $\text{CH}_3$ ), que confirman la presencia de dos fragmentos imina equivalentes  $[\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2]$ .

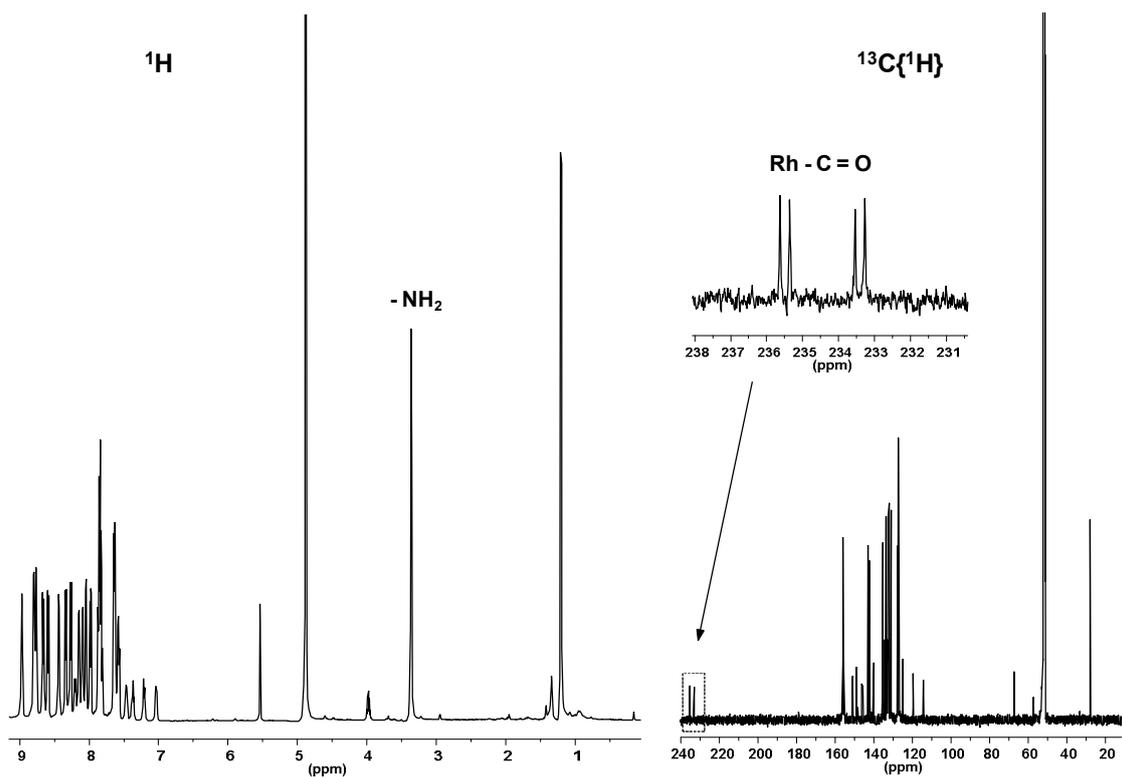
Debido a la baja solubilidad en  $\text{CDCl}_3$  de la mayor parte de estos compuestos, los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se han realizado en  $\text{CD}_3\text{OD}$  y sobre disoluciones de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{LL}')]\text{Cl}$ . En todos los espectros se localizan, a campo bajo una o dos señales para los grupos acilo, en función del ligando N-dador. Todas las señales se presentan en forma de doblete, por su acoplamiento con rodio con constantes de acoplamiento de 33 - 34 Hz. Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de los complejos que contienen ligandos amino-imina como ampy (**16**) y aqui (**17**), muestran dos dobletes en el rango de 235 a 226 ppm, que corresponden a los grupos acilo no equivalentes enlazados a rodio, de acuerdo con la disposición planteada de acilo en trans a dos grupos N-dadores diferentes. Para los complejos que contienen ligandos simétricos de tipo imina, bdh (**18**) y bipy (**19**), solamente se observa un doblete en el rango 231 - 229 ppm debido a los grupos acilo equivalentes enlazados al rodio, y de acuerdo con la

equivalencia de los dos átomos N-dadores. Además, en estos espectros se encuentran las señales propias de cada ligando, en el espectro del complejo **16**, se localiza a 49.1 ppm la señal del grupo CH<sub>2</sub> del ligando ampy, y en el espectro del complejo **18**, se observa una resonancia a 14.0 ppm, propia de los grupos CH<sub>3</sub> del ligando bdh.

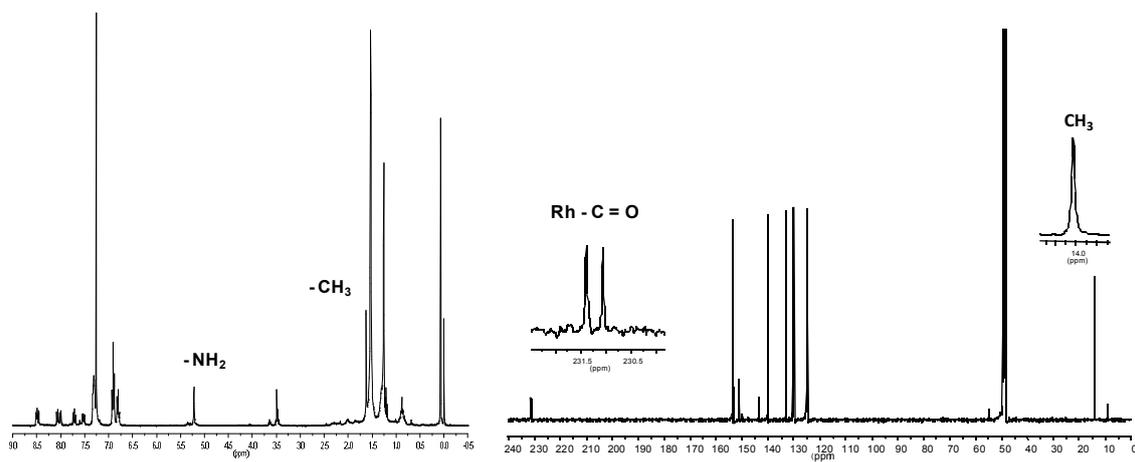
Estos espectros de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN se recogen en las Figuras 54 – 60 para los complejos **16-19**. Los datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se encuentran en la Tabla 16, que se muestra más adelante.



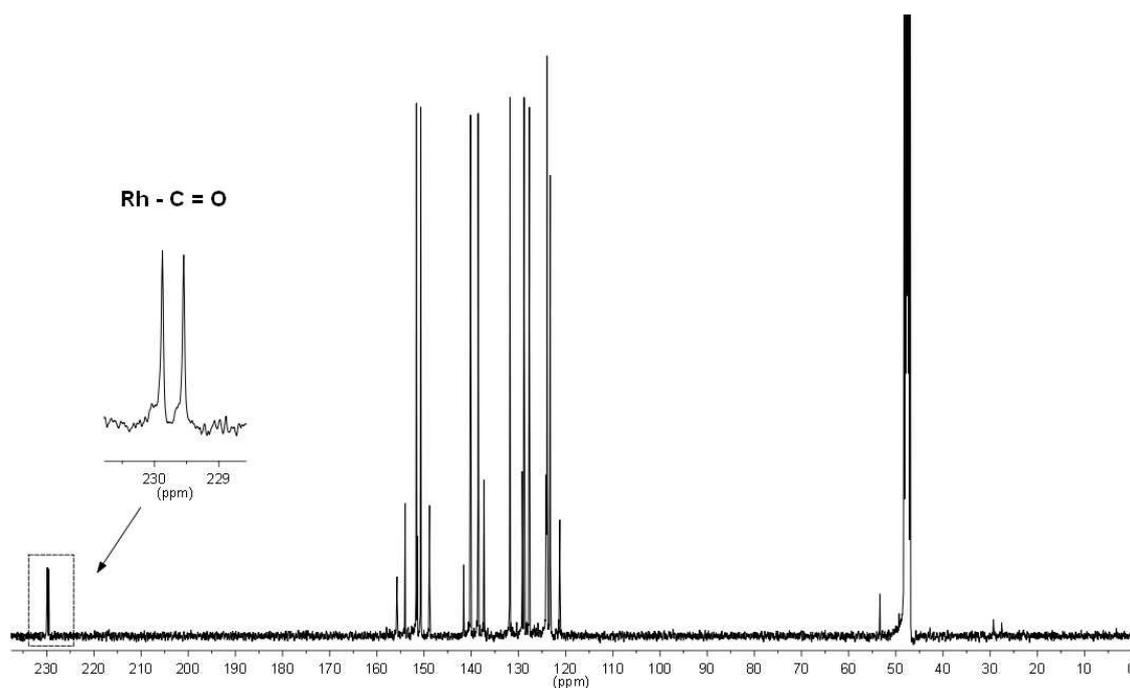
**Figura 54.** Espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN del compuesto [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(ampy)]BPh<sub>4</sub> (**16**) en CDCl<sub>3</sub>



**Figura 55.** Espectros de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CD}_3\text{OD}$  del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{aqui})]^+$  (**17**)



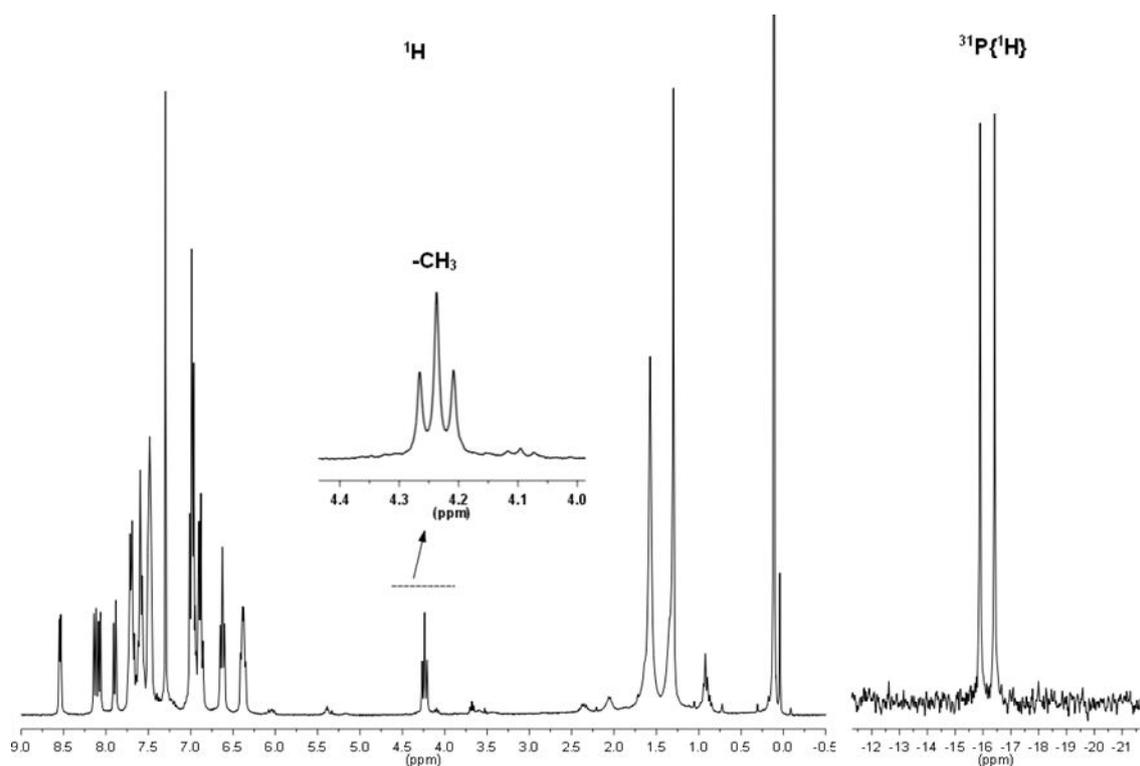
**Figura 56.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CD}_3\text{OD}$  del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{Bdh})]^+$  (**18**)



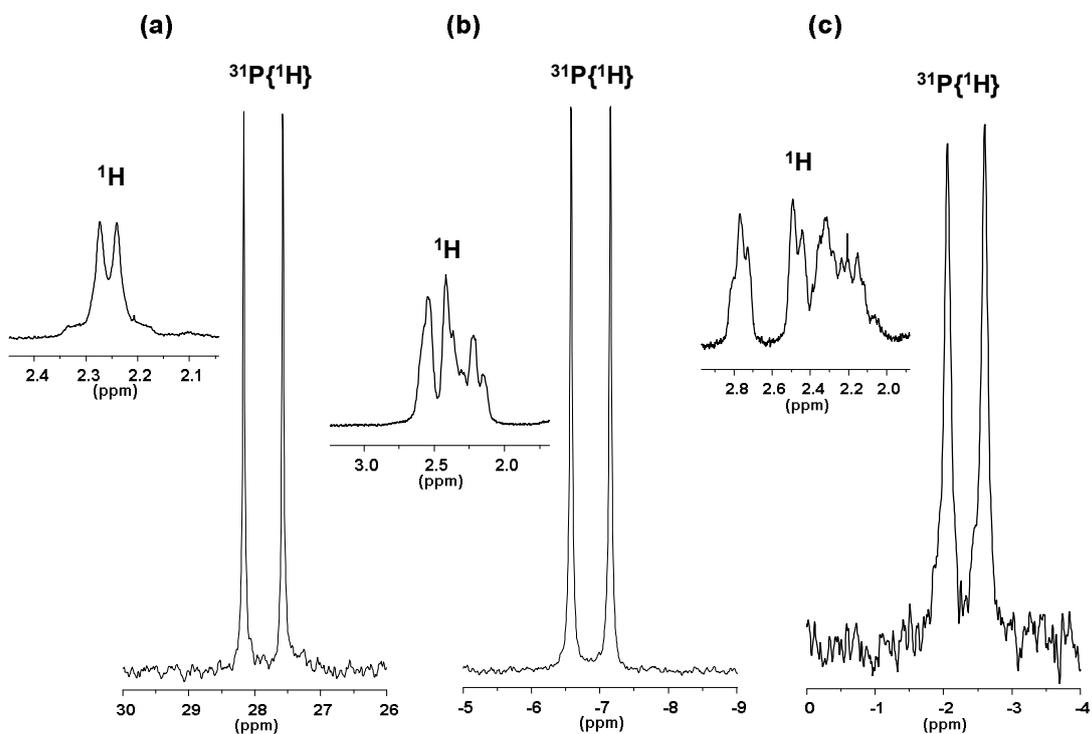
**Figura 57.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{bipy})]\text{Cl}$  (**19**) en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

En cuanto a los espectros de  $^1\text{H}$  RMN, realizados sobre disoluciones de  $\text{CDCl}_3$ , de los complejos con ligandos difosfina (**20-23**), las únicas señales reseñables son las debidas a los protones de la cadena alifática del ligando, y que se encuentran en el rango de desplazamientos químicos de 2.0 a 4.2 ppm. A modo de ejemplo se muestran los espectros completos de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, para el complejo con dppm (**20**) (Figura 58). Para el resto de los complejos se muestran únicamente las señales de la cadena alifática en los espectros de  $^1\text{H}$  RMN y las señales de fósforo en los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de forma conjunta, y se recogen en la Figura 59.

La resonancia de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para los complejos **20-23**, se caracteriza en todos ellos por un único doblete, confirmando la equivalencia de los dos átomos de fósforo. Los valores de desplazamiento químico que presentan, así como su variación con respecto al ligando libre, son consistentes con la formación de metalaciclos con anillos de cuatro (dppm) a siete eslabones (dppb).<sup>6</sup> Las constantes de acoplamiento,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  del orden de 63 - 72 Hz, son las esperadas para átomos de fósforo en trans a grupos acilo.<sup>7</sup>

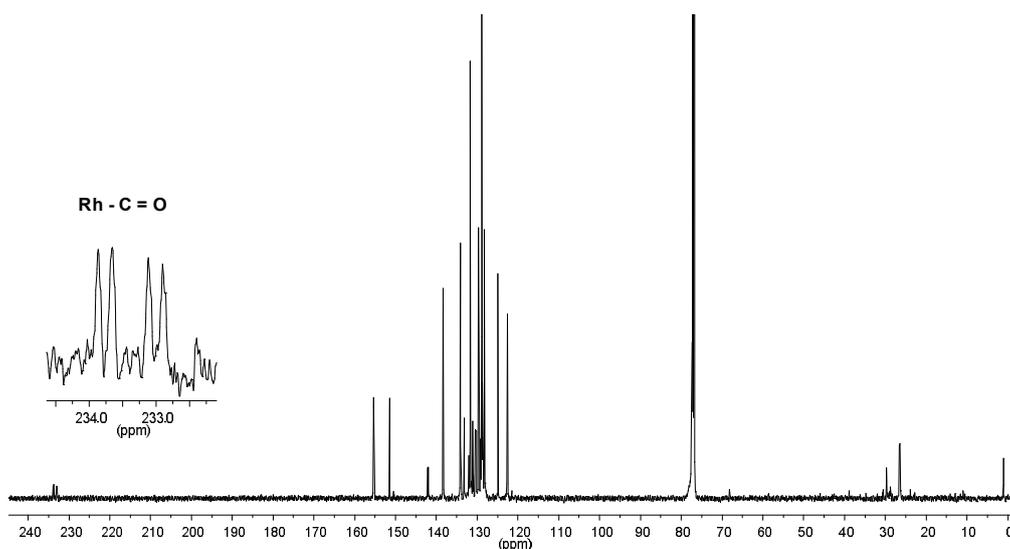


**Figura 58.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{dppm})]\text{BPh}_4$  (**20**) en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.



**Figura 59.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de los complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{PP})]\text{BPh}_4$  (**21-23**) en  $\text{CDCl}_3$  (PP = dppe, **a**; dppp, **b**; dppb, **c**).

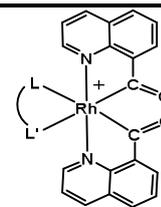
Los complejos con el anión  $\text{BPh}_4^-$  son poco solubles en los disolventes deuterados habituales, por lo que la obtención de los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN no ha sido posible. Únicamente se ha conseguido realizar el espectro de carbono del complejo **21** con el anión cloruro, de mayor solubilidad que el correspondiente derivado de tetrafenilborato. Se confirma que los grupos acilo son equivalentes, ya que en el espectro se encuentra una única señal, a frecuencias altas, ( $\delta = 232.3$  ppm) en forma de doblete de dobletes por su acoplamiento con rodio ( $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 27$  Hz) y trans a un átomo de fósforo ( $^2J(\text{P}, \text{C}) = 95$  Hz) (Figura 60).



**Figura 60.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{dppe})]\text{Cl}$  (**21**) en  $\text{CDCl}_3$

Los datos de resonancia magnética multinuclear para estos compuestos se recogen en la Tabla 16.

Tabla 16. Datos de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{LL}')^+]^+$  (16-23)



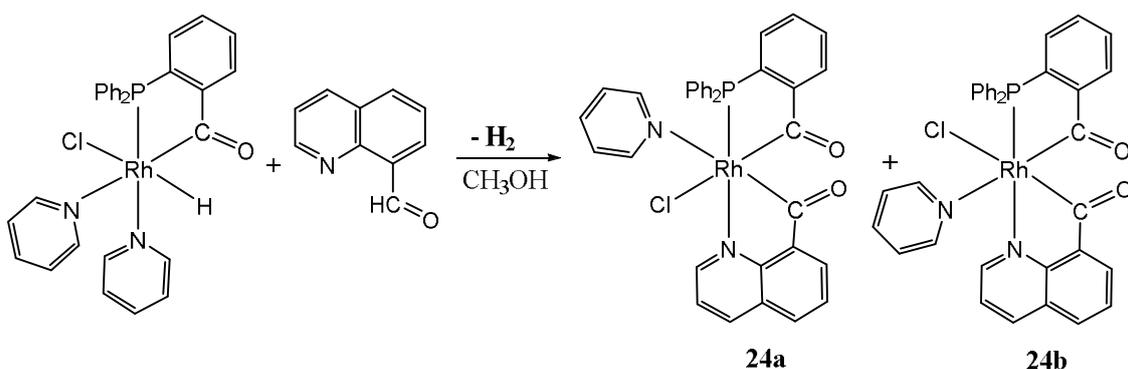
LL'	Complejo	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
ampy	(16)	$\delta\text{CH}_2 = 3.23 - 2.95(\text{m})$	$\delta\text{CO} = 232.5(\text{d}); ^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$	
		$\delta\text{NH}_2 = 1.30(\text{m})$	$\delta\text{CO} = 226.9(\text{d}); ^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$	
		$0.79(\text{m})$	$\delta\text{CH}_2 = 49.1(\text{s})$	
aqui	(17)	$\delta\text{NH}_2 = 3.39(\text{s})$	$\delta\text{CO} = 235.5(\text{d}); ^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 34$	
			$\delta\text{CO} = 233.4(\text{d}); ^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 34$	
bdh	(18)	$\delta\text{NH}_2 = 5.22(\text{s})$	$\delta\text{CO} = 231.2(\text{d}); ^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$	
		$\delta\text{CH}_3 = 1.63(\text{s})$	$\delta\text{CH}_3 = 14.0(\text{s})$	
bipy	(19)		$\delta\text{CO} = 229.7(\text{d}); ^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$	
LL'	Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
dppm	(20)	$\delta\text{CH}_2 = 4.20(\text{t})$	$\delta\text{P} = -16.2(\text{d})$	
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 8.6$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 63$	
dppe	(21)	$\delta\text{CH}_2 = 2.26(\text{d})$	$\delta\text{P} = 27.9(\text{d})$	$\delta\text{CO} = 232.3(\text{dd})$
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 10.0$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 72$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 27$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 95$
dppp	(22)	$\delta\text{CH}_2 = 2.55 - 2.16 (\text{m})$	$\delta\text{P} = -6.9(\text{d})$	
			$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 70$	
dppb	(23)	$\delta\text{CH}_2 = 2.77 - 2.15 (\text{m})$	$\delta\text{P} = -2.3(\text{d})$	
			$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 66$	

## II.2.2.- Formación y reactividad del complejo diacilo mixto [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)].

En trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio, se han sintetizado diversos complejos tipo acilo o diacilo de Rh(III), utilizando la fosfina aldehído PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO). Uno de estos compuestos, el acilhidruro [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)<sub>2</sub>]<sup>1</sup>, ha servido de base para la obtención de nuevos diacilos “mixtos”, por reacción del mismo con C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO. Así, se obtuvo el complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)] (**24**), que contiene simultáneamente un fragmento acilfosfina y otro acilquinolina con los grupos acilo en trans a cloruro y piridina. La reacción del complejo **24** con ligandos bidentados N-dadores proporciona nuevos diacilos mixtos catiónicos [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(LL')]<sup>+</sup> (LL' = bipy (**28**), ampy (**29**)).

### II.2.2.1- Formación del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)].

La reacción de [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)<sub>2</sub>]<sup>1</sup> con C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO, en metanol a temperatura ambiente, genera una mezcla de dos isómeros, **24a** y **24b**, de formulación [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)], según la Reacción 8:



### Reacción 8. Formación del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)] (**24**)

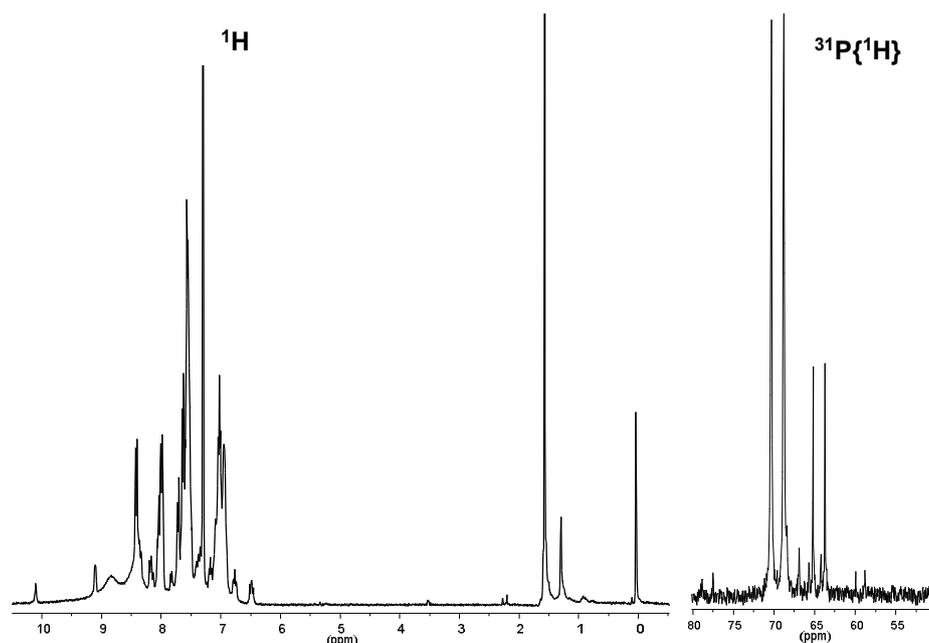
En el capítulo anterior, se ha visto que el complejo acilnorborenilrodio(III) [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(κ<sup>2</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO)] (**1**), que contiene un ligando aldehído quinolina coordinado por N y O, transfiere el hidrógeno del aldehído coordinado al grupo σ-norborenil para dar norborneno. Pensamos que, en forma semejante, la

Reacción 8 puede ocurrir por desplazamiento de la piridina en el hidruro complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$  por  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$ , que una vez coordinada experimente la activación del enlace C–H del grupo aldehído con eliminación de hidrógeno en este caso. Aunque la mencionada activación podría suponer un intermedio de Rh(V), parece más adecuado plantear un mecanismo de metátesis de enlace  $\sigma^8$  o metátesis asistida por la formación de complejos  $\sigma$  ( $\sigma\text{-CAM}$ )<sup>9</sup> descritos anteriormente.

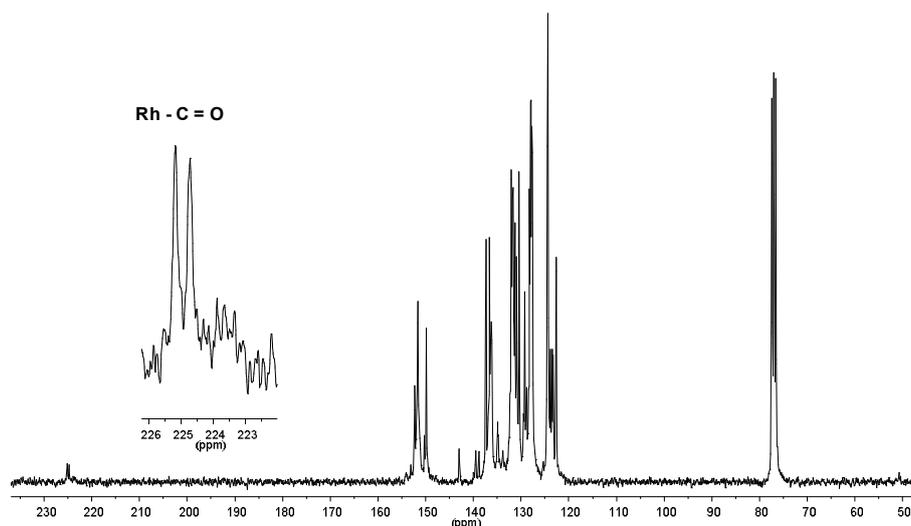
En el espectro de IR del compuesto **24**, se encuentran dos bandas a 1660 y 1626  $\text{cm}^{-1}$ , que se deben a la vibración del enlace C=O propias de los grupos acilo, desplazadas hacia frecuencias más bajas que en los ligandos libres, indicando la coordinación  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}$  y  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  como quelatos<sup>2, 10</sup>, lo que ratifica la coordinación de los grupos acilo.

El compuesto presenta un valor de conductividad molar inferior a  $10 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  en disolución de acetona, de acuerdo con su carácter de no electrolito.

Se ha realizado el estudio de RMN multinuclear del complejo en disolución de  $\text{CDCl}_3$ . Como se muestra en la Figura 61, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN presenta dos señales de distinta intensidad, debidas a los dos isómeros, situadas a 69.6 y 64.5 ppm, en forma de doblete por su acoplamiento con rodio, con unas constantes de acoplamiento de 188 y 177 Hz respectivamente. Este valor es apropiado para un átomo de fósforo en trans a un grupo electronegativo, requisito que cumplen las formas propuestas. Esta mezcla de isómeros se mantiene sin cambios en el rango de temperaturas de 25 °C a -40 °C.



**Figura 61.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})]$  (**24**) en  $\text{CDCl}_3$



**Figura 62.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})]$  (**24**) en  $\text{CDCl}_3$ .

En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, aparece un único doblete ancho a campos bajos. La señal se sitúa a 225 ppm, con  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 35$  Hz, como se recoge en la Figura 62.

Las características espectroscópicas del compuesto, presentan similitud con las de complejos diacilrodio conteniendo ligandos de tipo piridina de formulación  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{py})]$ ,<sup>1</sup> en los que los grupos acilo se encuentran en trans a cloruro o piridina según se ha planteado en la Reacción 8.

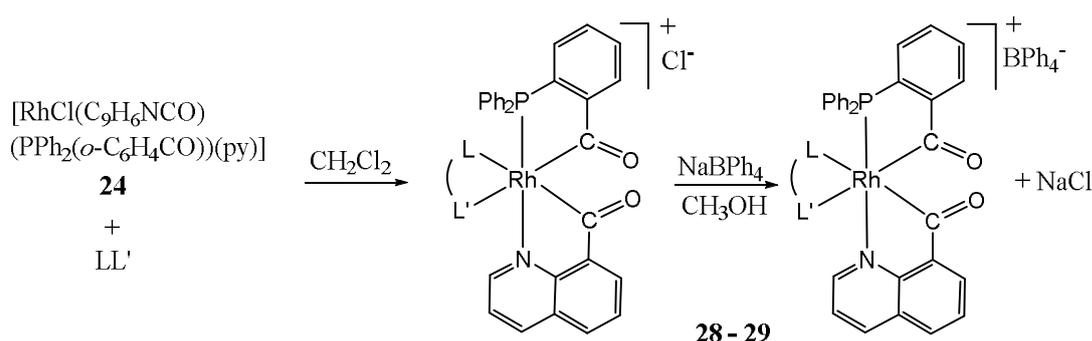


**Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)] (24a) con desviaciones estándar entre paréntesis**

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-C(1)	2.01(1)	Cl(1)-Rh(1)-C(1)	175.5(3)
Rh(1)-C(20)	1.979(9)	Cl(1)-Rh(1)-C(20)	89.0(3)
Rh(1)-P(1)	2.259(2)	C(20)-Rh(1)-N(1)	89.2(4)
Rh(1)-N(1)	2.12(1)	C(20)-Rh(1)-C(1)	86.5(4)
Rh(1)-N(2)	2.27(1)	C(20)-Rh(1)-P(1)	91.9(3)
Rh(1)-Cl(1)	2.507(3)	C(20)-Rh(1)-N(2)	173.3(3)
C(1)-O(1)	1.21(1)	N(1)-Rh(1)-P(1)	172.6(2)
C(20)-O(2)	1.23(1)		

**II.2.2.2- Reactividad del complejo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)] con ligandos bidentados N-dadores .**

El compuesto mixto [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)] (**24**) reacciona en diclorometano y a temperatura ambiente con ligandos bidentados N-dadores, generando diacilos mixtos catiónicos de formulación [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(LL')]<sup>+</sup> (LL' = bipy (**28**), ampy (**29**)), obtenidos como cloruros o bien como sales de tetrafenilborato, según la Reacción 9:



**Reacción 9.** Obtención de los diacilos mixtos [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(LL')]<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> (LL' = bipy (**28**), ampy(**29**)).

Como se observa, el ligando dinitrogenado sustituye a la piridina y al cloruro, formando complejos catiónicos. Los espectros de IR de los derivados de tetrafenilborato presentan, en la zona de 1480 a 1430 cm<sup>-1</sup> las dos bandas correspondientes al grupo

BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> no coordinado.<sup>14</sup> Aparecen también las bandas debidas a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , situadas en la zona de 1663 a 1623  $\text{cm}^{-1}$ . Además, en el espectro del complejo **29**, se observan dos vibraciones a 3287 y 3237  $\text{cm}^{-1}$  características del grupo amino del ligando ampy.

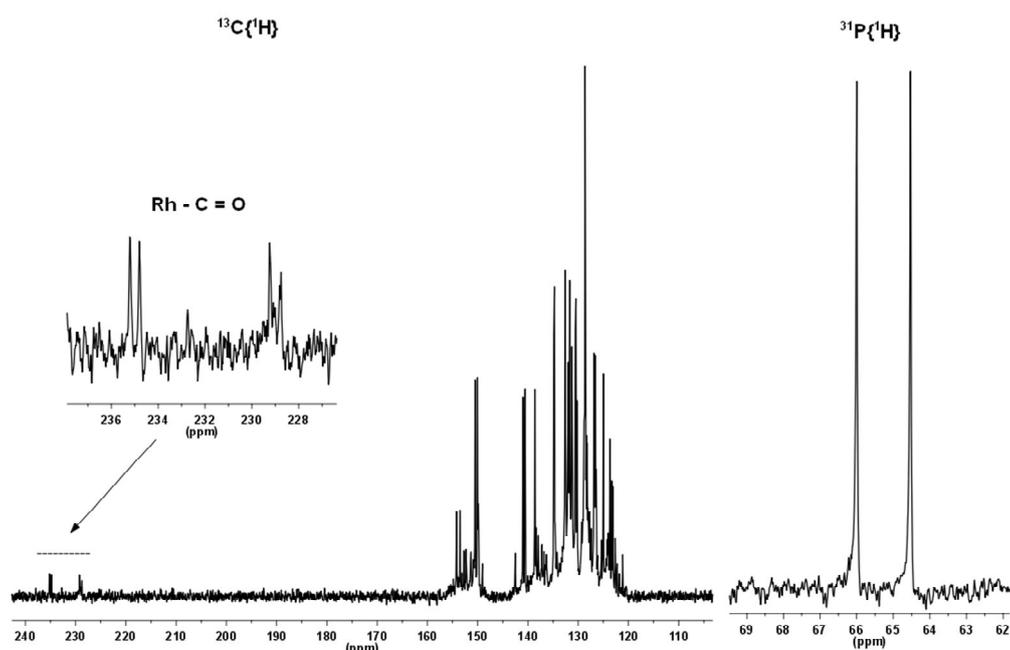
Las medidas de conductividad de estos compuestos, efectuadas sobre disoluciones de acetona, presentan valores característicos de electrolitos univalentes.

Todos estos datos se recogen en la tabla 18.

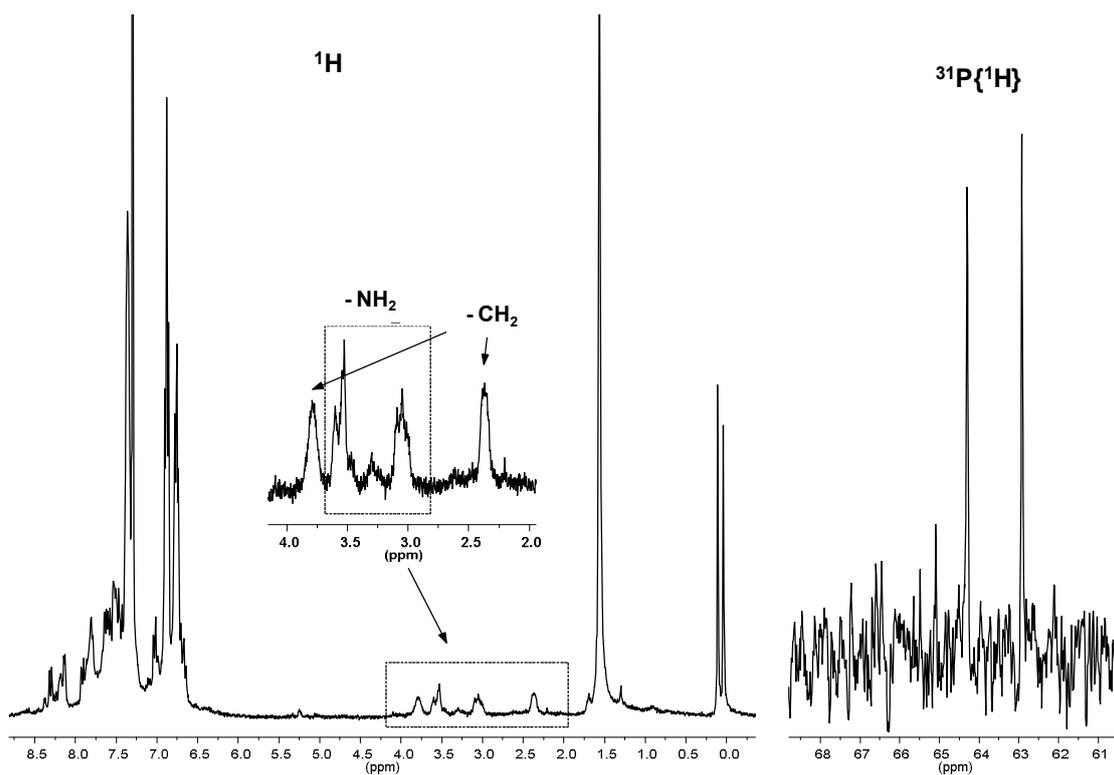
**Tabla 18. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) y conductividad molar ( $\text{S cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$ ) de los complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{LL}')]\text{BPh}_4$  (28 - 29).**

Complejo	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{BPh}_4^-)$	$\Lambda_M$
<b>28</b>	1663(f); 1631(f)	-	1480(m); 1441(m);	93
<b>29</b>	1660(f); 1626(f)	3287(m); 3237(m)	1480(m); 1435(m);	87

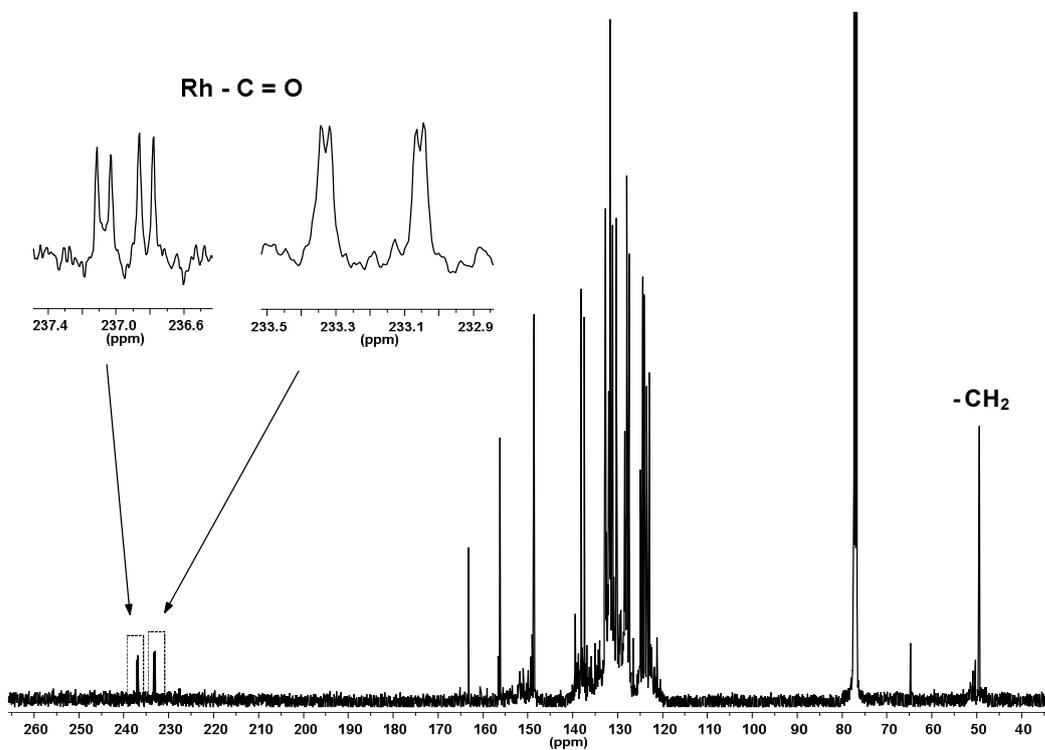
Se ha realizado el estudio por resonancia magnética multinuclear de estos complejos en disoluciones de los mismos en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros se recogen en las Figuras 64 - 66 y los datos se muestran en la Tabla 19.



**Figura 64.** Espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{bipy})]\text{Cl}$  (**28**) en  $\text{CDCl}_3$



**Figura 65.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{ampy})]\text{BPh}_4$  (**29**) en  $\text{CDCl}_3$



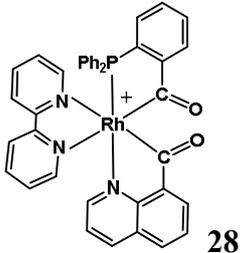
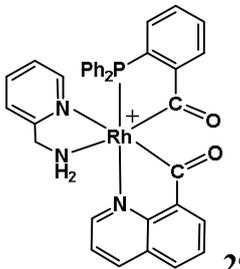
**Figura 66.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{ampy})]\text{Cl}$  (**29**) en  $\text{CDCl}_3$

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo **29** (Figura 65), muestra las resonancias del grupo amino coordinado, se localizan dos señales anchas a 3.79 y 2.37 ppm, asignables a los protones del grupo metileno, y otros dos multipletes a 3.53 y 3.05 ppm que se adjudican al grupo  $\text{NH}_2$ , todas ellas debidas al ligando ampy.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de ambos complejos son similares, presentan una señal a 65.2 (**28**) y 63.6 (**29**) ppm, con forma de doblete, por acoplamiento con el átomo de rodio, y con constantes  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 179$  y 166 Hz respectivamente. Estos valores, se pueden atribuir a átomos de fósforo situados en posición trans a nitrógeno.

Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de los complejos **28** y **29** se han realizado a partir de los cloruros debido a la mayor solubilidad de los mismos en  $\text{CDCl}_3$ . Se localizan, a frecuencias altas, en el rango de 229 a 237 ppm, dos señales para cada complejo, que se adjudican a los carbonos de los dos grupos acilfosfina y acilquinolina. Las resonancias del complejo **28**, con bipy, tienen forma de doblete, con  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$  de 31 y 37 Hz. En el espectro del complejo **29**, con ampy, se observan señales en forma de doblete de dobletes. El valor de las constantes de acoplamiento con el rodio es del mismo orden que en **28**. La otra constante, debida al acoplamiento con el átomo de fósforo, presenta un valor bajo ( $^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 3$  o 10 Hz), indicativa de una posición cis del fósforo con respecto a ambos acilos. Estos valores indican que la estereoquímica del compuesto debe presentar los dos acilos en posición cis respecto al átomo de fósforo, y éste se encontrará en trans a un átomo de nitrógeno. Se propone una disposición en la que el nitrógeno quinolínico sea el que ocupe esta posición en trans, al igual que en el compuesto de partida, aun cuando no se pueden descartar otras posibilidades. No se ha podido conseguir un monocristal válido para la resolución de la estructura por difracción de RX que confirme la estructura propuesta.

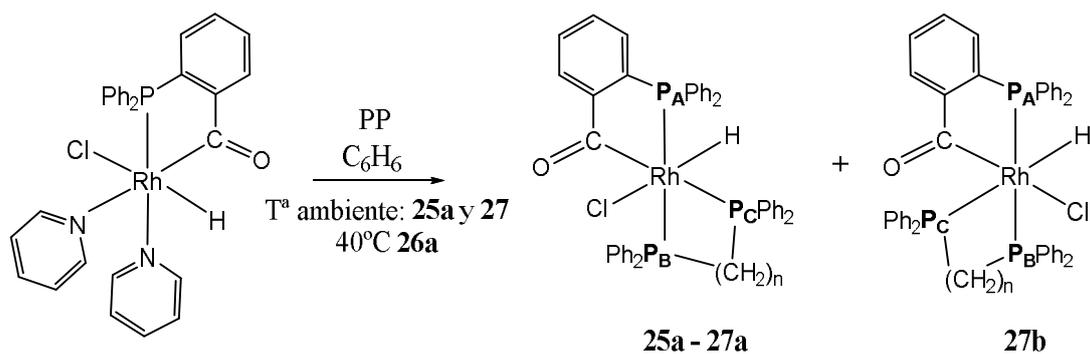
**Tabla 19. Datos de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los complejos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO))(\text{LL}')^+ (28-29)$**

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 28		$\delta\text{P} = 65.2(\text{d})$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 179$	$\delta\text{CO} = 235.0 (\text{d})$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 31$ $\delta\text{CO} = 229.0 (\text{d})$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 37$
 29	$\delta\text{CH}_2 = 3.53(\text{m})$ $3.05(\text{m})$ $\delta\text{NH}_2 = 3.79(\text{a})$ $2.37(\text{a})$	$\delta\text{P} = 63.6(\text{d})$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 166$	$\delta\text{CO} = 237.0 (\text{dd})$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 31$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 10$ $\delta\text{CO} = 233.2 (\text{dd})$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 35$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 3$ $\delta\text{CH}_2 = 49.7(\text{s})$

### II.2.3.- Formación de complejos acilfosfinahidruro

Como último apartado de este estudio se ha llevado a cabo la síntesis de acilhidruro complejos de rodio conteniendo tres átomos de fósforo dadores. Estos complejos se han sintetizado con el objetivo de llevar a cabo a continuación un estudio comparativo de la actividad catalítica de acilcomplejos de rodio en transferencia de hidrógeno.

La reacción del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO))}(\text{py})_2]$  con ligandos bidentados del tipo difosfina en benceno, según la relación estequiométrica  $\text{Rh} : \text{PP} = 1 : 1$ , provoca la sustitución de los ligandos piridina por difosfina, que se coordina como quelato según la Reacción 10, generando nuevos complejos neutros acilfosfinahidruro de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO))}(\text{PP})]$  ( $\text{PP} = \text{dppm}$  (**25**),  $\text{dppp}$  (**26**),  $\text{dppe}$  (**27**)).



**Reacción 10.** Formación de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PP})]$  (PP = dppm (**25**), dppp (**26**), dppe (**27**)).

Las difosfinas dppm y dppp generan un único isómero **25a** y **26a**, respectivamente, mientras que la dppe da lugar a una mezcla equimolecular de dos isómeros, **27a** y **27b**.

El espectro de IR de estos compuestos muestra las absorciones esperadas para los compuestos acilhidruro. En la zona comprendida entre  $2110$  y  $1930 \text{ cm}^{-1}$  se observa para todos ellos la banda debida a la vibración de tensión del enlace Rh-H, y en el rango de  $1625$  a  $1615$  se encuentra una absorción que se asigna a la vibración del enlace C=O. Estos datos se recogen en la tabla 20.

Las medidas de conductividad de estos complejos, efectuadas sobre disoluciones de acetona, presentan valores inferiores a  $10 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , característicos de complejos neutros.

**Tabla 20. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PP})]$  (**25** - **27**)**

PP	Complejo	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{Rh}-\text{H})$
dppm	<b>25</b>	1623 (s)	2051 (m)
dppp	<b>26</b>	1616(s)	2107 (m)
dppe	<b>27</b>	1622 (s)	1939 (m)

Los espectros de RMN multinuclear de **25a** y **26a** se han realizado sobre disoluciones de  $\text{CDCl}_3$  o de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , respectivamente. Los resultados obtenidos coinciden con la formulación propuesta para estos compuestos y se recogen en la Tabla 21 y los espectros de resonancia magnética nuclear se muestran en las Figuras 67 - 73.

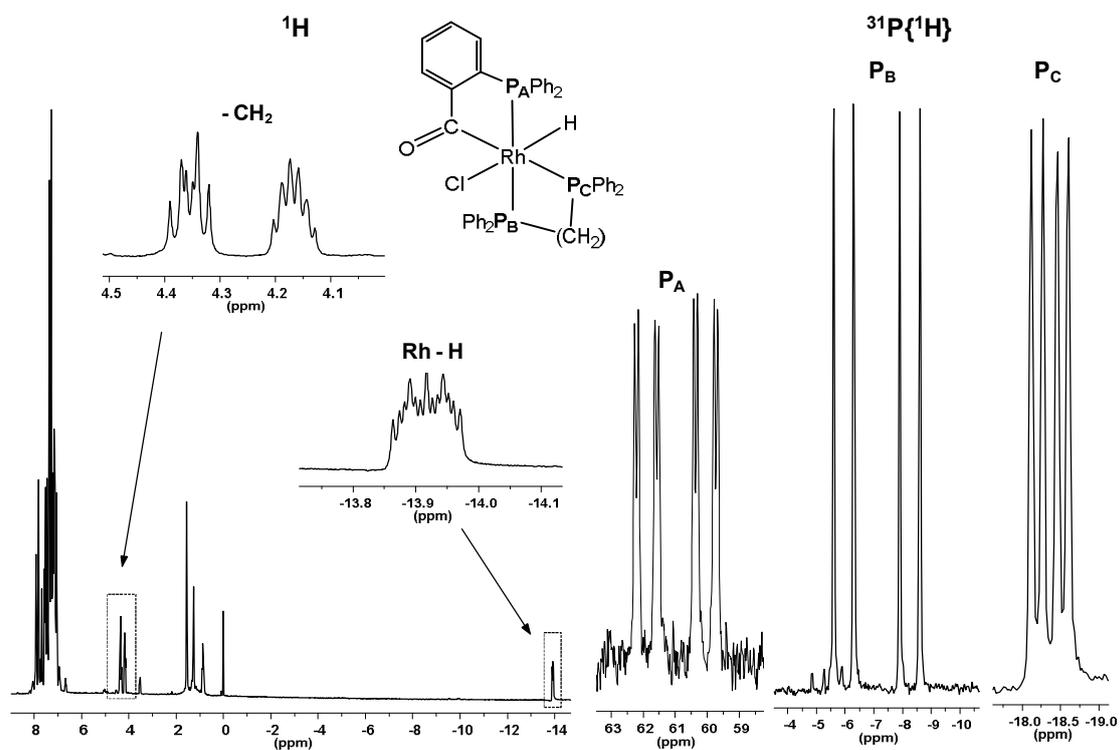
Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos **25a** y **26a**, recogidos en las Figuras 67 y 68, presentan en la zona de campo alto una señal en forma de multiplete, situada en el rango de -16 a -13 ppm. Estas señales se pueden adjudicar a un hidruro situado en posición trans a un cloruro. Presentan una constante de acoplamiento con rodio del orden de 24 - 26 Hz, y se desdoblan por la presencia de tres átomos de fósforo. La constante de acoplamiento con éstos es baja en los dos casos entre 9 y 24 Hz, confirmando la posición relativa cis de los tres átomos de fósforo respecto del hidruro. En ambos, se encuentran las señales correspondientes a la cadena alifática de los ligandos difosfina.

Las resonancias de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **25a** y **26a**, que se recogen en las Figuras 67 y 68, presentan el mismo modelo. A modo de ejemplo se analizan las señales del complejo **26a**. El espectro de este complejo, muestra una señal para cada átomo de fósforo. La señal situada a frecuencias más altas se adjudica al fósforo del grupo acilfosfina ( $\text{P}_A$ ) que actúa como quelato. Esta señal se localiza a 51.6 ppm en forma de doblete de dobletes. El valor de las constantes de acoplamiento revela que se encuentra en trans a un átomo de fósforo, ( $^2\text{J}(\text{P}_B, \text{P}_A) = 335$  Hz) y en cis al tercer fósforo, ( $^2\text{J}(\text{P}_C, \text{P}_A) = 27$  Hz). La constante de acoplamiento con el rodio es de 119 Hz.

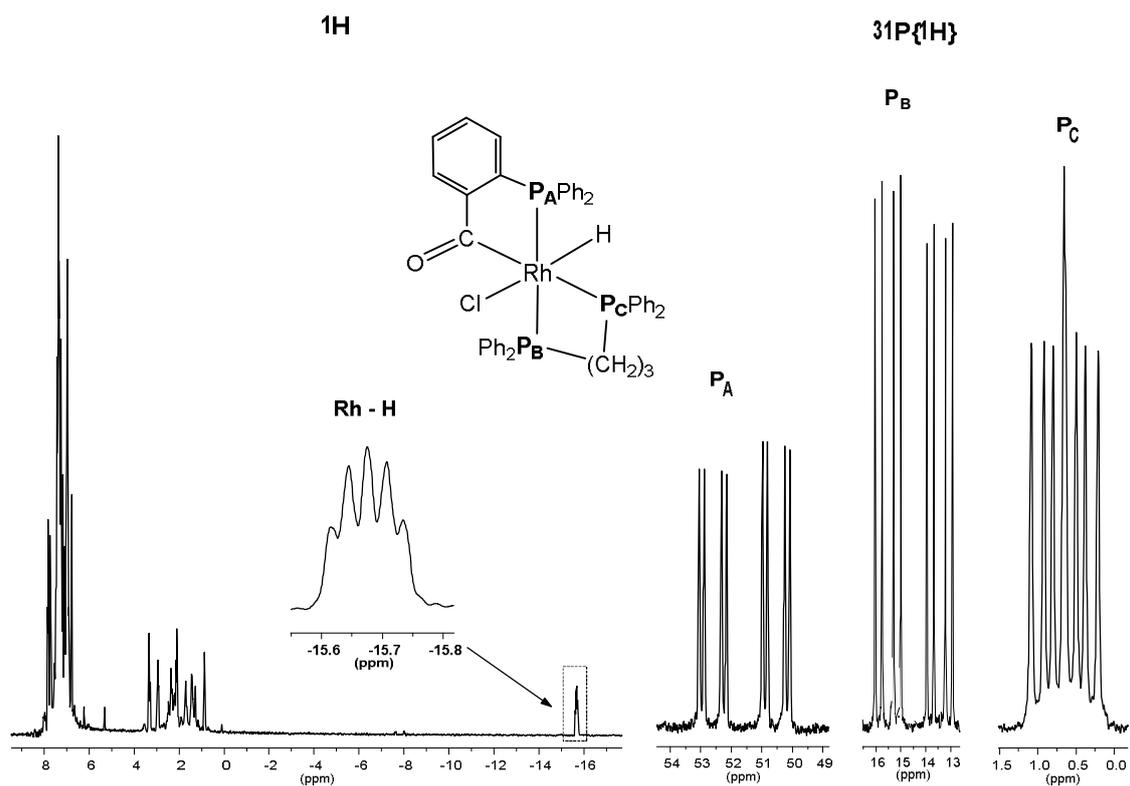
La resonancia del fósforo del ligando difosfina ( $\text{P}_B$ ) situado en trans al fósforo del quelato  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ , se encuentra a 14.5 ppm como doblete de dobletes, con un valor de constante de acoplamiento de 46 Hz entre los fósforos del ligando difosfina. La señal situada a frecuencias más bajas, 0.7 ppm, corresponde al fósforo de la difosfina ( $\text{P}_C$ ), que se encuentra en posición cis a los otros dos átomos de fósforo y por tanto, en trans a un grupo acilo. Presenta unos valores de  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_C) = 69$  Hz. En el complejo **25a**, no se ha podido resolver el desdoblamiento entre  $\text{P}_B$  y  $\text{P}_C$ .

El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **26a** muestra la señal característica del carbono del grupo acilo a frecuencias altas 241.9 ppm, como doblete de dobletes, por su acoplamiento con rodio,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C}) = 29$  Hz y con un átomo de fósforo en posición trans,

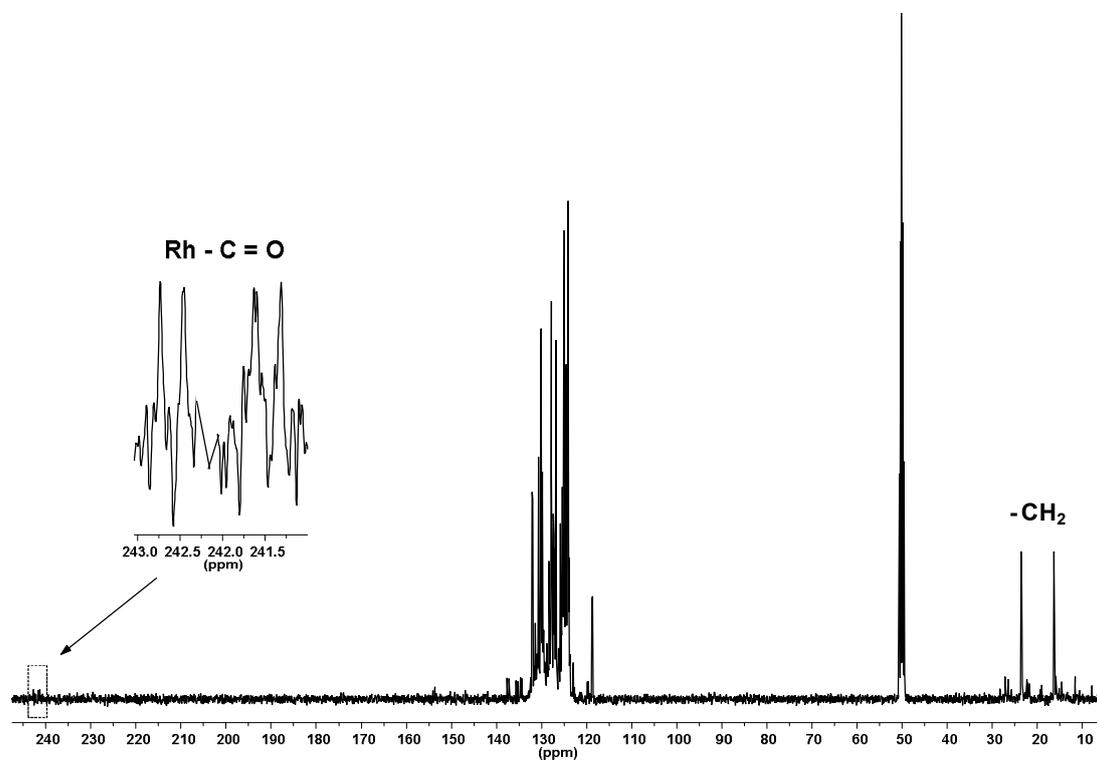
$^1J(\text{P}, \text{C}) = 141 \text{ Hz}$ . No ha sido posible obtener el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **25a** debido a su transformación incompleta en su isómero **25b** en el tiempo necesario para la obtención del espectro.



**Figura 67.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppm})]$  (**25a**) en  $\text{CDCl}_3$



**Figura 68.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppp})]$  (**26a**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



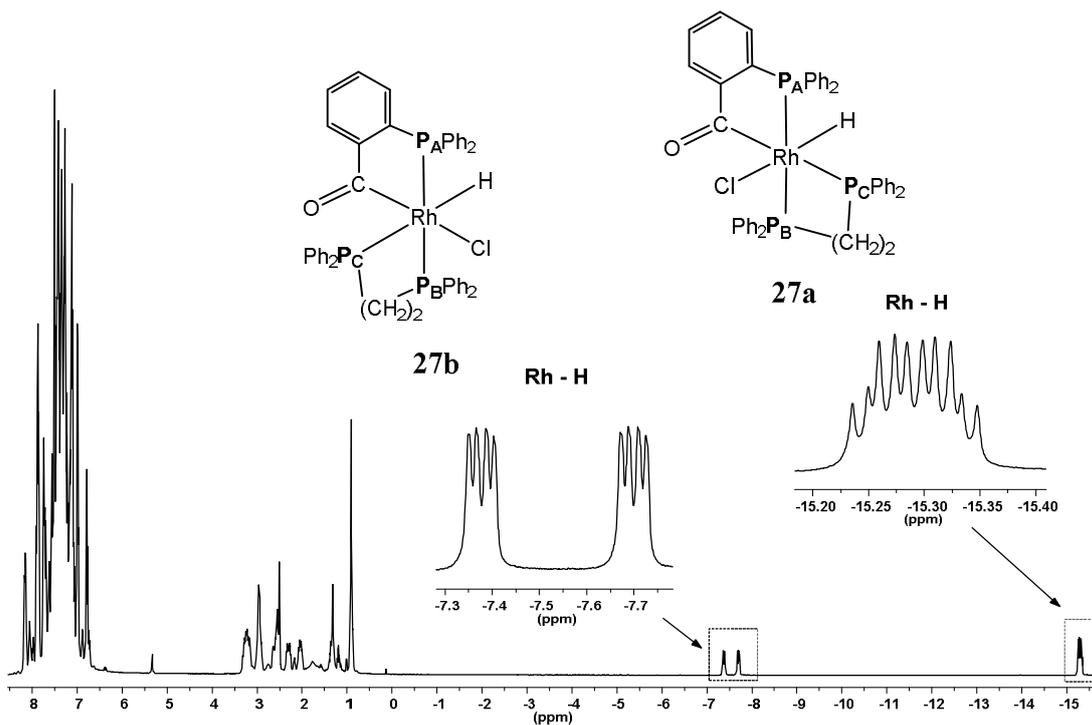
**Figura 69.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppp})]$  (**26a**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **27**, se encuentran las resonancias correspondientes a los hidruros de los dos isómeros, a -15.29 ppm para el isómero **a** y -7.54 ppm para el isómero **b** en forma de doble doblete de dobletes, que es consistente con una especie en la que el hidruro se encuentra en trans a un átomo de fósforo (**27b**), a diferencia de la especie **a** donde el hidruro se encuentra trans a cloruro. Confirmando esta suposición, la señal de **27b** presenta un valor de constante de acoplamiento con el átomo de fósforo en trans de 161.8 Hz, además del producido por los otros dos fósforos en cis ( $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.9$  Hz). La señal se desdobra asimismo por el átomo de rodio ( $^1J(\text{Rh}, \text{H}) = 18.2$  Hz).

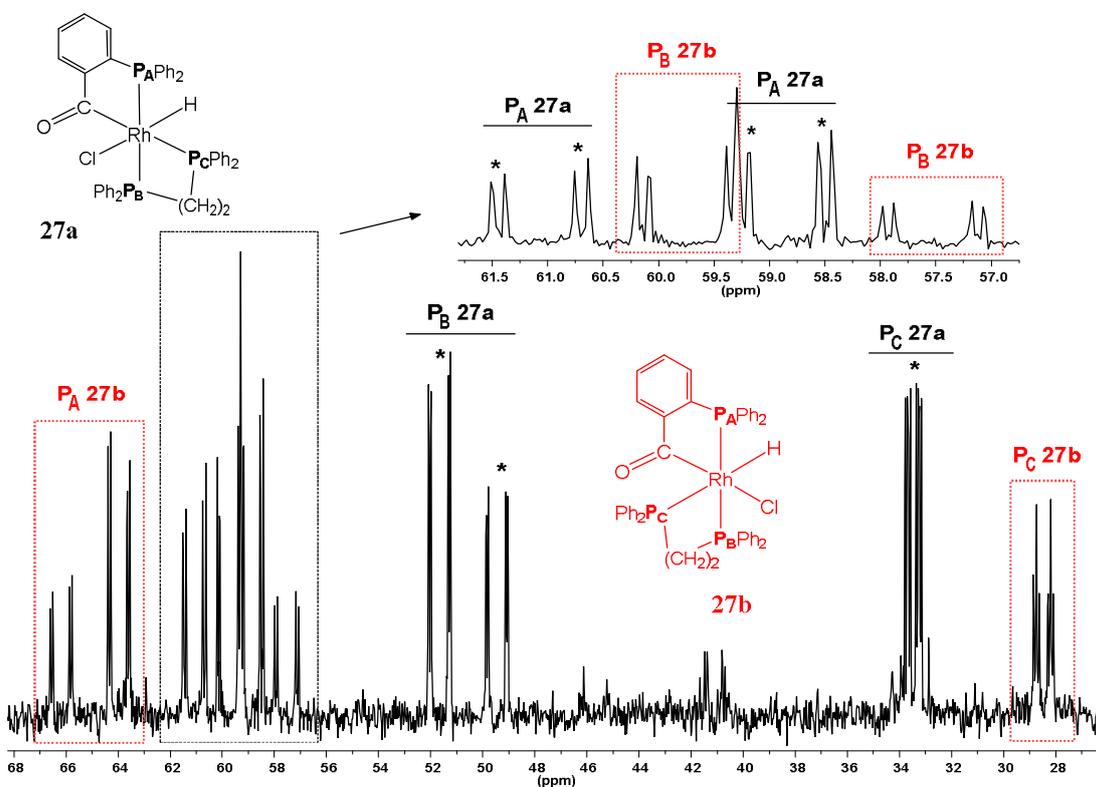
En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del compuesto **27** se encuentran las resonancias de los dos isómeros propuestos. Un conjunto de señales, corresponden al isómero **27a**, similar a los descritos anteriormente. El doble doblete de dobletes de  $\text{P}_A$  se localiza a 59.8 ppm, y se encuentra en trans a  $\text{P}_B$  ( $\delta \text{P}_B = 50.6$  ppm), como muestra el valor de la constante  $^2J(\text{P}_B, \text{P}_A) = 356$  Hz), y en cis al otro fósforo de la difosfina ( $^2J(\text{P}_C, \text{P}_A) = 19$  Hz). El átomo de fósforo,  $\text{P}_C$ , se sitúa a 33.5 ppm. El otro conjunto de resonancias pertenece a la otra especie **27b**. Las señales se encuentran a 65.8 ( $\text{P}_A$ ), 58.6 ( $\text{P}_B$ ) y 28.5 ( $\text{P}_C$ ) ppm, y los valores de acoplamiento entre ellos manifiestan que los dos primeros se encuentran en posiciones mutuamente trans ( $^2J(\text{P}_B, \text{P}_A) = 359$  Hz), y  $\text{P}_C$  se sitúa en cis con respecto a ambos ( $^2J(\text{P}_C, \text{P}_A) = 16$  Hz;  $^2J(\text{P}_C, \text{P}_B) = 18$  Hz). Los valores de acoplamiento con rodio son en todos los casos los esperados.

La asignación de las señales correspondientes a cada uno de los isómeros **a** y **b** obtenidos para el complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppe})]$  (**27**) en cantidades equimolares, ha sido posible mediante la realización de una correlación  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 72).

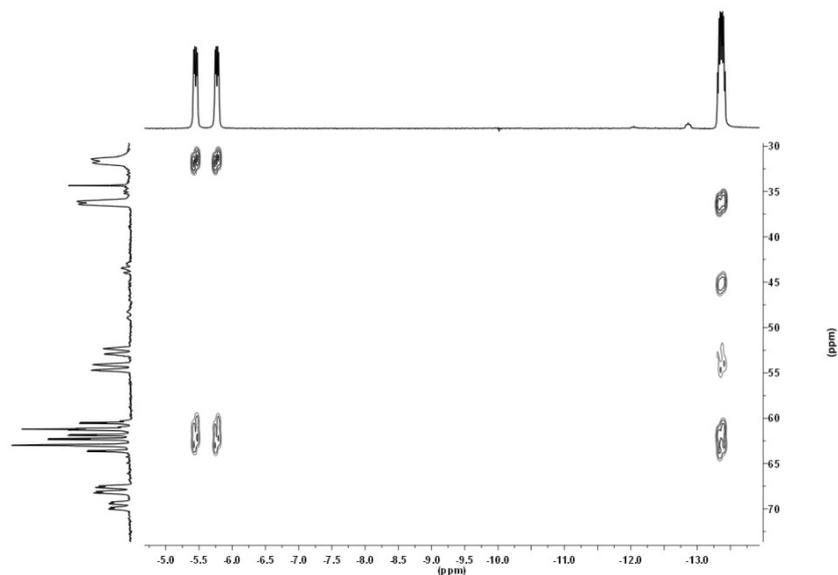
El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **27** muestra una resonancia similar a las descritas para el isómero **27a**, localizada a 244.7 ppm, que igualmente presenta una constante de acoplamiento con el fósforo elevada, 120 Hz, ratificando la posición trans. En el espectro que se muestra en la Figura 73, se observa también un doblete a 232.2 ppm. Esta señal corresponde al isómero **27b**, y su forma se debe al acoplamiento del carbono del grupo acilo con el rodio,  $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 32$  Hz, sin que se pueda apreciar el desdoblamiento causado por los átomos de fósforo, que cabe esperar, será un valor bajo, como corresponde a una posición cis.



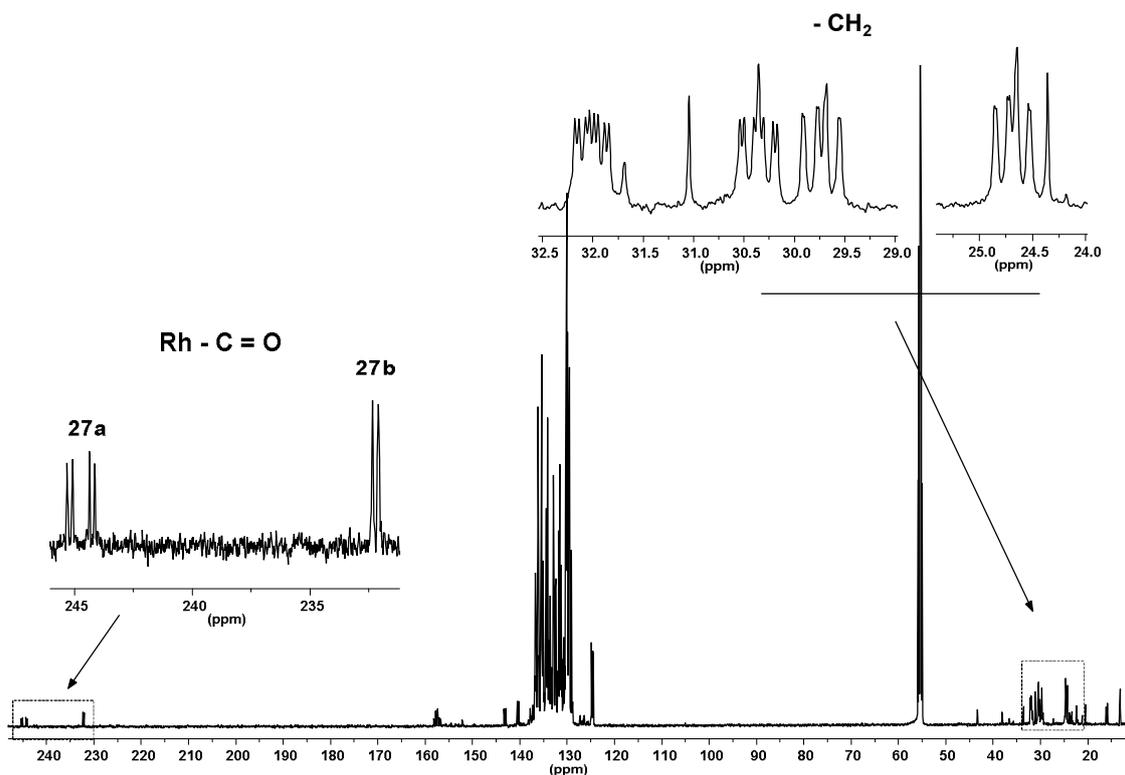
**Figura 70.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppe})]$  (27) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , dos isómeros **a:b** en relación 1:1



**Figura 71.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppe})]$  (27) en  $\text{CDCl}_3$ , dos isómeros **a:b** en relación 1:1



**Figura 72.** Detalle del experimento RMN 2D correlación  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppe})]$  (**27**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



**Figura 73.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppe})]$  (**27**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , dos isómeros **a:b** en relación 1:1.

**Tabla 21. Datos de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos 25a, 26a, 27a y 27b**

Complejo	25a	26a	27a	27b
$\delta^1\text{H-Rh}$	-13.92(m)	-15.68(dt)	-15.29(m)	-7.54(ddd)
$^1\text{J(Rh,H)}$	26.3	24.0	24.6	18.2
$\text{J(P,H)}$	23.6; 9.0	11.5; 11.5	12.1; 12.0; 7.0	161.8 <sub>trans</sub> ; 8.9 <sub>cis</sub>
$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	61.0(ddd)	51.6(ddd)	59.8(ddd)	65.8(ddd)
$^1\text{J(Rh,P}_\text{A})$	128	119	121	122
$^2\text{J(P}_\text{B,P}_\text{A})$	374	335	356	359
$^2\text{J(P}_\text{C,P}_\text{A})$	23	27	19	16
$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$	-6.9(dd)	14.5(ddd)	50.6(ddd)	58.6(ddd)
$^1\text{J(Rh,P}_\text{B})$	114	121	120	130
$^2\text{J(P}_\text{C,P}_\text{B})$		46	13	18
$\delta^{31}\text{P}_\text{C}$	-18.2(dd)	0.7(ddd)	33.5(ddd)	28.5(ddd)
$^1\text{J(Rh,P}_\text{C})$	54	69	68	88
$\delta^{13}\text{CO}$		241.9(dd)	244.7(dd)	232.2(d)
$^1\text{J(Rh,CO)}$		29	28	32
$^1\text{J(P,CO)}$		141	120	

#### II.2.4.- Transferencia de hidrógeno de isopropanol a ciclohexanona catalizada por acilcomplejos de rodio(III).

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son procesos frecuentemente utilizados en la reducción de cetonas o iminas mediante el uso de catalizadores organometálicos que transfieren el hidrógeno desde el dador (alcohol) al sustrato o aceptor (cetona o imina), es decir que son reacciones que promueven la formación de alcoholes o aminas que son grupos funcionales presentes en una gran variedad de compuestos químicos.<sup>15-17</sup>

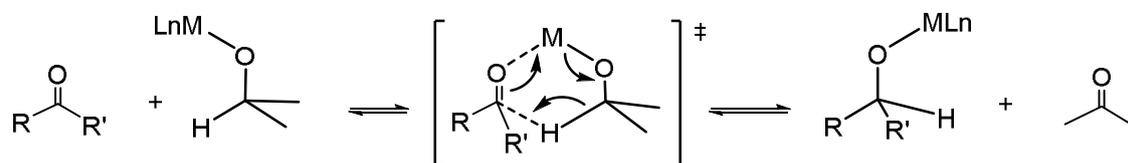


**Reacción 11.** Esquema general de una reacción de transferencia de hidrógeno.

El potencial de estas reacciones radica en las suaves condiciones que emplean, así como en la baja generación de residuos. Además, se eliminan los riesgos de la utilización de hidrógeno molecular y aparatos a presión,<sup>15, 18-20</sup> por lo que están de acuerdo con las nuevas tendencias de química sostenible.

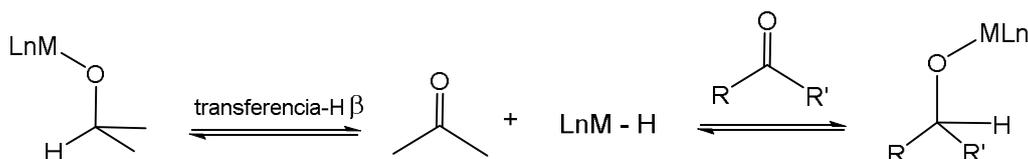
En la práctica, se suele utilizar el disolvente como hidrógeno dador. El más común es el isopropanol<sup>21 - 27</sup> ya que además de su bajo precio tiene un punto de ebullición adecuado y buenas propiedades de solubilidad. También se utilizan otros disolventes, alcoholes secundarios como ciclopentanol o alcohol bencílico.<sup>28,29</sup>

Actualmente se admiten dos mecanismos para estas reacciones.<sup>18, 30</sup> En el denominado mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verlay (MPV) se produce una transferencia de hidrógeno directa del C-H del alcohol, al C=O de la cetona con el concurso del metal. El dador y el aceptor se coordinan simultáneamente de manera que se encuentran próximos, y con orientaciones adecuadas para permitir un mecanismo concertado a través de un estado de transición cíclico. Esta vía es la que se propone también en las reacciones catalizadas por derivados de los metales de los grupos principales.<sup>31</sup>



**Reacción 12.** Mecanismo de “*transferencia directa*” de hidrógeno tipo Meerwein-Ponndorf-Verlay (MPV).

Un segundo mecanismo propuesto para las reacciones de transferencia de hidrógeno con catalizadores de metales de transición, transcurre a través de la formación de hidruros metálicos (vía del hidruro). El dador interacciona con el catalizador para generar un hidruro que puede después ser transferido al sustrato. El dador y el aceptor interactúan con el metal en momentos distintos de la reacción.

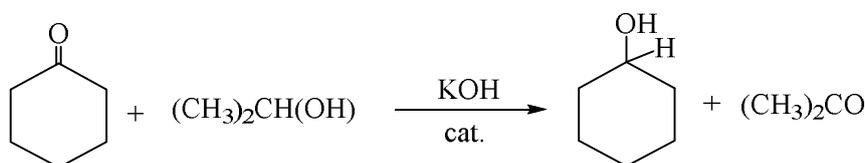


**Reacción 13.** Mecanismo de transferencia de hidrógeno, “*vía del hidruro*”.

Cuando se utilizan catalizadores de rodio y de iridio la adición de pequeñas cantidades de base conduce a un aumento de velocidad.<sup>32,33</sup> El añadir base a reacciones catalizadas por  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , puede suponer un aumento de hasta  $10^3$ - $10^4$ .<sup>36</sup> El papel de la base es formar el alcóxido metálico, por abstracción del protón del alcohol, y facilitar la generación de hidruro. Los hidruros metálicos, preparados a menudo in situ, también son activos en catálisis de transferencia de hidrógeno a cetonas.<sup>15</sup>

Los complejos que contienen ligandos N- o P-dadores, así como los complejos de (2-(aminometil)piridina)(fosfina)rutenio(II), están entre los catalizadores más activos para esta reacción.<sup>34-36</sup> Complejos de iridio que contienen un quelato acilfosfina y otro quelato acilquinolina han resultado ser más activos en la reacción de transferencia de hidrógeno que los complejos análogos que contienen solo grupos acilfosfina.<sup>37</sup>

Hemos realizado el estudio comparativo de la actividad catalítica de algunos de los complejos descritos hasta ahora en la reacción de conversión de la ciclohexanona en ciclohexanol. El disolvente donador elegido ha sido el isopropanol, según la Reacción 14, y se requiere la presencia de una base fuerte como KOH para promover la acción catalítica.



**Reacción 14.** Transferencia de hidrógeno de isopropanol a ciclohexanona catalizada.

Como catalizadores se han elegido, tanto el dímero  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**), como sus derivados, obtenidos mediante la ruptura de los puentes haluro, bien con el ligando monodentado piridina  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2\text{py}]$  (**15**), como con ligandos bidentados N- o P-dadores (LL') que generan los complejos catiónicos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{LL}')^+]^+$  (**16** - **23**). Todos ellos contienen dos grupos N-acilo coordinados al centro metálico. El estudio continúa utilizando compuestos diacilo mixtos, con grupos N-acilo y P-acilo. Se ha elegido el complejo neutro  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})]$  (**24**) y los complejos catiónicos derivados  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{LL}')^+]^+$  (**28** - **29**). Se ha comparado la actividad catalítica de estos complejos diacilo catiónicos, con las especies acilhidruorodiodio(III) neutras, con piridina  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$  o con ligandos P-dadores (PP)  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))\text{PP}]$  (**25** - **27**).

Los resultados obtenidos para todos ellos, se recogen en la Tabla 22 que se muestra a continuación.

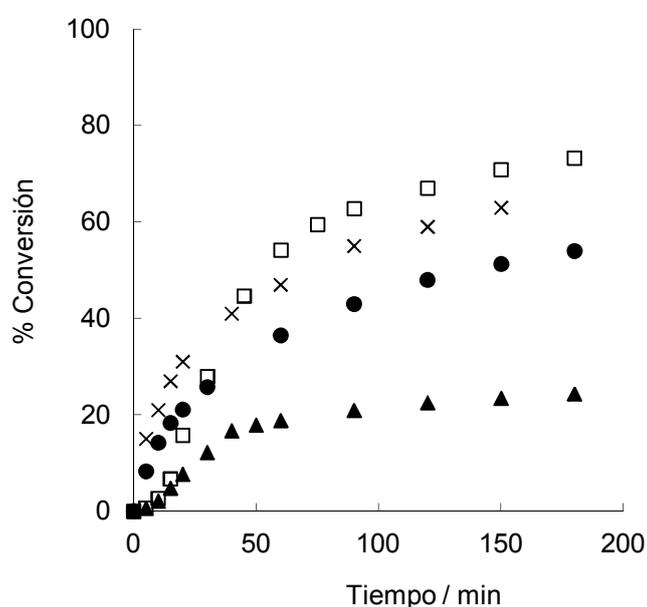
<b>Tabla 22. Actividad catalítica de los diferentes complejos</b>			
<b>Catalizador</b>	<b>Conversión %</b>		
	<b>60/90 min</b>	<b>180 min</b>	<b>TOF(*)</b>
<b>(2)</b> [Rh( $\mu$ -Cl)(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	16/18	18	49
<b>(15)</b> [RhCl(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (py)]	19/21	24	25
<b>(16)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (dppm)] <sup>+</sup>	19/21	22	18
<b>(17)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (dppe)] <sup>+</sup>	0	0	-
<b>(18)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (dppp)] <sup>+</sup>	5/6	7	5
<b>(19)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (dppb)] <sup>+</sup>	31/34	37	149
<b>(20)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (ampy)] <sup>+</sup>	34/36	40	55 <sup>a</sup>
<b>(21)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (aqui)] <sup>+</sup>	0	0	-
<b>(22)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (bdh)] <sup>+</sup>	22/26	28	42
<b>(23)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO) <sub>2</sub> (bipy)] <sup>+</sup>	0	0	-
<b>(24)</b> [RhCl(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO)(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(py)]	47/55	66	360
<b>(28)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO)(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(bipy)] <sup>+</sup>	36/43	54	170
<b>(29)</b> [Rh(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NCO)(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(ampy)] <sup>+</sup>	54/63	73	112 <sup>a</sup>
[RhHCl(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(py) <sub>2</sub> ]	50/59	70	185
<b>(25)</b> [RhHCl(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(dppm)]	65/76	87	68
<b>(26)</b> [RhHCl(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(dppp)]	88/93	96	381
<b>(27)</b> [RhHCl(PPh <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO))(dppe)]	90/96	98	415

(\*) TOF : Calculado a los 10 minutos y expresado en mol de producto / (mol de precatalizador x hora).

<sup>a</sup> TOF: Calculado a los 10 minutos después de terminar el periodo de activación.

Como puede observarse en la Tabla 22, los complejos que contienen dos quelatos acilquinolina, es decir; el dímero [Rh( $\mu$ -Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**), así como su derivado neutro con piridina [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(py)] (**15**) y los derivados catiónicos [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(LL')]<sup>+</sup> (**16** - **23**), conducen a conversiones bajas. El complejo **2**, proporciona sólo el 18% de conversión o 24% en presencia de piridina (**15**), después de 180 min. El complejo derivado de 2-(aminometil)piridina es el que conduce a la mayor conversión, 40%.

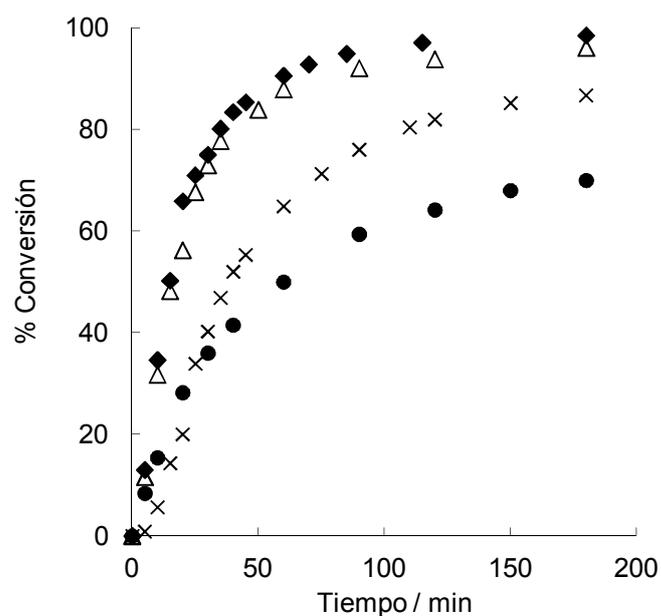
La sustitución de un grupo acilquinolina por un grupo acilfosfina, tiene como consecuencia un aumento de la actividad catalítica, como puede verse en los resultados obtenidos para los complejos **24**, **28** y **29**. El complejo mixto  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})]$  (**24**), alcanza el 66% de conversión después de 180 min (TOF = 360). Lo mismo ocurre al comparar los complejos **20** y **23**, con sus análogos diacilo mixtos **29** y **28**, respectivamente, donde se observa claramente un aumento de la actividad catalítica. En el caso del complejo diacilo mixto con 2-(aminometil)piridina (**29**), que muestra un pequeño período de activación, puede observarse una conversión del 73% en 180 min, resultando ser el más eficaz. El transcurso de las reacciones catalizadas por los complejos **15**, **24**, **28** y **29**, se ilustra en la Figura 74.



**Figura 74.** Conversión de ciclohexanona en ciclohexanol mediante los complejos: **15** (▲), **24** (x), **28** (●), **29** (□).

Los complejos de tipo hidruro conteniendo además un grupo acilfosfina, han resultado ser los que ofrecen los mejores resultados (Figura 75). La actividad catalítica del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$  es mayor que la del complejo **24** con un grupo  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  y otro  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}$ , y los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PP})]$  (**25** - **27**) presentan la mayor actividad catalítica de los ensayados. Como se muestra en la Tabla 22, el complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$  alcanza el 70% de conversión a ciclohexanol después de 180 min [(TOF) = 202] y los complejos **26** y **27**, que contienen dppp y dppe, respectivamente, muestran mayor actividad

catalítica que el complejo similar con py. La presencia de dppm en **25** lleva a una menor actividad catalítica, que puede deberse a que este ligando forma un anillo quelato de cuatro eslabones, que conduzca a una desactivación del catalizador más rápida que en las otras difosfinas. La Figura 75 muestra el transcurso de las correspondientes reacciones.



**Figura 75.** Conversión de ciclohexanona en ciclohexanol mediante los complejos:  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$  (●), **25** (x), **26** (Δ) y **27** (♦).

La actividad catalítica de los complejos **26** y **27** es comparable a la descrita para complejos bis(quelato)Rh(III)bis(carbeno),<sup>38</sup> y mayor que la que se observa en otros complejos acilhidruro.<sup>39-41</sup> En la bibliografía, se encuentran ejemplos en los que la presencia de dos quelatos hace aumentar las propiedades catalíticas del catalizador.<sup>37b,</sup>



## II. 2. 5. BIBLIOGRAFÍA

- 1 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Organometallics*, 26 (2007) 1031
- 2 C. G. Anklin y P. S. Pregosin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 101.
- 3 P. H. M. Budzelaar, *gNMR Software version 5.0*, Adept. Scientific pcl: Letchworth, UK, (2004)
- 4 G. J. H. Buisman, L. A. Van der Veen, P. C. J. Kamer y P. W. N. M. Van Leeuwen, *Organometallics*, 16 (1997) 5681.
- 5 W. J. Geray, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971) 81
- 6 P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229
- 7 P. S. Pregosin y R. W. Kunz, *31P and 13C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin, (1979).
- 8 M. A. Garralda, *Dalton Trans.*, (2009) 3635
- 9 R. N. Perutz y S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.*, 119 (2007) 2630; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 2578
- 10 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández y L. Ibarlucea, *J. Organomet. Chem.*, 648 (2002) 149
- 11 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Organometallics*, 26 (2007) 5369
- 12 a) J. W. Suggs, M. J. Wovkulich y S. D. Cox, *Organometallics*, 4 (1985) 1101; b) S. Pattanayak, S. Chattopadhyay, K. Ghosh, S. Ganguly, P. Ghosh y A. Chakravorty, *Organometallics*, 18 (1999) 1486
- 13 B. J. Coe y S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, 203 (2000) 5
- 14 R. R. Schrock y J. A. Osborn, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1069
- 15 S. E. Clapham, A. Hadzovic y R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2201
- 16 S. Gladiali y E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 226
- 17 a) J. E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.*, 652 (2002) 105; b) E. Peris y R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 248(2004) 2239
- 18 J. S. M. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson y P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 237
- 19 J. X. Gao, T. Ikariya y R. Noyori, *Organometallics*, 15 (1996) 1087
- 20 R. Noyori, M. Yamakawa y S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 7932
- 21 M. P. García, A. M. López, M. A. Estruelas, F. J. Lahoz y L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 365
- 22 J. Kaspar, R. Spogliarich y M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 71
- 23 R. Spogliarich, A. Tencich, J. Kaspar y M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 453
- 24 M. Visitin, R. Spogliarich, J. Kaspar y M. Graziani, *J. Mol. Catal.*, 24 (1984) 277
- 25 R. Spogliarich, G. Zassinovich, J. Kaspar y M. Graziani, *J. Mol. Catal.*, 16 (1982) 359
- 26 E. Farnetti, J. Kaspar y M. Graziani, *J. Mol. Catal.*, 63 (1990) 5
- 27 R. Spogliarich, G. Zassinovich, G. Mestroni y M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) C45
- 28 C. Bianchini, E. Farnetti, M. Graziani, G. Nardini, A. Vacca y F. Zanibini, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 9190

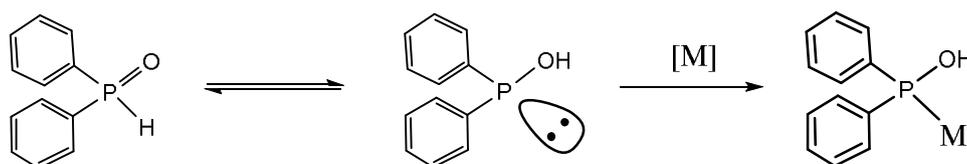
- 29 C. Bianchini, E. Farnetti, M. Graziani, M. Peruzzini y A. Polo, *Organometallics*, 12 (1993) 3753
- 30 S. Gladiadi y E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, 35, (2006) 226
- 31 R.V. Oppenauer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56 (1937) 137
- 32 (a) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber y A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 232; (b) S. Gladiadi, G. Chelucci, G. Chessa, G. Delogu y F. Soccolini, *J. Organometal. Chem.*, 327 (1987) C15; (c) P. Kvintovics, B. R. James y B. Heil, *Chem. Commun.*, (1986)1810; (d) S. Gladiadi, L. Pinna, G. Delogu, S. de Martin, G. Zassinovich y G. Mestroni, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1 (1990) 635
- 33 R. Uson, L. A. Oro, R. Sariego y M. A. Esteruelas, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 399
- 34 W. Baratta, P. Da Ros, A. Del Zotto, A. Sechi, E. Zangrando y P. Rigo, *Angew. Chem.* 116 (2004) 3668; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 3584
- 35 W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti y P. Rigo, *Organometallics*, 24 (2005) 1660
- 36 K. Abdur-Rashid, R. Abbel, A. Hadzovic, A. J. Lough y R. H. Morris, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 2483
- 37 a) F. Acha, R. Ciganda, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Dalton Trans.*, (2008) 4602; b) R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, E. Pinilla, y M. R. Torres, *Dalton Trans.*, (2009), 4227
- 38 M. Poyatos, E. Mas-Marzá, J. A. Mata, M. Sanaú y E. Peris, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003) 1215
- 39 M. Poyatos, W. McNamara, C. Incarvito, E. Clot, E. Peris y R. H. Crabtree, *Organometallics*, 27 (2008) 2128
- 40 M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata y E. Peris, *Chem. Commun.*, (2002) 32
- 41 E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú y E. Peris, *Organometallics*, 23 (2004) 323
- 42 R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, C. Mendicute, E. Pinilla y M. R. Torres, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 31673

### II.3. COMPLEJOS HIDRURO(ACILHIDROXIFOSFINA)RODIO(III)

En vista de los resultados obtenidos en el capítulo anterior, donde queda demostrada la eficacia catalítica de los complejos acilhidruro de rodio(III) derivados de *o*-(difenilfosfina)benzaldehído, se ha decidido preparar nuevos complejos acilhidruro derivados de este ligando conteniendo otros ligandos mono y dinitrogenados.

Por otro lado, los complejos hidruroida- $\beta$ -dicetona que contienen un grupo acilo y un grupo hidroxycarbena, estabilizados por un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular O---H---O<sup>1</sup> han resultado ser catalizadores homogéneos eficientes y robustos para la hidrólisis de amoníacoborano (AB) para liberar hidrógeno a temperatura ambiente y al aire. Además, puesto que las nanopartículas de rodio se encuentran entre los mejores catalizadores heterogéneos para las reacciones de hidrólisis de aductos amoníaco- o amina-borano,<sup>2-6</sup> pensamos que sería interesante preparar complejos acilhidruro de rodio(III) que contengan un enlace de hidrógeno O-H---O intramolecular similar al presente en hidruroida- $\beta$ -dicetonas, y que podrían comportarse también como catalizadores homogéneos eficientes. Aunque se conocen una variedad de complejos acilhidruro de rodio(III), hasta ahora no se han descrito hidruroida- $\beta$ -dicetonas. Pensamos que utilizando el ligando óxido de difenilfosfina se podrían generar nuevos derivados que contengan el enlace de hidrógeno intramolecular deseado.

Los óxidos de fosfinas secundarias  $R_2P(O)H$ , o en abreviado SPOs, son ácidos débiles. En disolución la forma pentavalente se encuentra en equilibrio con la especie trivalente,  $R_2P(OH)$ .<sup>7</sup> Cuando los sustituyentes R son alifáticos o aromáticos el equilibrio se encuentra desplazado hacia la forma pentavalente.<sup>8-11</sup> Esta forma pentavalente no se puede coordinar a metales de transición a través del átomo de fósforo, no obstante la forma trivalente se puede estabilizar por coordinación a un metal de transición, tal y como se ilustra en la Reacción 15.



**Reacción 15.** Tautomería del óxido de difenilfosfina y estabilización de la forma trivalente por coordinación.

Debido a la tautomería que manifiestan, se ha sugerido el término de preligandos para designar estos compuestos.<sup>11 - 13</sup>

Un aspecto interesante de estos ligandos radica en la posibilidad de formar complejos metálicos de formulación  $[LnM\{(R_2PO)_2H\}]$  con dos fragmentos de SPO, uno de los cuales se encuentra desprotonado. En estos complejos se ha observado la formación de “cuasi-quelatos” mediante un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte,  $R_2PO\cdots H\cdots OPR_2$ , entre las formas difenilfosfinito e hidroxidifenilfosfina de las dos moléculas de ligando, que se encuentran en una posición cis con respecto al centro metálico.<sup>13</sup> Estos enlaces de hidrógeno confieren una estabilidad adicional a los complejos.<sup>14</sup> Son numerosos los ejemplos que se encuentran en la bibliografía en los que ligandos tipo SPO se coordinan a un centro metálico como Rh(I),<sup>12</sup> Rh(III),<sup>14</sup> Pd(II)<sup>11,15 - 17</sup> o Pt(II).<sup>15 - 18</sup> El comportamiento fluxional de un complejo de platino se ha atribuido a la formación-ruptura de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el ácido fosfinoso y un fragmento acilo, que forman parte del complejo.<sup>19</sup>

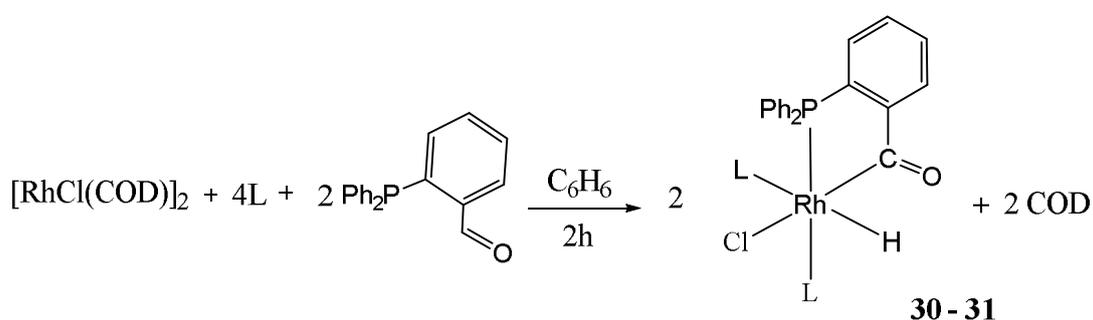
Los complejos metálicos con este tipo de ligandos son eficientes en catálisis homogénea. Desde 1980, Van Leeuwen y Matsumoto los han utilizado coordinados a centros metálicos de Pt y Rh en hidroformilación de olefinas lineales,<sup>19 - 21</sup> cicloadición,<sup>22</sup> hidrólisis de nitrilos,<sup>23</sup> o en hidrogenación asimétrica de iminas y alquenos varios.<sup>18, 24</sup>

### **II.3.1.- Síntesis de complejos hidruro(acilhidroxifosfina) $[RhHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(L)]$ .**

En este apartado, se describe en primer lugar la obtención de complejos de rodio(III)  $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(L)_2]$  conteniendo ligandos monodentados nitrogenados y un ligando fosfina-acilo. Estos complejos se utilizarán como productos de partida para la incorporación posterior del ligando óxido de difenilfosfina. Estas reacciones están basadas en trabajos previos realizados en nuestro laboratorio que permitieron obtener el complejo  $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(py)_2]$ .<sup>25</sup>

La reacción de  $[RhCl(COD)]_2$  con 4pic o iquin y  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$  en benceno y a temperatura ambiente, en relación estequiométrica Rh : L :  $PPh_2(o-C_6H_4CHO)$  = 1 :

2 : 1, conduce a la formación de complejos acilhidruro de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{L})_2]$  (**30-31**). La reacción transcurre mediante ruptura de los puentes cloruro del dímero de partida, y coordinación de dos moléculas de ligando N-dador. Una vez creado el entorno electrónico adecuado, se adiciona  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ . Este ligando fosfina-aldehído, se coordinará inicialmente por el átomo de fósforo. La adición oxidativa del grupo aldehído mediante activación y ruptura del enlace C-H, estará favorecida por la formación de un quelato acilfosfina de cinco miembros  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ , y la formación del nuevo enlace Rh-H permite obtener complejos acilhidruro estables, como se muestra en la Reacción 16.



**Reacción 16.** Síntesis de complejos acilhidruro  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{L})_2]$  en benceno, L = 4pic (**30**), iquin (**31**).

Los complejos obtenidos con estos ligandos N-dadores (4pic e iquin) y el descrito anteriormente con piridina<sup>25</sup> presentan características semejantes.

En los espectros de IR de los complejos **30** y **31** se observa una banda en la zona de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del enlace Rh-H, que indica la presencia de hidruro,<sup>26 - 28</sup> y una banda en torno a  $1630 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración del enlace C=O del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  coordinado como quelato. En la zona de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran también las vibraciones correspondientes al ligando nitrogenado. Los datos se recogen en la Tabla 23.

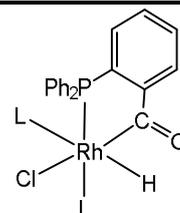
**Tabla 23. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ )  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{L})_2]$  (**30-31**)**

Complejo	$\nu(\text{Rh-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$
<b>30</b>	2009 (m)	1626 (f)	1613 (f)
<b>31</b>	2050 (m)	1630 (f)	1605 (m)

Tal y como cabía esperar los complejos **30** y **31**, se comportan como no electrolitos en disolución de los mismos en acetona.

El estudio de estos compuestos mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear a temperatura ambiente se ha realizado sobre disoluciones de los mismos en CDCl<sub>3</sub>. Estos datos se recogen en la Tabla 24.

**Tabla 24. Datos de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos **30** y **31****



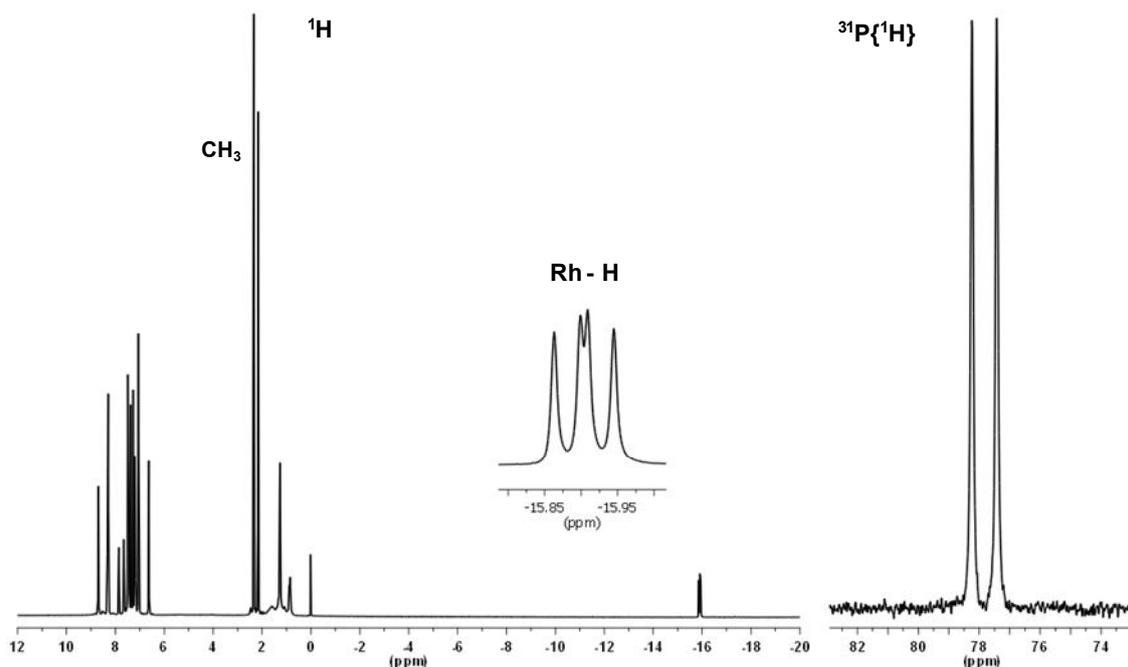
Complejo	<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}
<b>30</b>	$\delta^1\text{H-Rh} = -15.90$ (dd)	$\delta^{31}\text{P} = 77.8$ (d)
	$^1\text{J(Rh, H)} = 22.9$	$^1\text{J(Rh, P)} = 165$
	$^2\text{J(P, H)} = 18.0$	
	$\delta\text{CH}_3 = 2.34$ (s); 2.16 (s)	
<b>31</b>	$\delta^1\text{H-Rh} = -15.65$ (dd)	$\delta^{31}\text{P} = 78.4$ (d)
	$^1\text{J(Rh, H)} = 22.9$	$^1\text{J(Rh, P)} = 165$
	$^2\text{J(P, H)} = 17.9$	

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN de estos complejos **30** y **31**, muestran un doblete en la región de campos altos a -15.90 y -15.65 ppm, respectivamente, indicando un hidruro trans a un átomo electronegativo.<sup>29, 30</sup> En la Reacción 16 se propone que el hidruro se sitúe trans a nitrógeno, aunque no puede descartarse por completo la geometría con hidruro trans a cloruro. Las constantes de acoplamiento son <sup>1</sup>J(Rh, H) de 22.9 Hz y <sup>2</sup>J(P, H) de 18.0 Hz, lo que indica un hidruro coordinado a rodio y cis a fósforo. El espectro del compuesto **30**, presenta además dos singletes a 2.34 y 2.16 ppm correspondientes a los sustituyentes metilo del ligando y que indican la no equivalencia de los dos ligandos heterocíclicos.

Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN, presentan únicamente un doblete debido al acoplamiento con el rodio, a 77.8 ppm (<sup>1</sup>J(Rh, P) = 165 Hz) para el complejo **30** y

78.4 ppm ( $^1J(\text{Rh}, \text{P}) = 165 \text{ Hz}$ ) para el complejo **31**. Esta señal aparece a campos bajos debido al efecto del anillo de cinco miembros.<sup>31</sup>

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y fósforo del complejo **30** se muestra a continuación en la Figura 76, los correspondientes espectros para el complejo **31** están recogidos en la Figura 1 del Material Suplementario.

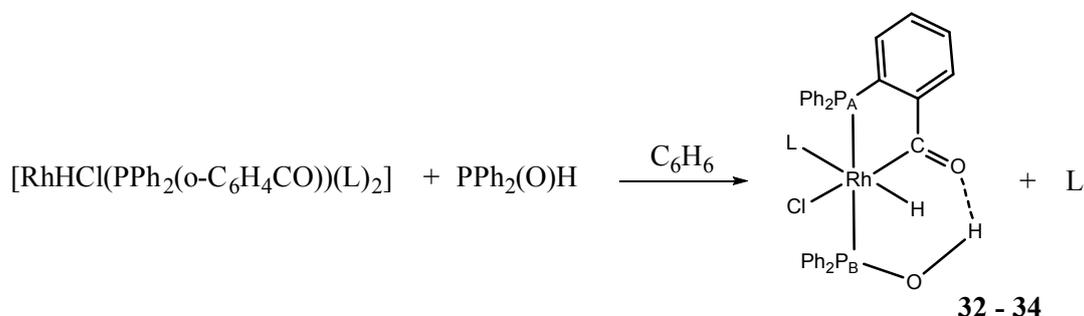


**Figura 76.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(4\text{pic})_2]$  (**30**) en  $\text{CDCl}_3$

Debido a la inestabilidad de estos complejos en disolución, no ha sido posible realizar los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. En metanol se descomponen, y en disolventes clorados estos hidrurocomplejos se transforman en complejos de formulación  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(L)_2]$  al intercambiar el hidruro por un cloruro proveniente del disolvente. Los complejos no han podido aislarse porque la reacción es muy lenta, no llega a completarse y va acompañada de descomposición. Este comportamiento ha hecho inviable la obtención de monocristales que confirmen su estructura.

Una vez obtenidos estos complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(L)_2]$  ( $L = 4\text{pic}$  (**30**) e  $i\text{quin}$  (**31**)), se ha realizado un estudio de la reactividad de los mismos y del análogo con piridina, con el preligando óxido de difenilfosfina,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ .

El óxido de difenilfosfina se coordina al centro metálico en su forma trivalente, desplazando al ligando nitrogenado que se encuentra en trans al fósforo del grupo  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ , obteniéndose complejos de formulación  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{py}$  (**32**), 4pic (**33**) e iquin (**34**)), según la Reacción 17:



**Reacción 17.** Formación de complejos de tipo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{py}$  (**32**), 4pic (**33**) e iquin (**34**)).

Cabe destacar que un exceso de ligando  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , no afecta al producto final obtenido, ya que solo se sustituye uno de los ligandos nitrogenados.

En los espectros de IR de los complejos **32 - 34**, se observa una banda en la zona en torno a  $2050 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del enlace Rh-H, que indica la presencia de hidruro,<sup>26-28</sup> y una banda en torno a  $1620 - 1644 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración del enlace C=O del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  coordinado como quelato, desplazada hacia frecuencias menores con respecto a la vibración correspondiente al aldehído libre.<sup>32, 33</sup> Se observan también las bandas correspondientes a los ligandos nitrogenados. Estos datos se recogen en la Tabla 25. Las bandas asignables al óxido de difenilfosfina coordinado,<sup>13, 31, 34, 35</sup> debidas al enlace PO-H a  $3200 \text{ cm}^{-1}$  y las correspondientes al enlace P-O en el rango  $1103\text{-}983 \text{ cm}^{-1}$ , no pueden ser identificadas con exactitud debido a que se encuentran solapadas con otras señales.

**Tabla 25. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ )**  
 **$[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  (**32-34**).**

L	Complejo	$\nu(\text{Rh-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$
py	<b>32</b>	2048 (m)	1644 (m)	1602 (m)
4pic	<b>33</b>	2051 (m)	1620 (m)	1571 (m)
iquin	<b>34</b>	2048 (m)	1632 (m)	-

Tal y como cabe esperar los complejos **32** - **34**, se comportan como no electrolitos en disolución de los mismos en acetona, con valores de conductividad molar inferiores a  $10 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

Se han realizado los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de estos compuestos (**32** - **34**) en disoluciones de  $\text{CDCl}_3$ , a temperatura ambiente. Todos ellos presentan un modelo similar.

En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se observa, en todos los casos, una señal correspondiente al hidruro situada a  $-14.50 \text{ ppm}$ , a campos ligeramente más bajos que en los complejos **30** y **31**, que indica que el hidruro se encuentra situado trans a nitrógeno o a cloruro. La forma de doble triplete se debe al acoplamiento del hidruro con rodio, con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H})$  en torno a  $20 \text{ Hz}$ , y con los dos átomos de fósforo, que aun cuando no son equivalentes, inducen el mismo valor de acoplamiento:  $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H})$  de  $9.4 \text{ Hz}$ .

En todos los espectros se observa también una señal situada a  $11 - 12 \text{ ppm}$  que se adjudica al hidrógeno implicado en el enlace de hidrógeno  $\text{P-O-H} \cdots \text{O}=\text{C} \sim \text{P}$ , desplazada hacia campos bajos, con respecto al valor del ligando libre ( $8.05 \text{ ppm}$ ),<sup>12</sup> que confirma la formación del enlace de hidrógeno.<sup>12, 36</sup> En el espectro del compuesto **33**, se observa además la resonancia debida al metilo del ligando a  $2.04 \text{ ppm}$ , como singlete.

En complejos de rodio, paladio o platino, de tipo  $[\text{LnM}\{(\text{R}_2\text{PO})_2\text{H}\}]$ , en los que se forma un enlace de hidrógeno intramolecular entre las formas difenilfosfinito e hidroxidifenilfosfina, la resonancia debida al enlace  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ , se sitúa en valores en el rango de  $13$  a  $16 \text{ ppm}$ .<sup>15-18, 35</sup> Esta señal se presenta en ocasiones poco resuelta ya que en disolución puede tener lugar un intercambio de protón entre los dos fragmentos  $\text{R}_2\text{PO}$ . En nuestro caso, el enlace de hidrógeno se establece entre un ligando hidroxidifenilfosfina y un acilo, lo que puede explicar el rango de desplazamiento, y la nitidez de la señal.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  presentan dos dobles dobletes, correspondientes a sistemas AMX, para todos los complejos. La resonancia a campos más altos ( $\delta = 62 \text{ ppm}$ ) se asigna al fragmento quelato acilfosfina ( $\text{P}_\text{A}$ ), y está de acuerdo con los valores de desplazamiento de este fragmento en complejos similares.<sup>33, 37 - 39</sup> La resonancia a campos bajos ( $\delta = 98 \text{ ppm}$ ) se asigna al óxido de fosfina

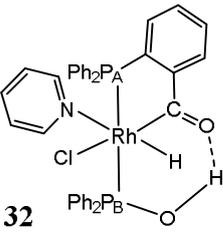
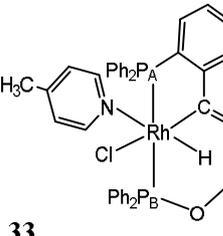
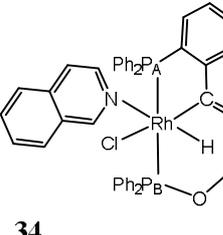
secundaria  $\text{PPh}_2(\text{OH})$ , ( $\text{P}_B$ ), que forma el enlace de hidrógeno con el acilo del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ . Las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  presentan los valores esperados, en torno a 121 - 129 Hz y la magnitud de la constante de acoplamiento  $^2\text{J}(\text{P}, \text{P})$ , con un valor de 411 - 414 Hz, concuerda con dos fosfinas en posiciones mutuamente trans.

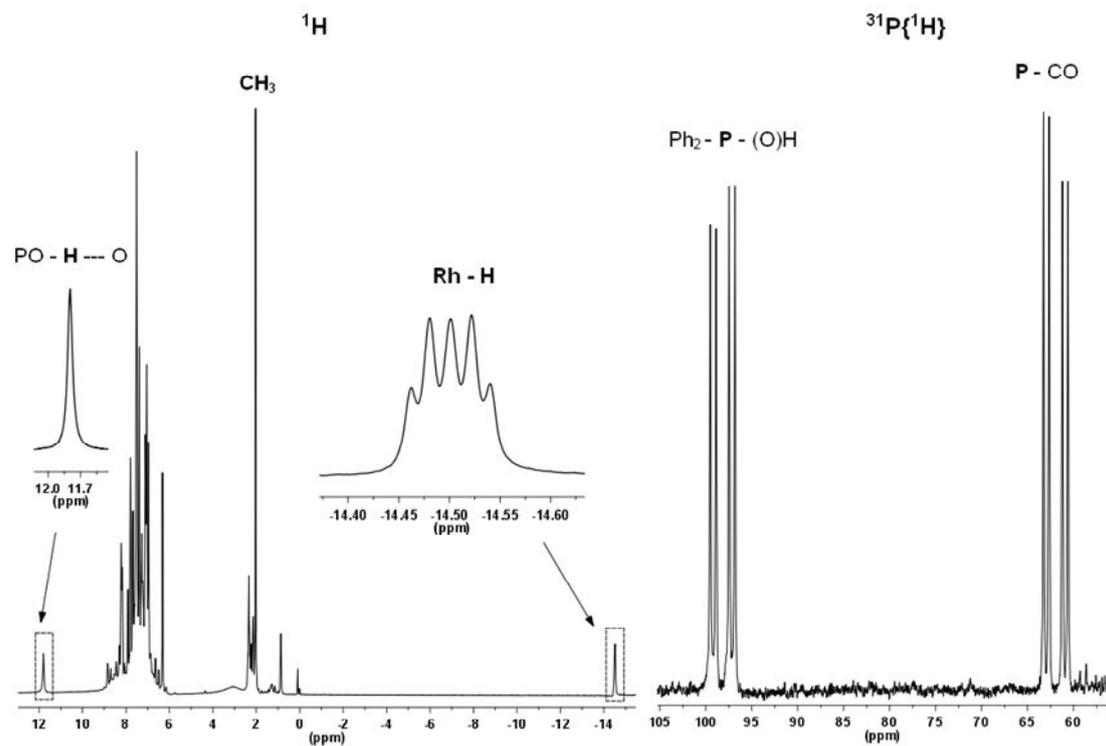
En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se observan las resonancias correspondientes al grupo acilo, a campos bajos en torno a 248 ppm<sup>40, 41</sup> que aparece como doblete ancho. El ensanchamiento de esta señal es debido a la presencia de átomos de fósforo en cis. El correspondiente acoplamiento no llega a resolverse. Presentan una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$  con valores de 35 - 41 Hz. En el espectro del compuesto **33** se observa un singlete a 29.8 ppm, debido al grupo metilo del ligando nitrogenado.

Los datos espectroscópicos para los complejos **32** - **34** se recogen en la Tabla 26 y en las Figuras 77 - 78 se presentan los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN correspondientes al complejo **33** a modo de ejemplo. Los espectros de los complejos **32** y **34** se recogen en las Figuras 2 - 5 del Material Suplementario.

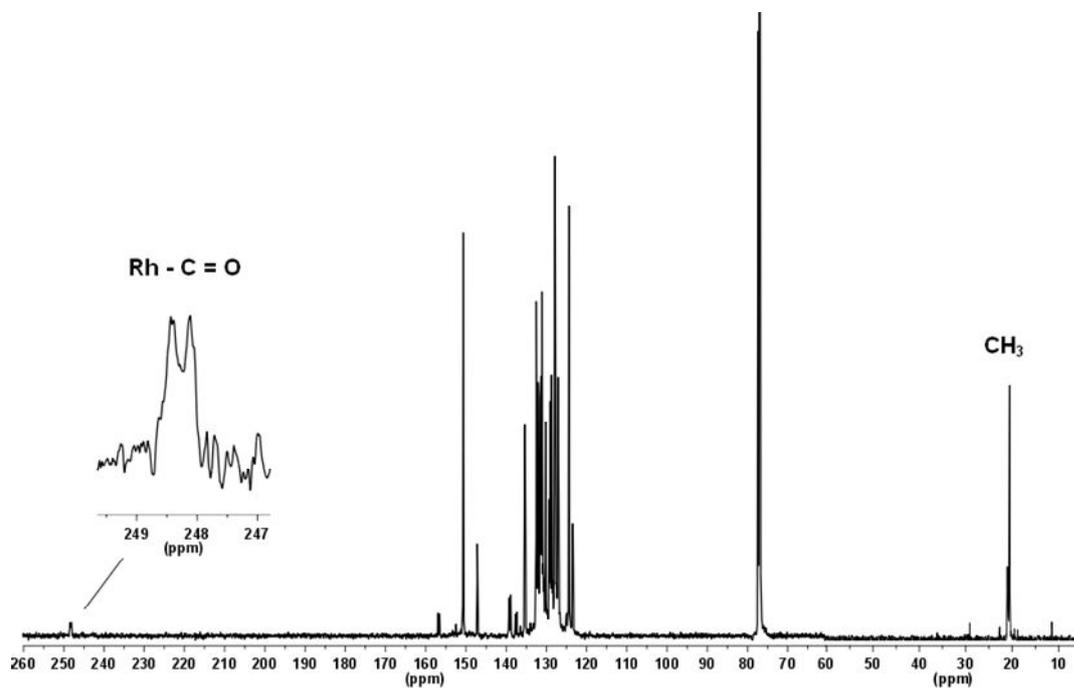
En estos complejos se establece un enlace de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno del óxido de difenilfosfina y el oxígeno del grupo acilo que requiere que los grupos implicados se encuentren en cis.<sup>13, 42 - 48</sup> Según los datos espectroscópicos que se presentan, los dos átomos de fósforo se encuentran en posiciones mutuamente trans, y por tanto en cis a acilo, permitiendo el establecimiento del enlace de hidrógeno O-H---O. Por lo tanto los complejos **32** - **34** contienen ligandos pinza de tipo PCP en disposición meridional. Tal y como sucede en los complejos irida- $\beta$ -dicetona la disposición coplanar del ligando terdentado parece ser un requisito para la formación del enlace de hidrógeno.<sup>49</sup> En los complejos **32** - **34** la coplanaridad requiere que los dos átomos de fósforo se sitúen en trans mientras que en los complejos irida- $\beta$ -dicetona se requiere que los átomos de fósforo se sitúen mutuamente cis.

**Tabla 26. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN  
(desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz))  
de los complejos  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{L}\}]$  (32-34)**

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p><b>32</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.51$ (dt) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 20.0$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 9.4$ $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 11.77$ (s)	$\delta\text{P}_\text{A} = 62.1$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 121$ $\delta\text{P}_\text{B} = 98.2$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 129$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 411$	$\delta\text{CO} = 247.9$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 35$
 <p><b>33</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.50$ (dt) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 19.8$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 9.4$ $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 11.81$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 2.04$ (s)	$\delta\text{P}_\text{A} = 61.9$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 121$ $\delta\text{P}_\text{B} = 98.2$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 128$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 414$	$\delta\text{CO} = 248.2$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 41$ $\delta\text{CH}_3 = 29.8$ (s)
 <p><b>34</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.50$ (dt) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 19.8$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 9.4$ $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 11.86$ (s)	$\delta\text{P}_\text{A} = 62.2$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 121$ $\delta\text{P}_\text{B} = 98.7$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 129$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 410$	$\delta\text{CO} = 248.2$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 39$



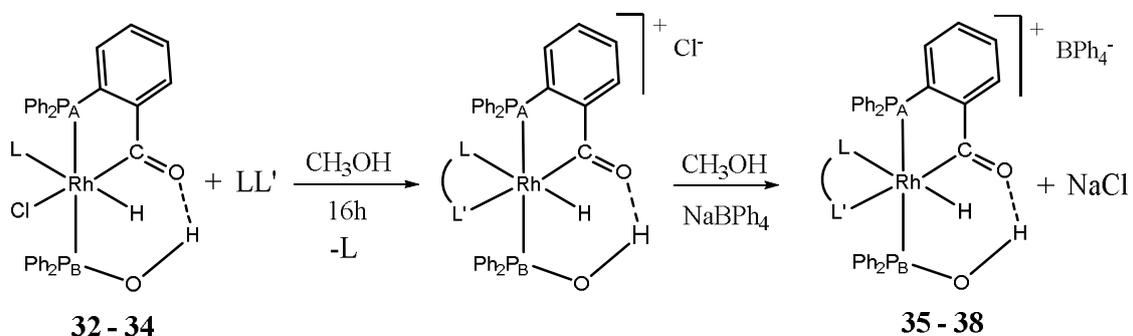
**Figura 77.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**33**) en  $\text{CDCl}_3$



**Figura 78.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**33**) en  $\text{CDCl}_3$

### II.3.2.- Reactividad de $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\text{L}]$ con ligandos bidentados nitrogenados.

Se ha estudiado la reactividad de los complejos  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\text{L}]$  (**32 - 34**) con ligandos bidentados N-dadores en metanol, con el fin de generar complejos catiónicos acilhidroxifosfina de rodio(III) de formulación  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\text{(LL}^*)]^+$  ( $\text{LL}^* = \text{bipy}$ , **35**;  $\text{bdh}$ , **36**;  $\text{biacetiloximahidrazona}$  ( $\text{boh}$ ), **37**;  $\text{ampy}$ , **38**). En estas reacciones, se desplazan el ligando N-dador y el cloruro, mientras que el enlace de hidrógeno intramolecular se sigue manteniendo. Estos complejos han sido obtenidos como sales de tetrafenilborato, según se muestra en la Reacción 18:



**Reacción 18.** Síntesis de los complejos catiónicos de rodio(III)  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\text{(LL}^*)]^+$  ( $\text{LL}^* = \text{bipy}$  (**35**),  $\text{bdh}$  (**36**),  $\text{boh}$  (**37**) y  $\text{ampy}$  (**38**)).

Los espectros de infrarrojo de los complejos con grupos amino, muestran las bandas de absorción correspondientes en torno a  $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ . En los cuatro complejos se observa una banda en la zona de  $2047 - 2032 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión del enlace Rh-H que indica la presencia de hidruro en todos ellos y una banda alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión del enlace C=O del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  coordinado como quelato.

Las conductividades molares en acetona para estos complejos presentan valores que se encuentran en el rango de los electrolitos uni-univalentes.

Todos estos datos se recogen en la Tabla 27.

**Tabla 27. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) y conductividad molar ( $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) de  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\{\text{LL}'\}]\text{BPh}_4$  (**35** - **38**).**

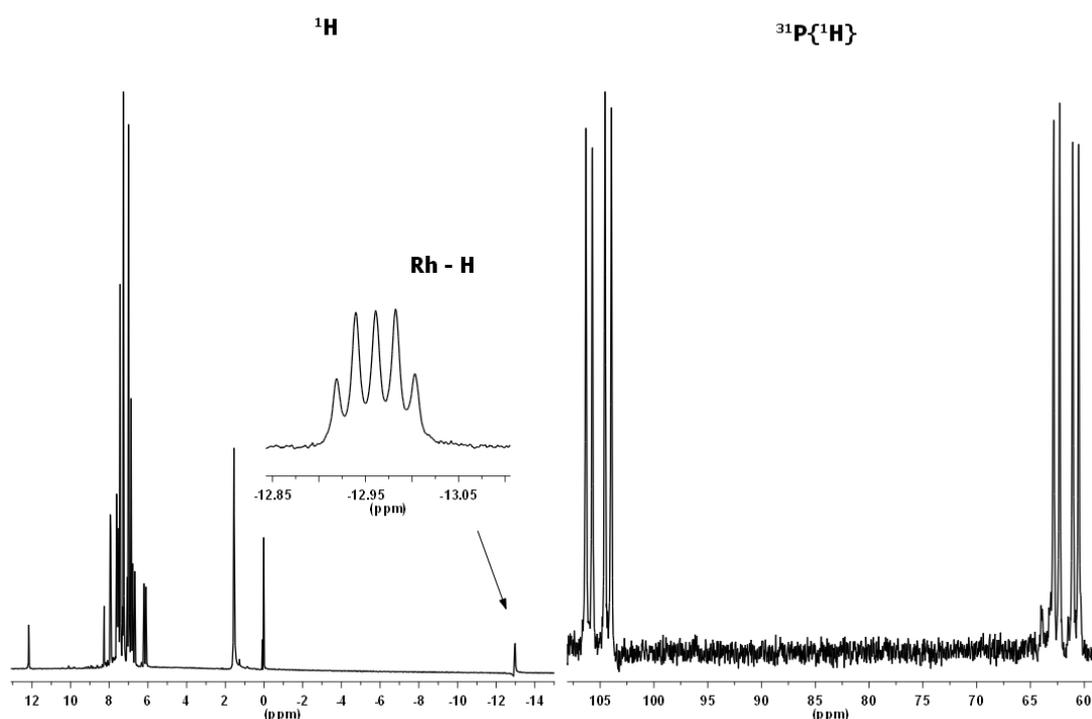
LL'	Complejo	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{Rh-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\Lambda_M$
bipy	<b>35</b>	-	2040 (m)	1599 (m)	80
bdh	<b>36</b>	3401(m); 3309(m)	2047 (m)	1578 (m)	73
boh	<b>37</b>	3388(m); 3300(m)	2032 (m)	1599 (m)	82
ampy	<b>38</b>	3252 (m)	2033 (m)	1616 (m)	85

Se ha realizado el estudio de estos compuestos mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear a temperatura variable, en el rango de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+30\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre disoluciones de los mismos en  $\text{CDCl}_3$ . Al realizar la resonancia de protón de estos nuevos complejos a temperatura ambiente, no se encuentra la señal correspondiente al enlace de hidrógeno intramolecular presente en los complejos de partida (**32** - **34**). Por ello se decide en primer lugar bajar la temperatura a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , y puesto que a dicha temperatura la señal del enlace de hidrógeno aparece de forma clara, se decide en segundo lugar continuar el estudio a diferentes temperaturas en el rango mencionado anteriormente, con el fin de estudiar este comportamiento fluxional.

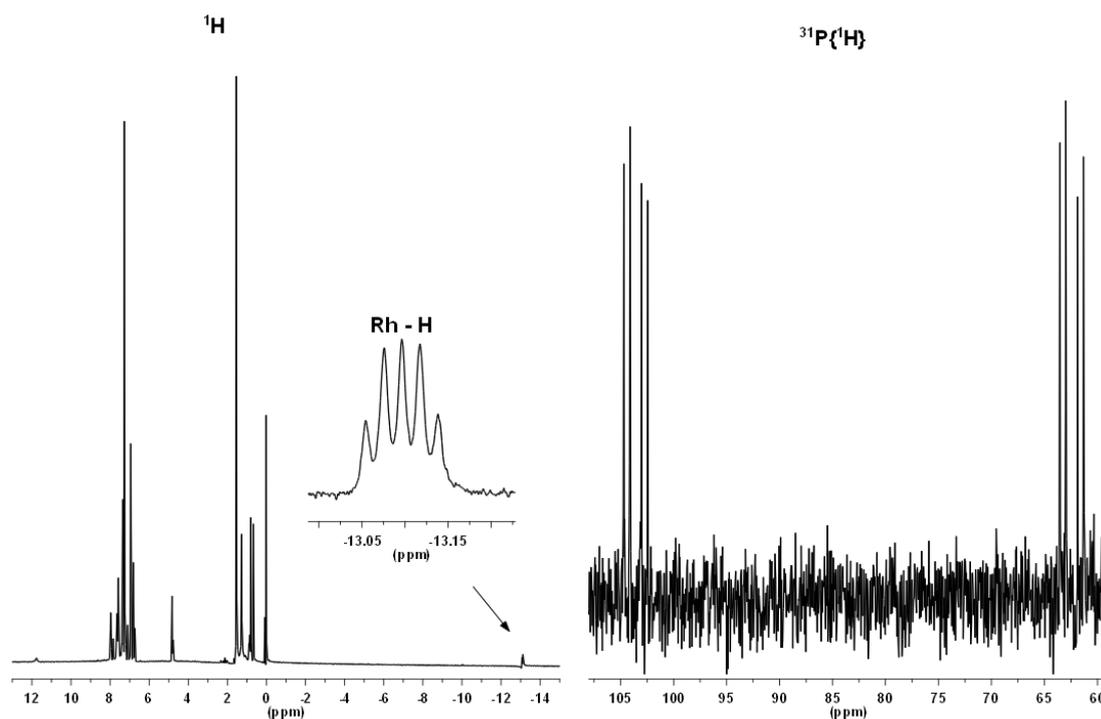
Analizando los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos con ligandos simétricos, bipy (**35**) y bdh (**36**) a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , se observan las señales correspondientes a los hidruros que se localizan a  $-12.71$  y  $-12.89$  ppm respectivamente, de acuerdo con un hidruro en trans a un átomo de nitrógeno, en este caso de la imina. La señal aparece como doble triplete debido al acoplamiento con el átomo de rodio, con constantes de acoplamiento de  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 20.2$  Hz, para el complejo **35** y  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 20.8$  Hz para el **36**, y con los dos átomos de fósforo, que aun siendo diferentes, inducen el mismo valor de acoplamiento,  $10.0$  y  $10.1$  Hz, para ambos complejos, respectivamente. En cuanto a la señal debida al enlace de hidrógeno entre el ligando  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$  y el grupo acilo de la fosfina que forma el quelato, aparece en el complejo **35** a  $12.62$  ppm en forma de singlete agudo y en el caso del complejo **36** aparece de forma menos intensa, incluso a esta temperatura, a  $12.34$  ppm, por lo que podemos afirmar la presencia del enlace de hidrógeno en estos complejos.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de ambos compuestos realizados a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ , son similares y no presentan variaciones significativas al variar la temperatura. Estos compuestos presentan un modelo de doble doblete para cada fósforo, correspondientes a un sistema AMX. El situado a desplazamiento más alto, 106.8 - 104.3 ppm, se adjudica al fósforo del ligando  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OH})$ , y a valores de desplazamiento de 62.4 - 63.1 ppm, se encuentra la señal del fósforo del quelato acilfosfina. Las constantes de acoplamiento con rodio son las esperadas para estos compuestos,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 113 - 120\text{ Hz}$ , y los valores de  $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 356\text{ Hz}$  (**35**) y  $337\text{ Hz}$  (**36**), indican que los fósforos se encuentran en posiciones mutuamente trans.

Los correspondientes espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN se muestran en las Figuras 79 y 80. Los datos de resonancia se recogen en la Tabla 28 que se muestra más adelante.

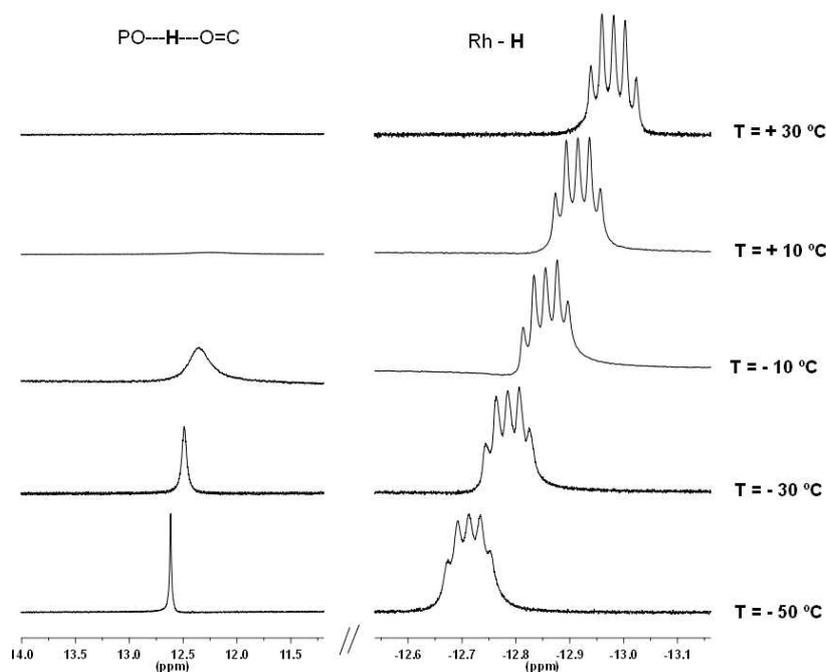


**Figura 79.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del compuesto  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{bipy}\}]\text{BPh}_4$  (**35**) en  $\text{CDCl}_3$  a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .



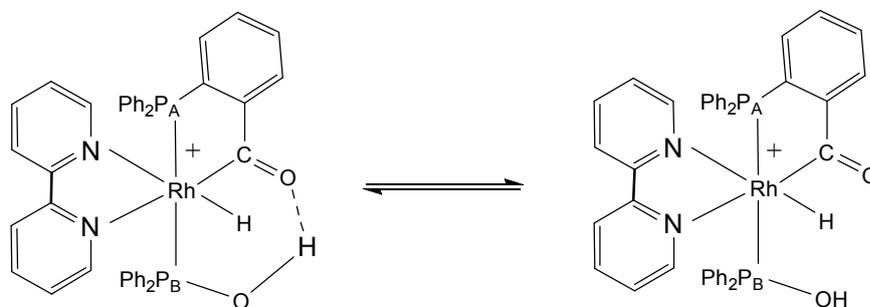
**Figura 80.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del compuesto  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**36**) en  $\text{CDCl}_3$  a  $-50^\circ\text{C}$ .

Analizando las señales de protón en el rango de  $-50^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ , para el complejo **35** se observa que únicamente la señal correspondiente al enlace de hidrógeno experimenta cambios. Esta señal se ensancha y varía ligeramente su posición al aumentar la temperatura hasta que a temperatura ambiente no se percibe, como se observa en la Figura 81. La señal del hidruro permanece inalterada en todo el rango de temperatura estudiado, excepto por una pequeña variación de desplazamiento. El resto de señales de resonancia de protón y fósforo no varían.



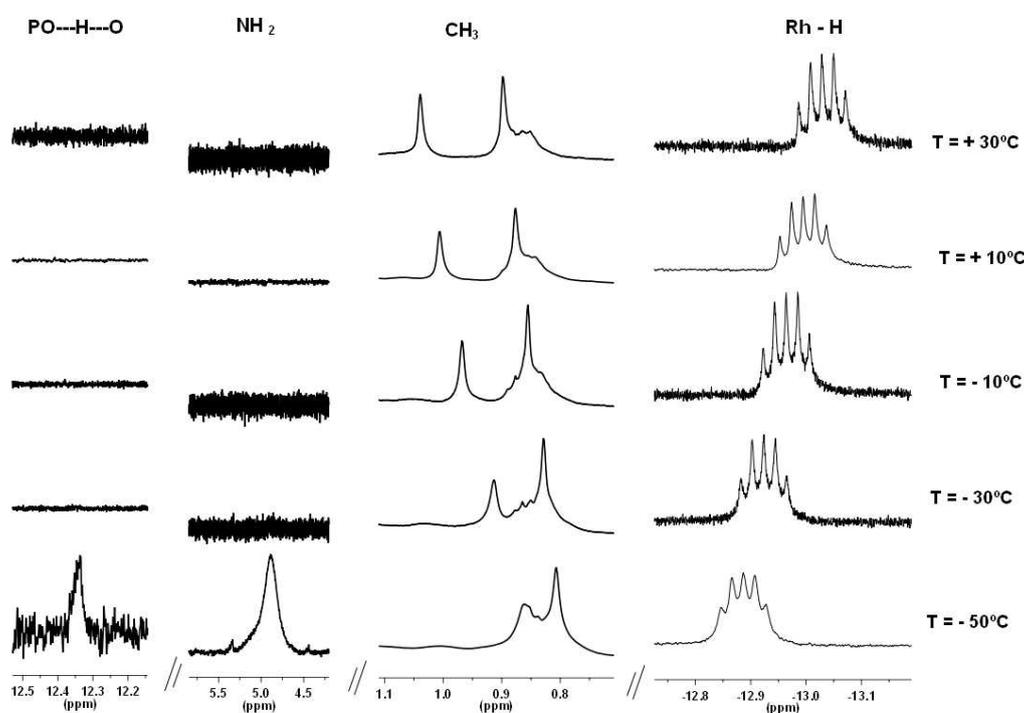
**Figura 81.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bipy})]^+$  (**35**) a temperatura variable.

Los resultados obtenidos parecen indicar una variación únicamente en la posición del enlace de hidrógeno, que puede estar fluctuando. Estos datos indican que en los complejos catiónicos, a diferencia de los complejos neutros descritos en el apartado anterior  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$ , el enlace de hidrógeno establecido se rompe fácilmente en disolución y se produce un equilibrio entre la especie con el ligando pinza PCP y la especie sin el enlace de hidrógeno (Esquema 11), con la estabilización de la estructura con el ligando PCP a bajas temperaturas. Es conocido que en complejos de tipo  $[\text{Rh}(\text{COD})\{(\text{PR}_2\text{O})_2\text{H}\}]$  se produce un intercambio muy rápido del protón del puente entre los dos oxígenos implicados en el enlace.<sup>12</sup>



**Esquema 11.** Equilibrio entre las dos posibles especies para el complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bipy})]^+$  (**35**) en disolución.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **36**, a diferentes temperaturas, presenta un ensanchamiento en la señal del protón involucrado en el enlace de hidrógeno incluso a baja temperatura (Figura 82). En el espectro de este compuesto a temperatura ambiente se encuentran dos señales a 0.86 ppm y 0.81 ppm, en forma de singletes, asignadas a los grupos metilo del ligando que experimentan alguna variación en sus desplazamientos químicos con la temperatura. Además, a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  se observa un singlete ancho a 4.87 ppm, que corresponde a los protones amínicos y que no se observa a temperatura ambiente. Hay que señalar que el hidruro no varía en el rango de temperaturas estudiado, únicamente se observa una pequeña variación en el desplazamiento químico. Las señales de fósforo tampoco experimentan cambios.

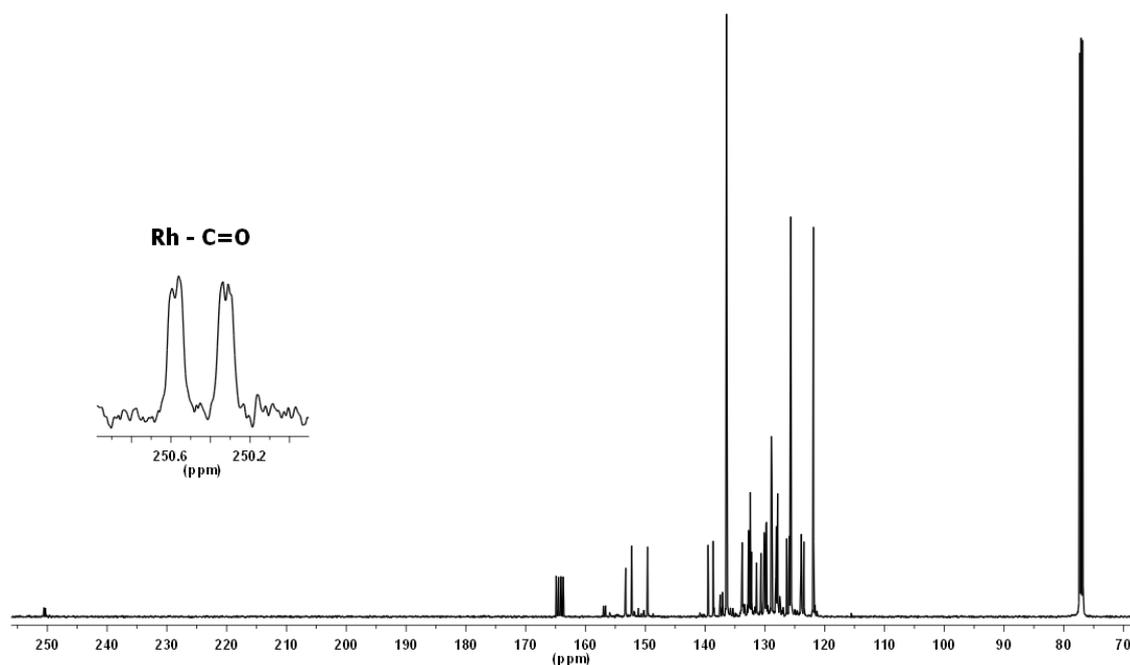


**Figura 82.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]^+$  (**36**) a temperatura variable.

En este complejo **36**, que contiene un ligando dihidrazona con grupos  $\text{NH}_2$  libres, puede haber una competencia entre el grupo acilo y el grupo amino para la formación del enlace de hidrógeno con el fragmento del ácido fosfinoso, ya que la resonancia de estos grupos también se ensancha al aumentar la temperatura, por lo que se requieren temperaturas más bajas para que el enlace  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  sea observable en

disolución. Se conocen complejos hidroxialquilo de rodio(III) con bdh que contienen un enlace intramolecular O---H-N en el que un grupo NH<sub>2</sub> libre actúa como dador de hidrógeno al oxígeno del hidroxialquilo coordinado al rodio que actúa como aceptor.<sup>40</sup>

Se han realizado también los espectros de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN a temperatura ambiente para estos complejos, el espectro de carbono para el complejo **35**, se muestra en la Figura 83, el correspondiente al complejo **36** se recoge en la Figura 6 del Material Suplementario. Se observan las resonancias del grupo acilo, a 250.4 ppm (**35**) y 251.5 ppm (**36**). Estas señales se encuentran desdobladas por el rodio, con constantes de acoplamiento de 32 y 28 Hz, respectivamente, y en el caso del complejo con bipyridina se puede observar también el acoplamiento con el fósforo, el valor de la constante, de 4 Hz, confirma la posición cis del acilo con respecto al fósforo. El complejo con bdh, presenta un doblete ancho.



**Figura 83.** Espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN del compuesto [RhH{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(bipy)]BPh<sub>4</sub> (**35**) en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

Estos datos de resonancia se recogen en la Tabla 28.

**Tabla 28. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{LL}')]\text{ }^+$  ( $\text{LL}' = \text{bipy}$ , **35** y  $\text{bdh}$ , **36**)**

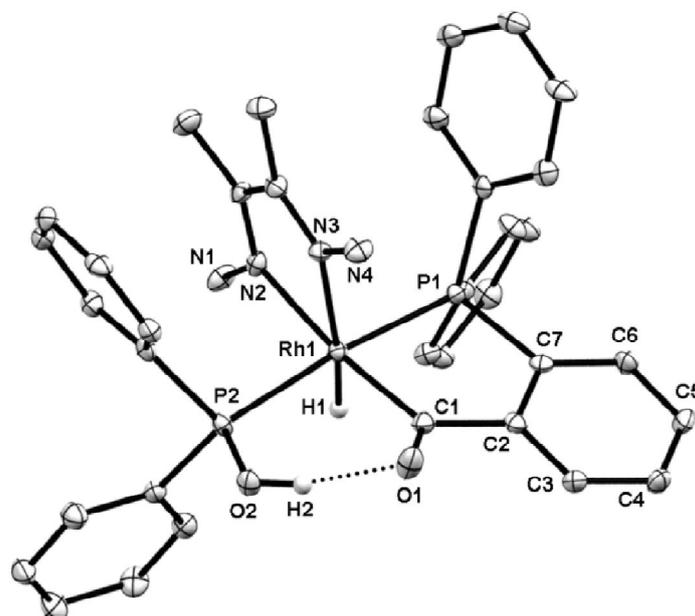
Complejo	$^1\text{H}^{(a)}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{(a)}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{(b)}$
<b>35</b>	$\delta\text{H-Rh} = -12.71$ (dt)	$\delta\text{P}_\text{A} = 62.4$ (dd)	$\delta\text{CO} = 250.4$ (dd)
	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 20.2$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 113$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 32$
	$^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 10.0$	$\delta\text{P}_\text{B} = 106.8$ (dd)	$^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 4$
	$\delta(\text{O-H---O}) = 12.62$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 120$	
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 356$	
<b>36</b>	$\delta\text{H-Rh} = -12.89$ (dt)	$\delta\text{P}_\text{A} = 63.1$ (dd)	$\delta\text{CO} = 251.5$ (d,a)
	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 20.8$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 112$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 28$
	$^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 10.1$	$\delta\text{P}_\text{B} = 104.3$ (dd)	
	$\delta(\text{O-H---O}) = 12.34$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 119$	$\delta\text{CH}_3 = 13.1$ (s)
	$\delta\text{CH}_3 = 0.86$ (s) ; $0.81$ (s)	$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 337$	$12.4$ (s)
	$\delta\text{NH}_2 = 4.87$ (s, a)		

<sup>(a)</sup> datos a  $-50^\circ\text{C}$ , <sup>(b)</sup> datos a temperatura ambiente

Se han obtenido monocristales del compuesto  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**36**) para llevar a cabo la elucidación estructural a partir de difracción de rayos X. Estos cristales se han obtenido por difusión lenta de pentano sobre una disolución de este complejo en tetrahidrofurano, y confirman la estructura propuesta en la Reacción 18 para estos compuestos.

Este compuesto cristaliza en el grupo espacial  $Cc$  y está constituido por cationes  $[\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}]$  mononucleares, aniones tetrafenilborato y tetrahidrofurano como disolvente de cristalización. La Figura 84 muestra la representación ORTEP de la estructura molecular del catión y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la Tabla 29. La geometría en torno al átomo metálico es un octaedro distorsionado, con los átomos de fósforo en posición trans. El plano ecuatorial lo forman los átomos de N imínicos del ligando hidrazona, el átomo de carbono del fragmento acilfosfina y el hidruro. Las distancias de enlace Rh1-N2 y Rh1-N3 son iguales y reflejan una influencia trans similar del acilo y del hidruro. Las distancias

Rh1-P1 (2.297(1) Å) y Rh1-P2 (2.322(1) Å) son significativamente distintas y esto puede ser debido a que solo el P1 está formando un anillo quelato de cinco miembros.<sup>40</sup>



**Figura 84.** Estructura del catión en el complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**36**).

**Tabla 29.** Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace del complejo en  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**36**) con desviaciones estándar entre paréntesis

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-P(1)	2.297(1)	C(1)-Rh(1)-P(1)	84.3(2)
Rh(1)-P(2)	2.322(1)	C(1)-Rh(1)-P(2)	92.7(2)
Rh(1)-C(1)	2.000(5)	C(1)-Rh(1)-N(2)	172.9(2)
Rh(1)-N(2)	2.123(4)	C(1)-Rh(1)-N(3)	100.2(2)
Rh(1)-N(3)	2.119(4)	C(1)-Rh(1)-H(1)	91.4
Rh(1)-H(1)	1.418	P(2)-Rh(1)-P(1)	173.88(6)
Cl(1)-O(1)	1.233(6)	N(3)-Rh(1)-H(1)	168.3
P(2)-O(2)	1.595(3)	O(1)-H(2)-O(2)	156.8(3)
O(1)-O(2)	2.534(5)		

Este compuesto muestra un enlace de hidrógeno intramolecular, que implica a los átomos de oxígeno O1 y O2. La distancia donador-aceptor O2---O1 (2.534(5) Å) está de acuerdo con un enlace de hidrógeno fuerte entre el ácido fosfinoso (O2-H2 0.851 Å)

y el grupo acilo (O1---H2 1.729 Å). El ángulo de enlace O1-H2-O2 (156.8°) es consistente con un puente O1---H2-O2 casi lineal. Como es de esperar para un ácido fosfinoso formando enlace de hidrógeno, la distancia P2-O2 (1.595(3) Å) está comprendida entre los valores registrados para enlaces P-O sencillos y dobles.<sup>10, 14, 40</sup>  
<sup>41</sup> Las distancias Rh1-C1 y C1-O1, están de acuerdo con las observadas en otros complejos acilrodio.<sup>25, 40</sup> El metalacilo que incluye el grupo acilo y el ácido fosfinoso es esencialmente plano. Por lo que se refiere al metalacilo formado por el ligando fosfina-acilo, la desviación máxima con respecto al plano formado por Rh1C1C2C7P1 la presenta el C1 con un valor de 0.091 Å. Los planos de ambos metalacilos forman un ángulo diedro de 12.46°. Como es de esperar el metalacilo Rh1C1C2C7P1 y el anillo del fenilo C2C3C4C5C6C7 son prácticamente coplanares y forman un ángulo diedro de 6.07°. La molécula de tetrahidrofurano está unida a la unidad catiónica por una interacción de hidrógeno intermolecular, vía H1N, entre el nitrógeno amínico, N1, del ligando biacetildihidrazona y el átomo de oxígeno O3 del disolvente THF (O3-N1, 2.922(5) Å; O3-H1N-N1, 167.9 Å).

En los complejos con ligandos no simétricos, **37** y **38**, tampoco se observa el enlace de hidrógeno a temperatura ambiente. Por ello se llevaron a cabo los espectros del complejo **37** a -50 °C. En este caso en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN se observan dos grupos de señales con ocho picos cada una, como consecuencia de dos sistemas AMX y que pueden corresponder a la presencia de dos isómeros. Hay que tener en cuenta que el ligando boh no presenta la simetría de los anteriores, por lo que su coordinación al metal puede generar dos especies isómeras. Los grupos se sitúan a 108.3 y a 105.7 ppm, para el óxido de difenilfosfina PPh<sub>2</sub>(OH), y a 57.6 y 55.0 ppm, para el grupo PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO), sus constantes de acoplamiento con el rodio son las esperadas, (132 - 115 Hz) y el acoplamiento mutuo entre los dos fósforos, del orden de 344 - 339 Hz, indica las posiciones mutuamente trans en ambos isómeros.

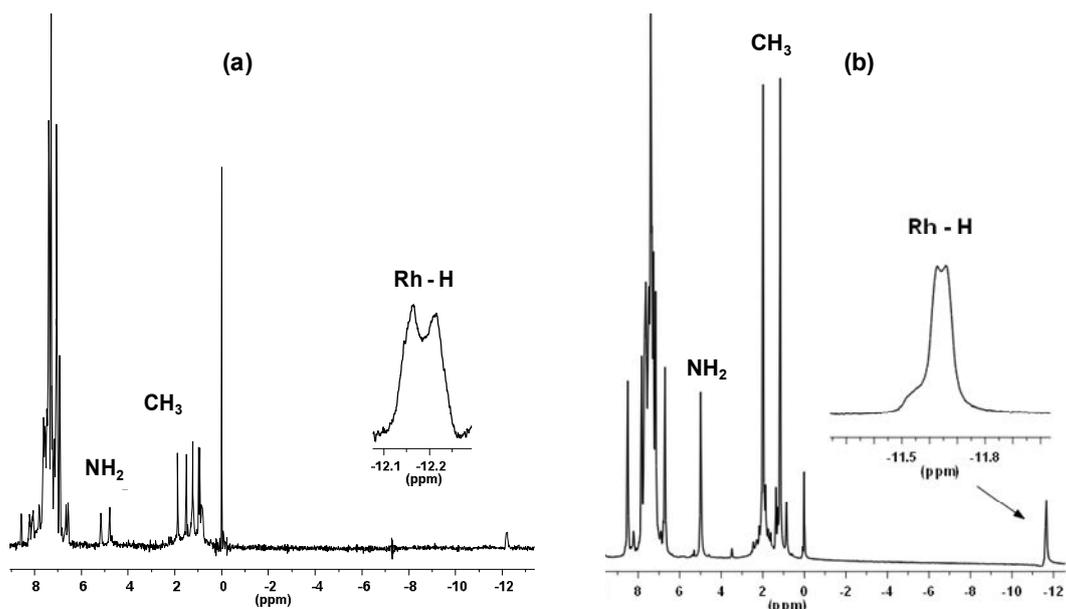
A la temperatura de -50 °C, el espectro de <sup>1</sup>H RMN del complejo **37**, presenta un multiplete ancho a -12.22 ppm, que no se resuelve y engloba a los hidruros de los dos posibles isómeros. No obstante, la presencia de cuatro singletes adjudicables dos a dos a grupos -CH<sub>3</sub> del ligando, situados a 0.82, 0.86, 0.93 y 0.97 ppm, confirma la existencia de dos isómeros. Además, se encuentran dos singletes, a 4.78 y 5.16 ppm, debidos a los protones amínicos de las dos especies. No se ha podido observar la señal debida al enlace de hidrógeno, lo que hace pensar que al igual que en el complejo **36**, exista una

competencia entre el grupo acilo y los sustituyentes del ligando boh para la formación del enlace de hidrógeno con el fragmento fosfinoso.

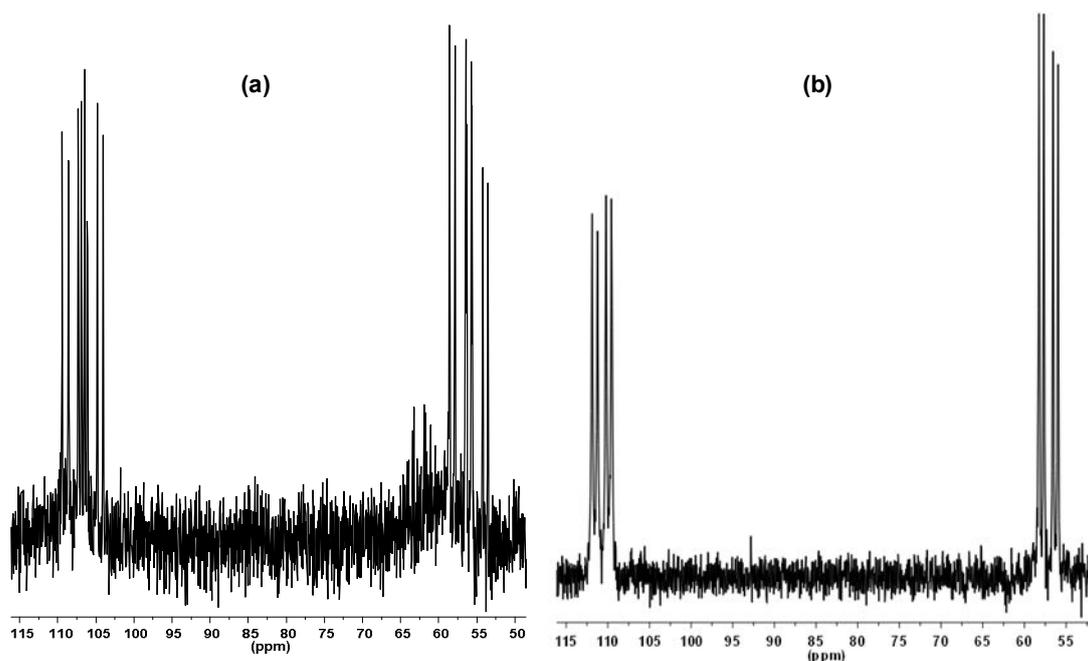
Este complejo **37**, manifiesta un comportamiento fluxional en disolución. El aumento de temperatura, provoca variaciones en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN. Las cuatro señales de los cuatro grupos  $-\text{CH}_3$  del ligando boh en los dos isómeros, se convierten en dos únicas resonancias a temperatura ambiente, situadas a 0.87 y 0.96 ppm, e igualmente solo se observa un pico, a 4.96 ppm, para los dos grupos  $-\text{NH}_2$ . La señal del hidruro, varía su desplazamiento, pasando a un valor de -12.55 ppm, al elevar la temperatura a  $+30^\circ\text{C}$ . Estudiando los espectros de  $^1\text{H}$  RMN, en el rango de  $-50^\circ\text{C}$  a  $+30^\circ\text{C}$ , se observa que el hidruro permanece como multiplete en todo el rango, y es de todas las señales significativas, la que presenta un menor cambio en su forma. En cuanto a los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, se observa que a temperatura ambiente el espectro presenta un único conjunto de señales en forma de doble doblete para cada fósforo.

En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de una muestra del compuesto en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente se observa un doblete ancho a 246.2 ppm, con una constante de acoplamiento con el rodio  $^2\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 31$  Hz, y dos singletes a 13.5 y 12.0 ppm, que se deben a los grupos  $\text{CH}_3$ .

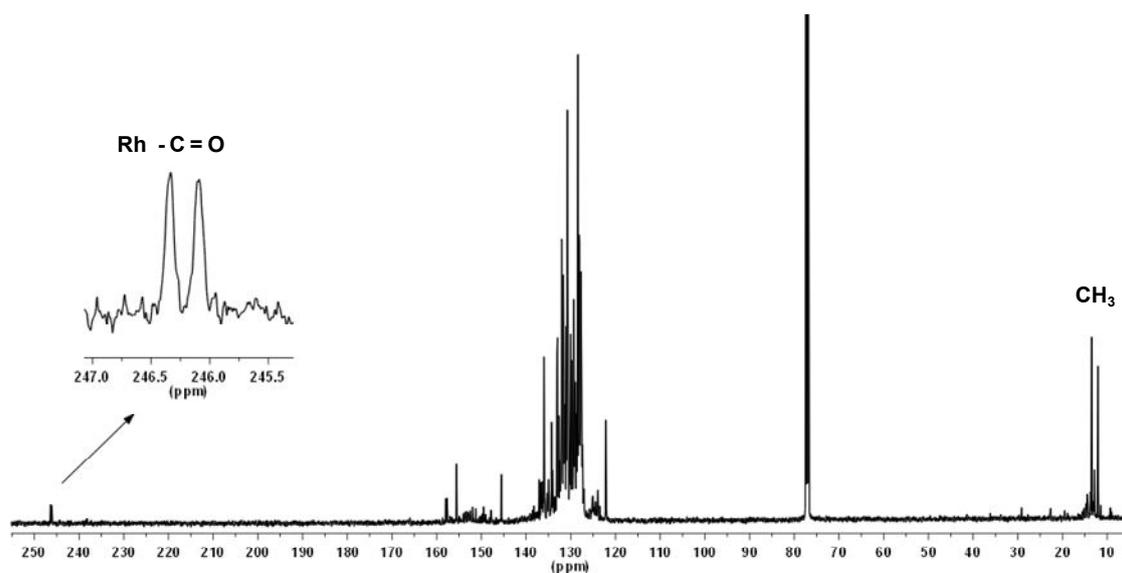
En las Figuras de 85 y 86 se presentan los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, a  $-50^\circ\text{C}$  y a temperatura ambiente, para el complejo con boh (**37**).



**Figura 85-1.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{boh}\}]\text{BPh}_4$  (**37**) en  $\text{CDCl}_3$ . (a)  $-50^\circ\text{C}$  y (b)  $+30^\circ\text{C}$ .

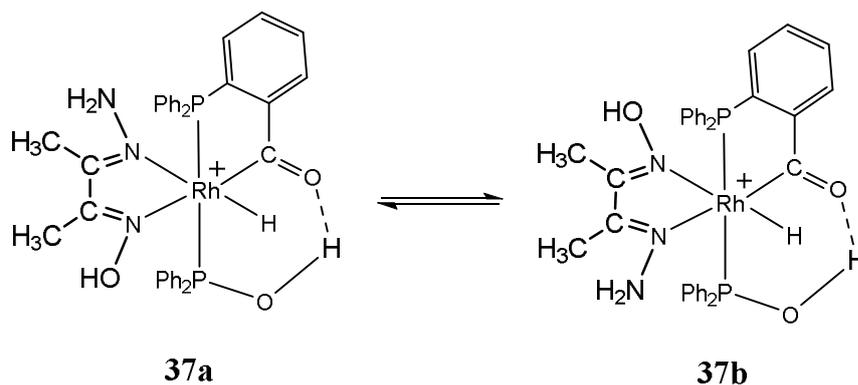


**Figura 85-2.** Espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del compuesto  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{boh})]\text{BPh}_4$  (**37**) en  $\text{CDCl}_3$  (a)  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  y (b)  $+30\text{ }^\circ\text{C}$ .



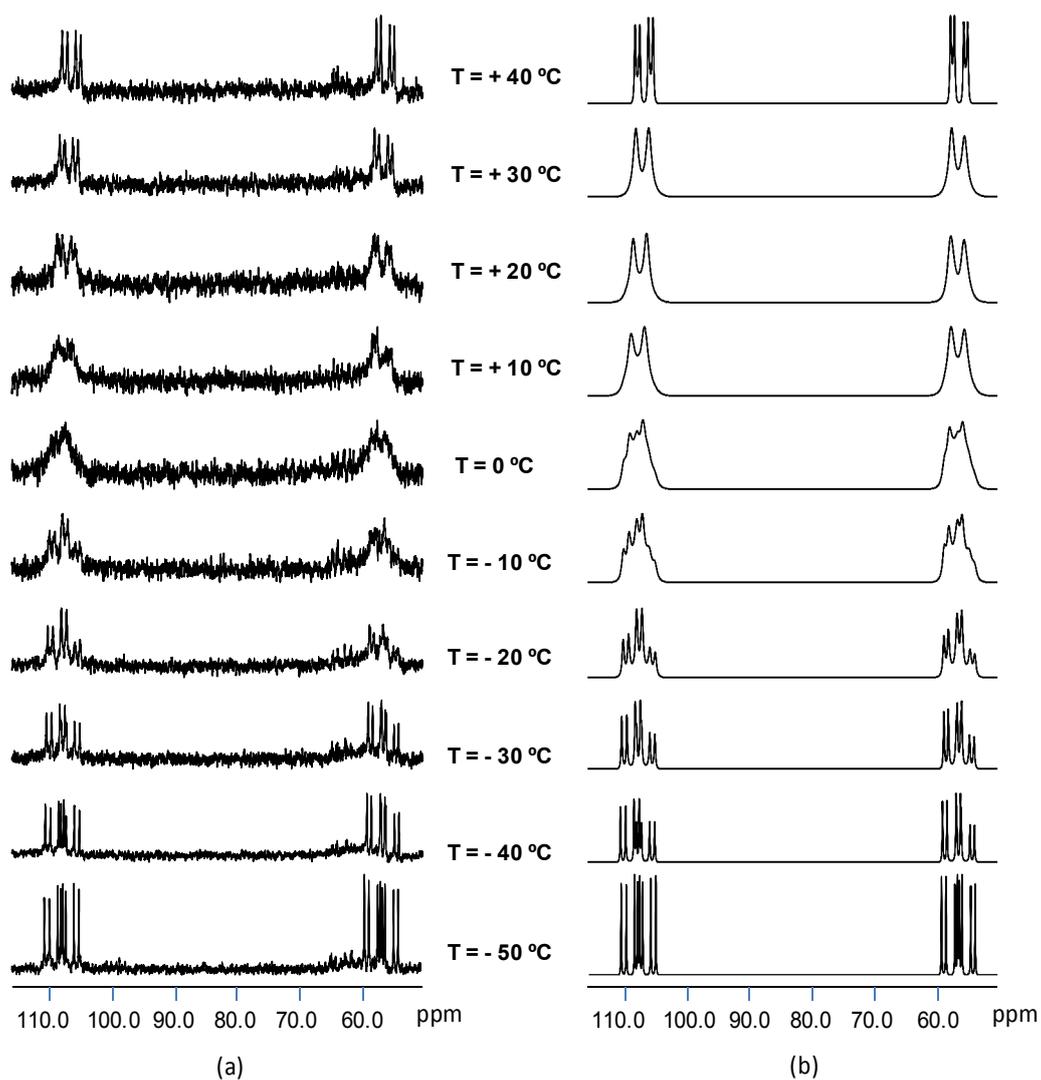
**Figura 86.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{boh})]^+$  (**37**) en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

Estas observaciones hacen pensar que el comportamiento fluxional se debe a un intercambio de posiciones de los dos nitrógenos del ligando boh, tal y como se indica en el Esquema 12.



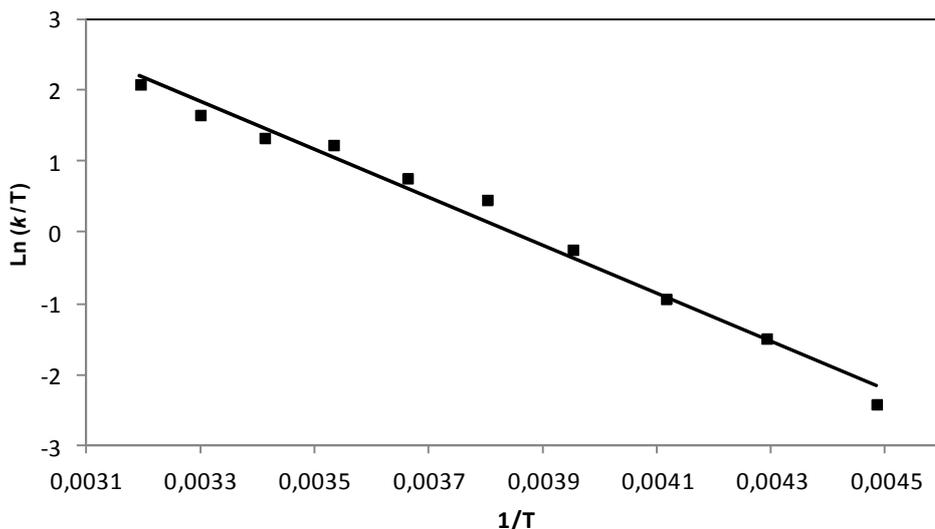
**Esquema 12.** Equilibrio entre isómeros del complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{boh})]^+$  (**37**) rápido a temperatura ambiente y lento a  $-50^\circ\text{C}$ .

Mediante el estudio de los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a temperatura variable en el rango de  $-50^\circ\text{C}$  a  $+40^\circ\text{C}$  se han evaluado los parámetros termodinámicos del intercambio. Al ir aumentando la temperatura, las señales debidas a los átomos de fósforo se ensanchan, alrededor de  $0^\circ\text{C}$ , se produce la coalescencia y solo se observa un multiplete ancho. A partir de esta temperatura el espectro va adquiriendo la forma de doblete de dobletes para cada fósforo, consecuencia del proceso dinámico de intercambio, como se muestra en el Esquema 12. Los espectros experimentales y las simulaciones realizadas utilizando el programa g-NMR,<sup>50</sup> se recogen en la Figura 87.



**Figura 87.** Espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{boh}\}]^+$  (**37**) a temperatura variable (a) junto con la simulación de espectros (b).

El análisis del perfil de línea utilizando los datos obtenidos en este rango de temperaturas, permite obtener la representación de Eyring, que se recoge en la Figura 88.



**Figura 88.** Representación de Eyring del comportamiento fluxional del complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{boh})]^+$  (**37**).

Los parámetros de activación que se obtienen para el proceso fluxional son los siguientes:

$$\Delta H^\ddagger = 6.7 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

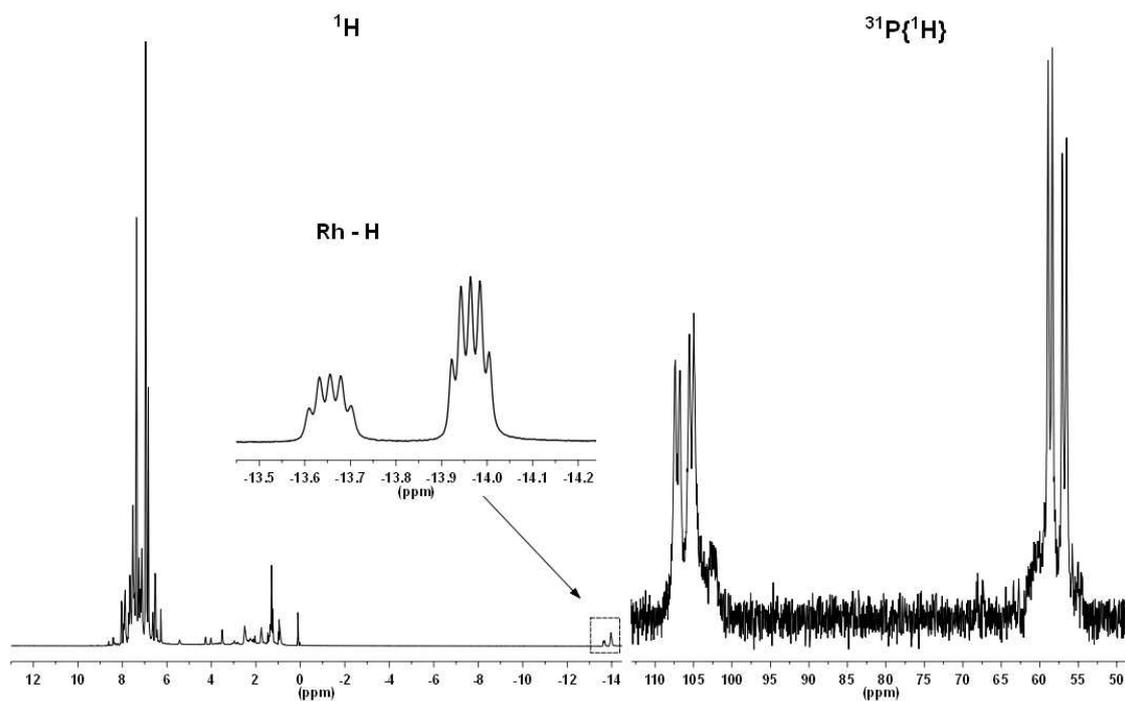
$$\Delta S^\ddagger = -21.4 \pm 0.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Estos datos permiten proponer un proceso intramolecular que podría suponer la apertura del quelato dihidrazona lo que permitiría el intercambio entre los isómeros **37a** y **37b** del Esquema 12.

El complejo **38** contiene una amino-imina, que también posibilita la formación de dos isómeros en su coordinación. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN muestra a campos altos dos señales de hidruro a -13.74 y -14.03 ppm, atribuibles a la presencia de dos posibles isómeros uno de ellos en mayor proporción. No se ha podido observar las posiciones de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{NH}_2$  del ligando 2-aminometilpiridina (ampy). Tampoco se observa la resonancia debida a enlaces de hidrógeno.

En cuanto al espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, puede decirse que presenta un doblete de dobletes nítido centrado a un desplazamiento de 57.7 ppm, atribuible al fósforo del ligando acilfosfina y el otro doblete de dobletes con un desplazamiento de 106.2 ppm al óxido de difenilfosfina, con unas constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 114 \text{ Hz}$ ,

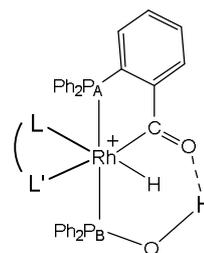
$^1J(\text{Rh}, \text{P}_B) = 125 \text{ Hz}$  y  $^2J(\text{P}, \text{P}) = 372 \text{ Hz}$ . Junto a estas señales se puede observar un conjunto de señales de menor intensidad y que quedan solapadas parcialmente con las señales principales que podrían corresponder a un segundo isómero presente en menor proporción. Parece por lo tanto que en este caso es posible observar la presencia de dos isómeros a temperatura ambiente. Debido a la baja solubilidad de este complejo no ha podido realizarse un estudio similar al del complejo **37**, a distintas temperaturas.



**Figura 89.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{ampy}\}]\text{BPh}_4$  (**38**) en  $\text{CDCl}_3$ .

En la Tabla 30 se recogen los datos de resonancia magnética nuclear de los compuestos.

**Tabla 30. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\{\text{LL}'\}]$  (37 - 38) ( $\text{LL}' = \text{boh}$ , 37 y  $\text{ampy}$ , 38)**



Complejo	$^1\text{H}^{(a)}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{(a)}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
37	$\delta\text{H-Rh} = -12.22$ (m)	$\delta\text{P}_A = 57.6$ (dd)	$\delta\text{CO} = 246.2$ (d)
	$\delta\text{CH}_3 = 0.82$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 114$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 31$
	0.86 (s)	$\delta\text{P}_B = 108.3$ (dd)	$\delta\text{CH}_3 = 13.5$ (s)
	0.93 (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 132$	12.0 (s)
	0.97 (s)	$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 344$	
	$\delta\text{NH}_2 = 4.78$ (s); 5.16 (s)		
		$\delta\text{P}_A = 55.0$ (dd)	
		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 115$	
		$\delta\text{P}_B = 105.7$ (dd)	
		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 130$	
	$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 339$		
38	<b>mayoritario</b>	$\delta\text{P}_A = 57.7$ (dd)	$\delta\text{CO} = 248.6$ (m)
	$\delta\text{H-Rh} = -14.03$ (dt)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 114$	
	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 21$	$\delta\text{P}_B = 106.2$ (dd)	
	$^2\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 10.42$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 125$	
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 372$	
<b>minoritario</b>			
$\delta\text{H-Rh} = -13.75$ (m)			

Los datos de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **37** están recogidos a  $-50^\circ\text{C}$ , mientras que los datos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del mismo complejo así como todos los referidos al complejo **38** están recogidos a temperatura ambiente.

### **II.3.3.- Actividad catalítica de los complejos hidruro(acilhidroxifosfina) de Rh(III) en la liberación de hidrógeno a partir de amoníacoborano y derivados amina-borano.**

El hidrógeno es una alternativa viable a los combustibles fósiles, ya que está muy ampliamente distribuido por la corteza terrestre, de manera que con la tecnología necesaria, se podría utilizar como combustible.<sup>51</sup> A pesar de su abundancia, el hidrógeno no se encuentra en la naturaleza como tal, sino que se encuentra presente en compuestos químicos como el agua o hidrocarburos que a través de una transformación química pueden liberar dicho hidrógeno, sin embargo, el almacenamiento seguro y la liberación del mismo sigue siendo un desafío no resuelto.<sup>51-53</sup>

Una posible estrategia que intenta resolver este reto consiste en el almacenamiento de hidrógeno en forma de compuesto químico del que pueda ser liberado mediante una reacción química, en el momento en el que sea necesario. En este ámbito, el amoníaco borano (AB) ha resultado ser un buen material químico almacén de hidrógeno debido al alto porcentaje en peso del mismo (19.6%), a su estabilidad térmica y a su estabilidad en agua a temperatura ambiente,<sup>54</sup> por lo que se considera una fuente potencial de hidrógeno para celdas de combustible portátiles. Por otra parte la deshidrogenación de AB, o de aductos relacionados como amina-boranos, para la producción eficaz del hidrógeno y promovida por catalizadores de metales de transición, en condiciones suaves de reacción, está siendo objeto de intensas investigaciones en la actualidad.<sup>55,56</sup>

La liberación de H<sub>2</sub> del AB se puede efectuar por termólisis, esta ruta ha sido muy estudiada, y se pueden encontrar numerosos ejemplos en la bibliografía acerca de la deshidrogenación térmica del AB, tanto en estado sólido como en disolución. Sin embargo, este método requiere temperaturas relativamente elevadas, unos 85°C, para liberar un equivalente de hidrógeno.<sup>57</sup>

La eficacia de la reacción de deshidrogenación de AB, y de otros aductos amina-borano, puede aumentarse con el empleo de catalizadores homogéneos. Existe una gran variedad de complejos de metales de transición como Ti, Zr, Cr, Fe, Ru, Rh, Pd o Pt<sup>58</sup> capaces de promover la deshidrogenación generando un equivalente de hidrógeno por equivalente de material de partida, en condiciones suaves y en atmósfera inerte,<sup>54, 57, 59</sup>

con formación de boranos oligoméricos, cíclicos o acíclicos, según la reacción:



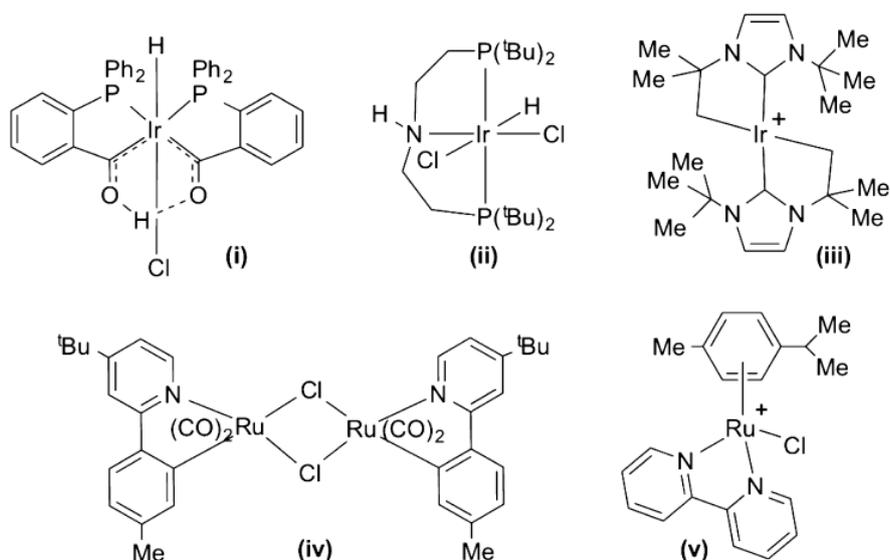
Existen otros complejos capaces de liberar hasta dos equivalentes de hidrógeno a partir de AB, por ejemplo complejos catiónicos de Pd,<sup>60</sup> donde además se ha puesto de manifiesto que la mayor parte del hidrógeno proviene en este caso del contenido en el átomo de boro; una especie de carbeno-Ni<sup>61</sup> o complejos Ru-PN.<sup>62</sup> Más recientemente se ha descrito un catalizador de Ru, capaz de liberar esta misma cantidad de hidrógeno del AB, con gran eficacia y que además resulta ser estable al aire.<sup>63</sup>

Las reacciones de hidrólisis proporcionan un método adicional de la liberación de H<sub>2</sub> a partir de amoniaco- o amina-boranos, y permiten la liberación de tres equivalentes de hidrógeno por mol de aducto, según la siguiente reacción:



Sistemas heterogéneos de metales de transición, que a menudo requieren atmósfera inerte, permiten la liberación rápida de H<sub>2</sub> de estos aductos de borano a temperatura ambiente.<sup>64</sup> Se han descrito reacciones hidrolíticas catalizadas por metales de la primera serie de transición, soportados o en forma de nanopartículas.<sup>64b, 65 - 68</sup> Algunos complejos de metales de los últimos grupos de transición, en condiciones de atmósfera inerte, conducen a resultados muy eficaces. Sistemas heterogéneos de metales nobles permiten una rápida liberación de hidrógeno a temperatura ambiente.<sup>64f, 69 - 74</sup> Recientemente se han descrito en este campo algunas nanopartículas basadas en Ni o en Rh, estables al aire y que pueden catalizar esta hidrólisis.<sup>75 - 76</sup>

La versión homogénea de esta reacción, ha sido descrita recientemente utilizando hidruroida-β-dicetonas (i),<sup>77,78</sup> complejos de iridio con ligandos pinza PNP, (ii),<sup>79</sup> derivados Ir-carbeno coordinativamente insaturados (iii),<sup>80</sup> compuestos cíclicos dicarbonilrutenio (iv)<sup>81</sup> o complejos de Ru-bipiridina-*p*-cimeno (v),<sup>82</sup> que se ilustran en el Esquema 13.



**Esquema 13.** Catalizadores homogéneos para la hidrólisis de AB para liberación de hidrógeno.

El complejo hidruro- $\beta$ -dicetona (i) que presenta un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular de tipo O---H---O es un catalizador homogéneo eficiente y robusto para la hidrólisis de AB en presencia de aire. Los complejos (32 - 38) descritos en este capítulo también presentan un enlace O-H---O intramolecular que involucra un fragmento acilo. Estas propiedades nos han movido a ensayar la actividad catalítica de los complejos (30 - 38) en la liberación de hidrógeno por hidrólisis de aductos amoníaco- o amina-borano.

Cabe destacar que uno de los retos a los que hay que enfrentarse si se desea utilizar los aductos AB para producción de hidrógeno es la regeneración del material “almacén de hidrógeno”. Hasta el momento se han encontrado algunos métodos relativamente eficaces para la regeneración de aductos a partir de los productos de deshidrogenación.<sup>83 - 85</sup> Por su parte, la regeneración de AB a partir de los boratos que se forman como productos de hidrólisis resulta más complicada. Se ha propuesto reducir el enlace B-O con agentes reductores fuertes que puedan generar enlaces B-H, pero este proceso no es energéticamente favorable. El diseño de nuevos procesos eficaces para la reutilización de los productos de hidrólisis es todavía un reto pendiente de resolver.<sup>59a</sup>

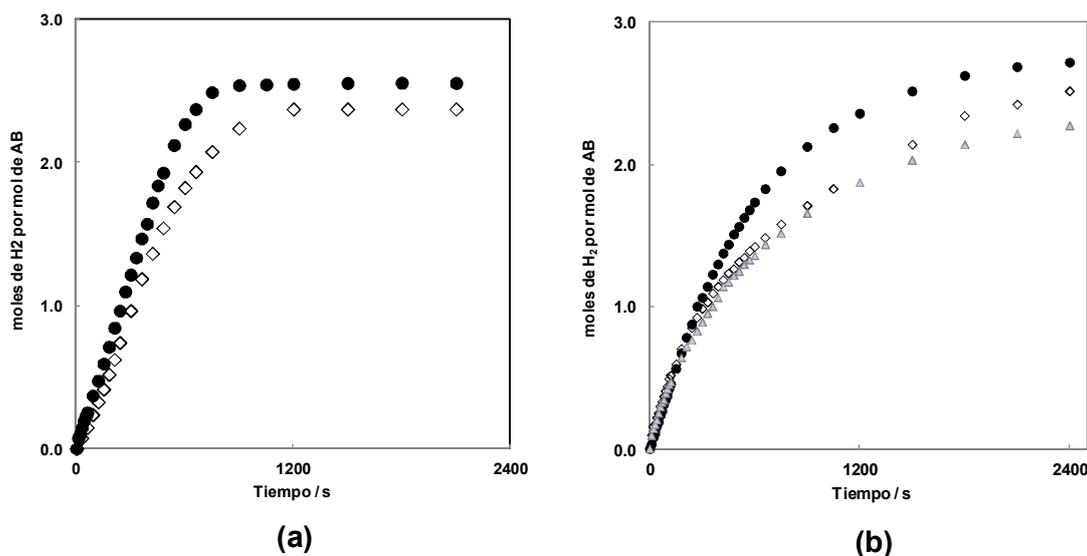
A continuación se describe la actividad catalítica de estos complejos acilhidruro de rodio(III) para promover la liberación de hidrógeno por hidrólisis de amoníaco- o

amina-borano en presencia de aire. Este estudio se llevó a cabo determinando en primer lugar la relación de disolventes a utilizar, ya que se trata de obtener un catalizador homogéneo para llevar a cabo la reacción de liberación de hidrógeno y para ello hay que elegir la relación de disolventes que proporcione la mayor velocidad de reacción. Una vez optimizado el sistema, se estudia la actividad catalítica de los complejos **30** - **38** descritos en apartados anteriores y se lleva a cabo un estudio cinético de la actividad catalítica del complejo  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**33**).

### *II.3.3.1.- Optimización de las condiciones de reacción.*

La optimización de las condiciones de reacción se realiza utilizando como sustrato amoniaco borano (AB,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) con una concentración inicial 0.46 M. Se añade el catalizador en una proporción 0.5 mol%. Los catalizadores empleados, solubles en THF aunque de forma diferente, son insolubles en agua y la insolubilidad del catalizador pasiva la catálisis. En general se trata de trabajar con la mayor cantidad de agua posible manteniendo el catalizador en disolución. De este modo, variando las proporciones THF/ $\text{H}_2\text{O}$  se observa cuales son las mejores condiciones de hidrólisis en función de la velocidad de liberación del  $\text{H}_2$  para cada tipo de catalizador.

En la Figura 90, se representan los resultados obtenidos para la hidrólisis de AB utilizando el complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{4pic})_2]$  (**30**) (Figura 90a) o el complejo  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**33**) (Figura 90b).



**Figura 90.** Liberación de hidrógeno de AB utilizando 0.5 mol% de catalizador: (a) complejo **30** en diferentes proporciones THF/H<sub>2</sub>O: 50/50 (◇) y 90/10 (●) y (b) complejo **33** en diferentes proporciones THF/H<sub>2</sub>O: 50/50 (●), 70/30 (◇) y 30/70 (Δ).

Se puede observar que para el complejo **30** la proporción óptima de THF/H<sub>2</sub>O es 90 : 10, que es la que permite liberar cerca de tres equivalentes de H<sub>2</sub> en menor tiempo, siendo la reacción en todo momento una disolución perfecta. Si añadimos menor proporción de THF el catalizador precipita, y la reacción no progresa, ya que hay que tener en cuenta que el catalizador utilizado es insoluble en H<sub>2</sub>O y poco soluble en THF. La solubilidad en THF de los complejos [RhHCl(PPH<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(L)<sub>2</sub>] (L = py; iquin, (**31**)) es semejante a la del complejo estudiado por lo que se utilizó la misma relación THF/H<sub>2</sub>O de 90 : 10.

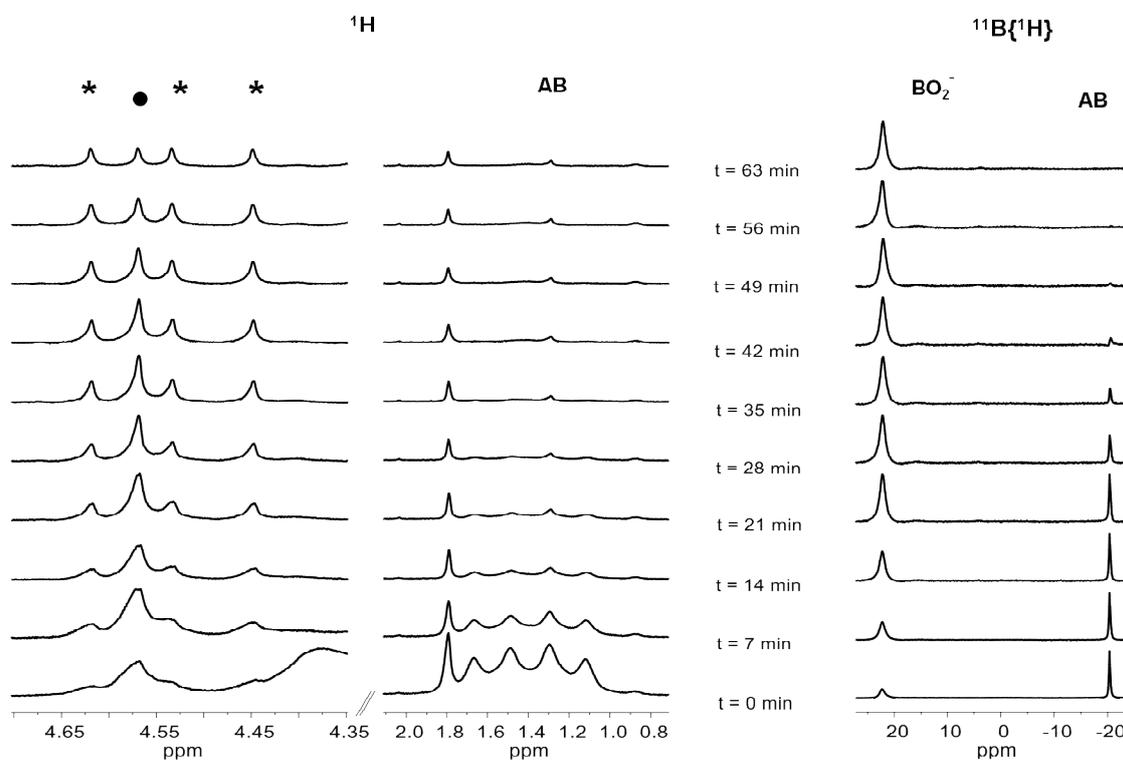
La Figura 90b muestra las diferentes proporciones de THF/H<sub>2</sub>O utilizadas en la optimización de las condiciones de reacción utilizando el complejo neutro [RhHCl{(PPH<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(4pic)] (**33**). En este caso la proporción más adecuada de THF/H<sub>2</sub>O para obtener la máxima velocidad de liberación de hidrógeno es de 50:50. La realización de estas reacciones con cantidades de agua mayores provoca la precipitación del catalizador. La mayor solubilidad del complejo **33** ha permitido utilizar mayor proporción de agua que en el caso del complejo **30**.

Los complejos **32** y **34** - **38** presentan solubilidades semejantes al complejo **33** y para su estudio se utilizó la relación THF/H<sub>2</sub>O de 50 : 50.

**II.3.1.2.- Hidrólisis de diferentes sustratos con  $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(L)_2]$ ,  $[RhHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(L)]$  y  $[RhH\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(LL')^+]$ .**

Se ensayó la actividad catalítica de los complejos **30** - **38** en hidrólisis homogénea de AB y aductos amina-borano en las mezclas de THF/H<sub>2</sub>O indicadas en el apartado anterior para cada catalizador, y en presencia de aire.

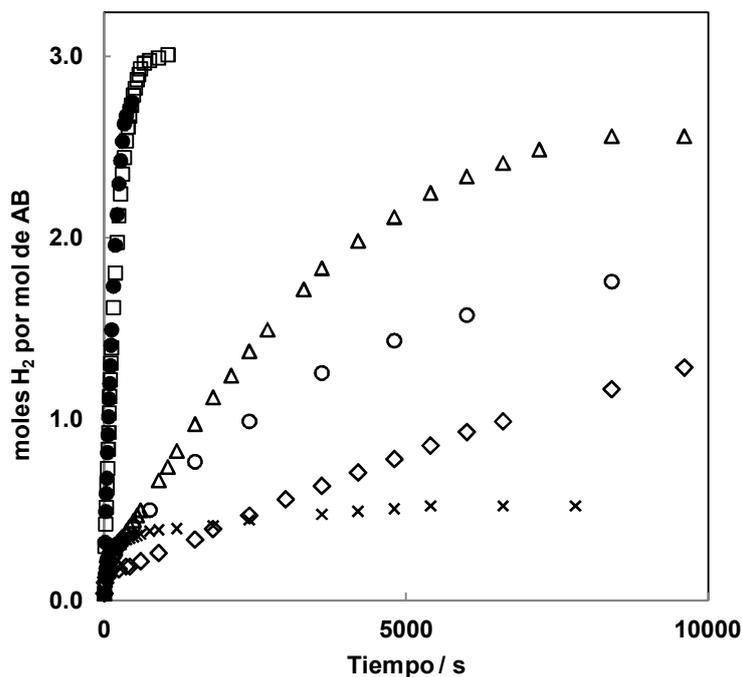
El seguimiento de la reacción catalítica de hidrólisis de AB por resonancia magnética nuclear en mezclas de THF-d<sup>8</sup>/D<sub>2</sub>O, permite observar el desprendimiento del hidrógeno, y la consecuente desaparición de AB con formación de borato. (Figura 91). No se han observado intermedios de reacción.



**Figura 91.** Espectros de <sup>1</sup>H y <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} RMN en THF-d<sup>8</sup>/D<sub>2</sub>O, de la reacción “in situ” de hidrólisis de AB catalizada por el complejo **33**. (H<sub>2</sub> (●); HD (\*)).

La Figura 92, muestra la liberación de hidrógeno a 40°C a partir de AB en presencia de los complejos representativos neutros  $[RhHCl(PPh_2(o-C_6H_4CO))(4pic)_2]$  (**30**) y  $[RhHCl\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(4pic)]$  (**33**), y catiónicos  $[RhH\{(PPh_2(o-C_6H_4CO))(Ph_2PO)H\}(LL')^+]$  (LL' = bipy, **35**; boh, **37**;

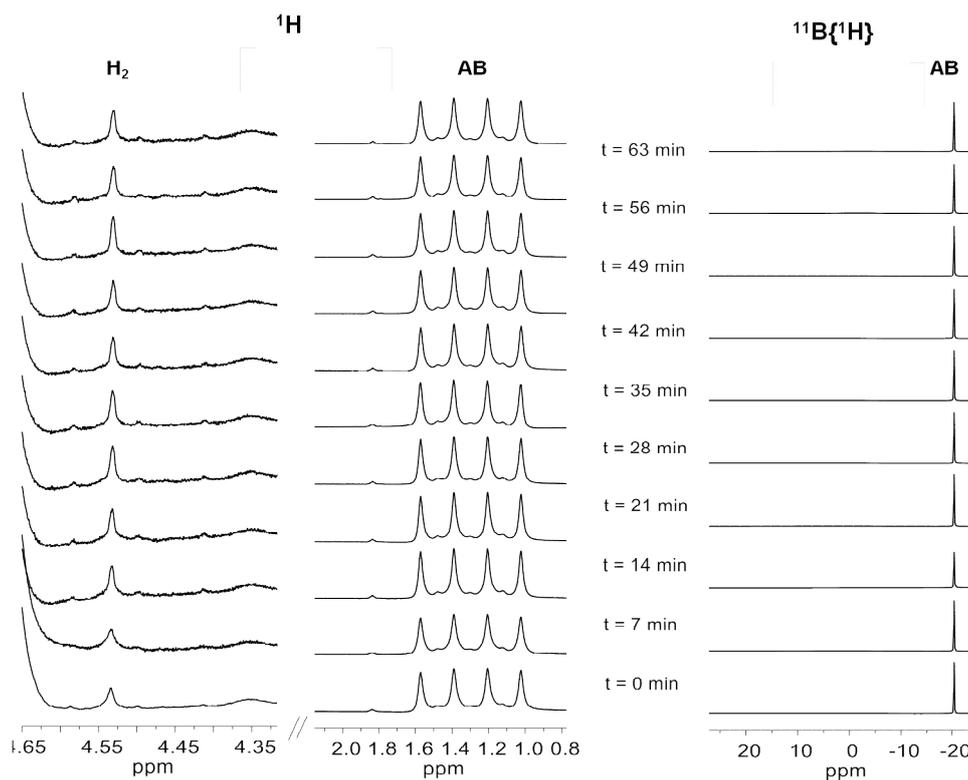
ampy, **38**) además de un ensayo en blanco en ausencia de catalizador.



**Figura 92.** Liberación de hidrógeno de AB a 40°C, en mezclas de THF/H<sub>2</sub>O usando una concentración inicial de sustrato de 0.46M y 0.5 mol% de los catalizadores **30** (□); **33** (●); **35** (○); **37** (Δ) ó **38** (◇); (x) ensayo en blanco (en ausencia de catalizador).

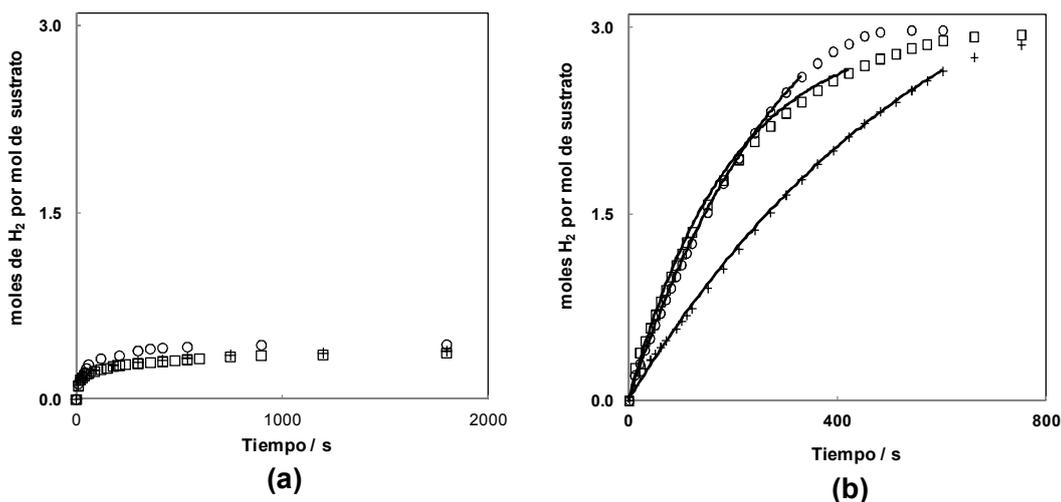
Las velocidades de reacción y las conversiones dependen considerablemente del catalizador. Los complejos neutros **30** y **33**, que contienen ligandos monodentados N-dadores son catalizadores homogéneos eficaces para esta reacción, mientras que los complejos catiónicos **35** - **38**, que contienen ligandos quelatantes muestran una actividad mucho menor. En presencia de Hg se obtuvieron resultados similares, lo que confirma la naturaleza homogénea de la reacción catalítica.<sup>4</sup> El ensayo en blanco en las mismas condiciones experimentales y relación THF/H<sub>2</sub>O = 50 : 50, pero en ausencia de catalizador, muestra que la hidrólisis de AB proporciona hasta un 9% del contenido máximo de hidrógeno después de 3.5 min.

El seguimiento de la reacción de hidrólisis en ausencia de catalizador, mediante resonancia magnética nuclear de protón y boro en mezclas de THF-d<sup>8</sup>/D<sub>2</sub>O, se recoge en la Figura 93 que se muestra a continuación. Se observa la liberación de una pequeña cantidad de hidrógeno en los primeros momentos que no aumenta en el tiempo, y la mayor parte del AB permanece inalterado.



**Figura 93.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{THF-d}^8/\text{D}_2\text{O}$ , de la reacción “in situ” de liberación de hidrógeno de AB no catalizada.

Se eligieron los catalizadores **30** y **33** para llevar a cabo un estudio cinético debido a su mayor eficacia y similar comportamiento. Los perfiles cinéticos obtenidos para el catalizador **30**, no muestran un modelo cinético definido, y únicamente se consideraron en esta parte del estudio los resultados obtenidos para el complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**33**). Los sustratos utilizados para el estudio además del AB fueron el dimetilaminaborano (DMAB,  $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ ) y terbutilaminaborano (TBAB,  $t\text{BuNH}_2\text{BH}_3$ ). Una vez completadas las reacciones catalíticas, los espectros de  $^{11}\text{B}$  RMN muestran únicamente los singletes correspondientes a la transformación de los aductos de borano en especies borato en el intervalo de 16 a 20 ppm.<sup>2, 3</sup> El ensayo en blanco en las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia del catalizador **33**, se recoge en la Figura 94a y muestra que la hidrólisis de TBAB o DMAB, al igual que la de AB, proporcionan el 13% y 12% del contenido máximo de hidrógeno respectivamente.



**Figura 94.** Liberación de hidrógeno a 40 °C de los sustratos AB ( $\square$ ); TBAB ( $\circ$ ) o DMAB ( $+$ ), con una concentración de sustrato de 0.46M en mezclas THF/H<sub>2</sub>O = 50 : 50; (a) en ausencia de catalizador y (b) en presencia de 0.5% del complejo **33** como catalizador. Los símbolos representan los puntos experimentales y las líneas continuas el comportamiento simulado.

La Figura 94b, muestra los perfiles cinéticos para la hidrólisis de AB, TBAB y DMAB con el complejo **33** como catalizador a 40 °C. Como se observa también en reacciones catalizadas por hidruoirida- $\beta$ -dicetonas,<sup>77, 78</sup> el complejo **33** muestra muy baja actividad para hidrolizar el aducto trietilamina-borano (TEAB), que carece de funcionalidad NH. Se observa que a 40 °C se requieren 12.5, 9 ó 15 min para completar la liberación de hidrógeno a partir de AB, TBAB y DMAB respectivamente. En estas reacciones catalizadas se obtuvieron en todos los casos más de 2.5 equivalentes de hidrógeno, independientemente del sustrato utilizado, y el valor final está más cerca de 3.0 a temperaturas más altas.

Los resultados obtenidos para la reacción de hidrólisis del AB catalizada por el complejo **33**, son similares a los obtenidos cuando se utilizan hidruoirida- $\beta$ -dicetonas como catalizadores.<sup>78</sup> Sin embargo en nuestro caso el TBAB requiere sólo 9 min para la liberación de hidrógeno completa mientras el AB requiere 12.5 min, sugiriendo algún tipo de desactivación en la hidrólisis del AB cuando se alcanza el 60% de la reacción.

Si se analizan estos resultados con detenimiento, puede decirse que no hay un modelo sencillo que explique adecuadamente el comportamiento de los diferentes

sistemas químicos estudiados. Obviamente, los datos obtenidos incluyen la liberación de hidrógeno de ambas reacciones, tanto la catalizada como la no catalizada. La no catalizada es significativamente importante durante los primeros momentos de la reacción, pero después se alcanza el equilibrio (Figura 94).

El proceso global es la suma de las reacciones no catalizada y catalizada. Hemos ensayado varios enfoques cinéticos para obtener una ley de velocidad totalmente ajustada, pero todos ellos han fracasado. Sin embargo, se puede aplicar un enfoque de primer orden con resultados razonablemente buenos en los tres casos, AB, TBAB y DMAB. En estas condiciones podemos determinar la constante de velocidad total,  $k_{obs}$ , con fines comparativos. Bajo condiciones de dependencia de primer orden, la concentración de hidrógeno generado viene dada por la Ecuación (1):

$$[H_2]_t = 3[\text{sustrato}]_0(1 - e^{-k_{obs} t}) \quad \text{Ec. (1)}$$

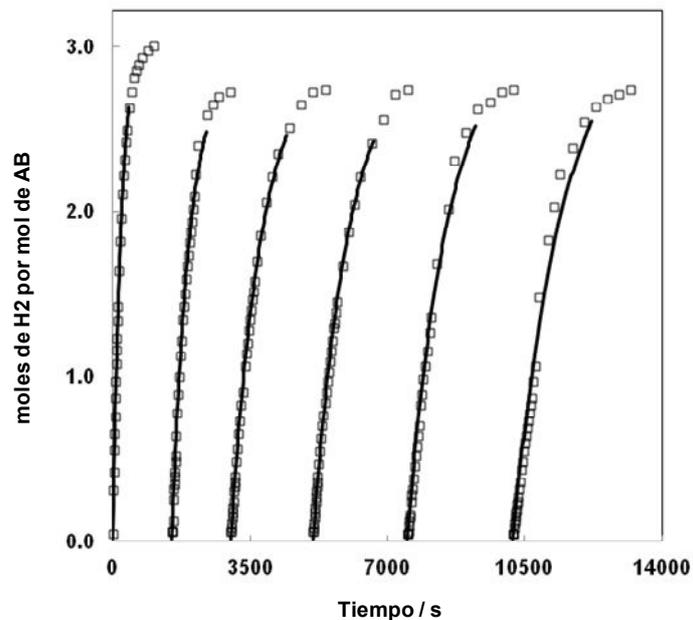
donde los subíndices  $t$  y  $0$  representan el tiempo  $t$  y cero respectivamente. El valor de la concentración de hidrógeno al final de la reacción,  $[H_2]_\infty (= 3[\text{sustrato}]_0)$ , se ha obtenido experimentalmente en cada caso a partir del tanto por ciento de conversión (Tabla 31). Los valores experimentales de  $[H_2]_\infty$ , correspondientes a tres vidas medias (87.5%), se ajustaron a la ecuación anterior y mediante regresión por mínimos cuadrados, se obtuvo el valor de la constante de velocidad,  $k_{obs}$ . El valor de  $k_{obs}$  junto con el valor experimental de los equivalentes de hidrógeno obtenidos (Tabla 31) pueden ser utilizados para simular los perfiles cinéticos (Figura 94b) y evaluar la conformidad de modelo cinético teórico con los datos experimentales. El acuerdo de los datos experimentales a la Ecuación (1) indica que la reacción se puede considerar de primer orden con respecto a la concentración de sustrato.

La temperatura tiene una influencia definitiva sobre el grado de conversión, que llega a 100% cuando  $T \geq 40$  °C, independientemente del sustrato empleado. Creemos que la formación de alguna especie menos activa del sustrato, que se forma con mayor facilidad utilizando AB que TBAB, es la responsable de que no se alcance el 100% de conversión a temperaturas por debajo de 40 °C, prolongando así los tiempos de reacción. Este efecto es más acusado en el caso del AB, como puede verse en la Figura 94b.

**Tabla 31. % Conversión, constantes de velocidad para la hidrólisis de amoniaco o amina-boranos en THF/H<sub>2</sub>O = 1:1 con [RhHCl{PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>2</sub>O)H}(4pic)] (33) (0.5 mol%)**

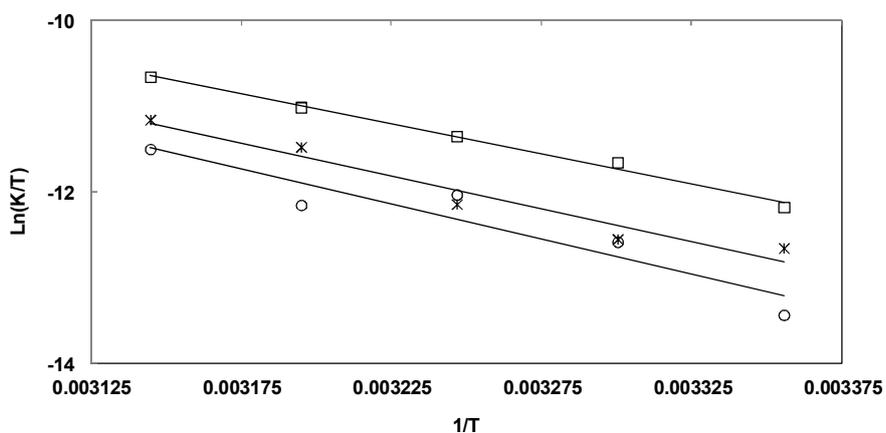
Substrato	T / °C	% Conversión	Tiempo / s	10 <sup>-3</sup> k <sub>obs</sub> / s <sup>-1</sup>
AB	25	89.5	3000	1.54 ± 0.07
	30	91.2	2400	2.6 ± 0.1
	35	96.6	1200	3.63 ± 0.08
	40	98.9	750	5.2 ± 0.1
	45	100	450	7.5 ± 0.2
TBAB	25	88.9	2700	0.95 ± 0.05
	30	86.9	1800	1.08 ± 0.05
	35	91.4	900	1.64 ± 0.05
	40	99.2	540	3.3 ± 0.1
	45	100	300	4.6 ± 0.2
DMAB	25	88.4	3600	0.44 ± 0.04
	30	93.9	2400	1.04 ± 0.07
	35	95.0	1800	1.8 ± 0.2
	40	100	900	1.65 ± 0.06
	45	100	540	3.2 ± 0.1

De hecho, el catalizador mantiene su eficacia después de la finalización de varios ciclos catalíticos. Los perfiles cinéticos de la hidrólisis de AB se reproducen una y otra vez cuando se utiliza la solución sobrante de una reacción ya finalizada como disolvente para la siguiente (Figura 95).



**Figura 95.** Adiciones consecutivas a 40 °C. Liberación de hidrógeno de AB usando 0.5 mol% del catalizador **33** en mezclas THF/H<sub>2</sub>O. Los símbolos representan los puntos experimentales y las líneas continuas el comportamiento simulado.

Los valores de  $k_{obs}$ , obtenidos a diferentes temperaturas se utilizaron para obtener los parámetros de activación para las reacciones de hidrólisis de AB, TBAB y DMAB (Figura 96). Representando  $\ln(k_{obs} / T)$  frente a  $1 / T$  (ecuación de Eyring), se pueden determinar los valores de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  a partir de la pendiente y la ordenada en el origen respectivamente.



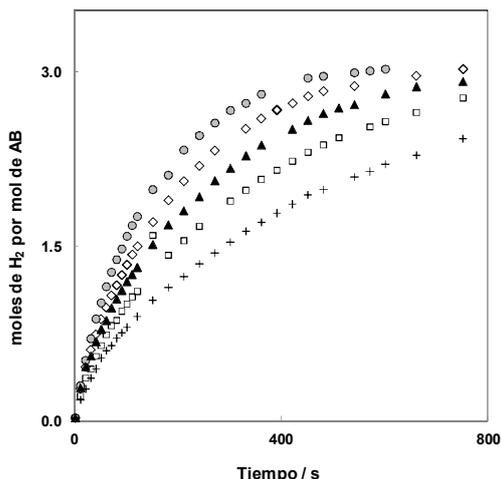
**Figura 96.** Representación de la Ec. de Eyring, para los tres sustratos AB (○), DMAB (□) y TBAB (\*).

Los resultados obtenidos para los tres sustratos se recogen en la Tabla 32. Los valores de entalpía  $\Delta H^\ddagger$  se encuentran entre 50 y 90  $\text{kJ mol}^{-1}$ , que son los esperados para reacciones en disolución. Las entalpías y las entropías de activación corresponden a las constantes de velocidad aparentes, por lo que los valores numéricos son orientativos y deben considerarse con precaución. Hay que tener en cuenta que los valores de  $k_{\text{obs}}$  corresponden a un promedio de tres reacciones de generación de hidrógeno sucesivas y que se solapan. Cada una de estas reacciones supondría la liberación de un equivalente de hidrógeno. En estas reacciones sucesivas el valor de la constante de velocidad normalmente disminuye. Además, el valor de  $k_{\text{obs}}$  también incluirá la reacción no catalizada.

**Tabla 32. Parámetros de activación con sus desviaciones estándar para la hidrólisis de AB, TBAB y DMAB con  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{PPh}_2\text{O})\text{H}\}\{4\text{pic}\}]$  (**33**) (0.5 mol%) y THF/ $\text{H}_2\text{O}$  = 50 : 50.**

Sustrato	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{H}_3\text{N-BH}_3$ (AB)	$58 \pm 3$	$-12 \pm 1$
<i>t</i> BuH <sub>2</sub> N-BH <sub>3</sub> (TBAB)	$64 \pm 9$	$-11 \pm 3$
Me <sub>2</sub> HN-BH <sub>3</sub> (DMAB)	$68 \pm 14$	$-9 \pm 4$

Por último, hemos estudiado la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de catalizador. La Figura 97 y la Tabla 33, muestran los resultados obtenidos a 40 °C con el complejo **33** como catalizador a distintas concentraciones que van desde el 0.25% al 1%. Se observa que la velocidad de liberación de hidrógeno a partir de AB aumenta a medida que aumenta la concentración de catalizador.



**Tabla 33. Influencia de la concentración de catalizador [RhHCl{PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO)}(PPh<sub>2</sub>O)H}(4pic)] (33) en la velocidad de reacción de hidrólisis de AB**

% cat.	% Conv.	Tiempo/s	10 <sup>-3</sup> k <sub>obs</sub> / s <sup>-1</sup>
1%	100	600	7.33 ± 0.15
0.75%	100	750	5.80 ± 0.14
0.5%	100	1200	5.20 ± 0.10
0.3%	100	1500	3.60 ± 0.13
0.25%	100	2100	2.59 ± 0.10

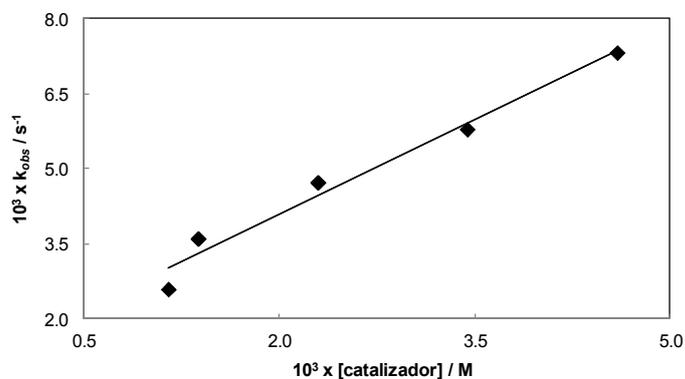
**Figura 97.** Influencia de la concentración de catalizador (33) en la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción,  $v_{exp}$ , incluye la velocidad de las reacciones catalizada,  $v_{cat}$ , y no catalizada,  $v_{nocat}$ . Si asumimos una dependencia de primer orden con respecto a la [catalizador]<sub>0</sub> la ley de velocidad viene dada por la Ecuación (2):

$$v_{exp} = (k_{nocat} + k_{cat}[\text{catalizador}]_0)[\text{sustrato}] \quad \text{Ec. (2)}$$

$$\text{donde: } (k_{nocat} + k_{cat}[\text{catalizador}]_0) = k_{obs}$$

La Figura 98 muestra la representación de  $k_{obs}$  frente a [catalizador]<sub>0</sub>, en el rango de concentraciones comprendido entre  $1.13 \times 10^{-3}$  y  $4.6 \times 10^{-3}$  M, que nos permite proponer una dependencia de primer orden con respecto a [catalizador]<sub>0</sub>. A partir de esta representación se obtienen los valores correspondientes a  $k_{cat}$  y  $k_{nocat}$ , que son de  $1.16 \pm 0.12 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 98.** Influencia de [catalizador]<sub>0</sub> en la  $k_{obs}$  para la liberación de hidrógeno de AB con el complejo 33 como catalizador en mezclas de THF/H<sub>2</sub>O.



## II. 3. 4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 22 (2003) 3600
- 2 M. Chandra y Q. Xu, *J. Power Sources*, 156 (2006) 190
- 3 M. Chandra y Q. Xu, *J. Power Sources*, 135 (2007) 135
- 4 T. J. Clark, G. R. Whittell y I. Manners, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 7522
- 5 C. W. Yoon y L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 13992
- 6 M. Fetz, R. Gerber, O. Blacque y C. M. Frech, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 4732
- 7 D. M. Roundhill, R. F. Sperline y W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.*, 26 (1978) 263
- 8 B. Walther, *Coord. Chem. Rev.*, 60 (1984) 67
- 9 A. Christiansen, L. Chuanzhao, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke y A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.*, (2010) 2733
- 10 G. Manca, M. Caporali, A. Ienco, M. Peruzzini y C. Mealli, *J. Organomet. Chem.*, 760 (2014) 177
- 11 J. Bigeault, L. Giordano y G. Buono, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 4753
- 12 A. Christiansen, D. Selent, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke y A. Börner, *Organometallics*, 29 (2010) 3139
- 13 K. R. Dixon y A. D. Rattray, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 3997
- 14 P. M. Castro, H. Gulyas, J. Bennet-Buchholz, C. Bo, Z. Freixa y P.W.N.M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 401
- 15 T. Achard, L. Giordano, A. Tenaglia, Y. Gimbert y G. Buono. *Organometallics*, 29 (2010) 2936
- 16 D. Martin, D. Moraleda, T. Achard, L. Giordano y G. Buono, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 12729
- 17 S. D. Hastings, H. Byrd, L. N. Gray, M. J. Jablonsky, J. L. Freeman y G. M. Gray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2013) 2900
- 18 N. V. Dubrovina y A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2004) 5883
- 19 P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, R. L. Wife y J. H. G. Frijns, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986) 31
- 20 P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, J. H. G. Frijns y G. Orpen. *Organometallics*, 9 (1990) 1211
- 21 A. Christiansen, C. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, R. Franke y A. Börner, *Chem. Cat. Chem.*, 2 (2010) 1278
- 22 (a) L. Ackermann. *Synthesis*, (2006) 1557; (b) L. Ackermann, A. R. Kapdi y C. Schulzke, *Org. Lett.*, 12 (2010) 2298; (c) L. Ackermann, *Isr. J. Chem.*, 50 (2010) 652; (d) T. M. Shaikh, C. M. Weng y F. E. Hong, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 771

- 23 (a) X. B. Jiang, A. J. Minnaard, B. L. Feringa y J. G. de Vries, *J. Org. Chem.*, 69 (2004) 2327; (b) S. M. M. Knapp, T. J. Sherbow, R. B. Yelle, J. J. Juliette y D. R. Tyler, *Organometallics*, 32 (2013) 3744
- 24 (a) X. B. Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. F. Boogers y J. G. de Vries, *Org. Lett.*, 5 (2003) 1503; (b) X. B. Jiang, M. van den Berg, A. J. Minnaard, B. L. Feringa y J. G. de Vries, *Tetrahedron: Asymmetry*, 15 (2004) 2223; (c) H. Landert, F. Spindler, A. Wyss, H. U. Blaser, B. Pugin, Y. Ribourduille, B. Gschwend, B. Ramalingam y A. Pfalz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 6873
- 25 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Organometallics*, 26 (2007) 1031
- 26 J. Ko, W. Joo y Y. K. Kong, *Bull Korean Chem. Soc.*, 8 (1987) 372
- 27 M. Iglesias, C. Del Pino y J. L. Nieto, *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) 7
- 28 C. Bianchini, A. Meli, D. Mazzi, M. Peruzzini y F. Zanobi, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6411
- 29 G. K. Anderson y R. Kumar, *Inorg. Chim. Acta*, 146 (1988) 89
- 30 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 2818
- 31 P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229
- 32 C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, J. A. Ramírez, A. Vacca y F. Zanobini, *Organometallics*, 8 (1989) 337
- 33 E. F. Landvatter y T. B. Rauchfuss, *Organometallics*, 1 (1982) 506
- 34 B. Patel, S. J. A. Pope y G. Reid, *Polyhedron*, 17 (1998) 2345
- 35 J. Forniés, J. Gómez, E. Lalinde y M. T. Moreno, *Inorg. Chim. Acta*, 347 (2003) 145
- 36 L. B. Han, N. Choi y M. Tanaka, *Organometallics*, 15 (1996) 3259
- 37 C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, A. Vacca y F. Zanobini, *Organometallics*, 6 (1987) 2453
- 38 C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, A. Vacca y F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5548
- 39 C. J. Elsevier, J. M. Ernsting y W. G. J. de Lange, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989) 585.
- 40 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 19 (2000) 5310
- 41 G. Brockaart, R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea y J. I. Santos, *Inorg. Chim. Acta*, 338 (2002) 249
- 42 W. B. Beaulieu, T. B. Rauchfuss y D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1732
- 43 P. W. N. M. van Leeuwen, C.F. Roobeek y A.G. Orpen, *Organometallics*, 9 (1990) 2179
- 44 J. Powell, M. J. Horvath y A. Lough, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 2975
- 45 C. Hollatz, A. Schier y H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 8115
- 46 L. R. Falvello, J. Forniés, J. Gómez, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno y J. Sacristán, *Chem. Eur. J.*, 5 (1999) 474

- 47 L. R. Falvello, J. Forniés, A. Martín, J. Gómez, E. Lalinde, M. T. Moreno y J. Sacristán, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 3116
- 48 P. Bergamini, V. Bertolasi, M. Cattabriga, V. Ferretti, U. Loprieno, N. Mantovani y L. Marvelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003) 918
- 49 F. Acha, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 9084
- 50 P. H. M. Budzelaar, *gNMR Software*, version 5.0, Adept Scientific plc, Letchworth, (2004).
- 51 G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus y M.V. Buchanan, *Phys. Today*, 57 (2004) 39
- 52 U. Eberle, M. Felderhoff y F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 6608
- 53 A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasmann, S. Moret y G. Laurenczy, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 8735
- 54 T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 8116
- 55 H. W. Langmi y G. S. McGrady, *Coord. Chem. Rev.*, 251 (2007) 925
- 56 T. Umegaki, J. M. Yan, X. B. Zhang, H. Shioyama, N. Kuriyama y Q. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2303
- 57 A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan y I. Manners, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 4023
- 58 (a) M. E. Sloan, A. Staubitz, T. J. Clark, C. A. Russell, G. C. Lloyd-Jones y I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 3831; (b) T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn y U. Rosenthal, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 7689; (c) A. M. Chapman, M.F. Haddow y D.F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 8826; (d) H. Helten, B. Dutta, J. R. Vance, M. E. Sloan, M. F. Haddow, S. Sproules, D. Collison, G. R. Whittell, G. C. Lloyd-Jones y I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 437; (e) T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake y Y. Nishibayashi, *Organometallics*, 30 (2011) 2394; (f) B. Bera y B. R. Jagirdar, *Inorg. Chim. Acta*, 372 (2011) 200; (g) J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell y I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 3048; (h) D. F. Schreiber, C. O'Connor, C. Grave, Y. Ortin, H. Müller-Bunz y A. D. Phillips, *ACS Catalysis*, 2 (2012) 2505; (i) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Dress, V. R. Celinski y J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 13342; (j) L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones y A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 3598; (k) L. J. Sewell, M. A. Huertos, M. E. Dickinson y A. S. Weller, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 4509; (l) A. Rossin, G. Bottari, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. Peruzzini, A. Rossi y F. Zanobini, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 3533; (m) M. Roselló-Merino, J. López-Serrano y S. Conejero, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 10910
- 59 (a) F. H. Stephens, V. Pons y R.T. Baker, *Dalton Trans.* (2007) 2613; (b) P. Wang y X. D. Kang, *Dalton Trans.*, (2008) 5400; (c) C. W. Hamilton, R.T. Baker, A. Staubitz y I. Manners, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 279; (d) N. C. Smythe y J.C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 509; (e) A. Staubitz, A. P. M. Robertson y I. Manners, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 4079;
- 60 S. K. Kim, W. S. Han, T. J. Kim, T. Y. Kim, S.W. Nam, M. Mitoraj, L. Piekos, A. Michalak, S. J. Hwang y S. O. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 9954

- 61 R. J. Keaton, J.M. Blacquiére y R.T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1844  
62 N. Blaquiére, S. Diallo-Garcia, S. I. Gorelsky, D. A. Black y K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 14034  
63 B. L. Conley, D. Guess y T. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 14212  
64 (a) H. L. Jjiang y Q. Xu. *Catal Today*, 170 (2011) 56; (b) H. L. Jiang, T. Akita y Q. Xu, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 10999; (c) P. Z. Li, A. Aijaz, y Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 6753; (d) M. Kaya, M. Zahmakiran, S. Özkar y M. Volkan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 3866; (e) J. M. Yan, X. B. Zhang, T. Akita, M. Haruta y Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 5326; (f) B. Kilic, S. Sencanli y O. Metin, *J. Mol. Catal.*, (2012), 361, 104; g) S. Caliskan, M. Zahmakiran, F. Durap y S. Özkar, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 4976; (h) G. Chen, S. Desinan, R. Rosei, F. Rosei y D. Ma, *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 7925; (i) G. Chen, S. Desinan, R. Rosei, F. Rosei y D. Ma, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 8009; (j) X. Wang, D. Liu, S. Song y H. Zhang, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 10207; (k) Y. Du, N. Cao, L. Yang, W. Luo y G. Cheng, *New J. Chem.*, 37 (2013) 3035; (l) X. Wang, D. Liu, S. Song y H. Zhang, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 8082; (m) S. Akbayrak y S. Ozkar, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 1797; (n) F. Qiu, G. Liu, L. Li, Y. Wang, C. Xu, C. An, C. Chen, Y. Xu, Y. Huang, Y. Wang, L. Jiao y H. Yuan, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 505; (o) H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori y H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 2910  
65 S. B. Kalidinli, M. Indirani y B. R. Jagirdar, *Inorgan. Chem.*, 47 (2008) 7424  
66 Q. Xu y M. Chandra, *J. Power Sources*, 163 (2006) 364  
67 J. M. Yan, X. B. Zhang, S. Han, H. Shioyama y Q. Xu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47 (2008) 2287  
68 S. B. Kalidinli, U. Sanyal y B. R. Jagirdar, *Phys. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5870  
69 F. Cheng, H. Ma, Y. Li y J. Chen, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 788  
70 M. Chandra y Q. Xu, *J. Power Sources*, 156 (2006) 190  
71 M. Chandra y Q. Xu, *J. Power Sources*, 168 (2007) 135  
72 G. Chen, S. Desinan, R. Rosei, F. Rosei y D. Ma, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 8009  
73 G. Chen, S. Desinan, R. Rosei, F. Rosei y D. Ma, *Chem. Commun.*, 18 (2012) 7925  
74 S. Caliskan, M. Zahmakiran, F. Durap y S. Özkar, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 4976  
75 J. M. Yan, X. B. Zhang, H. Shioyama y Q. Xu, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 7389  
76 Y. Li, L. Xie, Y. Li, J. Zheng y X. Li, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 8951  
77 R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 7226  
78 M. A. Garralda, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco, C. Ubide y I. Zumeta, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 11652  
79 T. W. Graham, C. W. Tsang, X. Chen, R. Guo, W. Jia, S. M. Lu, C. Sui-Seng, C. B. Ewart, A. Lough, D. Amoroso y K. Abdur-Rashid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 8708

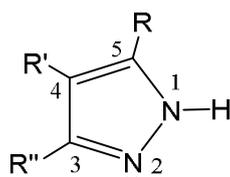
- 80 (a) G. C. Fortman, A. M. Z. Slawin y S. P. Nolan, *Organometallics*, 30 (2011) 5487; (b) D. J. Nelson, B. J. Truscott, J. D. Egbert y S. P. Nolan, *Organometallics*, 32 (2013) 3769
- 81 C. Boulho y J. P. Djukic, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 8893
- 82 M. Muñoz-Olasagasti, A. Telleria, J. Pérez-Miqueo, M. A. Garralda y Z. Freixa, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 11404
- 83 P. V. Ramachandran y P. D. Gagare, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 7810
- 84 B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott y F. H. Stephens, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 6812
- 85 A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner III, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson y M. Vasiliu, *Science*, 331 (2011) 1426



## II.4. ACILHIDRUROCOMPLEJOS DE RODIO(III) CON LIGANDOS DE TIPO PIRAZOL

En el capítulo anterior, se describen la síntesis y reactividad de complejos acilhidruro de rodio(III), conteniendo ligandos monodentados nitrogenados de tipo piridina, acilfosfina  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  y óxido de difenilfosfina, que presentan enlaces intramoleculares de tipo O-H---O entre el grupo OH del ligando fosfina y el oxígeno del grupo acilo coordinados. Dichos complejos además son buenos catalizadores en la reacción de hidrólisis de amoníaco-borano para la liberación de hidrógeno. En base a estos complejos, hemos considerado interesante preparar nuevos complejos acilhidruro de rodio(III) que pudieran presentar enlaces intramoleculares N-H---O entre un ligando que presente un grupo N-H libre y el grupo acilo. Para ello se decide utilizar ligandos nitrogenados de tipo pirazol.

Los pirazoles<sup>1</sup> son heterociclos aromáticos de cinco eslabones que poseen dos átomos de nitrógeno con propiedades ácido-base muy diferentes. Uno de los nitrógenos (N1) es de tipo azol y está unido a un átomo de hidrógeno que tiene características algo ácidas, y el otro nitrógeno (N2) es de tipo imínico<sup>2</sup> y tiene un par de electrones no compartidos, lo que le confiere propiedades de base débil<sup>3</sup> y carácter nucleófilo.



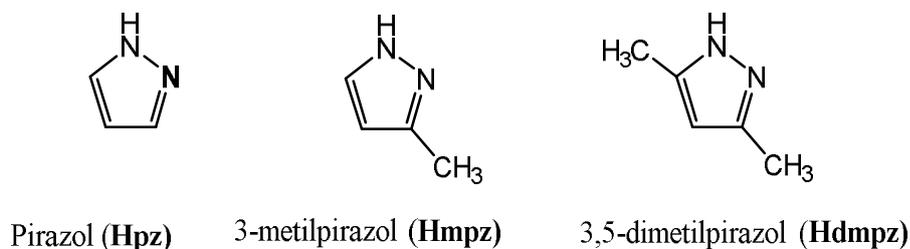
**Figura 99.** Forma general de los ligandos de tipo pirazol.

Una consecuencia directa de la doble funcionalidad ácido-base de los pirazoles es la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno, como se aprecia en el pirazol que en estado sólido forma agregados a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares,<sup>4,5</sup> que generalmente son dímeros.

El modo de coordinación  $\kappa^1$  es el más común para estos ligandos<sup>6</sup> (*1H*-azoles), utilizando el átomo de nitrógeno N2 para unirse a los centros metálicos, de manera que el grupo N-H queda libre, pudiendo interactuar con otros aceptores de enlaces de

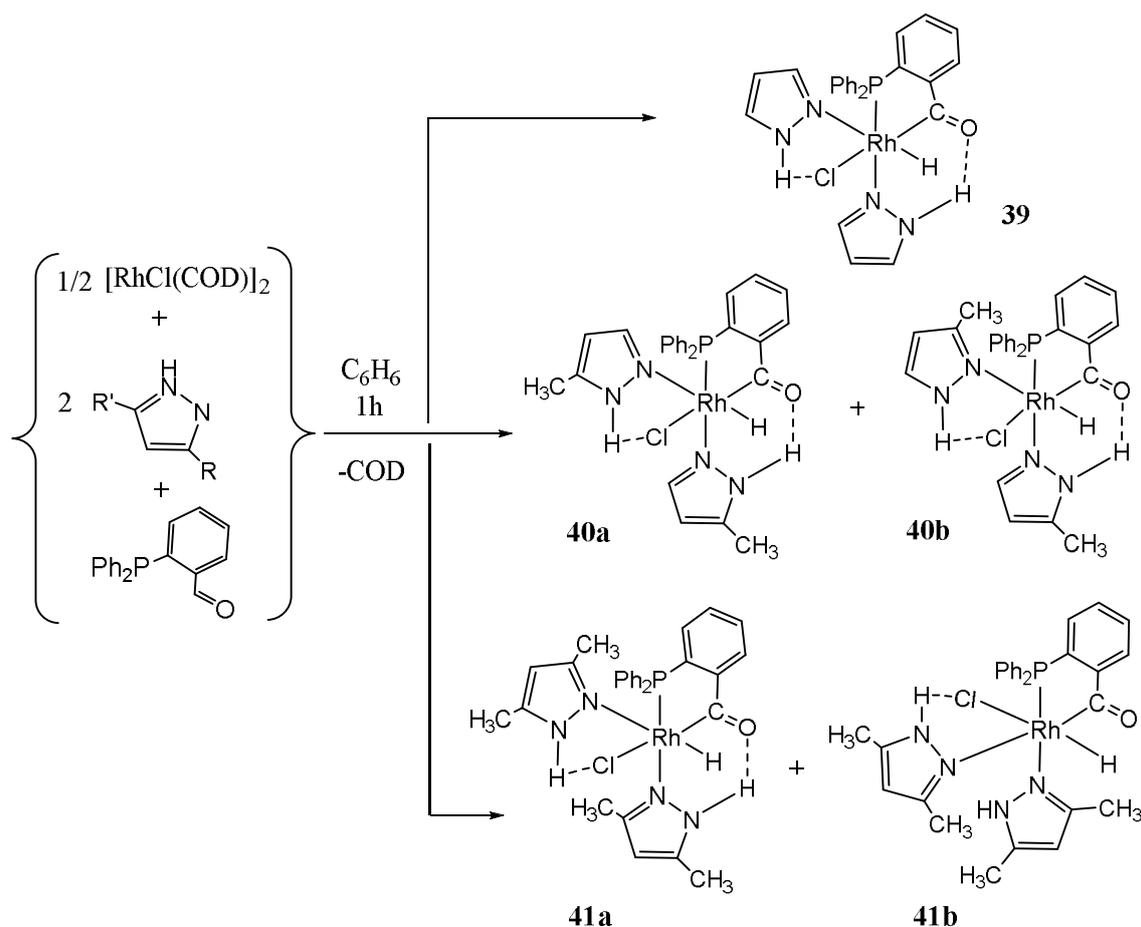
hidrógeno. La coordinación de los pirazoles a un centro metálico acentúa el carácter ácido del grupo N-H, favoreciendo la capacidad de establecer enlaces de hidrógeno tanto con otros ligandos del complejo (intramoleculares), como con otras moléculas (intermoleculares). Estas interacciones son las responsables de la estabilidad de muchos complejos con ligandos pirazol frente a la desprotonación. Además, en las estructuras cristalinas de compuestos con este tipo de ligandos, se suelen observar redes mono, bi y tridimensionales generadas por la formación de enlaces de hidrógeno.<sup>4,5</sup>

En el trabajo que describimos a continuación hemos utilizado tanto el propio ligando pirazol (Hpz) como pirazoles con sustituyentes metilo en posiciones 3 y 5, con objeto de determinar la influencia de estos sustituyentes en las propiedades de los complejos formados. Así, los ligandos utilizados han sido:



#### II.4.1.- Complejos acilhidruro conteniendo ligandos de tipo pirazol.

La reacción del dímero  $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$  con ligandos tipo pirazol (HL) y  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  en benceno, en relación Rh: HL :  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}) = 1 : 2 : 1$ , conduce a la formación de complejos acilhidruro de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(HL)_2]$  (HL = Hpz, **39**; Hmpz, **40**; Hdmpz, **41**), según se muestra en el Esquema 14.



**Esquema 14.** Síntesis de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  ( $\text{HL} = \text{Hpz}$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$  (**39**);  $\text{Hmpz}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$  y  $\text{R}' = \text{H}$  (**40**);  $\text{Hdmpz}$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  (**41**)).

Los espectros de infrarrojo de estos compuestos presentan en la zona comprendida entre  $3292 - 3212 \text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace N-H del pirazol. En todos los casos esta banda se encuentra desplazada hacia frecuencias más altas que en los ligandos libres, en los que aparece a  $3143 - 3159 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>7, 8</sup> como consecuencia de un posible enlace de hidrógeno intramolecular. En la región de  $2066 - 2044 \text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de la vibración de tensión del enlace Rh-H, indicando la formación del hidruro. Así mismo se observa en la zona de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  la banda debida a la vibración del enlace C=O del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ , en todos los casos a frecuencia menor que la del aldehído libre indicando la coordinación del acilo. Los datos correspondientes se recogen en la Tabla 34.

**Tabla 34. Datos de infrarrojo (cm<sup>-1</sup>)  
[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(HL)<sub>2</sub>] (39-41).**

Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Rh-H})$	$\nu(\text{C=O})$
<b>39</b>	3292 (m)	2063 (m)	1629 (f)
<b>40</b>	3212 (m)	2044 (m)	1634 (f)
<b>41</b>	3258 (m)	2066 (m)	1637 (f)

La naturaleza neutra de estos compuestos queda confirmada por el carácter de no electrolito que presentan las disoluciones de los mismos en acetona.

Estos compuestos han sido estudiados por resonancia magnética multinuclear en CDCl<sub>3</sub>. Los espectros de <sup>1</sup>H RMN de los complejos **39** - **41**, son muy similares y presentan en la zona de campo alto, en torno a -16 ppm, un mismo modelo de resonancia para el hidruro, con una señal en forma de doble doblete debido al desdoblamiento del hidruro por rodio (<sup>1</sup>J(Rh, H) = 21 - 29 Hz) y por un fósforo en cis (<sup>2</sup>J(P, H) = 15 Hz). Los complejos **40** y **41** muestran las señales correspondientes a dos hidruros en esa zona, debido a la existencia de dos isómeros para cada uno de ellos. Los valores de desplazamiento químico son coherentes con un hidruro en trans a nitrógeno o cloruro.<sup>9</sup> En la zona de campo bajo, entre 14 y 11 ppm, aparecen en los tres complejos una serie de singletes intensos y bien definidos, debidos a los protones de dos grupos NH por complejo, que indican la no equivalencia magnética de los ligandos pirazol.

Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN de estos complejos no muestran diferencias significativas. Presentan dobletes en la zona próxima a 79 ppm, con unas constantes <sup>1</sup>J(Rh, P) en torno a 166 Hz. Mientras que en el complejo **39** se observa un único doblete, en los complejos **40** y **41**, aparecen dos dobletes como consecuencia de la presencia de dos isómeros, en cada caso.

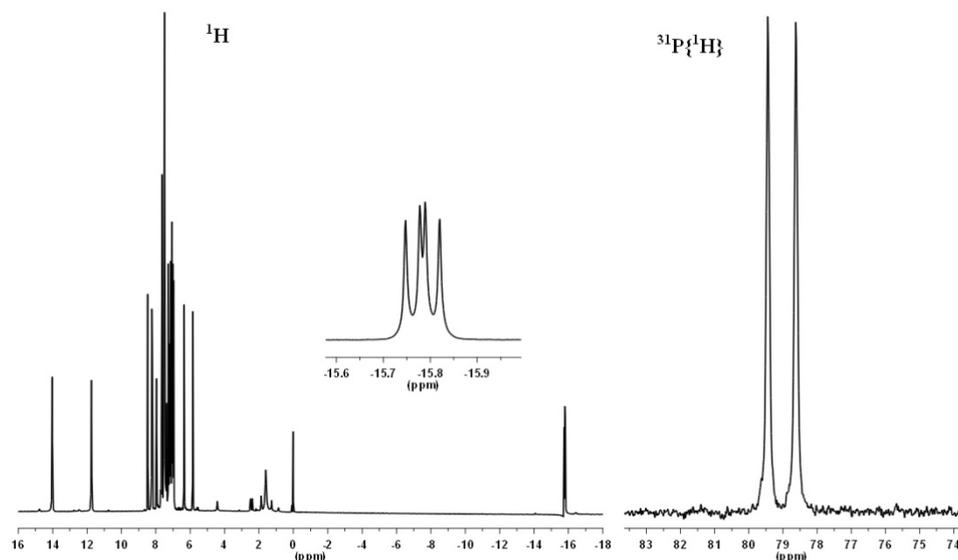
No ha sido posible realizar la resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN de estos complejos (**39** - **41**), ya que se transforman en complejos clorados de formulación [RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(HL)<sub>2</sub>], cuando se utilizan los disolventes deuterados clorados habituales, en benceno deuterado son insolubles y en metanol se descomponen. Por la misma razón, no ha sido posible obtener monocristales para difracción de rayos X.

Aunque los tres complejos presentan similitudes existen algunas diferencias entre ellos por lo que el análisis posterior se realizará por separado. Los datos de resonancia magnética multinuclear se recogen en la Tabla 35, y en las Figuras 100 - 106 se presentan los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN y experimentos en dos dimensiones COSY correspondientes.

En el caso del complejo **39** se ha encontrado un único isómero, por lo que puede decirse que la reacción con el ligando pirazol es extraordinariamente selectiva. La Figura 100 recoge los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de este complejo. En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparece un único doblete a 79.0 ppm. El espectro de protón muestra, además de la señal del hidruro a -15.79 ppm, seis señales bien definidas, una para cada uno de los tres protones de los -CH de los dos anillos pirazol, indicando la coordinación al rodio de ambos pirazoles<sup>10</sup> y la ausencia de intercambio entre los mismos. Además aparecen dos señales en forma de singletes agudos debidas a los grupos NH, una a 14.02 ppm y otra a 11.75 ppm, que sugieren la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares. En estos complejos existen dos átomos que pueden actuar como aceptores de hidrógeno y formar el enlace correspondiente, el ligando cloruro y el átomo de oxígeno del quelato acilfosfina. Se formarán enlaces de hidrógeno con un átomo u otro o con ambos dependiendo de la orientación de los grupos. En este caso proponemos que la señal que aparece a frecuencias más altas corresponde a la formación de un enlace de hidrógeno entre el grupo NH del ligando pirazol situado trans al fósforo, que actúa como dador, y el oxígeno del quelato acilfosfina que actúa como aceptor (N-H---O). Esta propuesta se basa en los complejos descritos en el capítulo anterior, donde el óxido de difenilfosfina que contiene un hidrógeno prótico y que se encuentra en trans al fósforo del quelato acilfosfina forma un enlace de hidrógeno que aparece en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN en la zona de desplazamientos químicos más elevados. La señal que aparece próxima a 11 ppm corresponderá por tanto al enlace de hidrógeno que se produce entre el grupo NH del otro pirazol y el ligando cloruro (N-H---Cl),<sup>11</sup> respectivamente como se muestra en el Esquema 14.

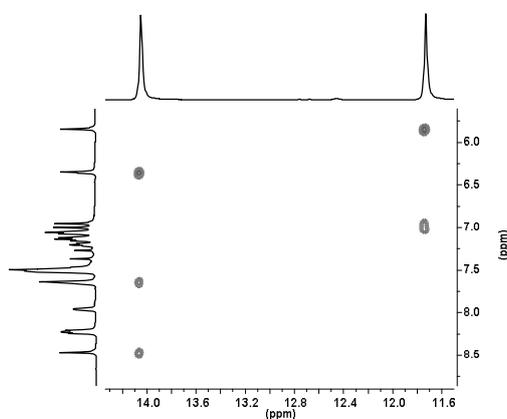
En la bibliografía se encuentran ejemplos en los que compuestos con ligandos de tipo pirazol y cloruro, como *fac*- $[\text{RhCl}_3(\text{Hpz})_3]$ ,<sup>12</sup>  $[\text{RhCl}_2(\text{Hpz})_4][\text{RhCl}_4(\text{Hpz})_2]$ <sup>13</sup> o *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{Hpz})_2]$ ,<sup>14</sup> forman enlaces de hidrógeno intramoleculares N-H---Cl. Sin embargo, si la orientación es la adecuada, ante la presencia de un átomo de oxígeno, como ocurre en complejos de tipo *mer*- $[\text{MCl}_3(\text{Hdmpz})_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (M = Rh o Ir) en los

que hay una molécula de metanol por cada centro metálico, el enlace de hidrógeno se establece preferentemente con el oxígeno del metanol, N-H---O, aún siendo intermolecular.<sup>15</sup>



**Figura 100.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (**39**) en  $\text{CDCl}_3$ .

La Figura 101 muestra el experimento 2D COSY que nos ha permitido identificar los dos conjuntos de señales correspondientes a los dos pirazoles. Así, la señal del protón correspondiente al enlace de hidrógeno N-H---O se correlaciona con las señales correspondientes a los grupos -CH de la misma molécula de pirazol que aparecen como singletes a 8.47, 7.64 y 6.35 ppm. La señal correspondiente al enlace N-H---Cl, se correlaciona con otras tres señales de los -CH a 7.00, 6.95 y 5.85 ppm.

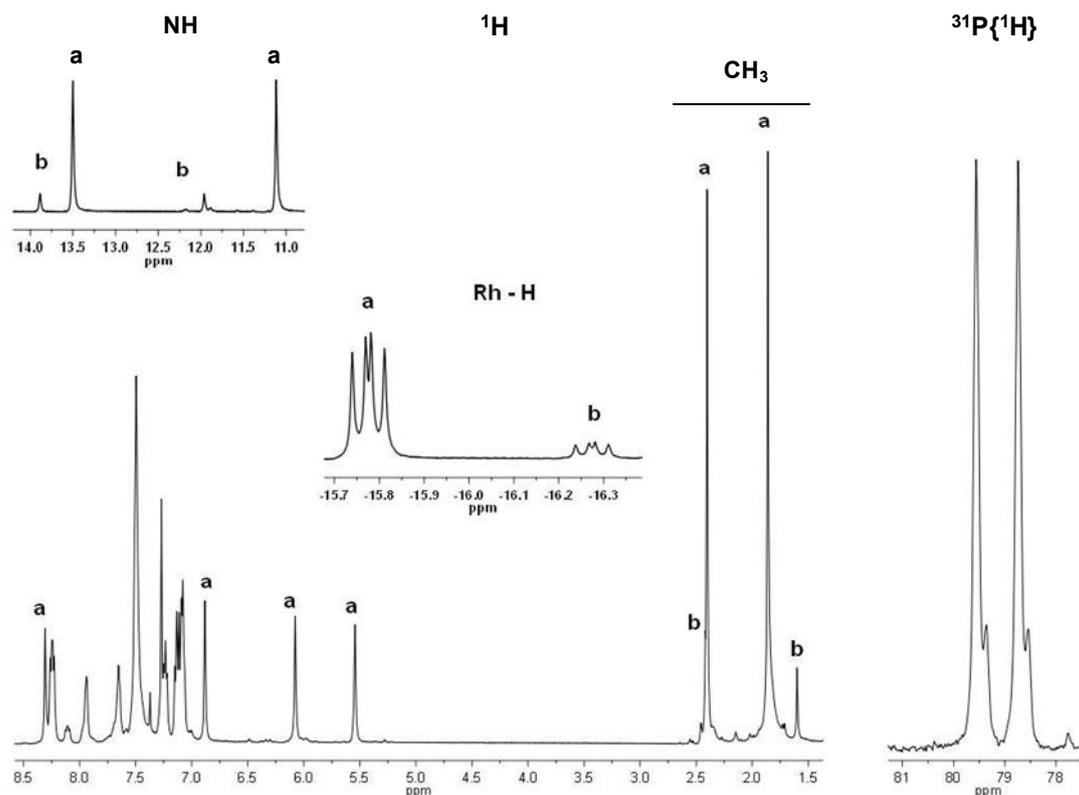


**Figura 101.** Experimento RMN 2D (COSY) del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (**39**) en  $\text{CDCl}_3$ .

Todos estos datos espectroscópicos conducen a dos posibles estructuras para el complejo **39** que se diferencian únicamente en el grupo trans a hidruro, cloruro o pirazol. Se han llevado a cabo cálculos DFT que indican que la estructura recogida en el Esquema 14 con cloruro trans a acilo y con los enlaces de hidrógeno propuestos es la más estable.

Para los complejos **40** y **41**, se observa la presencia de dos isómeros, con una abundancia de 90 : 10 y 50 : 50, respectivamente, como puede verse en las Figuras 102 y 105. La existencia de isómeros en los dos complejos tiene causas diferentes.

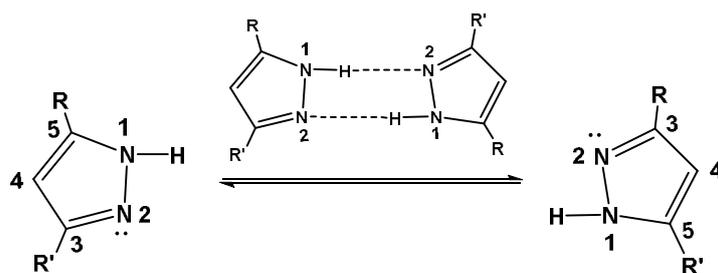
En el espectro de  ${}^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **40**, se observan los dobletes correspondientes a los dos isómeros. El mayoritario a 79.2 ppm y el minoritario a 79.0 ppm. El espectro de protón, muestra en la zona de campos altos dos señales correspondientes a dos hidruros, uno para cada isómero, en proporción 90 : 10, a -15.78 ppm y -16.27 ppm, respectivamente. A campo bajo se encuentran las señales de los grupos NH de los ligandos pirazol involucrados en los enlaces de hidrógeno intramoleculares. A 13.50 y 13.88 ppm aparecen las correspondientes a los enlaces N-H---O y a 11.12 y 11.96 ppm las que se asignan a los enlaces N-H---Cl, de los isómeros **40a** y **40b**, respectivamente. Se observan también las señales de los -CH de los dos pirazoles del isómero **40a**. Así, para el pirazol que forma el enlace de hidrógeno N-H---O estas señales aparecen como singletes a 8.31 y 6.08 ppm y para el pirazol que forma el enlace N-H---Cl aparecen también como singletes a 6.88 y 5.54 ppm. Las señales correspondientes a los metilos de los grupos pirazol y que aparecen también como singletes se encuentran a 2.40 y 1.86 ppm en el isómero **40a** y a 2.42 y 1.60 ppm para el isómero **40b**. Las correlaciones entre los diferentes protones se han realizado mediante un experimento en 2D COSY, que se recoge en la Figura 7 del Material Suplementario. Varias de las señales correspondientes al isómero **40b** no se observan debido a la baja proporción del mismo.



**Figura 102.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hmpz})_2]$  (**40**) en  $\text{CDCl}_3$ .

Las características espectroscópicas de estos compuestos **40a** y **40b** son semejantes a las que presenta el complejo **39** y por ello pensamos que en los dos isómeros el hidruro se sitúa en trans a pirazol, al igual que en **39**, y que la existencia de isómeros puede ser debida a la presencia de tautómeros diferentes 3- o 5-metilpirazol en dichos isómeros.

Los pirazoles 3-sustituídos, como es el caso del Hmpz, están normalmente en equilibrio con su tautómero 5-sustituído. Este equilibrio tautomérico, consecuencia de la doble funcionalidad ácido-base de los pirazoles, supone el movimiento del protón del nitrógeno N1 al N2 (*prototropía N-H*), tal y como se observa en la Figura 103. Esta tautomería se ha observado en pirazoles asimétricos (sustituyentes en las posiciones 3 y 5 distintos) en disolución.<sup>16</sup> Cuando el pirazol no está sustituido o los sustituyentes R y R' son iguales, los dos tautómeros son idénticos y se denomina tautomería autótropa o degenerada.<sup>17</sup>



**Figura 103.** Tautomería prototrópica del anillo de pirazol.

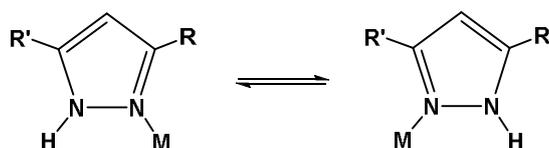
Este equilibrio se desplaza hacia uno de los tautómeros cuando el pirazol se coordina a un centro metálico<sup>18</sup>. Normalmente, se suele obtener como único producto el complejo con el tautómero 5-sustituido, ya que es el de menor impedimento estérico con respecto al centro metálico.<sup>19, 20, 21</sup> Sin embargo, en la bibliografía se encuentran algunos ejemplos de complejos con el ligando 3(5)-metilpirazol, donde se ha demostrado la presencia de los dos tautómeros, 3- y 5-metilpirazol, en un mismo complejo. El complejo de platino(II) [Pt(Hmpz)<sub>4</sub>]X (X = PtCl<sub>4</sub> o picrato) presenta los dos tipos de tautómeros enlazados al platino y su proporción depende del contraión habiéndose determinado por difracción de rayos X la existencia de [Pt(3-Hmpz)(5-Hmpz)<sub>3</sub>][PtCl<sub>4</sub>] o [Pt(3-Hmpz)<sub>3</sub>(5-Hmpz)][picrato] que además presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares de tipo N-H---Cl o N-H---O respectivamente.<sup>22</sup>

Proponemos por tanto que en nuestro caso la diferencia entre los dos isómeros **40a** y **40b** que se muestran en el Esquema 14, reside en la posición de los metilos en los grupos pirazol. La estructura más abundante será aquella en la que el sustituyente metilo se encuentre en la posición 5 en los dos pirazoles de una misma molécula. El isómero minoritario sería aquel en el que por lo menos uno de los pirazoles fuera un tautómero 3-metilpirazol. Se han realizado cálculos teóricos DFT que indican que la forma más estable del isómero minoritario, **40b**, es aquella que contiene un 3-metilpirazol trans a hidruro y un 5-metilpirazol en trans a fósforo, y que el isómero mayoritario **40a** efectivamente contiene los dos tautómeros 5-metilpirazol.

Por lo que se refiere al complejo **41**, su espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN a temperatura ambiente muestra dos dobletes en una proporción de 50 : 50, que indican la existencia de dos isómeros. El ligando utilizado es el 3,5-dimetilpirazol por lo que no es posible observar tautomería prototrópica. En este caso, la presencia de los dos isómeros representados como **41a** y **41b** en el Esquema 14, se atribuye a los distintos grupos que

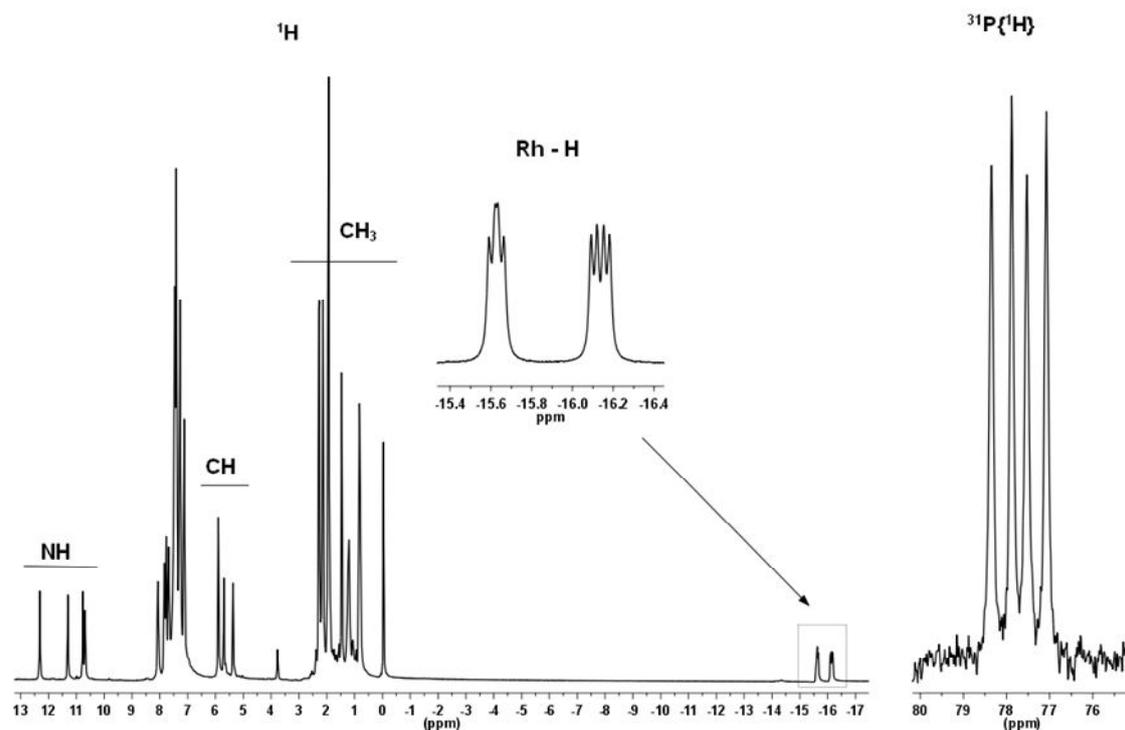
se encuentran trans a hidruro, pirazol y cloruro, respectivamente. A temperatura ambiente el espectro de  $^1\text{H}$  RMN presenta señales correspondientes a dos hidruros, las señales -CH de los grupos pirazol prácticamente no pueden localizarse lo mismo que ocurre con los grupos metilo, y se pueden distinguir las señales de los grupos NH.

En este caso los dos isómeros pueden estar experimentando tautomería metalotrópica, es decir que no se intercambia únicamente el protón sino que se intercambian el metal y el protón, como se muestra en la Figura 104. Este intercambio haría equivalentes a los dos grupos metilo de cada pirazol.

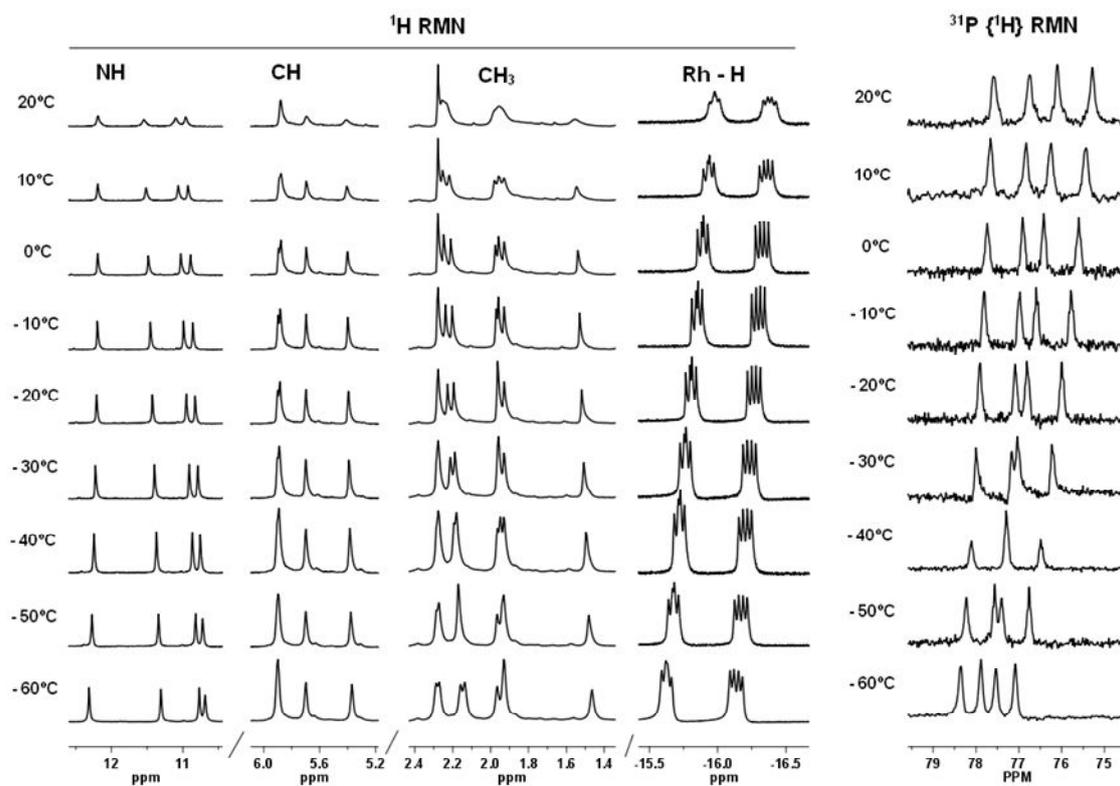


**Figura 104.** Tautomería metalotrópica en complejos con ligandos pirazol.

Esta tautomería hace prácticamente imposible resolver los espectros de protón a temperatura ambiente, por lo que se decide bajar la temperatura hasta  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . La Figura 105 muestra el espectro de protón a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  donde aparecen las señales de los hidruros correspondientes a cada isómero a  $-16.14$  y  $-15.63$  ppm. Además se observan ocho señales correspondientes a los metilos de los cuatro pirazoles, dos por isómero, en el rango de  $1.33$  a  $2.15$  ppm, que a temperatura ambiente no aparecían. Las señales de los cuatro grupos NH aparecen en forma de singletes agudos a  $12.17$ ,  $11.17$ ,  $10.63$  y  $10.55$  ppm. Por último las señales para los -CH de los dos isómeros aparecen en la zona de  $6 - 5$  ppm. En el espectro de  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, se observan dos dobletes uno a  $77.9$  ppm y el otro a  $77.5$  ppm.



**Figura 105.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hdmpz})_2]$  (**41**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 106.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$  en el rango de temperaturas de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hdmpz})_2]$  (**41**).

Una vez realizados los espectros de RMN a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se decide hacer una deriva de temperatura, como se muestra en la Figura 106. El intervalo estudiado va desde  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN podemos ver como las señales correspondientes a los hidruros de los dos isómeros se mantienen sin cambios en todo el intervalo. Lo mismo ocurre con las señales de los protones de los grupos N-H de los pirazoles. Las mayores diferencias se encuentran en los metilos de los ligandos pirazol, donde a medida que aumenta la temperatura las señales se ensanchan y a  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ya no es posible distinguir señales diferenciadas confirmando la tautomería metalotrópica. En cuanto a los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN, puede decirse que no experimentan cambios significativos.

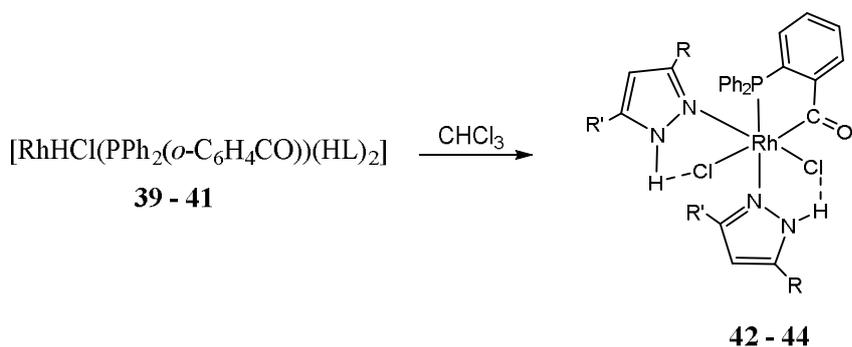
Desafortunadamente, no se han podido obtener muestras cristalinas para ninguno de estos complejos, aunque los cálculos teóricos DFT confirman las estructuras propuestas en el Esquema 14. En estos cálculos teóricos resulta más estable el isómero **41b**, con el hidruro en trans a cloruro, aunque la diferencia energética con respecto al **41a** es pequeña. También ponen de manifiesto la existencia de enlaces de hidrógeno N-H---Cl en ambos isómeros. En el isómero **41a** el pirazol trans a fósforo formaría preferentemente un enlace N-H---O mientras que en **41b** dicho pirazol establecería alternativamente un enlace N-H---O y un enlace N-H---Cl.

**Tabla 35. Datos de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  (39-41)**

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	
<b>39</b>	$\delta\text{H-Rh} = -15.79$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 21.0$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 15.4$ $\delta\text{N-H---O} = 14.02$ (s); <i>Hpz1</i> $\delta\text{CH} = 8.47$ (s); 7.64 (s); 6.35 (s); <i>Hpz1</i> $\delta\text{N-H---Cl} = 11.75$ (s); <i>Hpz2</i> $\delta\text{CH} = 7.00$ (s); 6.95 (s); 5.85 (s); <i>Hpz2</i>	$\delta\text{P} = 79.0$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 166$	
<b>40</b>	<u><i>40a</i></u> $\delta\text{H-Rh} = -15.78$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 21.0$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 15.0$ <i>Hpz1</i> $\delta\text{N-H---O} = 13.50$ (s) $\delta\text{CH} = 8.31$ (s); 6.08 (s) $\delta\text{CH}_3 = 2.40$ (s) <i>Hpz2</i> $\delta\text{N-H---Cl} = 11.12$ (s) $\delta\text{CH} = 6.88$ (s); 5.54 (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.86$ (s)	<u><i>40b</i></u> $\delta\text{H-Rh} = -16.27$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 21.6$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 15.1$ <i>Hpz1</i> y <i>Hpz2</i> $\delta\text{N-H---O} = 13.88$ (s) $\delta\text{N-H---Cl} = 11.96$ (s) $\delta\text{CH} = 6.77$ (s); 5.49 (s) $\delta\text{CH}_3 = 2.42$ (s); 1.60 (s)	<u><i>40a</i></u> $\delta\text{P} = 79.2$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 166$  <u><i>40b</i></u> $\delta\text{P} = 79.0$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 163$
<b>41a - 41b</b>	$\delta\text{H-Rh} = -16.14$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 29.1$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 14.5$	$\delta\text{H-Rh} = -15.63$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 20.9$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 15.3$	$\delta\text{P} = 77.9$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 166$  $\delta\text{P} = 77.5$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 162$
	$\delta\text{N-H---O} = 12.17$ (s) $\delta\text{N-H---Cl} = 11.17$ (s); 10.63 (s) $\delta\text{N-H} = 10.55$ (s) $\delta\text{CH} = 5.76$ (s); 5.56 (s, 2H); 5.23 (s) $\delta\text{CH}_3 = 2.15$ (s); 2.13 (s); 2.02 (s); 2.00 (s); 1.83 (s); 1.79 (s, 6H); 1.33 (s)		

#### II.4.2.- Intercambio cloruro-hidruro en los complejos $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$ .

Los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  (**39-41**) evolucionan en disolventes clorados como  $\text{CHCl}_3$ , a compuestos de formulación  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  ( $\text{HL} = \text{Hpz}$ ; **42**;  $\text{Hmpz}$ , **43**;  $\text{Hdmpz}$ , **44**), por intercambio de hidruro por cloruro proveniente del disolvente clorado, según la Reacción 19. En los tres casos la reacción es extraordinariamente estereoselectiva obteniéndose un único isómero.



**Reacción 19.** Formación de complejos  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  por intercambio cloruro-hidruro ( $\text{HL} = \text{Hpz}$  (**42**);  $\text{Hmpz}$  (**43**);  $\text{Hdmpz}$  (**44**)).

La posibilidad de intercambio cloruro/hidruro entre hidruros de metales de transición y disolventes clorados es bien conocida y aunque uno de los agentes más utilizados es el tetracloruro de carbono, también se ha comprobado la capacidad halogenante del  $\text{CHCl}_3$ .<sup>23, 24</sup>

Estos complejos **42 - 44** muestran en la zona de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  del espectro de infrarrojo las bandas de tensión correspondientes a los enlaces N-H de los ligandos pirazol coordinados. Hacia  $1670 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que se asigna a la vibración del enlace C=O del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  coordinado como quelato fosfina-acilo.

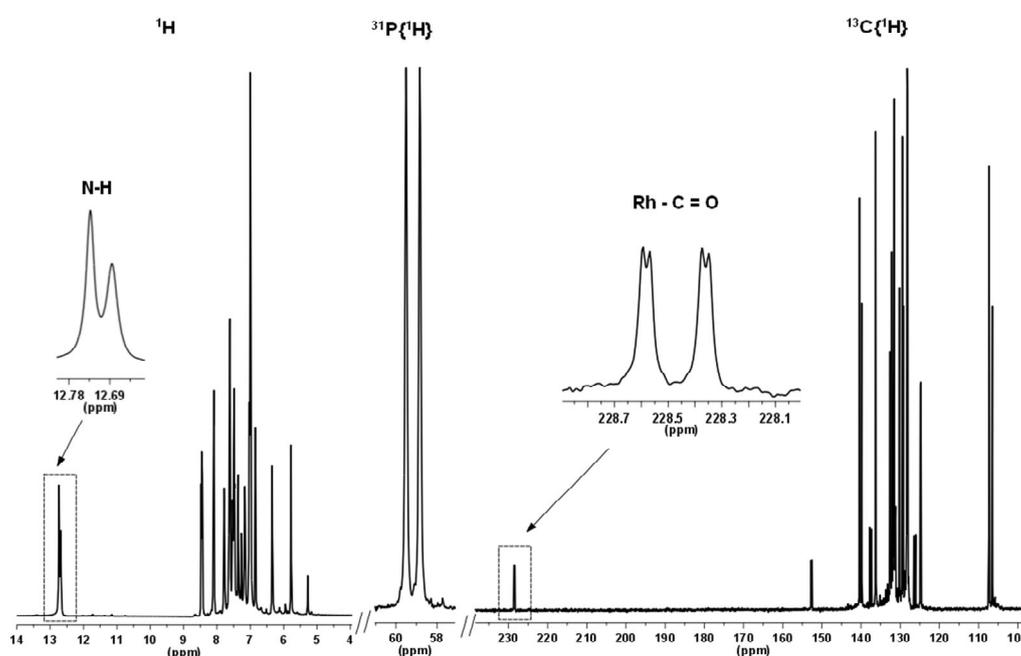
La naturaleza neutra de estos compuestos queda confirmada por el carácter de no electrolito que presentan las disoluciones de los mismos en acetona.

Se ha estudiado el comportamiento en disolución de estos compuestos mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear a temperatura ambiente. Todos los espectros se han realizado en disolución de  $\text{CDCl}_3$  y los resultados obtenidos están de acuerdo con la formulación propuesta.

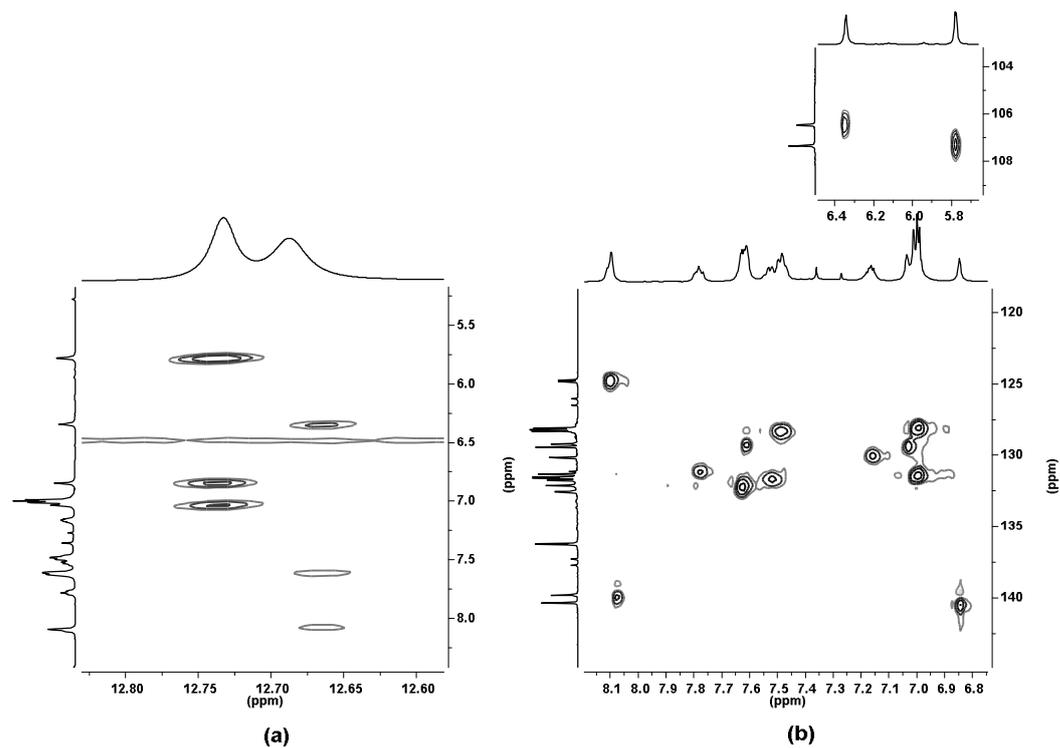
En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN, en la zona de 12.73 a 11.14 ppm, se observan las señales correspondientes a los grupos N-H de los pirazoles que en estos complejos, tal y como pone de manifiesto la difracción de rayos X, forman enlaces de hidrógeno de tipo N-H---Cl. En la región 5 - 9 ppm, aparecen las señales de los protones de los -CH de los anillos pirazol. Además, en los complejos **43** y **44** se observan también las señales atribuibles a los grupos metilo situados hacia 2 ppm. Las asignaciones de los distintos protones se han realizado mediante experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN presentan un doblete en torno a 57 - 59 ppm, en todos los casos, con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  con valores próximos a 137 Hz. El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, muestra una señal en forma de doblete alrededor de 220 - 230 ppm para el carbono del grupo acilo del ligando acilfosfina  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ , con unas constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$  de 28 Hz y  $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO})$  de 3 - 4 Hz. Estos datos indican la presencia de un solo isómero que podría presentar los dos cloruros en posiciones mutuamente cis o trans.

Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **42**, se recogen en las Figura 107 y los experimentos en 2D COSY y HSQC en la Figura 108.



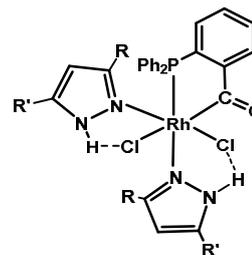
**Figura 107.** Espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (**42**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 108.** Detalle de los experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (**42**).

Los espectros de los complejos **43** y **44** aparecen en las Figuras 8 - 12 del Material Suplementario. En la Tabla 36 se muestran los datos espectroscópicos de los tres complejos.

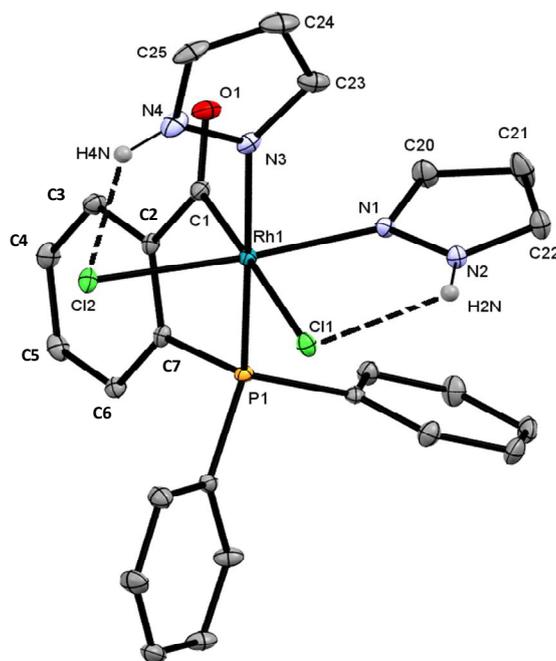
**Tabla 36. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  (42-44) (HL = Hpz, R = R' = H (42); Hmpz, R = CH<sub>3</sub> y R' = H (43); Hdmpz, R = R' = CH<sub>3</sub> (44)).**



Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
42	<i>Hpz1</i>	$\delta\text{PCO} = 59.2$ (d)	$\delta\text{CO} = 228.5$ (dd)	
		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{PCO}) = 137$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 28$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 3$	
	<i>Hpz2</i>	$\delta\text{N-H} = 12.73$ (s)	$\delta\text{C-H} = 140.4$ (s); 129.4 (s); 107.4 (s)	
		$\delta\text{C-H} = 7.03$ (s); 6.86 (s); 5.78 (s)		
	43	<i>Hpz1</i>	$\delta\text{N-H} = 12.69$ (s)	$\delta\text{C-H} = 132.2$ (s); 124.8 (s); 106.4 (s)
			$\delta\text{C-H} = 8.11$ (s); 7.63(s); 6.36 (s)	
44	<i>Hpz1</i>	$\delta\text{PCO} = 58.7$ (d)	$\delta\text{CO} = 227.7$ (dd)	
		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{PCO}) = 136$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 28$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 4$	
	<i>Hpz2</i>	$\delta\text{N-H} = 12.20$ (s)	$\delta\text{C-H} = 140.8$ (s); 106.7 (s)	
		$\delta\text{C-H} = 6.77$ (s); 5.49 (s)	$\delta\text{CH}_3 = 10.9$ (s);	
	43	<i>Hpz1</i>	$\delta\text{CH}_3 = 1.92$ (s)	$\delta\text{C-H} = 140.7$ (s); 106.7 (s)
			$\delta\text{N-H} = 12.11$ (s)	$\delta\text{CH}_3 = 11.2$ (s)
44	<i>Hpz2</i>	$\delta\text{C-H} = 7.83$ (s); 6.07(s)		
		$\delta\text{CH}_3 = 2.35$ (s)		
44	<i>Hpz1</i>	$\delta\text{PCO} = 57.4$ (d)	$\delta\text{CO} = 221.8$ (dd)	
		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{PCO}) = 137$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 27$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 3$	
	<i>Hpz2</i>	$\delta\text{N-H} = 12.63$ (s)	$\delta\text{C-H} = 107.3$ (s); $\delta\text{CH}_3 = 10.8$ (s); 14.4 (s);	
		$\delta\text{C-H} = 5.27$ (s)	$\delta\text{C-H} = 106.4$ (s);	
	44	<i>Hpz1</i>	$\delta\text{CH}_3 = 2.09$ (s); 1.31 (s)	$\delta\text{CH}_3 = 11.1$ (s); 11.8 (s)
			$\delta\text{N-H} = 11.14$ (s)	
44	<i>Hpz2</i>	$\delta\text{C-H} = 5.80$ (s)		
		$\delta\text{CH}_3 = 2.25$ (s); 1.66 (s)		

Se han obtenido monocristales del compuesto  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (**42**) por difusión lenta de éter dietílico en una disolución del complejo en cloroformo deuterado. El estudio por difracción de rayos X de este complejo, confirma así la estructura propuesta en la Reacción 19. Este compuesto está constituido por unidades neutras, en las que la geometría en torno al átomo de rodio presenta una coordinación de octaedro distorsionado, con dos de las posiciones ocupadas por átomos de fósforo y carbono del ligando acilfosfina y un cloruro trans al átomo de carbono del acilo. Además contiene dos ligandos pirazol mutuamente cis que están en trans a un segundo cloruro y a fósforo, respectivamente.

La Figura 109 muestra la representación ORTEP de la estructura molecular del complejo **42** y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la Tabla 37.



**Figura 109.** Estructura cristalina del complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (**42**)

**Tabla 37. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace con desviaciones estándar entre paréntesis del complejo [RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Hpz)<sub>2</sub>] (42)**

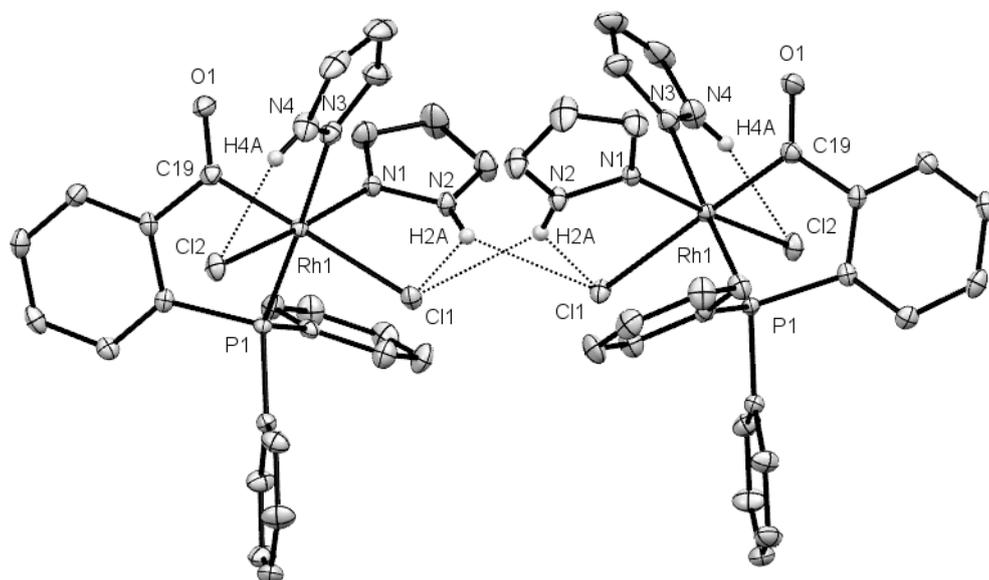
Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-P(1)	2.2416(6)	N(1)-Rh(1)-Cl(2)	175.72(5)
Rh(1)-Cl(1)	2.5490(6)	N(3)-Rh(1)-P(1)	177.95(5)
Rh(1)-Cl(2)	2.3613(5)	C(1)-Rh(1)-Cl(1)	179.02(7)
Rh(1)-N(1)	2.046(2)	N(1)-Rh(1)-N(3)	87.13(7)
Rh(1)-N(3)	2.136(2)	N(3)-Rh(1)-Cl(1)	86.83(5)
Rh(1)-C(1)	1.992(2)	N(3)-Rh(1)-C(1)	93.67(8)
O(1)-C(1)	1.208(3)	N(3)-Rh(1)-Cl(2)	88.79(5)
N(2)---Cl(1)	3.031(2)	N(1)-Rh(1)-P(1)	93.21(5)
H(2A)---Cl(1)	2.3073(5)	N(1)-Rh(1)-C(1)	91.72(8)
N(4)---Cl(2)	3.034(2)	P(1)-Rh(1)-Cl(2)	90.82(2)
H(4A)---Cl(2)	2.3379(6)	N(1)-Rh(1)---Cl(1)	89.14(5)
		N(2)-H(2A)---Cl(1)	140.3(1)
		N(4)-H(4A)---Cl(2)	130.3(1)

Las distancias Rh1-Cl1 y Cl1-O1, están de acuerdo con las observadas en otros complejos acilrodio.<sup>25, 26</sup> La distancias Rh(1)-N(1) de 2.046(2) y Rh(1)-N(3) de 2.136(2) Å reflejan la influencia *trans* de los ligandos cloruro y fosfina. Por su parte las distancias Rh(1)-Cl(1) de 2.5490(6) y Rh(1)-Cl(2) de 2.3613(5) muestran la influencia *trans* de acilo y fosfina. Las diferencias observadas en ambos tipos de enlace permiten confirmar la secuencia de influencia *trans* cloruro < fosfina < acilo.<sup>27</sup> El anillo quelato de cinco miembros Rh1C1C2C7P1 forma un ángulo diedro con el plano que contiene el fenilo C2C3C4C5C6C7 de 22.04°. Los ligandos pirazol y cloruro se encuentran mutuamente *cis* y se observa la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares de tipo N-H---Cl. En nuestro caso tenemos una distancias dador-aceptor N2---Cl1 de 3.031(2) Å y N4---Cl2 de 3.034(2), además de unos ángulo de enlace N2-H2A-Cl1 (140.3(1)°) y N4-H4A-Cl2 (130.3(1)°), similares a los observados en complejos con este tipo de ligandos pirazol.<sup>13</sup> El valor del ángulo es algo menor a lo esperado.<sup>28, 29</sup> No obstante, la presencia de los enlaces de hidrógeno puede ser también evaluada por la medida del ángulo diedro entre dos planos, el que incluye al anillo pirazol (incluyendo el enlace N-H) y el plano definido por el átomo de nitrógeno del pirazol coordinado, el cloruro, los correspondientes átomos *trans* respecto al metal y el propio metal, y que debe ser próximo a 0°.<sup>30</sup> En nuestro caso los valores para este ángulo diedro son muy

pequeños, 4.9 y 5.6° para los planos que involucran a los átomos N4 y N2 respectivamente, indicando que los grupos NH se encuentran orientados hacia los cloruros, lo que facilita la formación de los dos enlaces de hidrógeno intramoleculares de tipo N-H---Cl, e impide la interacción con el oxígeno de la fosfina  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  por lo que no es posible que se establezcan enlaces de tipo N-H---O. Los planos de los heterociclos están casi perpendiculares ( $\theta = 86.8^\circ$ ), y esta característica puede estar relacionada con la formación de los enlaces de hidrógeno.

Como se ha mencionado anteriormente, el pirazol tiende a formar agregados dimeros en estado sólido, a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares, más débiles. En este complejo el cloruro trans a acilo forma otro enlace de hidrógeno, N2–H2N---Cl1” con el pirazol trans a cloruro de una molécula contigua, formando especies dimeras. La distancia entre los dos átomos de rodio es muy elevada (7.165 Å) pudiéndose descartar una interacción metálica.

En este caso, la distancia dador-aceptor intermolecular es de 3.242 Å (N2---Cl1) similar a la observada en complejos con este tipo de ligandos azol.<sup>13, 31</sup> El ángulo de enlace N2-H2A-Cl1 es de 136.2°.



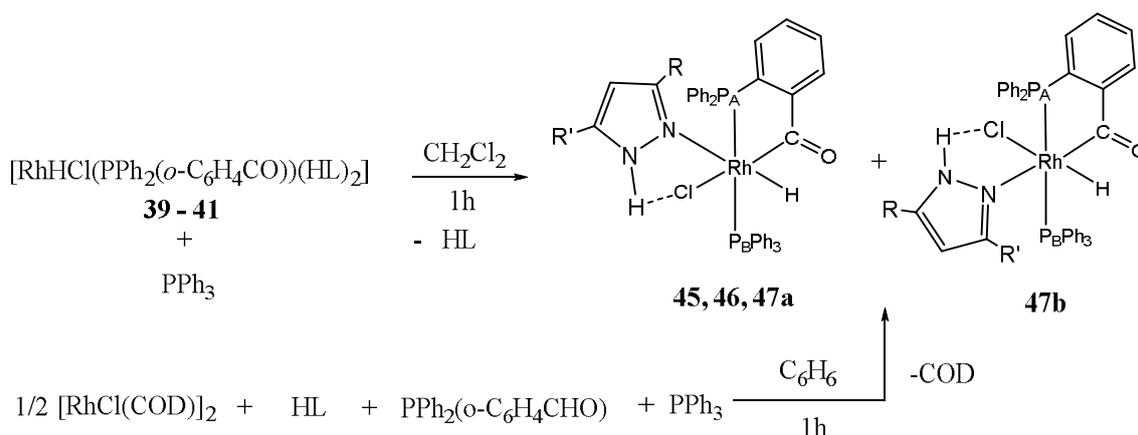
**Figura 110.** Formación de dímeros en el complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (42) mediante formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

### II.4.3.- Reactividad de $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$ con ligandos P-dadores.

Hemos estudiado a continuación la reactividad de los complejos acilhidruro  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  (**39 - 41**) con distintos ligandos P-dadores como son: trifenilfosfina, óxido de difenilfosfina y *o*-(difenilfosfina)benzaldehido. En todos los casos, las reacciones conducen a la sustitución del ligando pirazol que se encuentra en trans al átomo de fósforo del quelato acilfosfina de partida. La diferencia entre los tres ligandos fosfina hace que los complejos obtenidos presenten características distintas, que describimos ahora en forma separada.

#### II.4.3.1.- Reacciones con trifenilfosfina.

La reacción de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  (**39 - 41**) en diclorometano con  $\text{PPh}_3$ , genera un nuevo tipo de complejos acilhidruro neutros de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$  (**45 - 47**), en los que los dos átomos de fósforo se encuentran en posiciones mutuamente trans. Además se establece un enlace de hidrógeno entre el grupo NH del pirazol y el ligando cloruro. A este tipo de complejos es posible llegar también por síntesis directa en benceno, a partir del dímero  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  en presencia de exceso del correspondiente ligando pirazol y adición sucesiva de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  y  $\text{PPh}_3$  según la relación (Rh : Hpz :  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  :  $\text{PPh}_3 = 1 : 2 : 1 : 1$ ). Estas reacciones se recogen en el Esquema 15.



**Esquema 15.** Síntesis de los complejos de tipo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$  (HL = Hpz (**45**); Hmpz (**46**); Hdmpz (**47a** y **47b**)).

Esta reacción es estereoselectiva cuando se trata de los ligandos pirazol y 3(5)-metilpirazol (**45** y **46**), proporcionando un único isómero, mientras que el ligando 3,5-dimetilpirazol proporciona una mezcla equimolar de dos isómeros que difieren en el grupo que se encuentra trans al hidruro, pirazol (**47a**) o cloruro (**47b**). Dados los resultados anteriores, se asume que el isómero único de **45** y **46**, sea el que presenta el hidruro trans al nitrógeno del pirazol.

En los espectros de infrarrojo de los complejos **45** - **47** se observan las bandas debidas a las vibraciones de tensión del enlace NH de los ligandos pirazol, del enlace Rh-H y del enlace C=O del ligando PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO) coordinado como quelato, que son las esperadas y se recogen en la Tabla 38.

<b>Tabla 38. Datos de infrarrojo (cm<sup>-1</sup>)</b>			
<b>[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(<i>o</i>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>3</sub>)(HL)] (<b>45</b>- <b>47</b>)</b>			
<b>Complejo</b>	<b>v(N-H)</b>	<b>v(Rh-H)</b>	<b>v(C=O)</b>
<b>45</b>	3231 (f)	2046 (m)	1621 (f)
<b>46</b>	3242 (f)	2036 (m)	1623(f)
<b>47</b>	3219 (m)	2053 (m)	1631 (f)

El carácter de no electrolito que presentan las disoluciones de estos compuestos en acetona, confirma su naturaleza neutra.

El estudio de estos compuestos mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear a temperatura ambiente se ha realizado sobre disoluciones de los mismos en CDCl<sub>3</sub>.

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN de los complejos **45** y **46** presentan una señal en la zona a campos altos en forma de doble doblete de dobletes. La señal se sitúa alrededor de -14 ppm, de acuerdo con un hidruro trans a nitrógeno, y las constantes de acoplamiento (<sup>1</sup>J(Rh, H) de 17.1 - 19.0 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>, H) de 4.0 - 4.6 y <sup>2</sup>J(P<sub>B</sub>, H) de 11.9 – 12.3 Hz) están de acuerdo con el desdoblamiento por el rodio y por dos fósforos en cis. La asignación de las constantes se hace debido a la equivalencia con complejos similares obtenidos con anterioridad en nuestro laboratorio.<sup>32</sup> Las señales debidas a los ligandos pirazol se encuentran en los rangos de desplazamiento químico esperados. Los

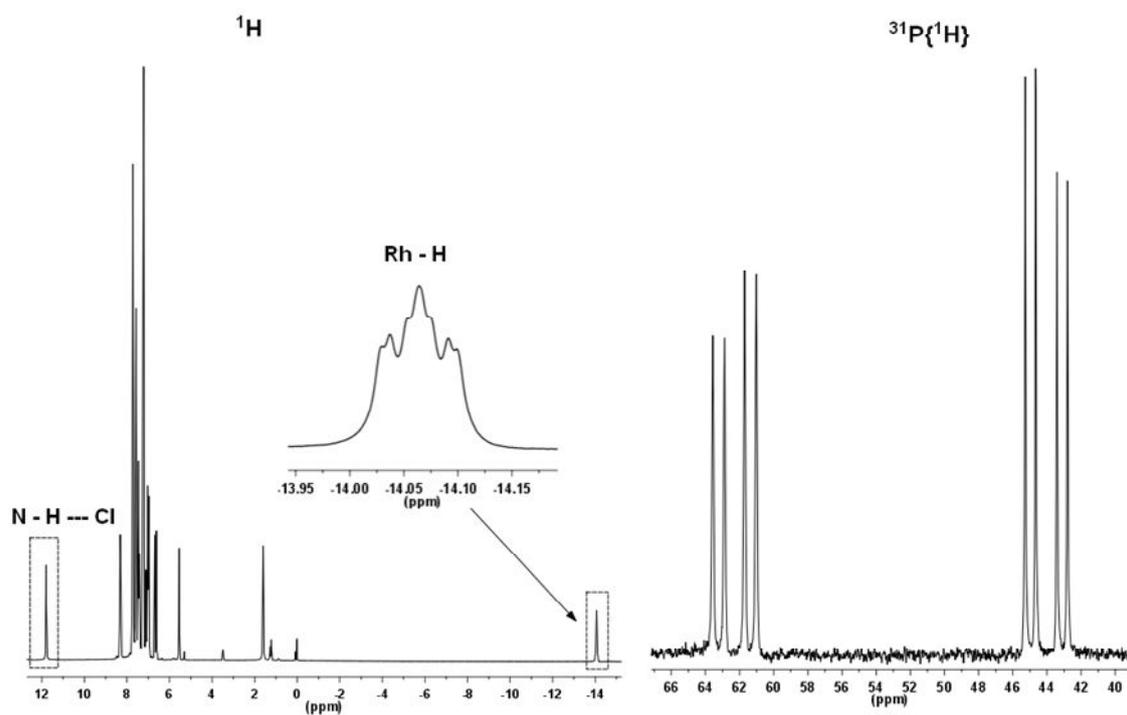
grupos NH aparecen en torno a 11 ppm, lo que sugiere que se encuentran formando enlaces de hidrógeno de tipo N-H...Cl. En el espectro del complejo **47** se encuentran dos conjuntos de señales, con el mismo modelo y desplazamientos químicos similares a los anteriores, indicativas de la presencia de dos isómeros, al igual que en el compuesto inicial que lo origina. En este caso se observan señales diferenciadas para los metilos de cada grupo pirazol del complejo **47a**, temperatura ambiente, indicando la ausencia de metalotropía.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN muestran dos dobles dobletes correspondientes a un sistema AMX para cada especie. La resonancia a campos bajos en torno a 62 - 65 ppm se asigna al fragmento quelato fosfina-acilo ( $\text{P}_A$ ), que forma un metalociclo de cinco miembros, y la resonancia a campos altos, 38 - 44 ppm, al nuevo ligando P-dador incorporado,  $\text{PPh}_3$  ( $\text{P}_B$ ). Las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A)$  con valores en torno a 137 Hz,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B)$  con un valor de 124 Hz en ambos casos y la gran magnitud de la constante de acoplamiento  $^2\text{J}(\text{P}, \text{P})$ , con un valor de 376 - 379 Hz, concuerdan con dos fosfinas en posiciones mutuamente trans. El complejo **47** muestra las señales correspondientes a los dos isómeros.

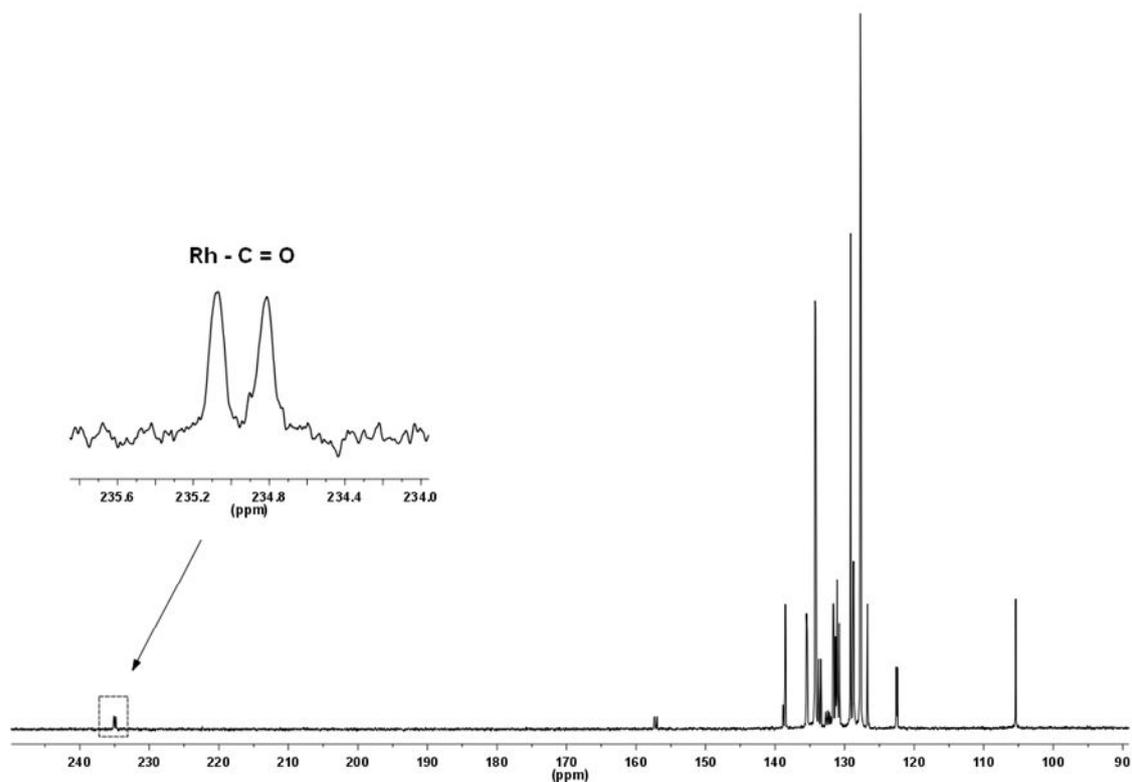
En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se observan las señales, en forma de doblete ancho, correspondientes a los grupos acilo acoplados con el átomo de rodio en el rango 232 - 235 ppm.

La asignación de las señales se ha realizado mediante los experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC. Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **45** así como los experimentos en 2D COSY, se muestran en las Figuras 111 - 113. En la Figura 114 se recogen las señales características de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN junto con el espectro completo de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **47**. Los espectros completos correspondientes a los complejos **46** y **47** se recogen en las Figuras 13 - 18 del Material Suplementario. En la Tabla 39 se encuentran los datos espectroscópicos de los tres complejos.

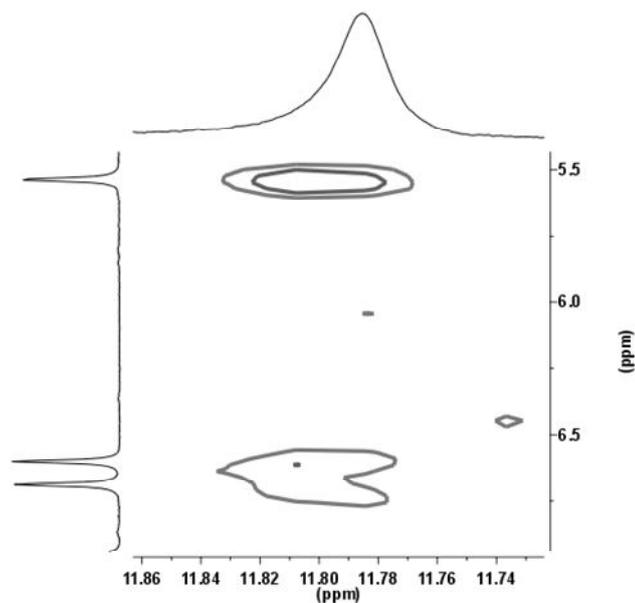
Al igual que en el complejo **41**, los cálculos DFT indican para el complejo **47** una proporción ligeramente mayor de **47b** con el hidruro trans a cloruro.



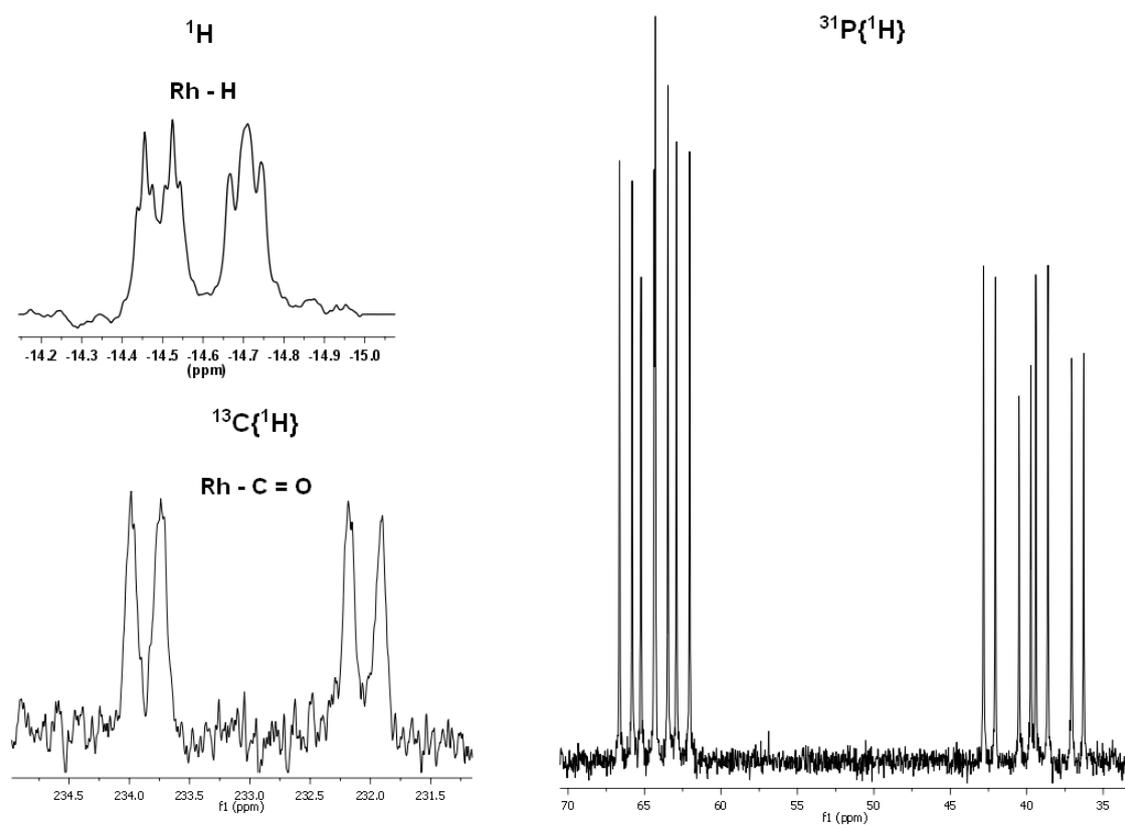
**Figura 111.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hpz})]$  (**45**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 112.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hpz})]$  (**45**) en  $\text{CDCl}_3$ .

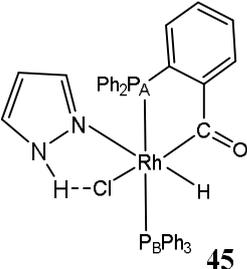
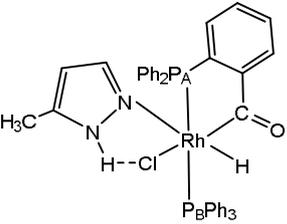
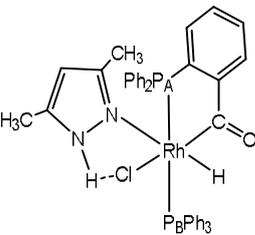
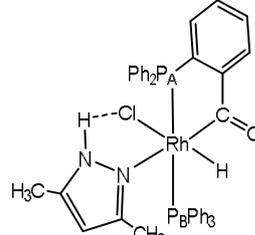


**Figura 113.** Detalle del experimento RMN 2D COSY en  $\text{CDCl}_3$  del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hpz})]$  (**45**).

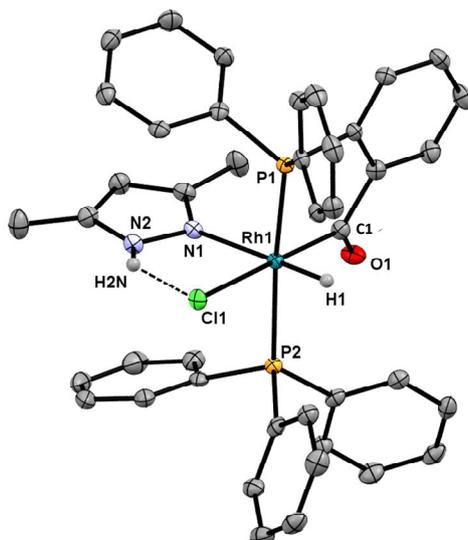


**Figura 114.** Señales de hidruro y acilos de los isómeros **a** y **b** del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (**47**) y espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$ .

**Tabla 39. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$  (45-47)**

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p><b>45</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.05$ (ddd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 17.1$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = 4.0$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 11.9$ $\delta\text{N-H---Cl} = 11.80$ (s) $\delta\text{CH} = 6.69$ (s); $6.60$ (s); $5.54$ (s)	$\delta \text{P}_\text{A} = 62.3$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 138$ $\delta \text{P}_\text{B} = 44.2$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 124$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 377$	$\delta\text{CO} = 234.9$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 32$ $\delta\text{CH} = 138.5$ (s); $129.1$ (s); $105.4$ (s)
 <p><b>46</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.02$ (ddd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 19.0$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = 4.6$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 12.3$ $\delta\text{N-H---Cl} = 11.25$ (s) $\delta\text{CH} = 6.41$ (s); $5.25$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.75$ (s)	$\delta \text{P}_\text{A} = 62.6$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 137$ $\delta \text{P}_\text{B} = 44.4$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 124$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 379$	$\delta\text{CO} = 235.0$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 35$ $\delta\text{CH} = 139.1$ (s); $104.7$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 10.7$ (s) $\delta\text{C-CH}_3 = 129.1$ (s)
 <p><b>47a</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.73$ (m) $\delta\text{H-Rh} = -14.51$ (dt) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 27.3$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{H}) = 7.7$ $^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{H}) = 7.7$ $\delta\text{N-H---Cl} = 11.50$ (s) $\delta\text{CH} = 5.08$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.72$ (s); $0.98$ (s)	$\delta \text{P}_\text{A} = 65.1$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 133$ $\delta \text{P}_\text{B} = 37.9$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 127$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 379$ $\delta \text{P}_\text{A} = 63.8$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 140$ $\delta \text{P}_\text{B} = 41.3$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 124$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 376$	$\delta\text{CO} = 233.9$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 28$ $\delta\text{CO} = 232.0$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 35$ $\delta\text{CH} = 105.8$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 13.3$ (s); $10.7$ (s)
 <p><b>47b</b></p>	$\delta\text{N-H---Cl} = 11.03$ (s) $\delta\text{CH} = 5.35$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.79$ (s); $1.48$ (s)	$\delta \text{P}_\text{A} = 63.8$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A}) = 140$ $\delta \text{P}_\text{B} = 41.3$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B}) = 124$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 376$	$\delta\text{CH} = 105.3$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 13.7$ (s); $10.6$ (s)

Para el estudio por difracción de rayos X del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (**47**), se han obtenido monocristales del isómero **47a** por difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución de este complejo en cloroformo. El complejo cristaliza como aducto de cloroformo. En la Figura 115 se presenta la estructura cristalina del complejo y en la Tabla 40 se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace.



**Figura 115.** Estructura cristalina del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (**47a**)

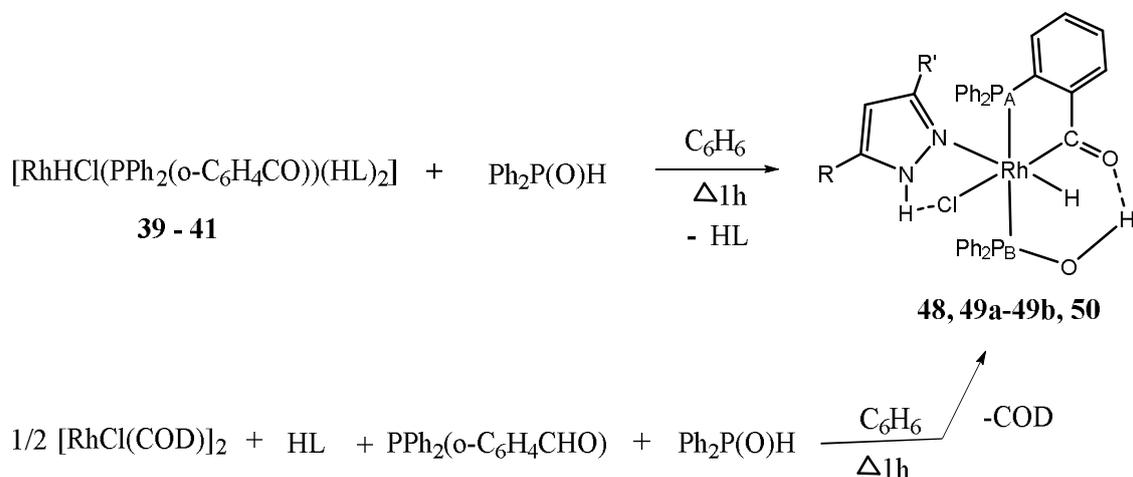
**Tabla 40. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace con desviaciones estándar entre paréntesis del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]\cdot\text{CHCl}_3$  (**47a**).**

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-P(1)	2.2628(9)	N(1)-Rh(1)-P(1)	91.65(6)
Rh(1)-Cl(1)	2.5073(6)	C(1)-Rh(1)-Cl(1)	176.94(9)
Rh(1)-P(2)	2.3443(9)	N(1)-Rh(1)-Cl(1)	87.71(6)
Rh(1)-N(1)	2.205(2)	N(1)-Rh(1)-P(2)	95.84(6)
Rh(1)-C(1)	1.990(2)	N(1)-Rh(1)-C(1)	94.90(9)
O(1)-C(1)	1.216(4)	P(1)-Rh(1)-P(2)	171.98(3)
Rh(1)-H(1)	1.401(4)	N(1)-Rh(1)-H(1)	178(1)
N(2)---Cl(1)	3.067(3)	N(2)-H(2)---Cl(1)	128.4(5)
H(2)---Cl(1)	2.4582(8)		

El compuesto está constituido por moléculas neutras [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>3</sub>)(Hdmpz)] (**47a**), en las que cada átomo de rodio se encuentra unido a un cloruro, un hidruro, el ligando pirazol (Hdmpz) y un ligando trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), coordinados de manera monodentada, y a PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO) que presenta una coordinación bidentada. Además, en la red cristalina se encuentra una molécula de cloroformo por unidad de complejo. Esto conduce a un entorno octaédrico distorsionado en torno al átomo de rodio. En este complejo el pirazol se encuentra trans a hidruro y el cloruro trans al átomo de carbono del acilo, permitiendo así que los átomos de fósforo adopten una disposición trans, como indica también el valor del ángulo P(1)-Rh(1)-P(2). Al igual que en otros compuestos con el ligando PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO), en este caso también el ángulo diedro entre el plano que contiene al rodio, el fósforo (P1) y el carbono C1 y el plano del anillo aromático unido a C1 y P1 es de 12.91°. La distancia dador-aceptor es de (N2-H2---C11 3.067(3) Å) similar a la observada en complejos con este tipo de ligandos pirazol.<sup>13</sup> El ángulo de enlace N2-H2-C11 es de 128.4(5)° y el valor del ángulo diedro que confirma la existencia del enlace de hidrógeno intramolecular es de 9.8°.

### II.4.3.2.- Reacciones con óxido de difenilfosfina.

Al igual que en el capítulo anterior, la reacción de los complejos acilhidruro de rodio con óxido de difenilfosfina ocurre por coordinación de este ligando al centro metálico a través de su forma trivalente, con el desplazamiento del ligando nitrogenado que se encuentra en trans a fósforo. Se originan así complejos del tipo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{HL})]$  (**48 - 50**), similares a los descritos con los ligandos de tipo piridina (**32 - 34**), donde el protón hidroxílico del  $\text{PPh}_2(\text{OH})$  forma enlace de hidrógeno con el grupo acilo del ligando acilfosfina, como se muestra en el Esquema 16. También es posible la obtención de los mismos mediante síntesis directa, utilizando relaciones  $\text{Rh} : \text{HL} : \text{Ph}_2\text{POH} : \text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}) = 1 : 2 : 1 : 1$ .



**Esquema 16.** Formación de complejos de tipo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{HL})]$  ( $\text{HL} = \text{Hpz}$  (**48**);  $\text{Hmpz}$  (**49a** y **49b**);  $\text{Hdmpz}$  (**50**)).

En este caso, la reacción con el pirazol proporciona un solo isómero al igual que en los casos anteriores, mientras que con el ligando 3(5)-metilpirazol se obtienen dos isómeros en relación 90 : 10, (**49a** y **49b**) como en el compuesto de partida (**40a** y **40b**). Finalmente con el ligando 3,5-dimetilpirazol se obtiene sorprendentemente y a diferencia del complejo con  $\text{PPh}_3$  (**47**), un único isómero a pesar de partir de un compuesto que presenta una mezcla equimolar de dos isómeros (**41a** y **41b**).

Los espectros de IR de los complejos **48 - 50**, muestran las bandas esperadas debidas a las vibraciones de tensión del grupo NH de los ligandos pirazol, del enlace Rh-H, que indica la presencia de hidruro, y del enlace C=O del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$  coordinado como quelato.<sup>33-35</sup> Estos datos se recogen en la Tabla 41.

**Tabla 41. Datos de infrarrojo (cm<sup>-1</sup>)**  
**[RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(HL)] (48 - 50).**

Ligando	Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{Rh-H})$	$\nu(\text{C=O})$
Hpz	<b>48</b>	3260 (m)	2072 (m)	1625 (m)
Hmpz	<b>49</b>	3260 (m)	2018 (m)	1626 (m)
Hdmpz	<b>50</b>	3242 (m)	2033 (m)	1624 (m)

Estos compuestos se comportan como no electrolitos en disolución de acetona, presentando todos ellos valores de conductividad molar inferiores a 10 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

La caracterización de los complejos mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear, llevada a cabo en disolución de los mismos en CDCl<sub>3</sub>, puede explicarse de forma simplificada, ya que los tres compuestos son similares entre sí.

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN presentan la señal correspondiente al hidruro como doblete de dobletes aproximadamente a -14.50 ppm indicando un hidruro que puede estar en trans a nitrógeno, con unas constantes de acoplamiento <sup>1</sup>J(Rh,H) en torno a 20 Hz y <sup>2</sup>J(P<sub>A</sub>, H) y <sup>2</sup>J(P<sub>B</sub>, H) de 9 - 10 Hz. El enlace de hidrógeno O-H---O puede observarse como singlete en la zona de campos bajos aproximadamente a 12 ppm, con valores de desplazamiento químico similares a los obtenidos en los complejos con ligandos de tipo piridina (**32** - **34**). El enlace de hidrógeno N-H---Cl, aparece también como singlete en torno a 10 - 11 ppm. La asignación del resto de protones de los ligandos pirazol ha podido efectuarse mediante la realización de experimentos en dos dimensiones COSY.

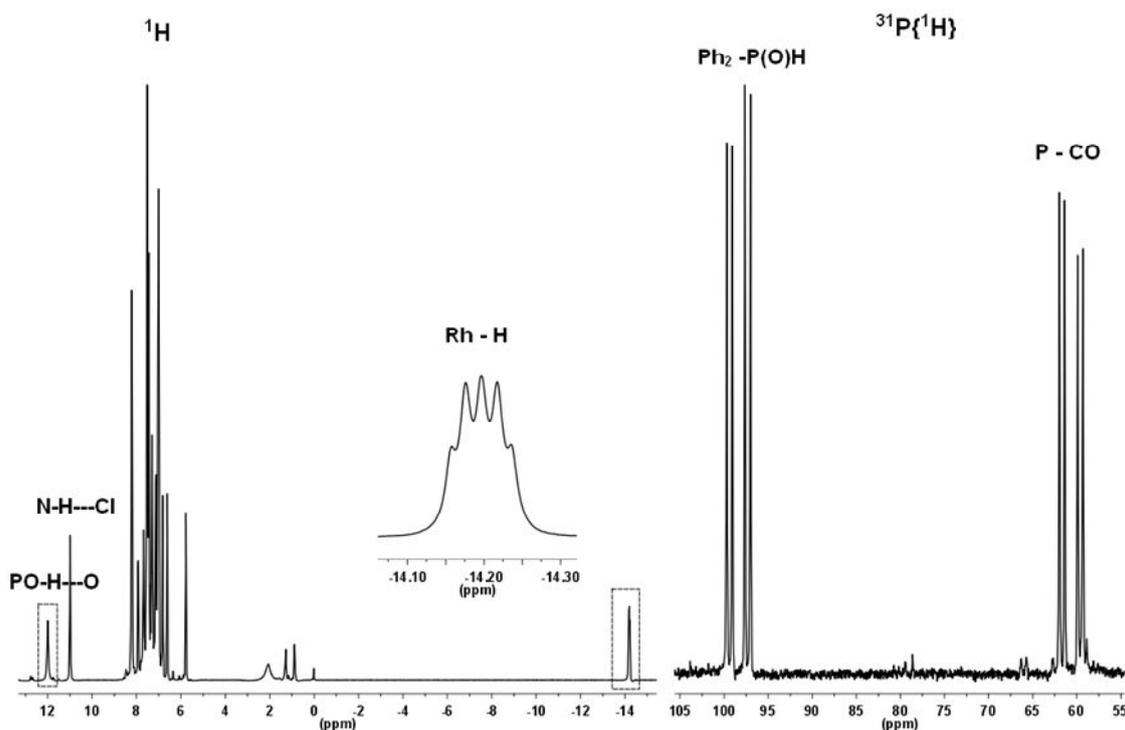
Proponemos que la formación del enlace O-H---O contribuye eficazmente a la obtención de un isómero único también en el complejo con 3,5-dimetilpirazol (**50**). Los cálculos DFT indican que el isómero más estable es aquel que presenta el hidruro en trans a pirazol.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestran modelos de dos dobles dobletes correspondientes a sistemas AMX para todos los complejos. Las señales correspondientes al grupo fosfina-acilo se localizan hacia 61 ppm y la resonancia del nuevo ligando Ph<sub>2</sub>P(O)H se encuentra sobre 98 ppm. Las constantes de acoplamiento <sup>1</sup>J(Rh, P<sub>A</sub>) y <sup>1</sup>J(Rh, P<sub>B</sub>) presentan valores en torno a 120 Hz y 126 Hz,

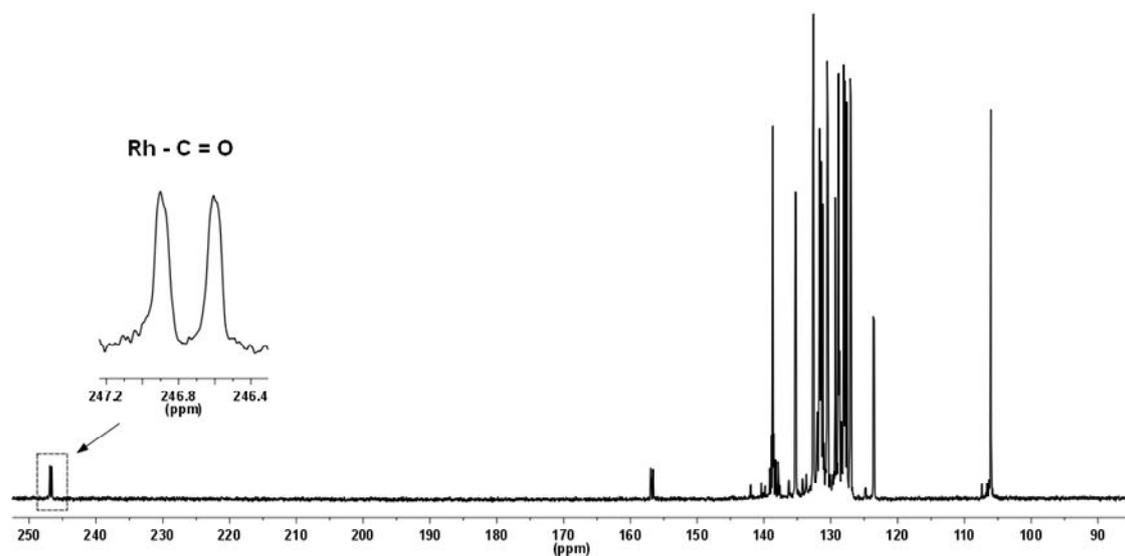
respectivamente. La constante de acoplamiento  $^2J(\text{P}, \text{P})$ , presenta valores entre 418 - 423 Hz, indicando que los dos fósforos se encuentran en posiciones mutuamente trans.

En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN pueden observarse, como dobletes, las resonancias correspondientes al grupo acilo acoplado con el átomo de rodio en torno a 246 ppm. Presentan unas constantes de acoplamiento  $^1J(\text{Rh}, \text{CO})$  de 37 - 38 Hz. No se observa el acoplamiento entre el acilo y el átomo de fósforo del mismo quelato. La asignación de los carbonos de los grupos pirazol, se ha realizado mediante los experimentos en dos dimensiones HSQC.

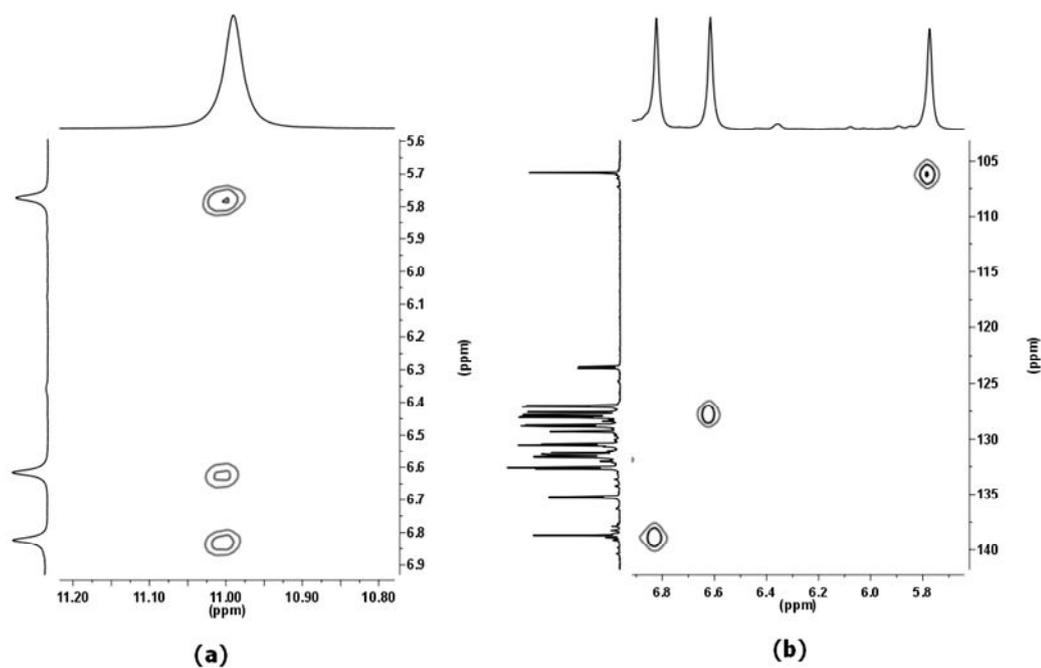
Los datos espectroscópicos para estos complejos se muestran en la Tabla 42. Las Figuras 116 - 118 recogen los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN y los experimentos en dos dimensiones (COSY y HSQC) del complejo **48**, y en la Figura 119 los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **49**. Los espectros completos de los complejos **49** y **50** se recogen en las Figuras 19 - 23 del Material Suplementario.



**Figura 116.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hpz})]$  (**48**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 117.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hpz})]$  (**48**) en  $\text{CDCl}_3$ .

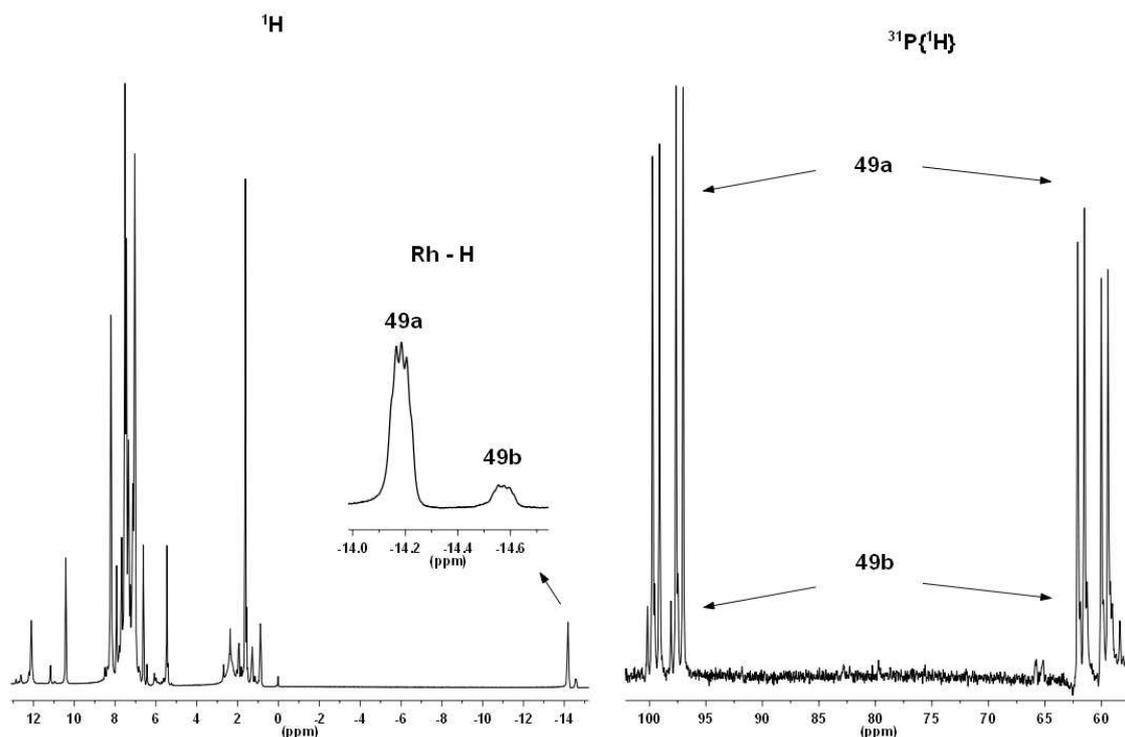


**Figura 118.** Detalle de los experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hpz})]$  (**48**).

**Tabla 42. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos**

**$[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{HL}\}]$  (48 - 50) (HL = Hpz, R = R' = H (48); Hmpz, R = CH<sub>3</sub> y R' = H (49); Hdmpz, R = R' = CH<sub>3</sub> (50)).**

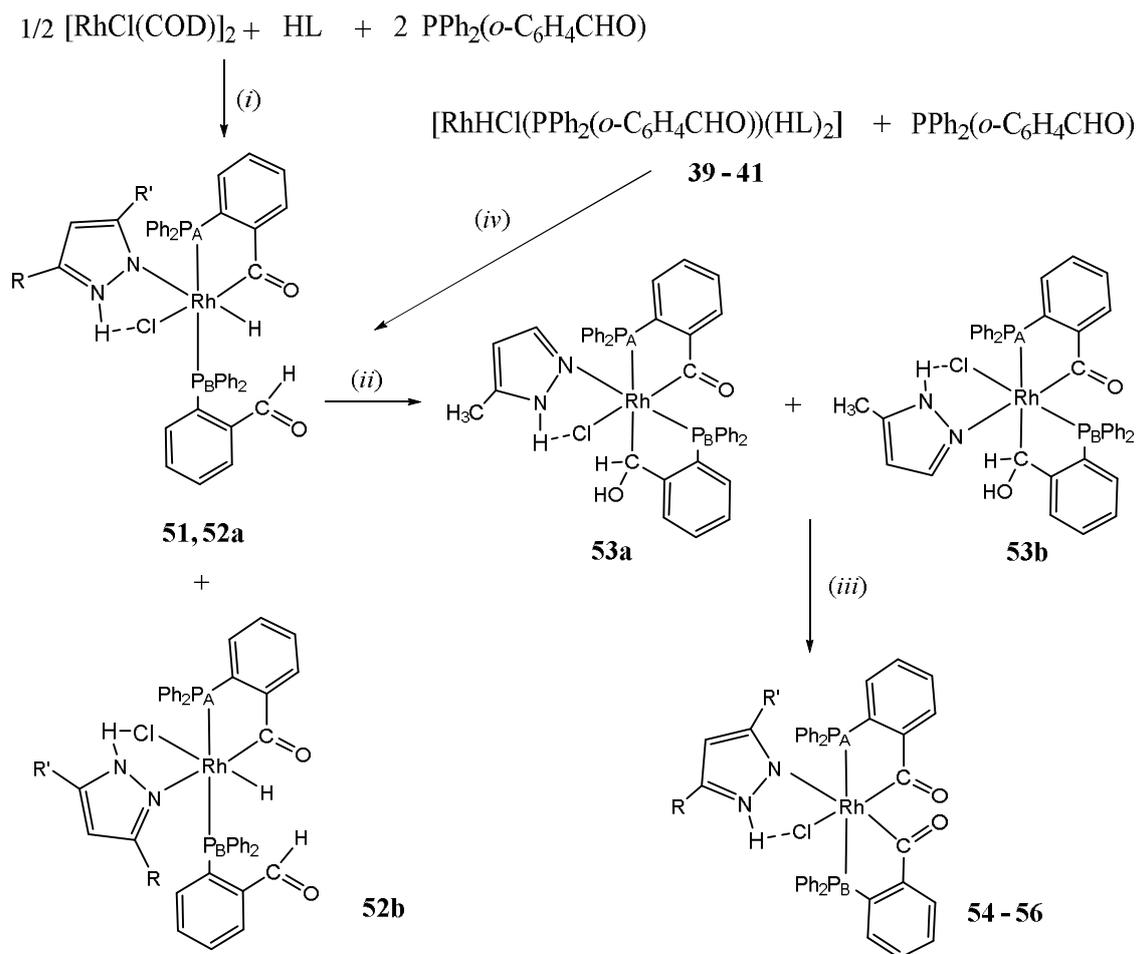
Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<p><b>48</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.20$ (ddd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 19.8$ $^2\text{J}(\text{P}_A, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_B, \text{H}) = 9.5$ $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 12.00$ (s) $\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 10.99$ (s) $\delta\text{CH} = 6.82$ (s); $6.62$ (s); $5.77$ (s)	$\delta \text{P}_B = 98.4$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 126$ $\delta \text{P}_A = 60.6$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 120$ $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 419$	$\delta\text{CO} = 246.8$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 37$ $\delta\text{CH} = 138.7$ (s); $127.6$ (s); $106.0$ (s)
<p><b>49a</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.20$ (ddd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 19.7$ $^2\text{J}(\text{P}_A, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_B, \text{H}) = 9.5$ $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 12.11$ (s) $\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 10.42$ (s) $\delta\text{CH} = 6.62$ (s); $5.46$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.62$ (s)	$\delta \text{P}_B = 98.4$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 126$ $\delta \text{P}_A = 60.8$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 120$ $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 423$	$\delta\text{CO} = 247.0$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 37$ $\delta\text{CH} = 139.2$ (s); $106.3$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 10.6$ (s) $\delta\text{C-CH}_3 = 129.2$ (s)
<p><b>49b</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.57$ (m) $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 12.22$ (s) $\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 11.16$ (s) $\delta\text{CH} = 6.44$ (s); $5.41$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.56$ (s)	$\delta \text{P}_B = 98.8$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 125$ $\delta \text{P}_A = 60.6$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 121$ $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 419$	$\delta\text{CH} = 138.9$ (s); $105.9$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 10.9$ (s) $\delta\text{C-CH}_3 = 129.4$ (s)
<p><b>50</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.53$ (ddd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 19.3$ $^2\text{J}(\text{P}_A, \text{H}) = ^2\text{J}(\text{P}_B, \text{H}) = 8.6$ $\delta(\text{O-H}\cdots\text{O}) = 12.68$ (s) $\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 10.67$ (s) $\delta\text{CH} = 5.12$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.55$ (s); $1.46$ (s)	$\delta \text{P}_B = 98.9$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 126$ $\delta \text{P}_A = 60.7$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 120$ $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 422$	$\delta\text{CO} = 246.0$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 38$ $\delta\text{CH} = 105.5$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 13.4$ (s); $10.4$ (s)



**Figura 119.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hmpz})]$  (**49a** y **49b**) en  $\text{CDCl}_3$ .

#### II.4.3.3.- Reacciones con *o*-(difenilfosfina)benzaldehído.

Por último hemos utilizado la *o*-(difenilfosfina)benzaldehído ( $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ ) como ligando P-dador. Este ligando contiene un grupo aldehído con poca tendencia a la formación de enlaces de hidrógeno y podría confirmar la relación entre su formación y la estereoselectividad de la reacción. Además, se podría determinar la reactividad del grupo aldehído presente en los nuevos complejos formados. Los resultados obtenidos indican que es posible la formación de los complejos buscados  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\kappa^1\text{-PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}))(\text{HL})]$  (**51** - **52**), que el ligando Hdmpz conduce de nuevo a una mezcla de isómeros y que el grupo aldehído reacciona muy rápidamente en algunos casos para dar una serie de compuestos distintos, dependiendo del tiempo y de las condiciones de reacción. El conjunto de reacciones puede verse en el Esquema 17.



**Esquema 17.** Formación y reactividad de complejos de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{HL})]$  ( $\text{HL} = \text{Hpz}$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$  (**51** y **55**);  $\text{Hdmpz}$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  (**52** y **56**);  $\text{Hmpz}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ , (**54**)) en benceno. ((i) y (iv) =  $T^a$  ambiente; (ii) y (iii) = reflujo).

#### II.4.3.3.a- Formación de complejos $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{HL})]$ .

La reacción de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  (**39 - 41**) con  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  en benceno, conduce inicialmente a la sustitución del pirazol trans al fósforo del acilo quelato, de forma análoga a las reacciones con fosfinas de los apartados anteriores para dar complejos de formulación  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{HL})]$  ( $\text{HL} = \text{Hpz}$  (**51**);  $\text{Hdmpz}$  (**52**)). El correspondiente complejo con el ligando 3(5)-metilpirazol no ha podido aislarse puro,

ya que en las mismas condiciones de reacción se obtiene una mezcla del complejo buscado y una especie hidroxialquilo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{Hmpz})]$  (**53**) que se describe más adelante (Figura 24, Material Suplementario).

La formación de los complejos **51** - **52** es posible también mediante síntesis directa. Así, la reacción de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  con ligandos pirazol y  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  en benceno en relación  $\text{Rh} : \text{HL} : \text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}) = 1 : 4 : 2$  conduce a la formación de los mismos, según puede verse en el Esquema 17.

Los espectros de infrarrojo muestran bandas semejantes a las de los complejos anteriores. La presencia de una banda adicional aproximadamente a  $1687 \text{ cm}^{-1}$  es determinante ya que manifiesta la presencia del aldehído no coordinado. Estos datos espectroscópicos se recogen en la Tabla 43.

<b>Tabla 43. Datos de infrarrojo (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>				
<b><math>[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{HL})]</math> (<b>51</b>- <b>52</b>)</b>				
<b>Complejo</b>	<b><math>\nu(\text{N-H})</math></b>	<b><math>\nu(\text{Rh-H})</math></b>	<b><math>\nu(\text{CHO})</math></b>	<b><math>\nu(\text{C=O})</math></b>
<b>51</b>	3234 (f)	2043 (m)	1687 (f)	1622 (f)
<b>52</b>	3202 (f)	2057 (m)	1688 (f)	1626 (f)

De acuerdo con todo esto, las disoluciones de estos compuestos en acetona muestran valores de conductividad inferiores a  $10 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  confirmando el carácter no electrolito de los mismos.

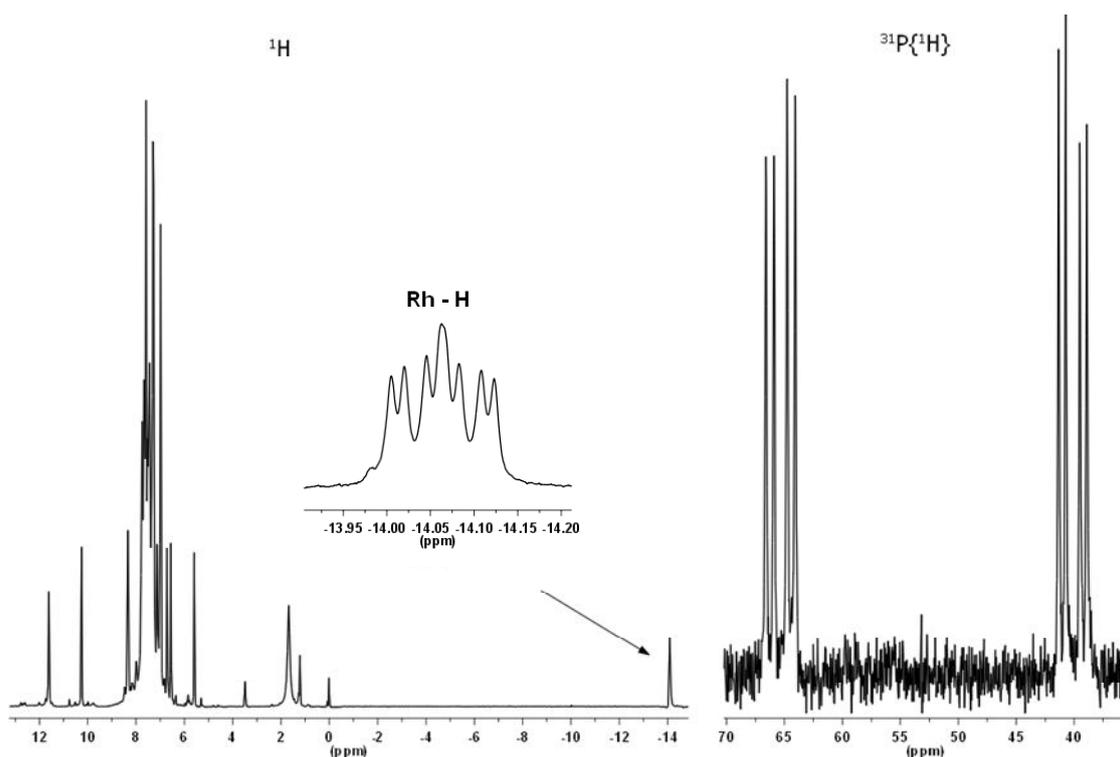
El estudio estructural en disolución de  $\text{CDCl}_3$  mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear a temperatura ambiente de estos compuestos sugiere las estructuras propuestas en el Esquema 17. En este caso, la reacción es estereoselectiva con el ligando Hpz (**51**), mientras que con el ligando Hdmpz conduce a una mezcla de isómeros en proporción 60 : 40, **52a** y **52b**. Como en los casos anteriores, el isómero común en los dos complejos es aquel que tiene el hidruro en trans a nitrógeno, mientras que el otro isómero **52b**, es el que presenta el hidruro trans a cloruro.

Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN son semejantes a los discutidos en apartados anteriores para los complejos **48** - **50**. Cabe destacar una señal adicional en el espectro de protón en forma de singlete en la zona de 9 a 10 ppm, correspondiente al protón aldehídico del grupo CHO libre que confirma la coordinación monohapta de la molécula de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ .

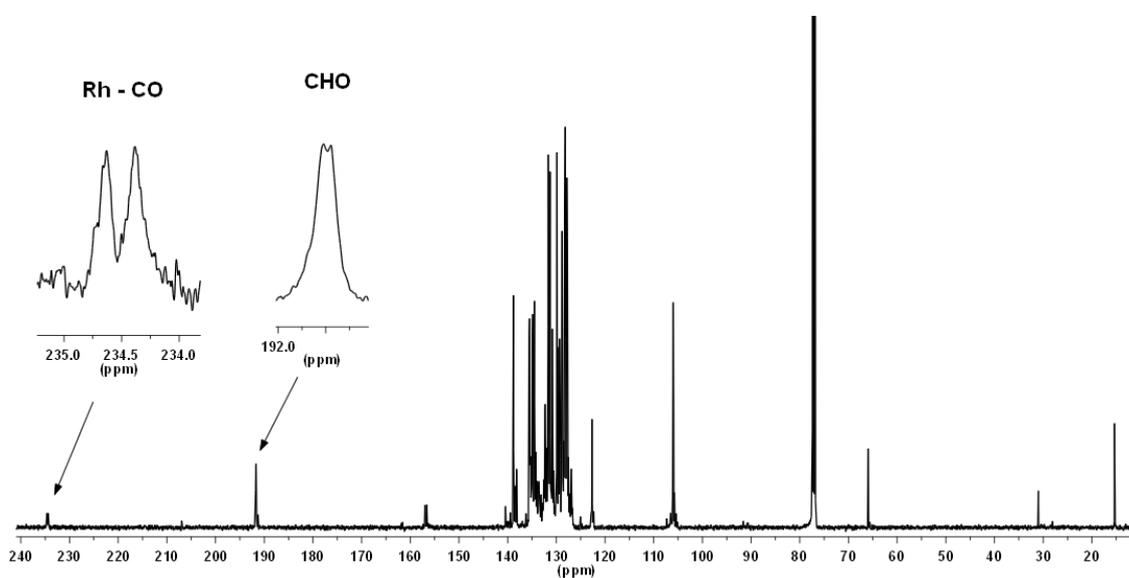
Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN muestran el mismo modelo de dobles dobletes correspondientes a sistemas AMX que los complejos **48** - **50**, y en el complejo **52** se pueden observar las señales correspondientes a los dos isómeros. En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN además de los dobletes característicos de los grupos acilo coordinados hacia 230 ppm y las señales de los carbonos del ligando pirazol correspondiente se localizan señales situadas hacia 190 ppm, indicativas de grupos aldehído no coordinados de la fosfina.

Todos estos datos se recogen en la Tabla 44 y los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN así como los experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC del complejo **51**, se muestran en las Figuras 120 - 123. Los espectros completos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **52** se encuentran en las Figuras 25 - 27, del Material Suplementario.

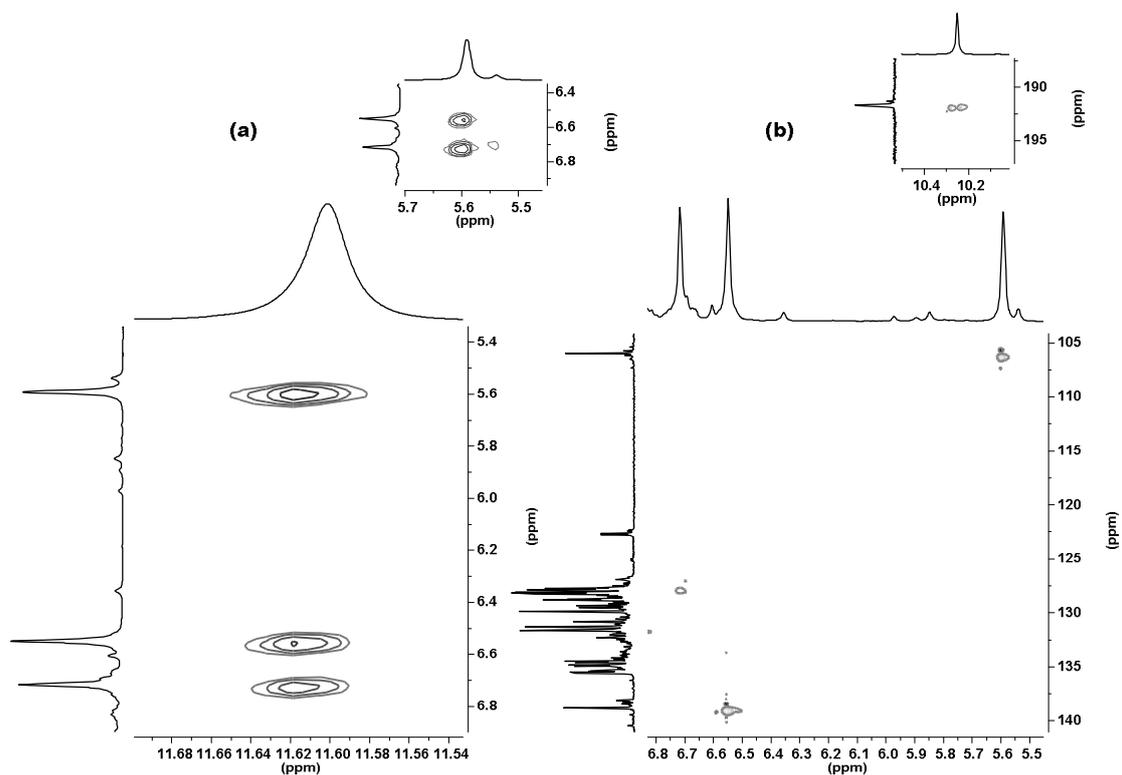
En este caso, los cálculos DFT indican una estabilidad ligeramente superior en el complejo **52a** con el hidruro en trans a pirazol.



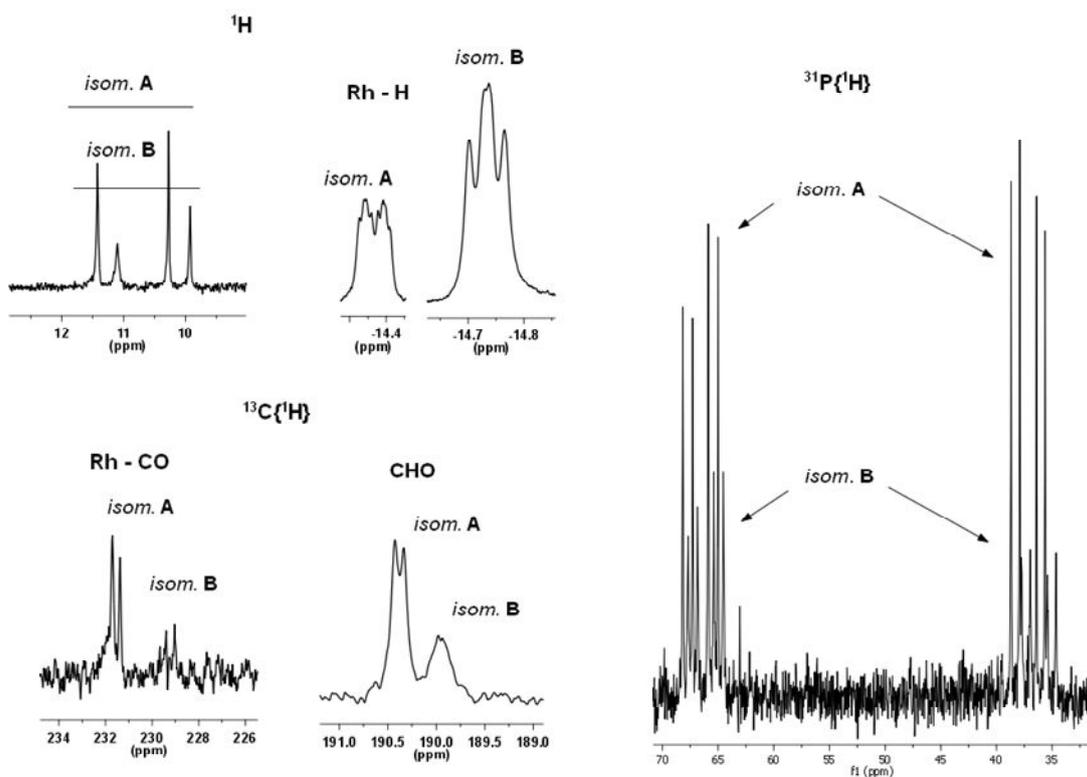
**Figura 120.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hpz})]$  (**51**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 121.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hpz})]$  (**51**) en  $\text{CDCl}_3$ .

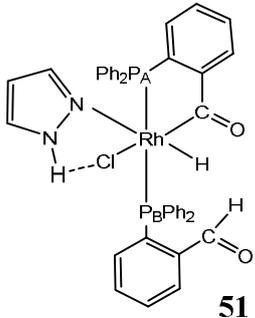
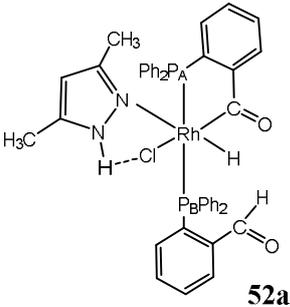
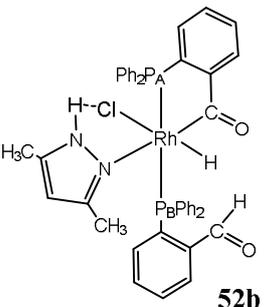


**Figura 122.** Detalle de los experimentos RMN 2D en  $\text{CHCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hpz})]$  (**51**).



**Figura 123.** Señales de hidruro y acilos de los isómeros A y B del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hdmpz})]$  (**52**) y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$ .

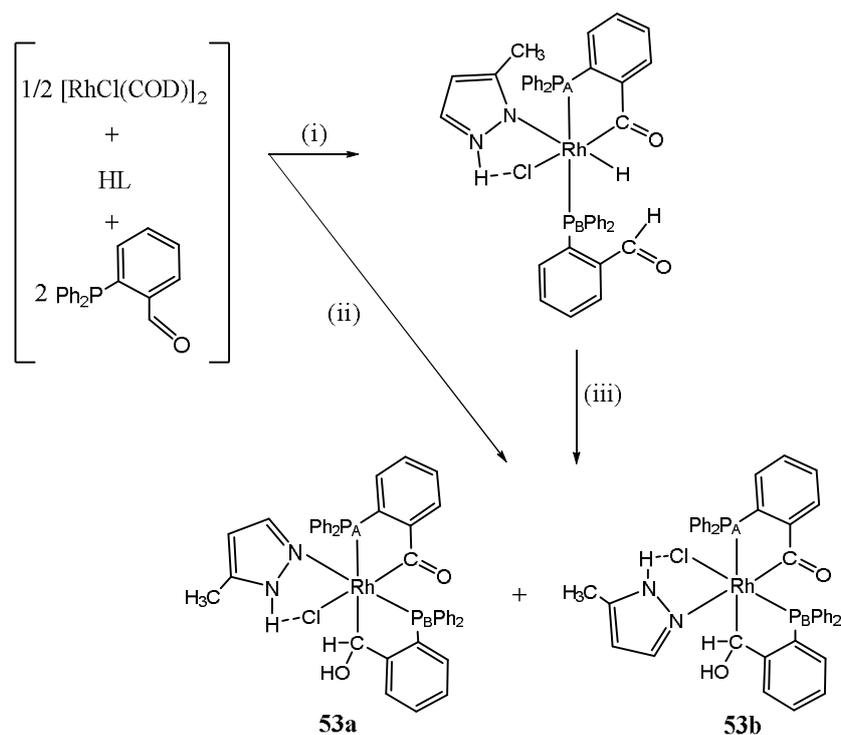
**Tabla 44. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{HL})]$  (51 - 52)**

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p><b>51</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.10$ (ddd)	$\delta\text{P}_A = 65.4$ (dd)	$\delta\text{CO} = 234.5$ (d)
	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 17.2$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 141$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 31$
	$^2\text{J}(\text{P}_A, \text{H}) = 12.1$	$\delta\text{P}_B = 40.2$ (dd)	$\delta\text{CHO} = 191.7$ (d)
	$^2\text{J}(\text{P}_B, \text{H}) = 4.0$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 123$	$^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 9$
	$\delta\text{N-H---Cl} = 11.63$ (s)	$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 370$	
	$\delta\text{CH} = 6.72$ (s); $6.57$ (s) $5.60$ (s)		$\delta\text{CH} = 138.8$ (s) $127.8$ (s) $105.9$ (s)
 <p><b>52a</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.74$ (m)	$\delta\text{P}_A = 66.6$ (dd)	$\delta\text{CO} = 231.5$ (d)
	$\delta\text{N-H---Cl} = 11.41$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 142$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 32$
	$\delta\text{CH} = 5.15$ (s)	$\delta\text{P}_B = 36.8$ (dd)	$\delta\text{CHO} = 190.4$ (d)
	$\delta\text{CH}_3 = 1.68$ (s); $0.96$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 124$	$^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 9$
	$\delta\text{H-CO} = 10.26$ (s)	$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 369$	$\delta\text{CH} = 106.3$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 12.7$ (s) $10.6$ (s)
	 <p><b>52b</b></p>	$\delta\text{H-Rh} = -14.37$ (ddd)	$\delta\text{P}_A = 65.8$ (dd)
$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{H}) = 26.0$		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 137$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 37$
$^2\text{J}(\text{P}_A, \text{H}) = 10.4$		$\delta\text{P}_B = 35.9$ (dd)	$\delta\text{CHO} = 190.0$ (d)
$^2\text{J}(\text{P}_B, \text{H}) = 5.8$		$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 127$	$^2\text{J}(\text{P}, \text{C}) = 4$
$\delta\text{N-H---Cl} = 11.08$ (s)		$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 375$	
$\delta\text{CH} = 5.34$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.83$ (s); $1.16$ (s)			$\delta\text{CH} = 105.3$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 12.9$ (s) $10.7$ (s)

II.4.3.3.b- Formación de complejos hidroxialquil  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}))(\text{Hmpz})]$  y diacilo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$ .

Como se ha mencionado anteriormente el complejo con el ligando 3(5)-metilpirazol  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hmpz})]$  no ha podido

aislarse puro, aunque su formación se ha podido detectar espectroscópicamente, puesto que reacciona rápidamente y se obtiene una mezcla con el complejo hidroxialquilo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}))\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{Hmpz})]$  (**53**), que resulta de la inserción del aldehído en el enlace Rh-H.<sup>32, 36</sup> Este complejo puede aislarse llevando a cabo la reacción descrita en el Esquema 18, en condiciones de reflujo durante cinco minutos.



**Esquema 18.** Síntesis del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}))\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{Hmpz})]$  (**53**). (i) en benceno a temperatura ambiente y (ii) y (iii) en benceno a reflujo.

El complejo **53** ha sido caracterizado por las técnicas habituales. En su espectro de infrarrojo se observa a  $3205 \text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la vibración del enlace N-H del ligando pirazol y a  $1633 \text{ cm}^{-1}$  la correspondiente a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del ligando  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})$ .

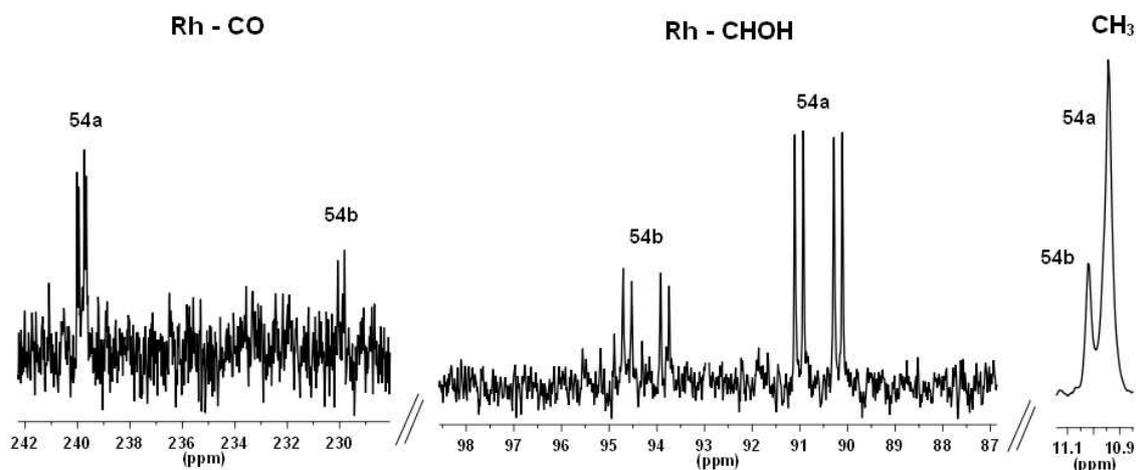
El estudio mediante espectroscopía de resonancia magnética multinuclear realizado a temperatura ambiente sobre disoluciones de **53** en  $\text{CDCl}_3$  permite confirmar la formación del grupo hidroxialquilo y las estructuras propuestas para los dos isómeros que se muestran en el Esquema 18, como **53a** y **53b** y que se encuentran en una relación 60 : 40, de forma similar a complejos conteniendo piridina y obtenidos en nuestro laboratorio con anterioridad.<sup>32, 37</sup> Estas resonancias indican la presencia de grupos

hidroxialquilo coordinados a rodio y situados en trans a átomos de fósforo. En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN que se muestra en la Figura 124, se observan las señales de los grupos hidroxialquilo que aparecen a 90.6 ppm para el isómero mayoritario en forma de doble doblete con constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CHOH})$  y  $^2\text{J}(\text{P}, \text{CHOH})$  de 22 y 103 Hz, respectivamente y para el isómero minoritario a 94.2 ppm con constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CHOH})$  y  $^2\text{J}(\text{P}, \text{CHOH})$  de 22 y 99 Hz respectivamente. Los valores de  $^2\text{J}(\text{P}, \text{CHOH})$  confirman que el grupo hidroxialquilo se sitúa en trans con respecto al átomo de fósforo del quelato acilfosfina. Se observan también las señales correspondientes a los grupos acilfosfina a 239.8 ppm para el isómero mayoritario como doble doblete con unas constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$  y  $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO})$  de 35 y 9 Hz respectivamente. Este segundo desdoblamiento puede ser debido al acoplamiento con el átomo de fósforo del propio quelato. El isómero minoritario presenta una señal a 229.9 ppm como doblete con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$  de 33 Hz.

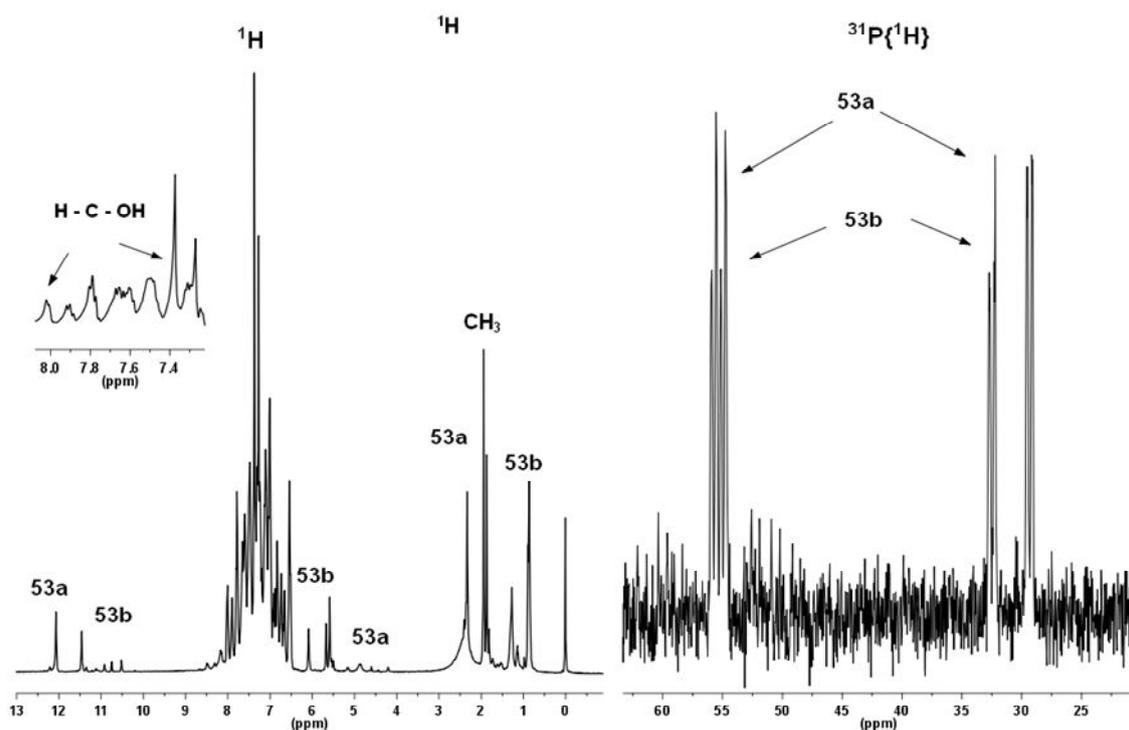
En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN que se muestra en la Figura 125, se observa la ausencia de hidruro, las señales correspondientes a los ligandos pirazol de los dos isómeros, con los grupos -CH en el rango de 5 a 7 ppm y los metilos hacia 2 ppm. Además las señales de los grupos NH aparecen en la zona de 11 ppm, por lo que las atribuimos a la formación de enlaces de hidrógeno de tipo N-H---Cl. Las correlaciones entre los distintos protones en los dos isómeros han podido realizarse mediante experimentos en dos dimensiones COSY (Figura 126).

En el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 125) las señales correspondientes al quelato fosfina-hidroxialquilo se observan hacia 55 ppm en los dos isómeros (**53a** y **53b**). La constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B})$  para el isómero mayoritario es de 152 Hz, y para el isómero minoritario es de 168 Hz. Este valor de  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{B})$  ligeramente superior en el isómero minoritario sugiere que el átomo de fósforo se sitúa en posición trans al cloruro con efecto trans ligeramente menor, y que sin embargo, en el isómero mayoritario se encuentra en trans al N del grupo pirazol, con mayor efecto trans.<sup>38</sup> Las señales correspondientes al fósforo del quelato acilfosfina aparecen en la zona de 31 - 28 ppm. Las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_\text{A})$  presentan valores de 83 y 87 Hz, indicando que el átomo de fósforo se encuentra en trans a carbono.<sup>39, 40</sup> En cuanto a las

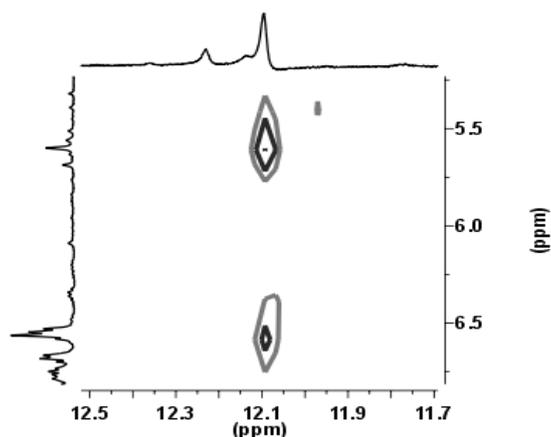
constantes  $^2J(\text{P}, \text{P})$  con valores de 19 y 16 Hz, confirman que los dos átomos de fósforo se sitúan en posiciones mutuamente cis, en cada isómero.



**Figura 124.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}))\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C}(\text{Hmpz})]$  (**53**) en  $\text{CDCl}_3$



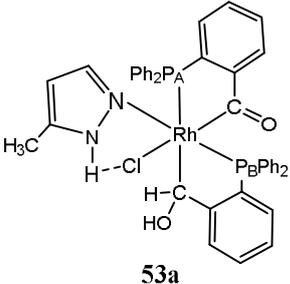
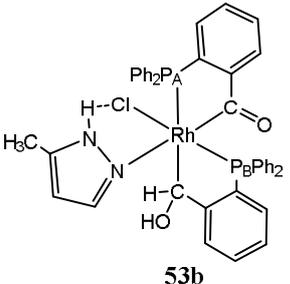
**Figura 125.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH}))\text{-}\kappa\text{P},\kappa\text{C}(\text{Hmpz})]$  (**53**) en  $\text{CDCl}_3$ .



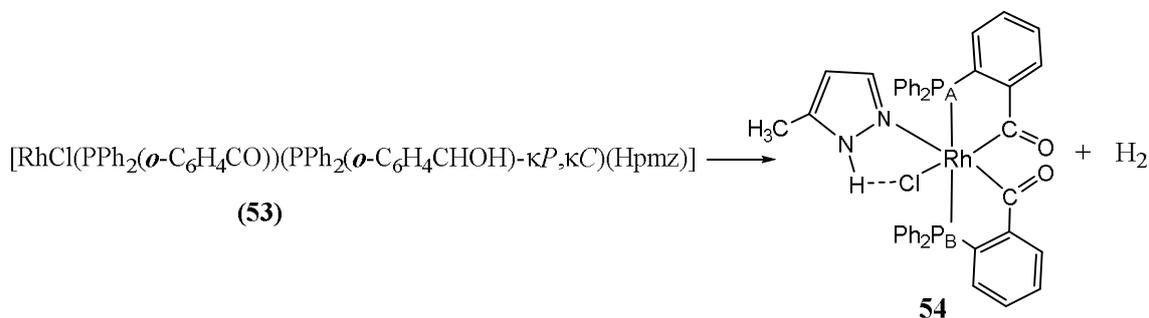
**Figura 126.** Detalle del experimento RMN 2D COSY en  $\text{CDCl}_3$  de  $[[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH))-\kappa P, \kappa C}(\text{Hmpz})]]$  (**53**).

En la Tabla 45 se recogen los valores de espectroscopía de RMN del complejo **53**.

**Tabla 45.** Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) del complejo  $[[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH))-\kappa P, \kappa C}(\text{Hmpz})]]$  (**53**)

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 <p><b>53a</b></p>	$\delta(\text{N-H---Cl}) = 12.09$ (s) $\delta\text{CH} = 6.51$ (s); $5.59$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.94$ (s)	$\delta\text{P}_A = 29.3$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 83$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 19$ $\delta\text{P}_B = 55.2$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 152$	$\delta\text{CHOH} = 90.6$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CHOH}) = 22$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CHOH}) = 103$ $\delta\text{CO} = 239.8$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 35$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CO}) = 9$ $\delta\text{CH}_3 = 10.9$ (s)
 <p><b>53b</b></p>	$\delta(\text{N-H---Cl}) = 11.49$ (s) $\delta\text{CH} = 6.09$ (s); $5.69$ (s) $\delta\text{CH}_3 = 1.87$ (s)	$\delta\text{P}_A = 32.5$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_A) = 87$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 16$ $\delta\text{P}_B = 55.5$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}_B) = 168$	$\delta\text{CHOH} = 94.2$ (dd) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CHOH}) = 22$ $^2\text{J}(\text{P}, \text{CHOH}) = 99$ $\delta\text{CO} = 229.9$ (d) $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$ $\delta\text{CH}_3 = 11.02$ (s)

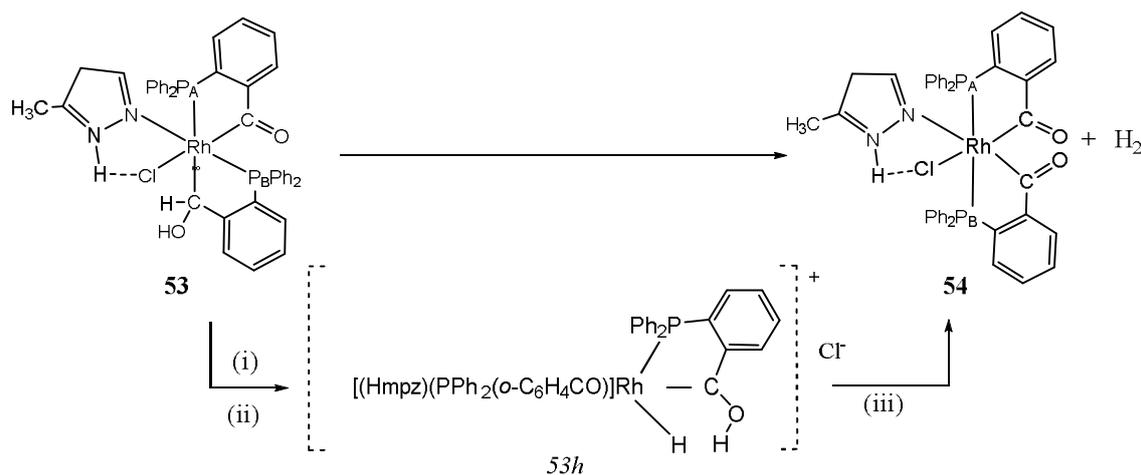
El complejo **53** es poco estable en disolución, tanto de benceno como de cloroformo, donde se transforma en el complejo diacilo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$  (**54**).



**Reacción 20.** Formación del complejo  $[\text{RhCl}(\text{Hmpz})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2]$  (**54**) en benceno.

La transformación del complejo hidroxialquil en el complejo diacilo conlleva una reacción de isomerización, pasando de un complejo inicial con dos fósforos en *cis* (**53**), a otro final con dos fósforos en *trans* (**54**).

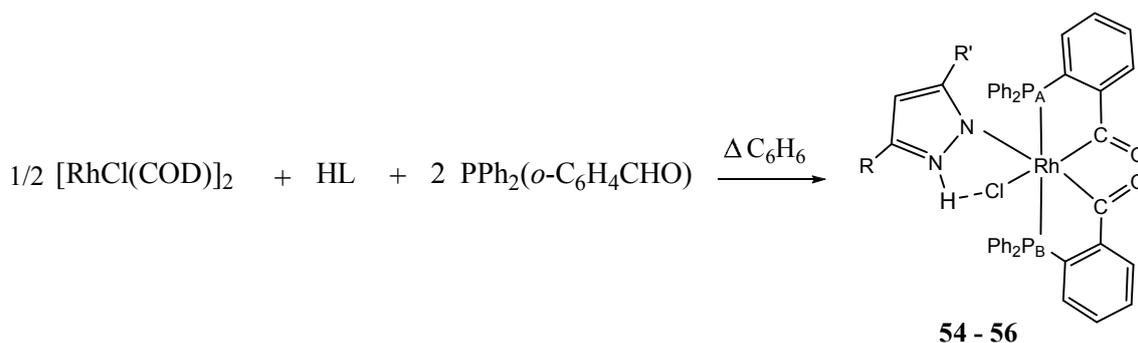
Debido a la similitud con complejos obtenidos con anterioridad en nuestro laboratorio,<sup>32, 39</sup> la reacción de formación del diacilo **54** podría producirse con desprendimiento de hidrógeno a través de varias etapas que incluirían: (i) la ionización de cloruro que genera una vacante coordinativa, disminuye la densidad electrónica del metal, y con ello la estabilidad del hidroxialquilo;<sup>41</sup> (ii) la transferencia de hidrógeno- $\alpha$  de carbono a rodio; (iii) la formación de hidrógeno molecular por interacción del hidruro con el protón alcohólico, presentes en un intermediario de tipo *53h*, indicado en el Esquema 19. La transferencia de  $\text{H}\alpha$  tiene precedentes<sup>42</sup>, y es conocida la posibilidad de liberación de hidrógeno por parte de hidruros metálicos que actúan como aceptores de protón.<sup>43, 44, 45</sup>



**Esquema 19.** Formación del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$  (**54**) a partir de **53**.

Este comportamiento no es frecuente en hidroxialquilos. Las vías de descomposición descritas para complejos hidroxialquilo suponen, bien la regeneración del enlace M-H con formación de aldehído, o bien, por adición de ácido, la desproporción con transferencia de hidruro para generar un complejo de acilo y un complejo de alquilo. Las especies hidroxialquilo se han propuesto como intermedios en diversos procesos de reducción de dobles enlaces C=O para generar alcoholes con catalizadores de rodio, como por ejemplo en la hidrocarbonilación de olefinas en medios próticos.<sup>46</sup>

Cuando la reacción de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  con ligandos de tipo pirazol y  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  antes descrita se lleva a cabo en benceno, y en condiciones de reflujo durante dos horas, se obtienen compuestos diacilo tal y como se recoge en la Reacción 21. La formación de estos compuestos conlleva la pérdida de los protones aldehídicos de las dos moléculas de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$ . Por formación de dos quelatos acilfosfina, se obtienen complejos de formulación  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$  (**54** - **56**). La formación de estos compuestos puede transcurrir a través de intermedios hidroxialquilo similares al complejo **53**.



**Reacción 21.** Síntesis de los complejos  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$  (**54 - 56**) (HL = Hmpz, R = CH<sub>3</sub>, R' = H, (**54**); Hpz, R = R' = H (**55**); Hdmpz, R = R' = CH<sub>3</sub> (**56**)).

En los espectros de infrarrojo de los complejos diacilo pueden verse las señales correspondientes al enlace N-H alrededor de 3200 cm<sup>-1</sup>, así como dos bandas correspondientes a la vibración de los enlaces C=O, una de ellas en torno a 1624 cm<sup>-1</sup> y la otra hacia 1642 cm<sup>-1</sup>, lo que confirma que los compuestos presentan grupos acilo coordinados como quelatos. Estos datos se recogen en la Tabla 46.

**Tabla 46. Datos de infrarrojo (cm<sup>-1</sup>) de los complejos  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$  (**54 - 57**).**

Ligando	Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$
Hpz	<b>54</b>	3225 (m)	1641 (f) ; 1624 (f)
Hmpz	<b>55</b>	3216 (m)	1642 (f) ; 1621 (f)
Hdmpz	<b>56</b>	3194 (m)	1642 (f) ; 1623 (f)

Estos complejos se comportan como no electrolitos en disolución de acetona.

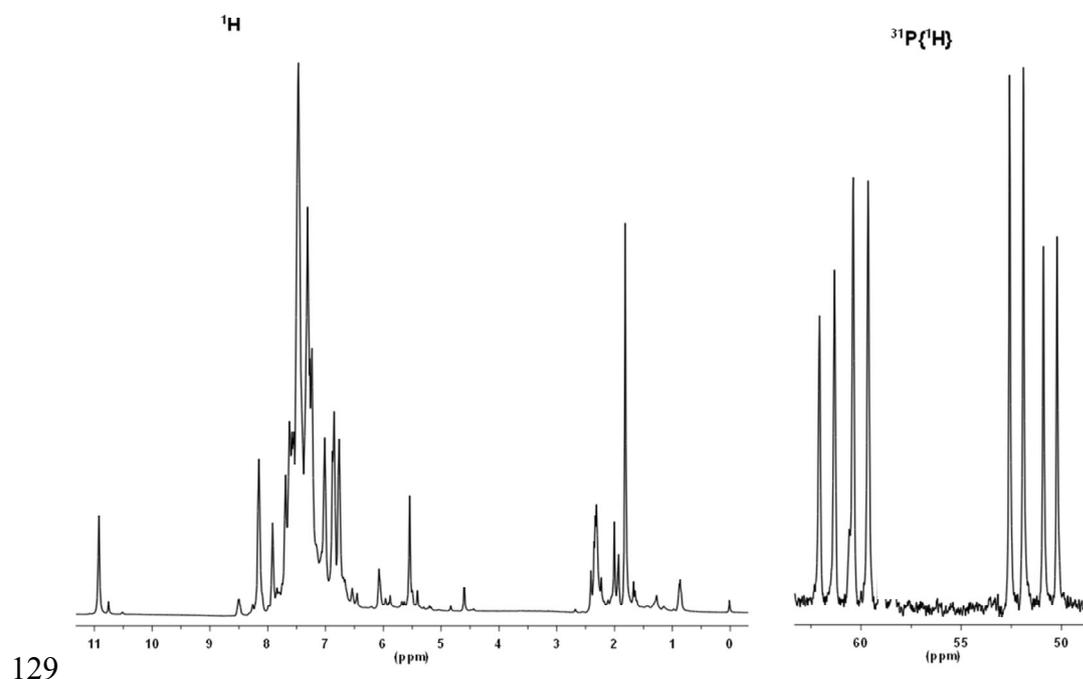
El estudio de resonancia magnética multinuclear se ha realizado a temperatura ambiente y sobre disoluciones de CDCl<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la formulación propuesta en la Reacción 21.

En los espectros de <sup>1</sup>H RMN de los compuestos **54 - 56**, se observan las señales esperadas para los grupos pirazol que no experimentan metalotropía. Además, puede verse la señal del grupo NH en torno a 11 ppm en todos los casos, que nos hace proponer la presencia de enlaces de hidrógeno N-H---Cl.

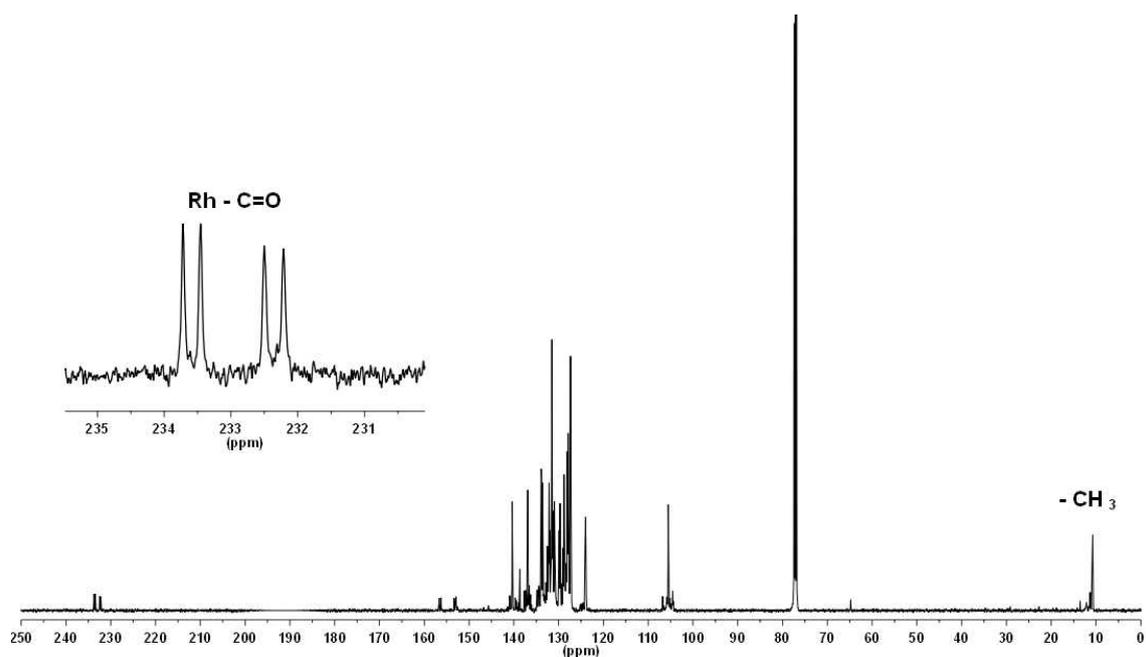
Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de estos complejos (**54** - **56**) muestran modelos de dos dobles dobletes correspondientes a sistemas ABX, debido a la presencia de dos átomos de fósforo magnéticamente no equivalentes coordinados al átomo de rodio. Esta no equivalencia magnética es debida a que los grupos acilo de cada uno de los quelatos acilfosfina se encuentra en trans a grupos distintos, cloruro y pirazol respectivamente. En los tres casos, se observa un doble doblete en torno a 60 ppm para uno de los átomos de fósforo con una constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  en torno a 150 Hz y otro doble doblete para el otro átomo de fósforo alrededor de 51 ppm con constantes  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  próximas a 140 Hz. Las constantes de acoplamiento entre los dos fósforos  $^2\text{J}(\text{P}, \text{P})$  tienen un valor de 340 Hz, indicando que se encuentran en posiciones mutuamente trans.

En los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, pueden observarse las señales asignables a los dos grupos acilo por complejo, con valores de desplazamiento químico en torno a 230 ppm en todos ellos en forma de doblete, con constantes de acoplamiento con el rodio,  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$ , de 34 Hz aproximadamente.

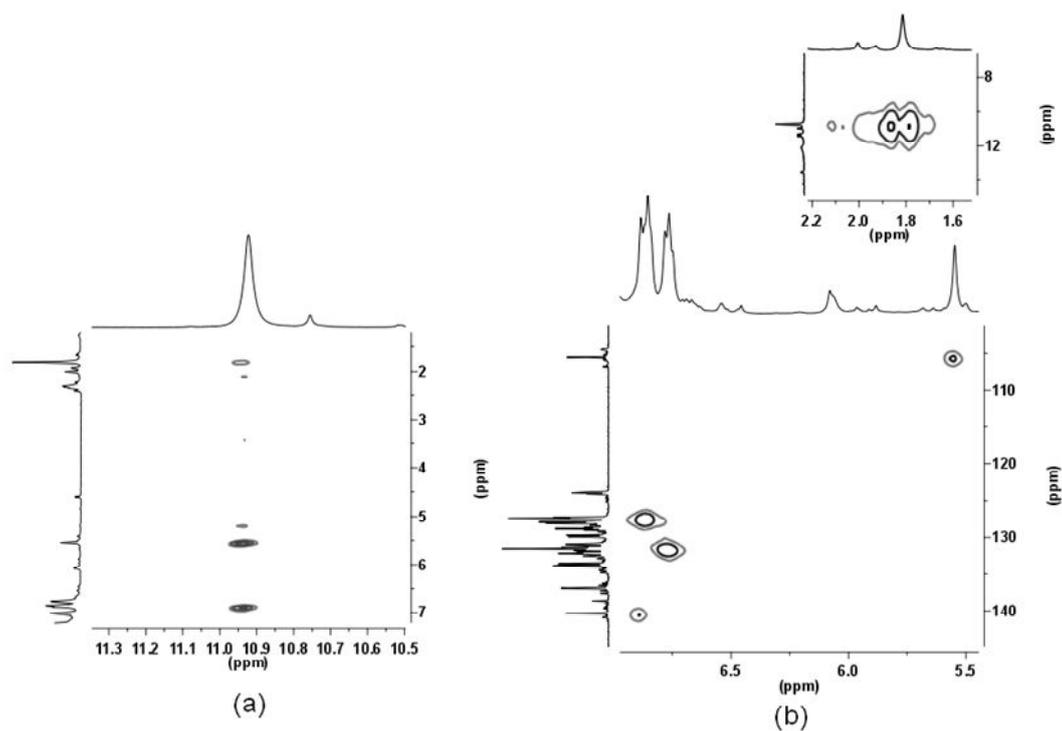
En la Tabla 47 se recogen los datos de resonancia magnética nuclear de los tres compuestos (**54** - **56**). Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de **55** y **56**, se recogen en las Figuras 28-32 del Material Suplementario y los de **54** en las Figuras 127-



**Figura 127.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$  (**54**) en  $\text{CDCl}_3$



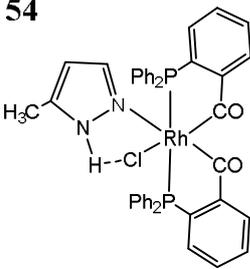
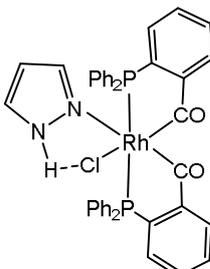
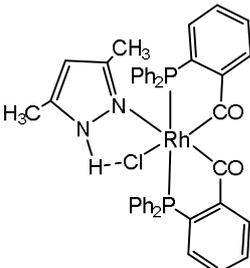
**Figura 128.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$  (54) en  $\text{CDCl}_3$ .



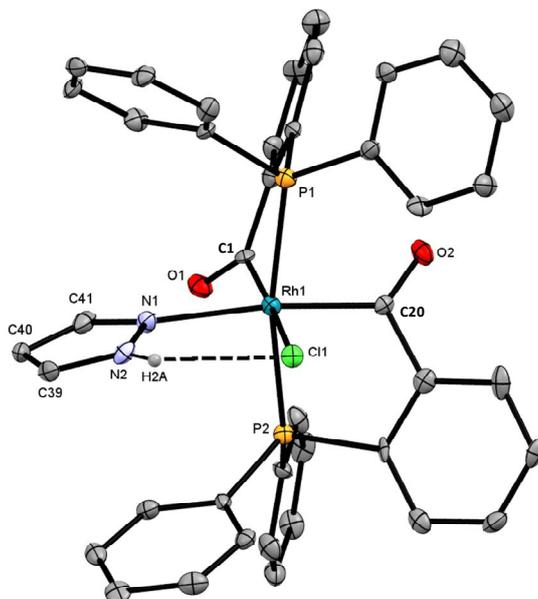
**Figura 129.** Detalle de los experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$  (54).

**Tabla 47. Datos de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de los complejos**

**$[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$  (54 - 56) (HL = Hmpz, 54; Hpz, 55 y Hdmpz, 56)**

Complejo	$^1\text{H}$	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
<b>54</b> 	$\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 11.48$ (s)	$\delta\text{P} = 61.0$ (dd)	$\delta\text{CO} = 233.5$ (d,a)
	$\delta\text{CH} = 7.08$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 150$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$
	6.85 (s)	$\delta\text{P} = 51.5$ (dd)	$\delta\text{CH} = 139.7$ (s)
	5.86 (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 138$	127.4 (s)
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 337$	106.1 (s)
<b>55</b> 	$\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 10.92$ (s)	$\delta\text{P} = 60.9$ (dd)	$\delta\text{CO} = 233.6$ (d)
	$\delta\text{CH} = 6.88$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 152$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 33$
	5.55 (s)	$\delta\text{P} = 51.4$ (dd)	$\delta\text{CO} = 232.8$ (d)
	$\delta\text{CH}_3 = 1.81$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 139$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 36$
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 340$	$\delta\text{CH} = 140.4$ (s)
		105.5 (s)	
		$\delta\text{CH}_3 = 10.7$ (s)	
<b>56</b> 	$\delta(\text{N-H}\cdots\text{Cl}) = 11.16$ (s)	$\delta\text{P} = 58.3$ (dd)	$\delta\text{CO} = 229.3$ (d)
	$\delta\text{CH} = 5.41$ (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 155$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 34$
	$\delta\text{CH}_3 = 1.39$ (s)	$\delta\text{P} = 52.9$ (dd)	$\delta\text{CO} = 227.4$ (d)
	1.80 (s)	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P}) = 143$	$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}) = 36$
		$^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 340$	$\delta\text{CH} = 106.3$ (s)
			$\delta\text{CH}_3 = 13.7$ (s)
		10.6 (s)	

Se han obtenido monocristales del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$  (**55**), por difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución de este complejo en diclorometano para llevar a cabo la elucidación estructural a partir de los datos de difracción de rayos X. Se confirma así la estructura propuesta en el Esquema 19 para estos compuestos. La estructura molecular de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$  (**55**) se muestra en la Figura 130 y en la Tabla 48 se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace.



**Figura 130.** Estructura cristalina del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$  (**55**).

Tabla 48. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$ ( <b>55</b> ) con desviaciones estándar entre paréntesis			
Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-C(20)	2.004(8)	C(20)-Rh(1)-C(1)	92.7(3)
Rh(1)-C(1)	2.01 (1)	C(20)-Rh(1)-N(1)	173.2(3)
Rh(1)-N(1)	2.221(6)	C(1)-Rh(1)-N(1)	89.7(3)
Rh(1)-P(1)	2.318(3)	C(20)-Rh(1)-P(2)	81.7(3)
Rh(1)-P(2)	2.351(3)	C(1)-Rh(1)-P(2)	99.4(2)
Rh(1)-Cl(1)	2.523(2)	N(1)-Rh(1)-P(2)	91.56(19)
O(1)-C(1)	1.21(1)	C(20)-Rh(1)-P(1)	86.8(3)
O(2)-C(20)	1.20(1)	C(1)-Rh(1)-P(1)	83.0(3)
N(2)---Cl(1)	3.017(8)	N(1)-Rh(1)-P(1)	99.88(19)
N(2)-H(2)	0.859	P(1)-Rh(1)-P(2)	168.34(9)
H(2)---Cl(1)	2.399(2)	N(2)-H(2)-Cl(1)	129.3(5)
N(1)-N(2)	1.37(1)	Cl(1)-Rh(1)-N(1)	85.8(2)

Este complejo **55** está formado por unidades monoméricas neutras. El compuesto presenta una geometría octaédrica distorsionada. El valor del ángulo P(1)-Rh(1)-P(2) confirma que los dos átomos de fósforo se encuentran en posición mutuamente trans. El valor del ángulo C(20)-Rh(1)-N(1) indica que uno de los grupos acilo se encuentra en posición trans respecto al pirazol. Las distancias observadas Rh-P, Rh-N, Rh-C y C=O están dentro de los rangos recogidos en la bibliografía.<sup>39, 47</sup> Llama de atención que las dos distancias Rh-P son significativamente diferentes, 2.319(3) y 2.351(3) Å respectivamente. Esto es posiblemente debido a la existencia de los dos metalociclos de cinco miembros. El ligando pirazol se coordina de modo monodentado al átomo de rodio por medio de un átomo de nitrógeno (N1) y forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el ligando cloruro N2-H2---Cl1. La distancia H2---Cl1 (2.399(2) Å) está de acuerdo con la definición de enlace de hidrógeno, el grupo NH (N2-H2 es de 0.859 Å) y la distancia dador-aceptor es de (N2---Cl1 3.017(8) Å) similar a la observada en complejos con este tipo de ligandos pirazol.<sup>12</sup> El ángulo de enlace N2-H2-Cl1 (129.3(5)°), y el ángulo diedro entre el plano que incluye al anillo pirazol (incluyendo el enlace NH) y el plano definido por: N(1), Cl(1), C(20), C(1) y Rh(1) tiene un valor de 13.9°, lo que confirma la existencia del enlace de hidrógeno intramolecular. En este caso, no se observan enlaces de hidrógeno intermoleculares.

## II. 4. 4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1 (a) J. P. Collman. *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 136; (b) L. Vaska. *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 335; (c) R. H. Crabtree. *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 331; (d) P. J. Brothers., *Prog. Inorg. Chem.*, (1981) 20; (e) G. J. Kubas; R. R. Ryan; P. J. Vergamini y H. J. Wasserman., *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 451
- 2 S. Kuwata y T. Ikariya, *Chem Eur. J.*, 17 (2011) 3542
- 3 J. Elguero. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry 5*. Pergamon Press, Oxford, (1984) 225
- 4 G. A. Ardizzoia, G. L. Monica, S. Cenini, M. Moret y N. Masciocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 1351
- 5 G. Lopez, J. Ruiz, C. Vicente, J. M. Marti, G. García, P. A. Chaloner, P.B. Hitchcock y R.M. Harrison, *Organometallics*, 11 (1992) 4090
- 6 M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* (2009) 2059
- 7 M. Cano, J. V. Heras, M. Maeso, M. Alvaro, R. Fernández, E. Pinilla, J. A. Campo y A. Monge, *J. Organomet. Chem.*, 534 (1997) 159
- 8 M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 633 (2001) 91
- 9 R. H. Crabtree, P. C. Demou, D. Eden, J. M. Michelcic, C. A. Prnell, J. M. Quirk y G. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6994
- 10 D. B. Grotjahn, Sang Van, D. Combs, D. A. Lev, C. Schneider, C. D. Incarvito, Kim-Chung Lam, G. Rossi, A. L. Rheingold, M. Rideout, C. Meyer, G. Hernandez, y L. Mejorado. *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 3347
- 11 S. Nieto, J. Perez, L. Riera, V. Riera y D. Miguel., *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 2244
- 12 R. Bieda, M. C. Winter y W. S. Sheldrick. *Acta Cryst.*, (2007) E63 m2473
- 13 F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, J. Zakrzewska-Czerwńska, A. Opolski, J. Wietrzyk y E. Wojdat. *Inorg. Chim. Acta.*, 334 (2002) 59
- 14 M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres. *Inorg. Chem. Commun.*, 5 (2002) 887
- 15 G. W. Cushing, W. A. Howard y K. Pang, *J. Mol. Struct.*, 797 (2006) 165
- 16 A. Lévai, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, I. Alkorta, J. Elguero y J. Jekö, *Eur. J. Org. Chem.*, (2006) 2825
- 17 (a) E. D. Raczynska, W. Kosinska, B. Osmialowski y R. Gawinecki, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 3561; (b) I. Alkorta, P. Goya, J. Elguero y S. P. Singh, *Natl. Acad. Sci. Lett.*, 30 (2007) 139
- 18 (a) V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky y O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 76 (200) 157; (b) R. M. Claramunt, C. Lopez, M. D. Santa María, D. Sanz y J. Elguero, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 49 (2006) 169; (c) A. L. Renard, C. A. Kilner, J. Kisher y M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 4206
- 19 (a) M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, J. Lafuente, C. Rivas y E. Pinilla, *Polyhedron*, 14 (1995) 1139; (b) M. Cano, J. V. Heras, M. Maeso, M. Alvaro, R. Fernández, E. Pinilla, J. A. Campo y A. Monge, *J. Organomet. Chem.*, 534 (1997) 159; (c) S. Nieto, J. Pérez, V. Riera, D. Miguel y C. Alvarez, *Chem. Commun.*, (2005) 546; (d) S. Nieto, J. Pérez, L. Riera, D. Miguel, J. A. Golen y A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 3407; (e) C. J. Carrasco, F. Montilla, E. Álvarez, C. Mealli, G. Mancac y A. Galindo, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 13711.
- 20 C. S. Hong, J. Koo, S. K. Son, Y. S. Lee, Y.S. Kim y Y. Do, *Chem. Eur. J.*, 7 (2001) 4243

- 21 (a) D. H. Choi, J. H. Yoon, J. H. Lim, H. C. Kim y C. S. Hong, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 5947; (b) J. Pérez y L. Riera. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009) 4913
- 22 A. V. Khripun, N. A. Bokach, S. I. Selivanov, M. Haukka, M. D. Revenco y V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2008) 1352
- 23 M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, S. Taboada y E. Carmona, *Organometallics*, 18 (1999) 139
- 24 C. Tejel, M. A. Ciriano, M. Millaruelo, J. A. López, F. J. Lahoz y L. A. Oro, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 4750
- 25 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M.R. Torres y M. Zarandona. *Organometallics*, 26 (2007) 1031
- 26 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, y M. R. Torres, *Organometallics*, 19 (2000) 5310
- 27 (a) B. J. Coe y S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, 203 (2000) 5; (b) B. de Bruin, J. A. Brands, J. J. J. Donners, M. P. J. Donners, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal y A. L. Spek, *Chem. Eur. J.*, 5 (1999) 2921; (c) M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona, *Organometallics*, 26 (2007) 5369
- 28 D. A. Johnson, W. C. Deese y A. W. Cordes, *Acta Cryst.*, (1981) B37, 2220
- 29 (a) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 48; (b) R. Bieda, M. C. Winter y W. S. Sheldrick, *Acta Cryst.*, (2007) E63 m2473; (c) F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, J. Zakrzewska-Czerwinska, A. Opolski, J. Wietrzyk y E. Wojdat, *Inorg. Chim. Acta*, 334 (2002) 59
- 30 D. B. Grotjahn, S. Van, D. Combs, D. A. Lev, C. Schneider, C. D. Incarvito, K. C. Lam, G. Rossi, A. L. Rheingold, M. Rideout, C. Meyer, G. Hernández y L. Mejorado, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 3347
- 31 R. Giménez, A. Elduque, J. A. López, J. Barberá, E. Cavero, I. Lantero, L. A. Oro y J. L. Serrano, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 10363
- 32 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres y M. Zarandona. *Organometallics*, 26 (2007) 1031
- 33 J. Ko, W. Joo y Y.K. Kong, *Bull Korean Chem. Soc.*, 8 (1987) 372
- 34 M. Iglesias, C. Del Pino y J. L. Nieto, *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) 7
- 35 C. Bianchini, A. Meli, D. Mazzi, M. Peruzzini y F. Zanolini, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6411
- 36 G. D. Vaughn, C. E. Strouse y J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1462
- 37 (a) C. Tejel, M. A. Ciriano, M. Millaruelo, J. A. López, F. J. Lahoz y L. A. Oro, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 4750; (b) J. P. Rourke, G. Stringer, P. Chow, R. J. Deeth, D. S. Yufit, J. A. K. Howard y T. B. Marder, *Organometallics*, 21 (2002) 429; (c) E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, L. Rey, C. Ruiz y E. Carmona, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4538; (d) M. L. H. Green y D. J. Jones, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 7 (1965) 115
- 38 T. G. Appleton, H. C. Clark y L. I. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335
- 39 R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 19 (2000) 249
- 40 P. S. Pregosin y R. W. Kunz, <sup>31</sup>P y <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes; Springer: Berlin, (1979)
- 41 G. D. Vaughn y J. A. Gladysz, *J. Am. Soc.*, 103 (1981) 5608
- 42 (a) H. Salem, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon y D. Milstein, *Organometallics*, 25 (2006) 2292; (b) P. Lara, M- Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, L. L. Santos y E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3512

- 43 L. M. Epstein y E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.*, 231 (2002) 165
- 44 J. N. Coalter, III, J. C. Huffman y K. G. Caulton, *Organometallics*, 19 (2000) 3569
- 45 (a) W. Yao, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 3007; (b) L. Epstein y E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.*, 231 (2002) 165; (c) J. Cugny, H. W. Scmalle, T. Fox, O. Blacque, M. Alfonso y H. Berke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 540
- 46 P. Cheliatsidou, D. F. S. White y D. J. Cole- Hamilton, *Dalton Trans.*, (2004) 3425
- 47 S. Pattanayak, S. Chattopadhyay, K. Ghosh, S. Ganguly, P. Ghosh, S. Ganguly, P. Ghosh y A. Chakravorty, *Organometallics*, 18 (1999) 1486



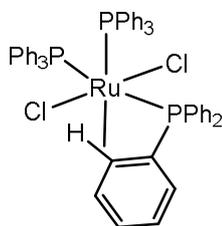
## II.5.- REACTIVIDAD DE $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{-NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$ CON ÓXIDO DE DIFENILFOSFINA.

En los capítulos anteriores se ha comprobado que algunos ligandos, tales como el óxido de difenilfosfina y el pirazol, son capaces de formar enlaces de hidrógeno con el grupo acilo del ligando *o*-(difenilfosfina)benzaldehído coordinado al centro metálico. Se pensó que sería interesante estudiar la posibilidad de esta interacción en compuestos derivados de la quinolina-8-carbaldehído. Para ello se eligieron los obtenidos en el capítulo I. Por tanto, y como terminación de este trabajo, se han retomado los complejos del tipo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$  (7 – 9) y se ha ensayado su reactividad frente al óxido de difenilfosfina. En un principio era de esperar la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares O-H-O entre el grupo O-H de la forma trivalente del ligando óxido de difenilfosfina y el acilo de la quinoleína que estabilizara las especies resultantes. Sin embargo, los resultados que se detallan a continuación han sido inesperados. Los nuevos complejos obtenidos presentan el enlace buscado, pero además muestran una interacción C-H-M, como se discute más adelante.

El estudio de las interacciones débiles, como los enlaces de hidrógeno y las interacciones agósticas C-H-M es un tema de interés. Se conocen numerosos compuestos que presentan enlaces de hidrógeno. Este tipo de interacción está considerada como un enlace de tres centros y cuatro electrones (3c-4e). La formación de enlaces de hidrógeno puede promover el ensamblaje entre unidades mononucleares e introducir un alto grado de direccionalidad que pueden conferir propiedades especiales en el material resultante.<sup>1 - 4</sup> En el capítulo anterior hemos podido observar la importancia de la formación de estos enlaces.

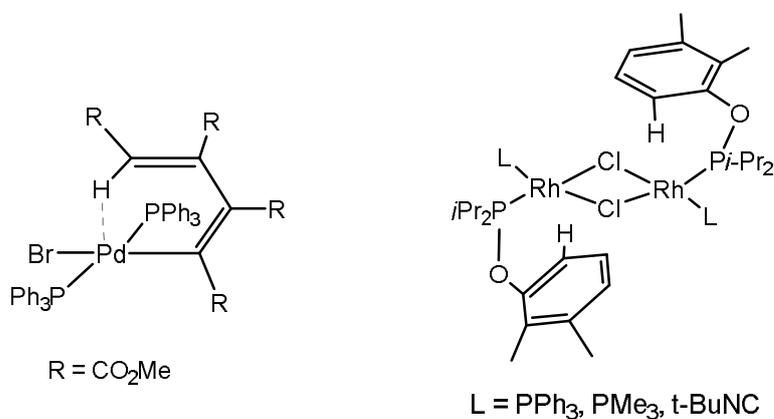
Interacción agóstica es un término que describe una interacción débil entre un enlace C-H y un metal de transición coordinativamente insaturado.<sup>5</sup> La denominación agóstico fue usada por primera vez en la Química Organometálica por M. Green y M. Brookhart.<sup>6</sup> Estas interacciones, en las que hay una donación de densidad electrónica del enlace C-H al centro metálico, a diferencia del enlace de hidrógeno, se consideran de tres centros y dos electrones (3c-2e).<sup>6</sup> Se ha propuesto que muchas transformaciones catalíticas, tales como la adición oxidativa o la eliminación reductiva, en las que tiene lugar una activación de enlace C-H,<sup>7, 8</sup> se producen a través de una interacción de este tipo. Frecuentemente, estas interacciones involucran a grupos alquilo o arilo que se

mantienen cerca de los centros metálicos a través de un enlace  $\sigma$  adicional.<sup>6, 9</sup> Así, en el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , que se muestra en la Figura 131, se observa una interacción entre el centro de Ru(II) y el enlace C-H en la posición *orto* de uno de los nueve anillos fenilo.<sup>10</sup>



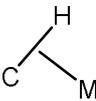
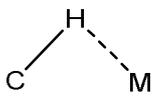
**Figura 131.** Complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  que presenta una interacción agóstica.

Algunas de estas interacciones entre el enlace C-H y el centro metálico no pueden ser descritas ni como enlace de hidrógeno ni como agósticas. La denominación de estas interacciones ha experimentado cambios desde el momento en que fueron descritas por Brammer y colaboradores,<sup>11</sup> que propusieron una participación importante de interacción tipo enlace de hidrógeno para el complejo *trans*- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4\text{H}\}\text{Br}]$  recogido en la Figura 132. Con posterioridad Venanzi y colaboradores<sup>12</sup> introdujeron el término "pregóstica" o pseudo-agóstica<sup>13</sup> y finalmente Lippard y colaboradores introdujeron el término "anagóstica", más apropiado para describir interacciones que no pueden considerarse de 3-centros-2-electrones, y que son interacciones intermedias entre el enlace de hidrógeno y la interacción agóstica. Los complejos de tipo  $[\text{RhCl}(i\text{-Pr}_2\text{POXY})(\text{L})_2]$  ( $\text{Xy} = 2,3\text{-xylyl}$ ;  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, t\text{-BuNC}$ ), recogidos en la Figura 132,<sup>14</sup> son un ejemplo donde se dan este tipo de interacciones metal-hidrógeno anagóstica. En definitiva, este término se utiliza para referirse en general a cualquier interacción C-H-M que no es agóstica.<sup>15</sup>



**Figura 132.** Ejemplos de complejos con interacciones anagósticas.

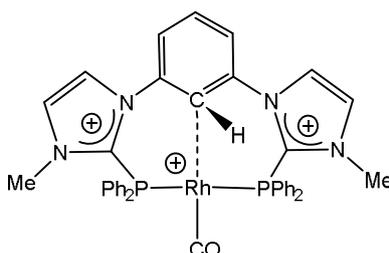
En la bibliografía se recogen un gran número de publicaciones dedicadas al estudio de estas interacciones agósticas,<sup>6, 16</sup> interacciones anagósticas<sup>17</sup> o de enlace de hidrógeno.<sup>11, 18</sup> Aunque la división entre estos tipos de interacciones no es rígida, cada una tiene propiedades espectroscópicas y estructurales diferentes que les permiten distinguirse entre sí. La Tabla 49 muestra las diferentes propiedades de los distintos tipos de interacciones C-H-M.<sup>14</sup>

<b>Tabla 49. Comparación entre interacciones de tipo C-H-M</b>			
	<b>Agóstica</b>	<b>Anagóstica</b>	<b>Enlace - H</b>
			C-H----M
Enlace	3c - 2e	-	3c - 4e
$\Delta\delta(\text{ppm})$	campo alto	campo bajo	campo bajo
Ángulo C-H---M (°)	90 - 140	110 - 170	160 - 180
Distancia M-H (Å)	1.8 - 2.3	2.3 - 2.9	2.7 - 3.5

Las interacciones agósticas C-H-M se caracterizan por distancias M-H relativamente cortas, ángulos de enlace C-H-M pequeños y un alargamiento de la distancia del enlace C-H como consecuencia de la donación de densidad de carga al centro metálico.<sup>6</sup> Estas interacciones presentan una serie de características de RMN específicas, tales como cambios en el desplazamiento químico de la resonancia del protón del enlace C-H hacia campos más altos, acoplamiento M-H para los metales activos en RMN, y reducción del valor de la constante de acoplamiento  $^1J(\text{C-H})$  para el carbono del enlace C-H, que puede ir desde 50 a 100 Hz.<sup>6, 16a</sup> Por su parte, las interacciones anagósticas se caracterizan por distancias M...H relativamente largas y ángulos de enlace C-H...M mayores.<sup>17b-d, 19, 20</sup> En los espectros de RMN no se observan ni el acoplamiento con metales activos del protón que participa en la interacción ni los cambios de la constante  $^1J(\text{C-H})$  hacia valores menores. Su característica espectroscópica principal es un cambio en los desplazamientos químicos de los protones implicados hacia campos bajos.<sup>17e</sup> Esta última observación también se encuentra en la descripción de los enlaces de hidrógeno.

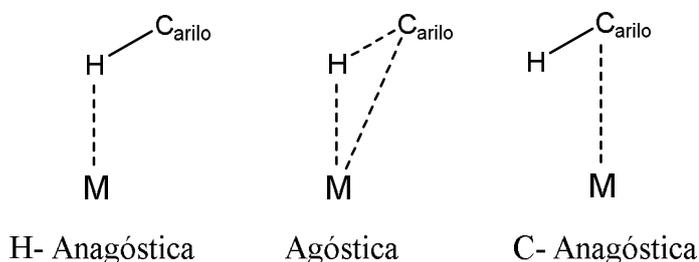
Las interacciones agósticas son frecuentes en complejos de metales  $d^6$ - $ML_5$  que presentan distancias cortas y ángulos pequeños.<sup>8,21</sup> En un gran número de complejos de metales de transición  $d^8$  plano-cuadrados, la interacción C-H-M resulta ambigua y frecuentemente intermedia entre el enlace de hidrógeno y la interacción anagóstica C-H $\cdots$ M,<sup>18e, 19</sup> tal y como se dedujo examinando las correspondientes características estructurales.

Recientemente, se ha descrito un nuevo tipo de interacción en complejos de rodio tipo pinza P(CH)P, como el que se recoge en la Figura 133, denominado interacción “C-anagóstica” o interacción  $\eta^1$ -C.<sup>22</sup> Las características espectroscópicas de complejos con estas interacciones son en el espectro de  $^1H$  RMN, un ligero aumento (en torno a una unidad) en el desplazamiento químico del protón C-H, por el contrario en el espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  RMN se observa una evidente disminución del valor de desplazamiento químico del carbono del enlace C-H (aproximadamente de 10 unidades).



**Figura 133.** Complejo con interacción de tipo C-Anagóstica.

Este nuevo concepto cierra así las series de las interacciones C-H $\cdots$ M (arilo) agóstica-anagóstica (Figura 134).

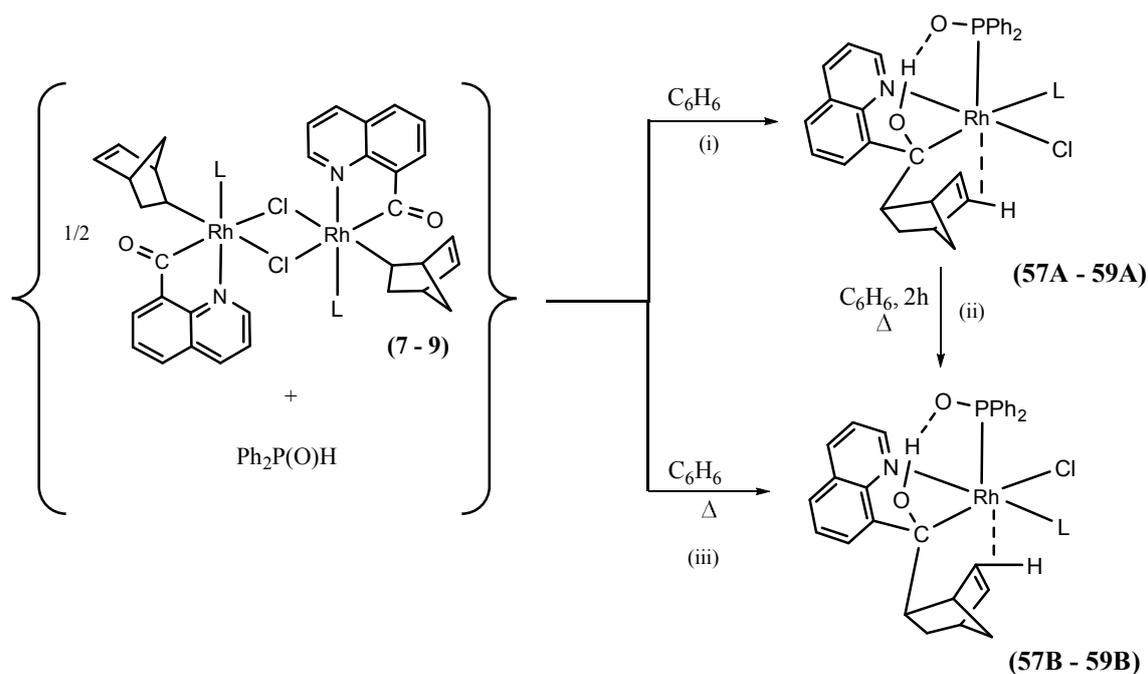


**Figura 134.** Clasificación de las interacciones C-H $\cdots$ M.

### II.5.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$

La reacción de los complejos  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$  (**7 - 9**) con óxido de difenilfosfina, conduce a la formación de complejos insaturados mononucleares de Rh(III), de formulación  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  (L= 4pic, (**57**); py, (**58**); iquin (**59**)). En esta reacción se produce la ruptura del puente cloruro y la coordinación del ligando fosfina, manteniéndose coordinado el ligando (L). El grupo norbornenil que inicialmente se encuentra coordinado al rodio de manera  $\sigma\text{-C}_7\text{H}_9$  migra hacia el carbono del grupo acilquinolina, con lo que se genera una vacante coordinativa. Así, este carbono varía su hibridación de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$  y el oxígeno al que está unido experimenta una transferencia de hidrógeno desde el ligando óxido de difenilfosfina que se transforma en fosfinito. En estos complejos se establece también un enlace de hidrógeno intramolecular O-H---O entre el oxígeno del ligando  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{OH})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl}$  coordinado como quelato ( $-\kappa\text{N}$ ,  $\kappa\text{C}$ ) y el oxígeno del ligando fosfinito  $\text{Ph}_2\text{PO}$ . Finalmente, y con objeto de alcanzar la saturación coordinativa, se establece una interacción C-H-M débil que implica al rodio y a uno de los grupos CH de la olefina, como se muestra en el Esquema 20(i).

Dependiendo de las condiciones de reacción, es posible obtener dos tipos de isómeros diferentes. A temperatura ambiente se forman los complejos **57A - 59A** con cloruro en trans al nitrógeno de la quinolina. La disolución de estos complejos en benceno en condiciones de reflujo, Esquema 20(ii), permite obtener nuevos complejos con características similares y en los que proponemos un intercambio en la posición de los ligandos cloruro y (L) y en los que se mantiene el enlace de hidrógeno. Así, a la hora de describir los complejos hemos considerado oportuno referirnos a ellos como productos cinéticos en el caso de los complejos obtenidos en primer lugar, y productos termodinámicos en el caso de los complejos **57B - 59B**, obtenidos por calentamiento. Estos últimos pueden obtenerse también mediante síntesis directa en condiciones de reflujo como se muestra en el Esquema 20(iii).



**Esquema 20.** Síntesis de los complejos  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  ( $\text{L} = 4\text{pic}, \mathbf{57}$  ;  $\text{py}, \mathbf{58}$ ;  $\text{iquin}, \mathbf{59}$ ).

### II.5.1.1.- Caracterización de los productos Cinéticos.

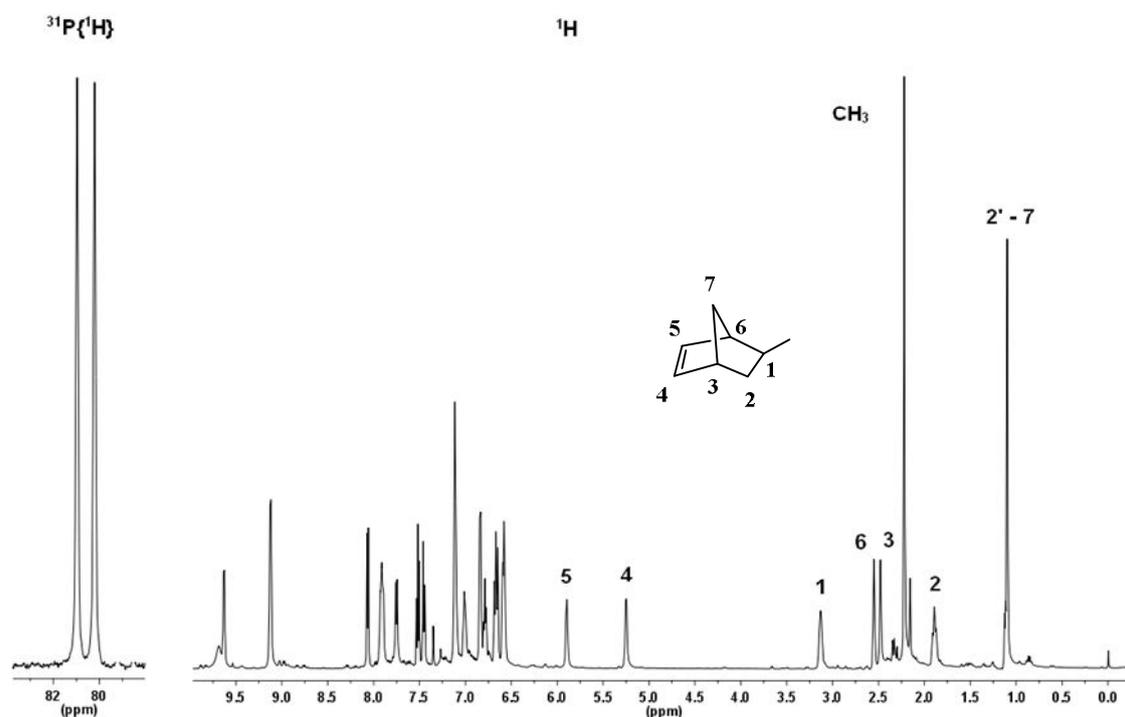
Como puede verse en el Esquema 20(i), la reacción entre los complejos  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})_2]$  (**7- 9**) y el óxido de difenilfosfina a temperatura ambiente en benceno y en la relación estequiométrica  $\text{Rh} : \text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H} = 1 : 1$ , genera inicialmente una suspensión que conduce a la obtención de los complejos mononucleares insaturados de rodio(III) solubles, de formulación  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  (**57A – 59A**), en los que proponemos que el cloruro se sitúa en trans al nitrógeno de la quinolina.

Los espectros de infrarrojo de estos complejos presentan una diferencia fundamental con respecto a los compuestos de partida, y es la ausencia de la banda correspondiente a la vibración del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del ligando  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO}$  coordinado como quelato, lo que parece indicar la desaparición del acilo. En los espectros aparece una banda en torno a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los ligandos heterocíclicos.<sup>23, 24</sup> Las disoluciones de estos compuestos en acetona con valores inferiores a  $10 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , se encuentran en el rango de no electrolitos.

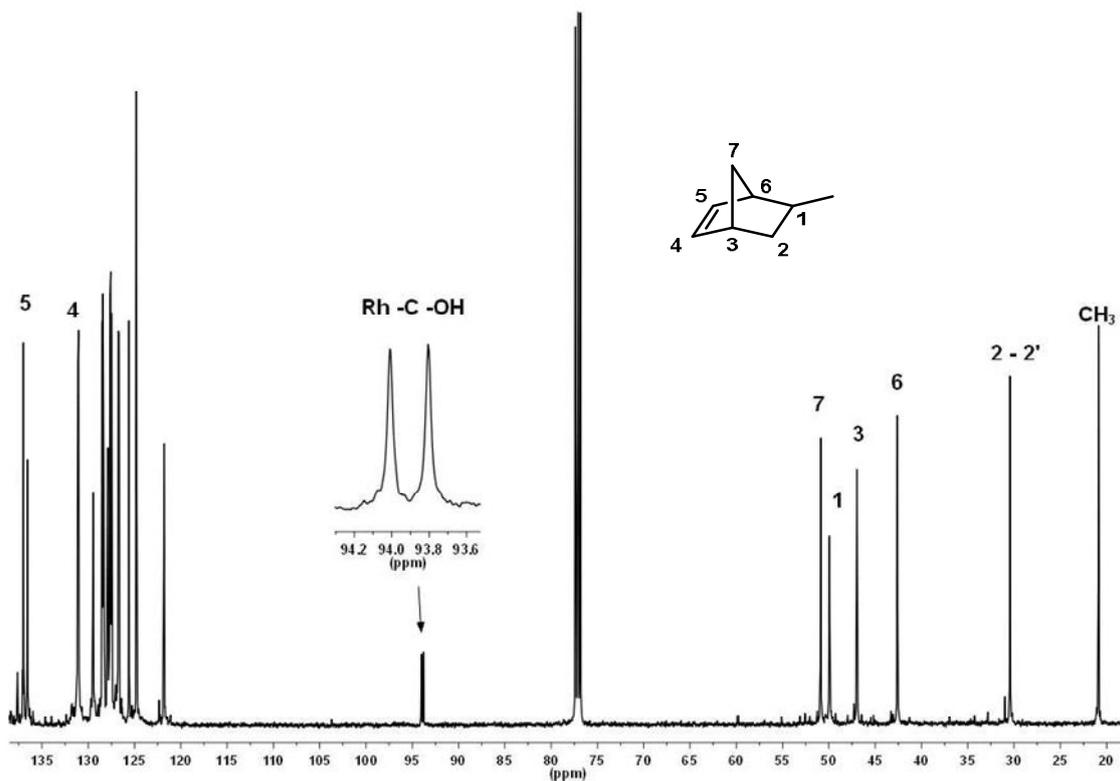
A continuación describiremos el estudio por resonancia magnética multinuclear del complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) que se ha realizado sobre una disolución del mismo en  $\text{CDCl}_3$ , y cuyos espectros se muestran en las Figuras 135 - 136. Los experimentos en 2D COSY y HSQC que aparecen en la Figura 137, nos han permitido asignar los protones y carbonos correspondientes al grupo norbornenil.

El espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo **57A** que se recoge en la Figura 135, muestra un doblete a 80.6 ppm como consecuencia del acoplamiento con el rodio, con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{Rh}, \text{P})$  de 153 Hz, lo que indica que se ha producido la coordinación del nuevo ligando fosfina.

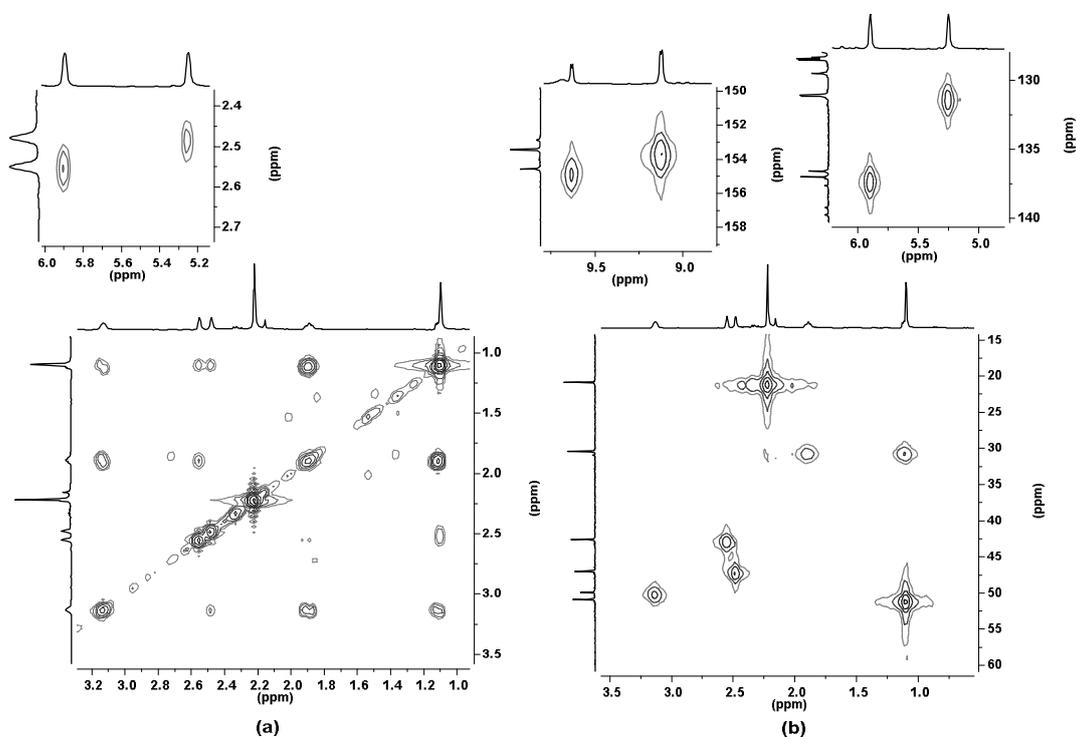
Los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  RMN muestran diferencias significativas con respecto a los de los productos de partida que son indicativas de la transformación producida.



**Figura 135.** Espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 136.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 137.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**).

El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, que aparece en la Figura 136, muestra dos diferencias a destacar con respecto a los complejos de partida. Una de ellas corresponde a la señal del carbono C1, que en el compuesto de partida aparecía como multiplete, mientras que en el complejo **57A** aparece como singlete, lo que sugiere que en este caso no se encuentra unido a rodio y además a campo significativamente más bajo, 49.9 ppm, tal y como se recoge en la Tabla 49. Como ya se mencionó en el capítulo I, la adición de fosfinas al complejo de partida (**7**) conduce a la eliminación reductiva de cetona, obteniéndose el producto de hidroacilación  $\text{C}_9\text{H}_6\text{C}(\text{O})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})$  (**10**), que presenta un valor de desplazamiento químico para C1 de 52.9 ppm también como singlete (Tabla 49). En el complejo relacionado  $[\text{RuCl}(\text{C}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,<sup>25</sup> donde el grupo norbornenil tampoco se encuentra unido al metal sino como sustituyente de un grupo acilo coordinado, este valor aparece a campo todavía más bajo como puede verse en la Tabla 49.

Por otro lado, la señal correspondiente al grupo acilo que aparecía en el complejo de partida a 228.1 ppm, ha desaparecido y se observa una nueva señal a 93.9 ppm, que aparece como doblete lo que puede ser debido a que se encuentra desdoblado por el rodio con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$  de 26 Hz y que confirma la formación de un carbono  $\text{sp}^3$ , de un grupo carboxi (C-O). Tanto en el producto de hidroacilación **10**, como en el complejo  $[\text{RuCl}(\text{C}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  se observan señales en la región de 200 ppm. En el complejo de rutenio es posible observar el acoplamiento con fosfinas coordinadas, con una constante de acoplamiento  $^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$  de 8 Hz.

**Tabla 49. Datos de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los complejos **7**, **57A**, producto de hidroacilación (**10**) y  $[\text{RuCl}(\text{C}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$**

	<b>7</b>		<b>57A</b> ( $T^a$ ambiente)		<b>(10)</b>		<b>Ru</b>	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1	3.08(s)	39.0(m)	3.13(m)	49.9(s)	4.51(m)	52.9(s)	4.53(ddd)	60.5(d)
2'	-0.19(d)	31.3(s)	1.89(d)	30.4(s)	1.75(dd)	28.3(s)	1.04(ddd)	32.3(t)
$^2J_{\text{gem}}$	11.2		13.0		11.7		11.0	
$^3J(\text{H}, \text{H})$					4.3		5.0; 2.0	
2	0.88(m)	31.3(s)	1.10(m)	30.4(s)	1.98(ddd)	28.3(s)	1.25(dd)	32.3(t)
$^3J(\text{H}, \text{H})$					12.3;9.0;3.7		3.9	
3	2.18(s)	41.2(s)	2.48(s)	46.9(s)	2.96(s)	43.0(s)	2.52(m)	43.3(s)
4	5.18(s)	135.2(s)	5.25(s,a)	131.1(s)	6.25(dd)	137.7(s)	6.13(dd)	135.2(d)
$^3J(\text{H}, \text{H})$					5.6; 3.0		5.4;3.0	
5	3.87(m)	133.0(s)	5.90(s,a)	137.0(s)	5.91(dd)	132.0(s)	5.85(dd)	136.5(d)
$^3J(\text{H}, \text{H})$					2.7			
6	2.43(s)	49.4(s)	2.55(s)	42.6(s)	3.00(s)		2.62(m)	46.8(d)
7-7'	0.88(m)	50.2(s)	1.10(m)	50.9(s)	1.42(s)	49.8(s)	0.86(dm) 1.13(ddm)	49.1(t)
$\delta\text{CO}$		228.1(s,a)		93.9 (d)		207.2(s)		243.0(t)
$^1J(\text{Rh}, \text{C})$				26				

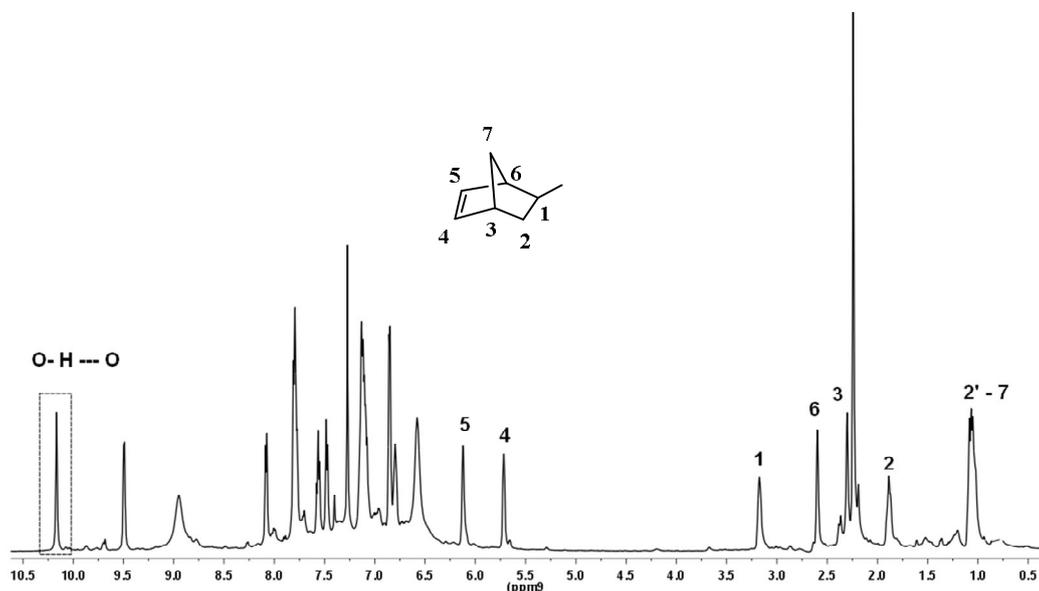
Estas evidencias parecen indicar que efectivamente, se ha producido la migración del grupo norbornenil, desde el rodio al carbono del fragmento acilquinolina, como consecuencia de la coordinación de la fosfina y que en este caso no se produce la eliminación reductiva de la cetona. Esta nueva situación parece también confirmarse observando los valores de desplazamiento químico de los protones olefinicos en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 135). Así, el protón H5 se desplaza hacia campo bajo, pasando de 3.87 ppm en **7** a 5.90 ppm en **57A**. Este último valor es análogo al encontrado en el producto de hidroacilación (**10**) descrito anteriormente, donde aparece

a 5.91 ppm y también en el complejo de rutenio  $[\text{RuCl}(\text{C}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , como se muestra en la Tabla 49. Por otra parte, el protón H4 apenas varía, con valores de desplazamiento químico de 5.18 ppm en el producto de partida y 5.25 ppm en el complejo **57A**, y supone un desplazamiento de 1 ppm hacia campos más altos con respecto a los valores que presentan el producto de hidroacilación (**10**) a 6.25 ppm y el complejo de rutenio a 6.13 ppm. Esto podría ser indicativo de una débil interacción agóstica, ya que como se ha mencionado anteriormente una característica de estas interacciones es el desplazamiento del protón implicado hacia campo alto. Sin embargo, no hemos podido observar desdoblamiento de la señal debida al rodio, lo que en cualquier caso puede ser debido a la anchura que presentan las señales correspondientes a los protones olefínicos. Por su parte los carbonos C4 y C5 presentan desplazamientos químicos semejantes a los observados en el complejo **10** o en el complejo de rutenio.

El cambio en la hibridación del carbono unido a oxígeno en el grupo acilquinolina de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ , requiere de la formación de un nuevo enlace por parte de dicho oxígeno. No habiendo encontrado ninguna señal en los espectros a temperatura ambiente que se pueda asignar a un grupo hidroxilo y que pudiera indicar además la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular, se ha realizado el estudio por RMN multinuclear del complejo **57** a  $-60^\circ\text{C}$  (Figura 138), así como los experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC. En general, no se han encontrado variaciones significativas en los espectros de protón, fósforo y carbono, exceptuando una nueva señal en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN, a 10.17 ppm que no se correlaciona con ningún protón en el experimento en dos dimensiones COSY, ni con ningún carbono en el correspondiente HSQC. Puede pensarse que corresponda al protón hidroxílico transferido por la fosfina, implicado en enlace de hidrógeno O-H---O con el oxígeno del grupo  $\text{Ph}_2\text{PO}$ , que no se aprecia en disolución a temperatura ambiente. Además, cuando se añaden unas gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , sobre la disolución del complejo en  $\text{CDCl}_3$  se observa la desaparición de la señal a 10.17 ppm debido al intercambio de dicho protón con el disolvente.

En la disposición propuesta para **57A** el nuevo grupo hidroxialquilo formado se encuentra en situación cis con respecto al grupo  $\text{Ph}_2\text{PO}$  y también en cis con respecto al cloruro. La observación de la señal correspondiente únicamente a bajas temperaturas

puede ser indicativa de formación de enlaces de hidrógeno de tipo O-H---O o O-H---Cl alternativos a temperatura ambiente.



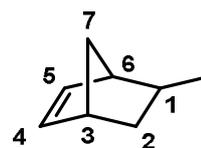
**Figura 138.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) a  $-60^\circ\text{C}$ .

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN junto con los experimentos 2D COSY y HSQC a  $-60^\circ\text{C}$ , se recogen en las Figuras 33 - 34 del Material Suplementario.

La reacción de los complejos  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$  ( $\text{L} = \text{py}$ , **8**; iquin, **9**) con óxido de difenilfosfina en benceno, también conduce a la formación de complejos análogos al **57A**,  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{py}$ , (**58A**); iquin, (**59A**)), que en estos casos aparecen mezclados con pequeñas cantidades de los productos termodinámicos, **58B** y **59B**. La Tabla 50 recoge los datos de resonancia magnética multinuclear para los tres productos cinéticos (**57A** - **59A**), cuyas características espectroscópicas son muy semejantes.

Los espectros de resonancia magnética multinuclear junto con los experimentos en dos dimensiones (COSY y HSQC) del complejo **58A** se mostrarán en el siguiente apartado para ilustrar la isomerización que tiene lugar en estos complejos, mientras que los correspondientes espectros del complejo **59A** se recogen en las Figuras 35 - 38 del Material Suplementario.

**Tabla 50. Datos de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  (L = 4pic, (57A); py, (58A); iquin, (59A))**



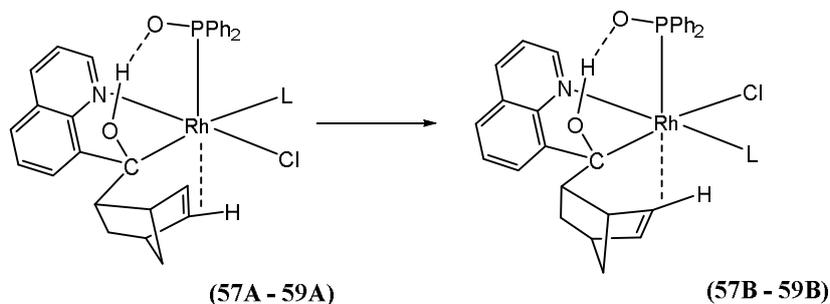
Complejo	57A		58A		59A	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1	3.13(m)	49.9(s)	3.16(m)	50.1(s)	3.21(m)	50.1(s)
2'	1.89(d)	30.4(s)	1.89(d)	31.3(s)	1.15(d)	30.6(s)
$^2\text{J}_{\text{gem}}$	13.0		11.2		9.3	
2	1.10(m)	30.4(s)	1.09(m)	30.5(s)	1.88(m)	30.6(s)
3	2.48(s)	46.9(s)	2.45(s)	47.1(s)	2.52(s)	47.1(s)
4	5.25(s,a)	131.1(s)	5.33(s,a)	131.0(s)	5.31(s,a)	130.8(s)
5	5.90(s,a)	137.0(s)	5.93(s,a)	137.1(s)	5.91(s,a)	137.1(s)
6	2.55(s)	42.6(s)	2.55(s)	42.1(s)	2.52(s)	42.6(s)
7	1.10(m)	50.9(s)	1.09(m)	50.8(s)	1.10(m)	50.9(s)
$\delta(\text{CO})$		93.9 (d)		94.3 (d)		94.4 (d)
$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO})$		26		26		26
$\delta\text{P}$		80.6 (d)		80.2 (d)		80.1 (d)
$^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$		153		152		153

### II.5.2.- Isomerización de los productos cinéticos $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$ .

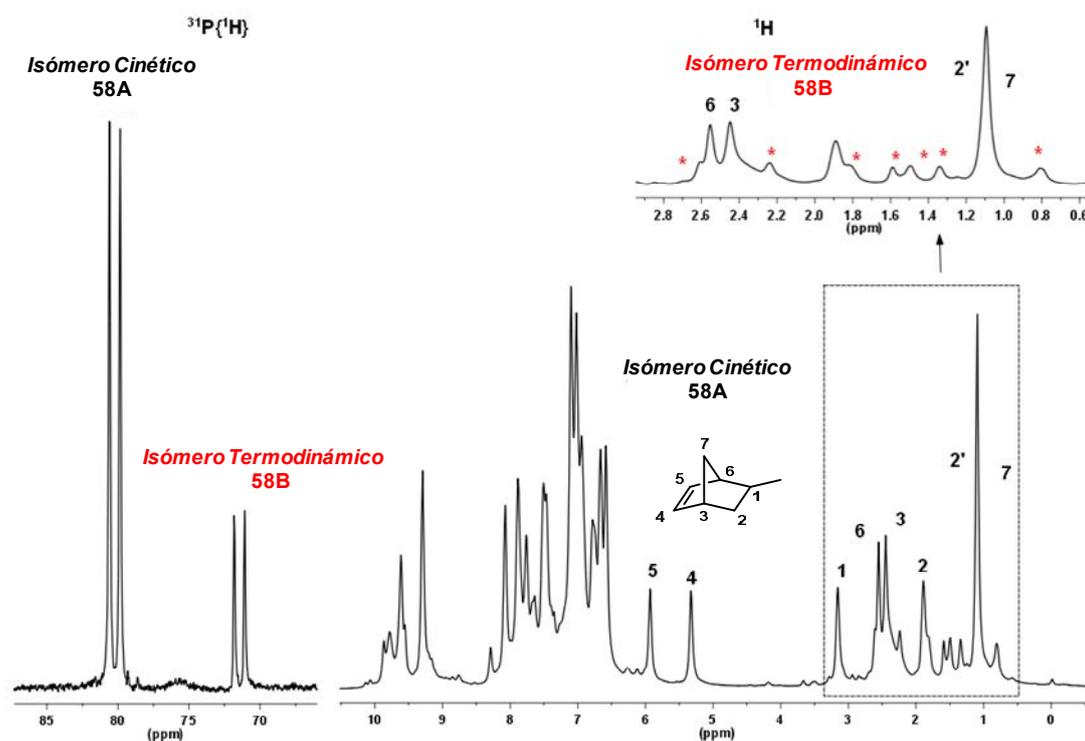
Tal y como se indica en el apartado anterior, no ha sido posible la obtención de los complejos  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  (L = py, (58A); iquin, (59A)) puros, ya que aparecen mezclados con el otro isómero al que hemos denominado producto termodinámico, lo que indica que en estos casos la isomerización comienza a producirse incluso a temperatura ambiente. En base a la intensidad de las señales de los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN estimamos que las proporciones 58A:58B y 59A:59B son de 4:1 y 14:1, respectivamente.

El complejo en el que aparece una mayor proporción del supuesto isómero termodinámico es  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (58A), por lo que ha sido elegido para ilustrar la presencia de ambos isómeros, consecuencia de la reacción

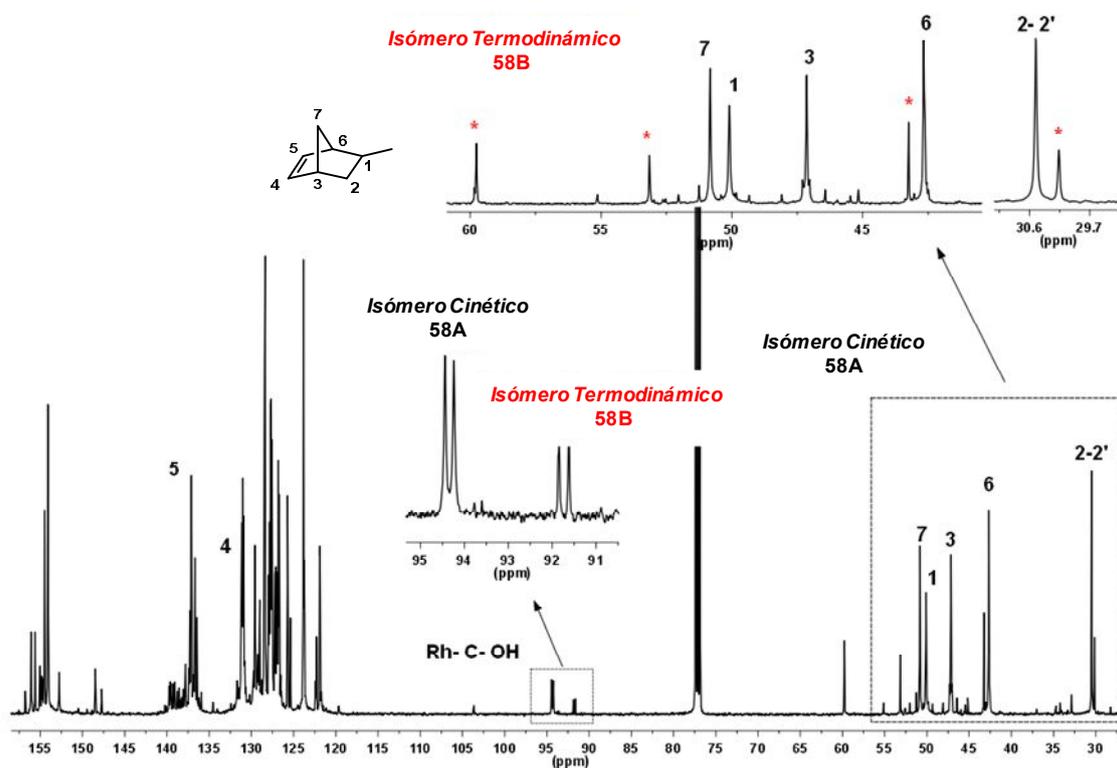
reflejada en la Reacción 22, donde se muestra el intercambio en la posición de los ligandos cloruro y (L). Por lo tanto, vamos a analizar los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de este complejo que se muestran a continuación en las Figuras 139 y 140. Los experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC, se recogen en la Figura 41 del Material Suplementario.



**Reacción 22.** Isomerización de los complejos **57A - 59A**.



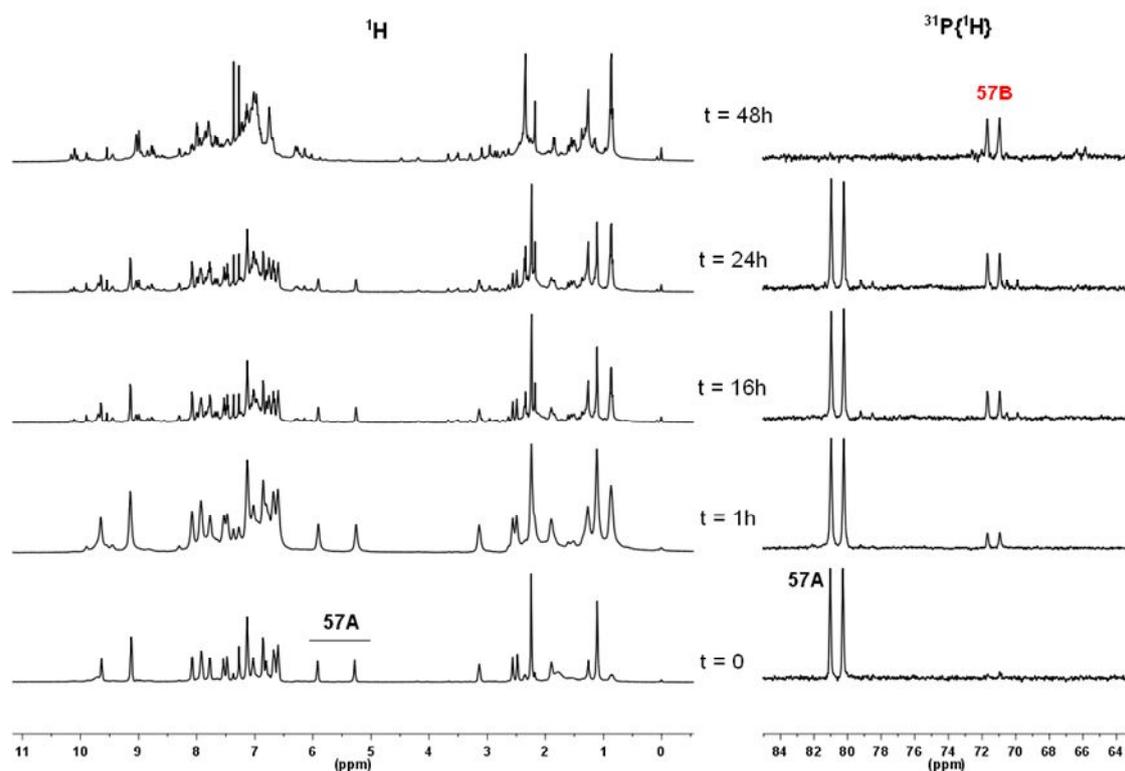
**Figura 139.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN con mezclas de los isómeros cinético (**58A**) y termodinámico (**58B\***) del complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.



**Figura 140.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN con mezclas de los isómeros cinético (**58A**) y termodinámico (**58B\***) del complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

Analizando el espectro de fósforo vemos que aparece una nueva señal desplazada hacia campo ligeramente más alto con respecto a la del complejo **58A**, a 71.3 ppm en forma de doblete con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  de 147 Hz, correspondiente al isómero termodinámico y que indica la coordinación del fosfito. En cuanto al espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observa una nueva señal a 91.6 ppm en forma de doblete con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$  de 29 Hz, indicando la presencia del grupo C-OH coordinado en el nuevo complejo.

El hecho de observar mezclas de los dos isómeros en  $\text{CDCl}_3$ , nos llevó a la idea de seguir la transformación en este disolvente. Así, registrando los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) en  $\text{CDCl}_3$  a diferentes tiempos, se observa la transformación completa del complejo **57A** en **57B** en 48 horas, como se muestra en la Figura 141.



**Figura 141.** Isomerización del compuesto **57A** en **57B**. Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN en  $\text{CDCl}_3$ .

También se estudió la reacción de formación del complejo **57A** “in situ” en  $\text{C}_6\text{D}_6$  y se siguió del mismo modo su variación en el tiempo por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  observándose el mismo comportamiento que en  $\text{CDCl}_3$ , aunque la reacción es más lenta. Esto nos llevó a elevar la temperatura para disminuir el tiempo de la reacción.

### II.5.3.- Caracterización de los productos Termodinámicos.

Como acabamos de mencionar en el apartado anterior, la disolución de los productos cinéticos **57A** - **59A**, bien en  $\text{CDCl}_3$  o en benceno permite obtener los isómeros de mayor estabilidad termodinámica  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  (**57B** - **59B**). Para acelerar esta transformación se decidió realizarla en benceno en condiciones de reflujo. La obtención de estos complejos puede llevarse a cabo también por síntesis directa a partir de los complejos  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})_2]$  (**7** - **9**) y óxido de difenilfosfina, en benceno y en condiciones de reflujo.

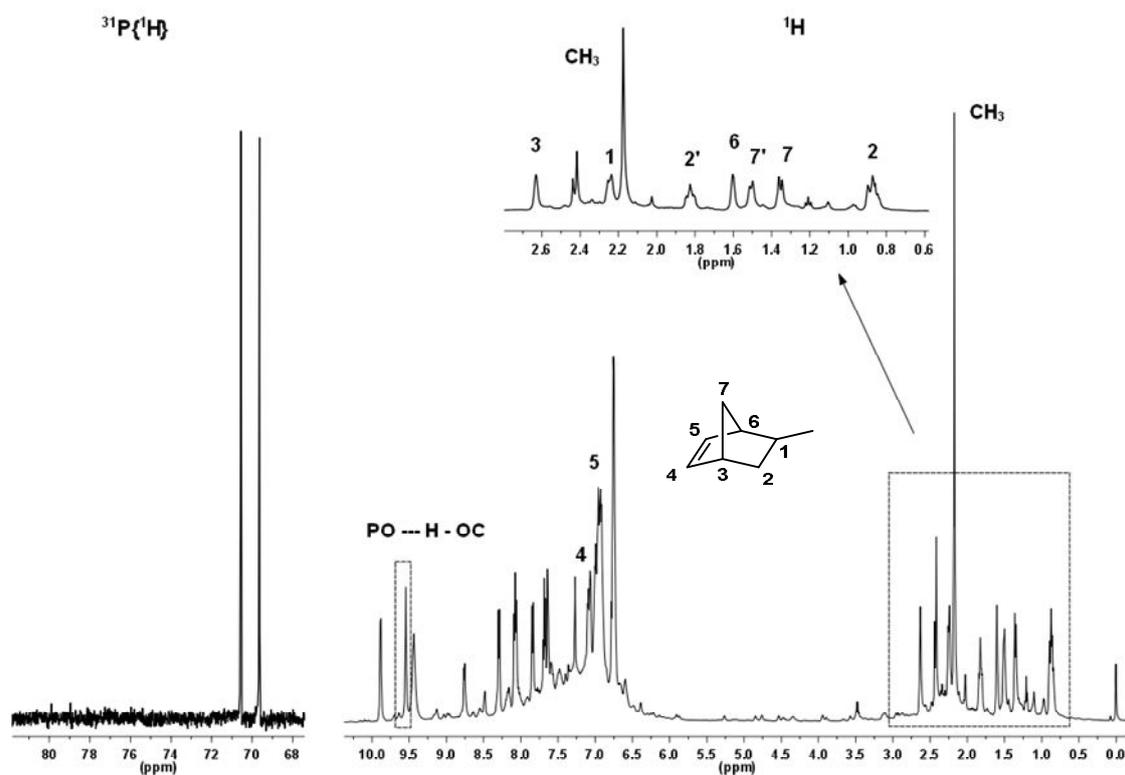
Los espectros de infrarrojo de los complejos **57B** - **59B** no muestran diferencias significativas con respecto a los de los compuestos cinéticos (**57A** - **59A**). Las disoluciones de estos compuestos en acetona muestran valores que se encuentran en el rango de no electrolitos.

El estudio de estos complejos por resonancia magnética multinuclear se ha llevado a cabo sobre disoluciones de los mismos en  $\text{CDCl}_3$ . Para describir estos complejos analizaremos, al igual que hemos hecho anteriormente, el complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**). Los resultados obtenidos, junto con los resultados del complejo **57A** se recogen en la Tabla 51, con fines comparativos.

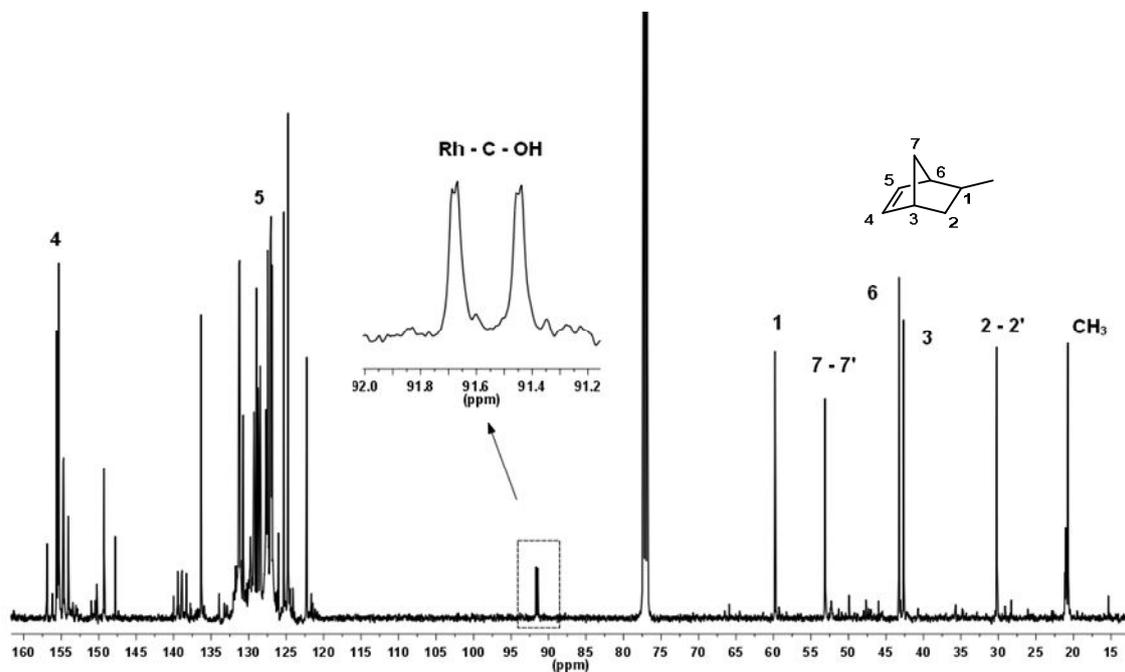
En la Figura 142, se muestran los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  RMN del complejo **57B** en  $\text{CDCl}_3$ . El espectro de fósforo presenta al igual que en el complejo **57A** una señal en forma de doblete pero en este caso a 71.3 ppm, es decir desplazada unos diez ppm hacia campo alto con una constante  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$  de 149 Hz. En cuanto al espectro de protón, llama la atención el desplazamiento de los protones olefinicos H4 y H5, hacia campo más bajo con respecto al complejo **57A**, con valores de 7.08 y 6.95 ppm respectivamente, como se recoge en la Tabla 51. Otra diferencia importante con respecto al complejo **57A**, es la aparición de una señal hidroxilo a 9.54 ppm que se atribuye al protón implicado en enlace de hidrógeno intramolecular con el fosfinito, y que desaparece al añadir unas gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$  debido al intercambio con el protón del disolvente. Esta señal se observa incluso a temperatura ambiente, lo que puede deberse a que en el isómero termodinámico el hidroxilo se encuentra trans al cloruro, por lo que solo puede formar el enlace de hidrógeno con el oxígeno del difenilfosfinito. En el complejo **57A** esta señal únicamente se observaba al bajar la temperatura.

En cuanto al espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (Figura 143), podemos decir que la señal correspondiente al grupo C-OH que aparece ahora a 91.6 ppm como doblete, con constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{C})$  de 29 Hz y  $^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$  de 2 Hz, apenas ha variado su desplazamiento químico. Por el contrario los carbonos C4 y C5 del grupo norbornenil han experimentado cambios algo mayores en su desplazamiento. El carbono C5 que aparecía a 137.0 ppm en el complejo **57A**, aparece ahora desplazado hacia campo más alto a 127.5 ppm. Por el contrario, el carbono C4 ha experimentado un

cambio significativo desplazando su valor hacia campo más bajo variando de 131.1 a 154.7 ppm.

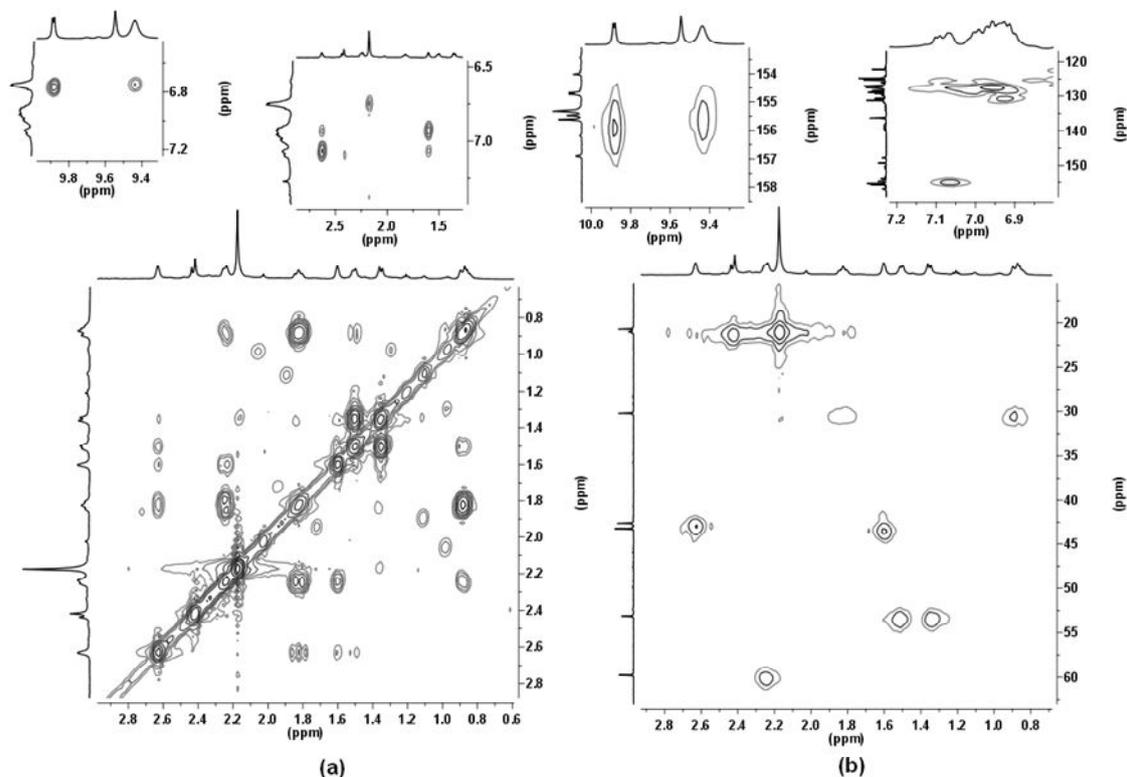


**Figura 142.** Espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 143.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**) en  $\text{CDCl}_3$ .

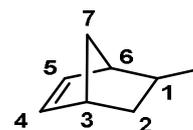
La Figura 144, que se muestra a continuación recoge los experimentos en dos dimensiones, COSY y HSQC, que nos han permitido asignar las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del grupo norbornenil.



**Figura 144.** Experimentos RMN 2D en  $\text{CDCl}_3$ : (a) COSY y (b) HSQC de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**).

Analizando las variaciones espectroscópicas de los protones y carbonos olefinicos, planteamos la posibilidad de que ahora se esté produciendo una interacción débil C-H-M de tipo anagóstica que en base al espectro de  $^1\text{H}$  RMN, podría implicar a los dos protones (H4, H5), puesto que estas interacciones se caracterizan por el desplazamiento hacia campo bajo, como es el caso donde pasamos de 5.25 y 5.90 ppm para H4 y H5 en **57A** a 7.08 y 6.95 ppm en **57B**, respectivamente. Los datos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN podrían indicar que el C5, desplazado hacia campo alto podría estar también interviniendo en una interacción con el centro metálico.

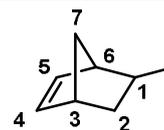
**Tabla 51. Datos de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A** y **57B**)**



Complejo	<b>57A</b>		<b>57B</b>	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1	3.13(m)	49.9(s)	2.25(m)	59.3(s)
2'	1.89(d)	30.4(s)	1.83(d)	30.2(s)
$^2\text{J}_{\text{gem}}$	13.0		12.6	
2	1.10(m)	30.4(s)	0.86(d)	30.2(s)
3	2.48(s)	46.9(s)	2.63(s)	42.6(s)
4	5.25(s,a)	131.1(s)	7.08 (m)	154.7(s)
5	5.90(s,a)	137.0(s)	6.95(m)	127.5(s)
6	2.55(s)	42.6(s)	1.60(s)	43.3(s)
7	1.10(m)	50.9(s)	1.35(m)	53.1(s)
7'			1.51(d)	
$^2\text{J}_{\text{gem}}$			8.2	
$\delta(\text{O-H}\cdots\text{O})$			9.54(s)	
$\delta(\text{CO});$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{CO}); ^2\text{J}(\text{P}, \text{C})$		93.9 (d) 26		91.6 (dd) 29; 2
$\delta\text{P};$ $^1\text{J}(\text{Rh}, \text{P})$		80.6 (d); 153		71.3 (d); 149

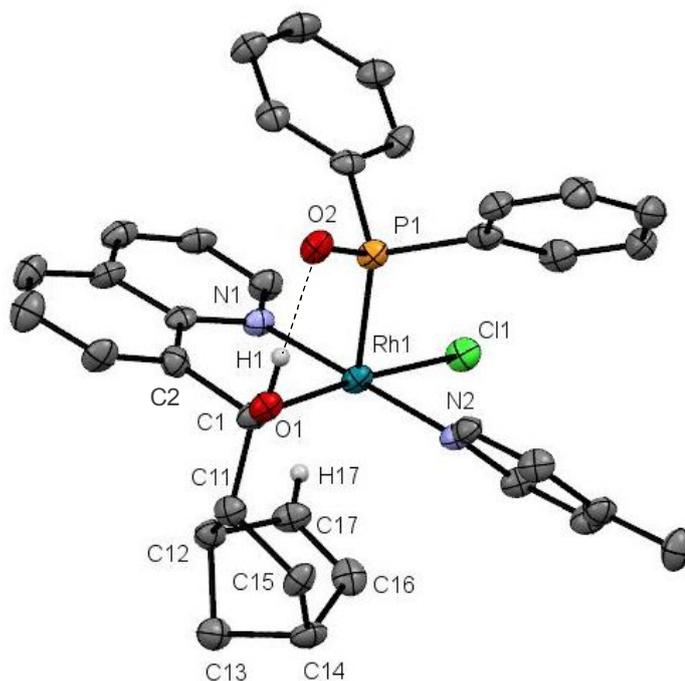
Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y los experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC en  $\text{CDCl}_3$  del complejo **59B**, se recogen en las Figuras 42 - 44 del Material Suplementario y la Tabla 52 muestra los datos de resonancia de los tres complejos **57B** - **59B**.

**Tabla 52. Datos de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz)) de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  ( $\text{L} = 4\text{pic}$ , (**57B**); py, (**58B**); iquin, (**59B**)) en  $\text{CDCl}_3$**



	<b>57B</b>		<b>58B</b>		<b>59B</b>	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1	2.25(m)	59.3(s)	2.27(m)	59.7(s)	2.28(m)	59.9(s)
2'	1.83 (d)	30.2(s)	1.84(m)	30.1(s)	0.94(d)	30.1(s)
$^2\text{J}_{\text{gem}}$	12.6		8.7		9.3	
2	0.86(d)	30.2(s)	0.88(d)	30.1(s)	1.78(m)	30.1(s)
3	2.63(s)	42.6(s)	2.65(s)	42.6(s)	2.58(s)	42.6(s)
4	7.08(m)	154.7(s)	7.10(m)	154.9(s)	7.21(m)	154.5(s)
5	6.95(m)	127.5(s)	6.98(m)	128.4(s)	7.01(m)	129.2(s)
6	1.60(s)	43.3(s)	1.63(s)	43.2(s)	1.64(s)	43.2(s)
7	1.35(m)	53.1(s)	1.39(m)	53.1(s)	1.34(m)	53.2(s)
7'	1.51(d)	53.1(s)	1.53(d)	53.1(s)	1.52(m)	53.2(s)
$^2\text{J}_{\text{gem}}$	8.2		8.5			
$\delta(\text{O-H---O})$	9.54(s)		9.59(s)		9.74(s)	
$\delta\text{CO}$		91.6 (dd)		91.7 (d)		91.6 (d)
$^1\text{J}(\text{Rh, C}); ^2\text{J}(\text{P,C})$		29; 2		29		29
$\delta\text{P}$		71.3 (d)		71.3 (d)		70.7 (d)
$^1\text{J}(\text{Rh, P})$		149		147		146

En este caso se han podido aislar monocristales para llevar a cabo la elucidación estructural por difracción de rayos X del complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**), por difusión lenta de pentano sobre una disolución de este complejo en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Los resultados confirman la estructura propuesta en el Esquema 20 para estos compuestos, con los dos nitrógenos mutuamente trans, un enlace de hidrógeno de tipo O-H---O y una interacción C-H---Rh. En la Figura 145, se muestra la estructura molecular del compuesto y en la Tabla 53 se recogen los valores de las distancias y los ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 145.** Estructura molecular del isómero termodinámico  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**).

**Tabla 53. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**) con desviaciones estándar entre paréntesis**

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
Rh(1)-C(1)	2.094(6)	C(1)-Rh(1)-N(1)	82.4(2)
Rh(1)-N(2)	2.092(3)	C(1)-Rh(1)-N(2)	97.2(2)
Rh(1)-N(1)	2.063(4)	Cl(1)-Rh(1)-N(1)	91.0(1)
Rh(1)-Cl(1)	2.517 (2)	Cl(1)-Rh(1)-N(2)	89.5(9)
Rh(1)-P(1)	2.243 (2)	Cl(1)-Rh(1)-C(1)	167.0 (2)
C(1)-O(1)	1.405(6)	Cl(1)-Rh(1)-P(1)	100.1 (6)
P(1)-O(2)	1.513(4)	C(1)-Rh(1)-P(1)	90.9 (2)
O(1)-O(2)	2.596(4)	N(1)-Rh(1)-N(2)	179.6(2)
Rh(1)-H(17)	2.5603(7)	N(1)-Rh(1)-P(1)	88.8 (1)
C(17)-H(17)	0.930(6)	N(2)-Rh(1)-P(1)	91.1 (9)
Rh(1)-C(17)	2.686(7)	O(1)-H(1)-O(2)	148(5)
C(1)-C(11)	1.537(9)	Rh(1)-H(17)-C(17)	87.8(4)
Rh(1)-H(16)	3.469(1)	Rh(1)-H(16)-C(16)	65.7(4)
C(16)-H(16)	0.929(6)		
Rh(1)-C(16)	3.201(7)		
C(16)-C(17)	1.329(9)		

El cristal está formado por unidades neutras  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$ , donde la coordinación del rodio puede considerarse de pirámide de base cuadrada con el plano ecuatorial formado por el átomo de nitrógeno N2 del ligando picolina trans al átomo de nitrógeno N1 del quelato acilquinolina, el cloro trans al carbono C1 del hidroxialquilo y el fósforo del difenilfosfinito en la posición apical. Si admitimos una interacción entre la olefina y el átomo de rodio se puede describir como una configuración pseudooctaédrica. Esta interacción que puede ser considerada de tipo agóstica tiene lugar entre el protón H17 del carbono olefinico C17 del grupo norbornenil y el átomo de rodio siendo la distancia Rh1-C17 de 2.686(7) Å y la distancia Rh1-H17 de 2.5603(7) Å. Estos átomos de carbono e hidrógeno se sitúan casi de forma paralela al átomo de rodio siendo el ángulo Rh-H17-C17 de 87.8(4)°. Lo usual en una interacción agóstica es que este ángulo sea ligeramente mayor de 90°<sup>26</sup> y que la distancia M-H sea más corta (1.8 – 2.3 Å). Las características estructurales que observamos en nuestro caso pueden deberse a la rigidez del grupo norbornenil. Las distancias para el otro grupo CH olefinico Rh1-C16 de 3.201(7) Å y Rh1-H16 de 3.469(1) Å son muy grandes excluyendo cualquier interacción entre el centro metálico y el enlace C16-H16. Tal y como cabe esperar la distancia C16-C17 de 1.329(9) Å es la correspondiente para una olefina C=C no coordinada.

Hay que destacar que los átomos de nitrógeno, rodio y cloro son coplanares, y que debido a la formación de la interacción C-H-M, el átomo de carbono (C1) se desplaza del plano ecuatorial 0.404 Å, lo que fuerza a que el átomo de carbono contiguo (C2), perteneciente al anillo de la quinolina, se desplace del plano del anillo 0.115 Å en la misma dirección que el átomo C1, es decir en dirección contraria a la de la posición apical. Si comparamos las distancias Rh-N1 (2.063(4) Å) y Rh-N2 (2.092(3) Å) observamos que en este caso existe una ligera diferencia, con Rh-N2 un poco más larga lo que puede ser debido a la deformación señalada.

La estructura confirma la coordinación del nuevo ligando difenilfosfinito al rodio con una distancia de enlace Rh1-P1 de 2.243(2) Å. Esta distancia es significativamente más corta que la observada en el complejo  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**36**) de 2.322(1) Å, que presenta un enlace de hidrógeno intramolecular P-O-H---O=C y también más corta que en otros compuestos análogos donde existe un enlace de hidrógeno intramolecular P-O---H---O-P.<sup>27</sup> La distancia P1-O2 de 1.513(4) Å, es más corta que la observada en el complejo **36**,

1.595(3) Å. Podemos decir que en el caso del complejo **57B** tenemos un enlace doble P=O, ya que además este valor está de acuerdo con valores registrados para este tipo de enlaces.<sup>28 - 30</sup> Este ligando que podría denominarse óxido de fosfanuro,<sup>30</sup> se ha generado por la migración del protón del óxido de fosfina al oxígeno hidroxílico creado tras el ataque nucleófilo del grupo norbornenil al grupo acilo con la generación de un nuevo enlace C-C. Las distancias C1-C11 de 1.537(9) Å y C1-O1 de 1.405(6) Å corresponden a enlaces simples y confirman la formación del nuevo enlace C-C y la transformación del acilo en hidroxialquilo. En cualquier caso, el enlace C-O es ligeramente más corto que el observado en complejos hidroxialquilo con puentes de hidrógeno encontrados en la literatura.<sup>31</sup>

En la estructura se observa un enlace de hidrógeno intramolecular P-O---H-O-C. La distancia donador-aceptor O(1)---O(2) (2.596(4) Å) está de acuerdo con un enlace de hidrógeno fuerte entre el grupo hidroxialquilo formado (O1-H1 0.834 Å) y el ligando fosfanuro (O2---H1 1.855 Å).<sup>32</sup> El ángulo de enlace O1-H1-O2 (148(5)°) es consistente con un puente O1-H1---O2 casi lineal. La distancia de enlace del resto de átomos coordinados al átomo de rodio entra dentro de las distancias normales en esos tipos de enlace.

Estos complejos **57 – 59** resultan de interés ya que pueden ilustrar el transcurso de reacciones de hidroacilación y/o de hidrogenación de sustratos insaturados. En lo que se refiere a las reacciones de hidroacilación intermolecular de olefinas, que conduce a la formación de nuevos enlaces C-C, se considera que la etapa determinante de la reacción es la eliminación reductiva de cetona a partir de un complejo acilalquilo, y que puede involucrar la coordinación  $\eta^2$ -C=O de la cetona.<sup>33 - 36</sup> En las reacciones de hidrogenación de dobles enlaces polares se admiten tanto mecanismos basados en reacciones de transferencia de hidrógeno  $\beta$  como en mecanismos de esfera externa.<sup>37 - 39</sup>

Los complejos aquí descritos pueden considerarse como modelos en reacciones consecutivas (tándem) de formación de nuevos enlaces carbono-carbonilo seguida de hidrogenación del doble enlace polar por transferencia de hidrógeno a través de mecanismos de esfera externa.

## II. 5. 4. BIBLIOGRAFÍA

- 1 C.M. White, M. Fernandez Gonzalez, D. A. Bardwell. L. H. Rees, J.C. Jeffery, M.D. Ward, N. Armaroli, G. Calogero y F. Barigelletti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997) 727
- 2 Ph. J. Davies, N. Veldman, D. M. Grove, A. L. Spek, B. T. G. Lutz y G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1959
- 3 A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, A. J. P. White y D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1996) 149
- 4 D. Braga, F. Grepioni y G. R. Desiraju, *J. Organomet. Chem.*, 548 (1997) 33
- 5 "Agostic Interaction". IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 21 (2008)
- 6 M. Brookhart y M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 395
- 7 M. Lavin, E. M. Holt y R. H. Crabtree, *Organometallics*, 8 (1989) 99
- 8 A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, B. D. Yehoshua, J. M. L. Martin y D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 12539
- 9 M. Brookhart, M. L. H. Green, y G. Parkin, *PNAS*, 104 (2007) 6908
- 10 S. J. La Placa y J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 778
- 11 (a) L. Brammer, J. M. Charnock, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, T. F. Koetzle y A. J. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 443; (b) L. Brammer, J. M. Charnock, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, A. J. Orpen y T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991) 1789
- 12 M. Bortolin, U. E. Bucher, H. Rügger, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza y S. Trofimenko, *Organometallics*, 11 (1992) 2514
- 13 D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, K. Biradha y G. R. Desiraju, *Organometallics*, 16 (1997) 1846
- 14 J. C. Lewis, J. Wu, R. G. Bergman y J. A. Ellman, *Organometallics*, 24 (2005) 5737
- 15 W. I. Sundquist, D. P. Bancroft y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1590
- 16 (a) M. Brookhart y M. L. H. Green, *Prog. Inorg. Chem.*, 36 (1988) 1; (b) R. H. Crabtree y D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.*, 36 (1988) 1; (c) R. H. Crabtree, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 789; (d) C. Hall y R. N. Perutz, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 3125
- 17 (a) D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley y P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 1273; (b) A. Albinati, C. G. Anklin, F. Ganazzoli, H. Rügger y P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 503; (c) A. Albinati, C. Arz y P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 508; (d) A. Albinati, P. S. Pregosin y F. Wombacher, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1812; (e) W. Yao, O. Eisenstein y R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta*, 254 (1997) 105
- 18 (a) L. Brammer, M. C. McCann, R. M. Bullock, R. K. McMullan y P. Sherwood, *Organometallics*, 11 (1992) 2339; (b) J. C. Lee, A. L. Rheingold, B. Muller, P. S. Pregosin y R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1021; (c) D. Braga, F. Grepioni y E. Tedesco, *Organometallics*, 16 (1997) 1846
- 19 Y. Zhang, J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman y E. Oldfield, *Organometallics*, 25 (2006) 3515
- 20 D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha y G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1996) 3925
- 21 H. V. Huynh, L. R. Wong, y P. Shuyi Ng, *Organometallics*, 27 (2008) 2231

- 22 (a) C. Lepetit, J. Poater, M. E. Alikhani, S. Bernard, Y. Canac, J. Contreras-García, M. Solá y R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 2960; (b) C. Barthes, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, D. Zargarian y R. Chauvin, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 48
- 23 B. Denise y G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 423
- 24 D. Brodzki y G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.*, 63 (1973) 431
- 25 T. W. Dekleva y B. R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1350
- 26 M. Brookhart, M. L. H. Green y G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104 (2007) 6908
- 27 (a) P. M. Castro, H. Gulyas, J. Benet-Buchholz, C. Bo, Z. Freixa y P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011), 401; (b) A. Christiansen, D. Selent, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke y A. Boerner, *Organometallics*, 29 (2010) 3139
- 28 J. G. H. du Preez, H. E. Rohwer, B. J. A. M. van Brecht, B. Zeelie, U. Casellato y R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, 189 (1991) 67
- 29 C. Martín, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir y D. Bourissou, *Organometallics*, 33 (2014) 571
- 30 L. V. Graux, M. Giorgi, G. Buono y H. Clavier, *Organometallics*, 34 (2015) 1864
- 31 (a) R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla y M. R. Torres, *Organometallics*, 19 (2000) 5310; (b) I. Zumeta, C. Mendicute-Fierro, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco y M. A. Garralda, *Organometallics*, 34 (2015) 348
- 32 T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 48
- 33 J. W. Suggs y M. J. Wovkulich, *Organometallics*, 4 (1985) 1101
- 34 G. L. Moxham, H. E. Randell-Sly, S. K. Brayshaw, R. L. Woodward, A. S. Weller y M. C. Willis, *Angew. Chem. Int.*, 45 (2006) 7618
- 35 G. L. Moxham, H. E. Randell-Sly, S. K. Brayshaw, R. L. Woodward, A. S. Weller y M. C. Willis, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 8383
- 36 R. J. Pawley, M. A. Huertos, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller y M. C. Willis, *Organometallics*, 31 (2012) 5650
- 37 S. E. Clapham, A. Hadzovic y R. H. Morris, *Coordination Chem. Rev.*, 248 (2004) 2201
- 38 S. Gladiali y E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 226
- 39 J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson y P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006) 237

### **III. CONCLUSIONES**



1.- La reacción de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  en benceno permite transferir un protón desde el aldehído de una molécula de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  al norbornadieno mediante adición oxidativa del aldehído seguida de la inserción de la olefina en el enlace Rh-H. La coordinación  $\kappa\text{N},\kappa\text{O}$  de una segunda molécula de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  permite obtener un complejo de rodio(III)  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-A})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  derivado  $\sigma$ -norbornenil (A = Nbyl) inestable en disolución. En disolventes polares se produce la reacción de isomerización del derivado  $\sigma$ -norbornenil (A = Nbyl), a  $\sigma$ -nortricihil (A = Ntyl), a través de la disociación del cloruro, coordinación del ligando norbornenil en forma enil  $\pi$ - $\sigma$  como quelato y formación final del triciclo para dar el derivado  $\sigma$ -nortricihil.

2.- Los complejos  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  son inestables en disolución y sufren la activación del enlace C-H de la molécula de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O}$ , para dar el dímero  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$ , y la consiguiente formación de norborneno o nortricihilano. La activación del enlace C-H del aldehído coordinado puede producirse mediante mecanismos de metátesis de enlace  $\sigma$ , que permiten la transferencia de hidrógeno del aldehído al grupo alquilo enlazado, si se encuentra en posición cis. La formación de norborneno y el cierre del anillo de  $\sigma$ -norbornenil para dar nortricihil son reacciones competitivas.

3.- El dímero de rodio  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  reacciona con  $\text{PPh}_3$  y  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  en benceno generando un complejo insaturado de rodio(III)  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$  con un ligando  $\sigma$ -norbornenil coordinado como producto cinético de reacción. Este complejo insaturado se transforma en su isómero  $\sigma$ -nortricihil  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  termodinámicamente favorecido, también en disolventes apolares mediante mecanismos de metátesis de enlace  $\sigma$ . La reacción de isomerización resultó ser de primer orden con respecto al complejo  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$ , y el valor de la entropía de activación indica una reorganización intramolecular como responsable de la reacción de ciclación.

4.- La reacción del dímero de rodio  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  en presencia de ligandos N-dadores de tipo piridina o isoquinolina, en benceno o metanol, proporciona complejos dímeros de la forma  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$ , estables en disolución. La reacción de estos compuestos con ligandos monodentados como la trifenilfosfina o el monóxido de carbono permite la liberación del producto de

hidroacilación  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})]$ . Cuando la reacción se lleva a cabo con ligandos quelatantes N-dadores se obtienen complejos mononucleares estables  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{LL}')]^+$  como mezclas de dos isómeros que contienen dos átomos de nitrógeno en posición trans y el cloruro en trans a acilo o a norbornenil.

5.- Se han preparado complejos diacilo catiónicos de la forma  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{LL}')^+]$  ( $\text{LL}' =$  ligando dinitrogenado o difosfina), diacilos mixtos acilquinolina y acilfosfina neutros  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{py})]$  y catiónicos  $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{LL}')^+]$  y complejos acilhidruro neutros como  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{L}_2)]$  ( $\text{L} = \text{py}$ ;  $\text{L}_2 =$  difosfina) para estudiar su eficacia catalítica en la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a ciclohexanona para dar ciclohexanol. Los complejos acilhidruro neutros con difosfinas han resultado ser los que presentan la mayor actividad catalítica para esta reacción.

6.- Los complejos acilhidruro de rodio(III)  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{L})_2]$  reaccionan con óxido de difenilfosfina generando nuevos derivados neutros  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$ , en los que se establece un enlace de hidrógeno intramolecular moderadamente fuerte  $\text{P-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ , dando lugar a ligandos pinza de tipo PCP. La disposición coplanar del ligando terdentado, con los dos átomos de fósforo en situación mutuamente trans, es un requisito para la formación del enlace de hidrógeno.

7.- La reacción de los complejos  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  con ligandos nitrogenados bidentados  $\text{LL}'$ , genera nuevos complejos acilhidruro en este caso catiónicos  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{LL}')^+]$ , donde se mantiene el enlace de hidrógeno intramolecular. Estos complejos son fluxionales debido a la apertura y cierre del enlace de hidrógeno y/o a un intercambio en las posiciones de los dos nitrógenos del ligando quelatante.

8.- Los complejos neutros  $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$  son eficientes catalizadores homogéneos para la liberación de hidrógeno por hidrólisis de amoníacoborano (AB), dimetilaminaborano (DMAB) y terbutilaminaborano (TBAB) en THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura ambiente y al aire con formación de boratos, mientras que los complejos catiónicos  $[\text{RhH}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{LL}')^+]$ , que contienen ligandos quelatantes muestran una actividad muy baja.

9.- Los estudios cinéticos obtenidos con los sustratos AB, DMAB y TBAB y con el complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  como catalizador, indican que el sustrato que conduce a una liberación más rápida de  $\text{H}_2$  es el TBAB, seguido del AB y por último el DMAB. La reacción se puede considerar de primer orden con respecto a la concentración de sustrato. Además, el catalizador puede ser reutilizado en seis ciclos consecutivos que reproducen los perfiles cinéticos.

10.- La reacción del dímero  $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$  con ligandos tipo pirazol (HL) y  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  en benceno, conduce a la formación de complejos acilhidruro de rodio (III)  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$ , estabilizados por la formación de enlaces de hidrógeno de tipo  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  y  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , con una mayor preferencia por el primero. La reacción es selectiva en el caso de los ligandos pirazol (Hpz) y 3(5)-metilpirazol (Hmpz) obteniéndose un único isómero con cloruro trans a acilo y con hidruro trans a pirazol. En el caso del 3,5-dimetilpirazol (Hdmpz) se obtiene una mezcla equimolecular de isómeros, cis-cloruro-acilo y trans-cloruro-acilo, por razones estéricas. Ambos isómeros experimentan tautomería metalotrópica.

11.- La disolución de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  en disolventes clorados provoca la sustitución de hidruro por cloruro generando los complejos  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$ , en los que se establecen dos enlaces de hidrógeno  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  y donde en todos los casos únicamente se obtiene un isómero, con cloruro trans a acilo y a pirazol.

12.- La reacción de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  con  $\text{PPh}_3$  conduce a nuevos complejos acilhidruro  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$  en los que los dos átomos de fósforo se encuentran mutuamente trans y en los que se establece un enlace de hidrógeno de tipo  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ . Se obtienen especies únicas para los ligandos Hpz y Hmpz. El ligando Hdmpz conduce a una mezcla de dos isómeros cis-cloruro-acilo/trans-cloruro-acilo = 50/50. Cuando la reacción se lleva a cabo con  $\text{PPh}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , se obtienen complejos  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{HL})]$  que presentan además del enlace  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ , un enlace de hidrógeno  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  que contribuye eficazmente a la obtención de un isómero único, incluso con el ligando Hdmpz.

13.- Cuando la reacción de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$  se lleva a cabo con  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  se obtienen resultados similares a los obtenidos con  $\text{PPh}_3$ . Los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{HL})]$  obtenidos,

conducen en disolución a complejos diacilo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$  con formación de dos quelatos acilfosfina por pérdida del protón aldehídico de la dos moléculas de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  y que ocurre a través de intermedios hidroxialquilo.

14.- La reacción de los complejos  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$  con óxido de difenilfosfina en benceno, conduce a la formación de complejos mononucleares de Rh(III) insaturados,  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{L})]$ . Esta reacción ocurre por ruptura de los puentes cloruro, coordinación del ligando fosfina, inserción del acilo en el enlace Rh-Nbyl y transferencia de hidrógeno desde P-O a O=C con la formación de hidroxialquil y óxido de difenilfosfanuro. Se establece un enlace de hidrógeno intramolecular P=O---H-OC, que proporciona estabilidad a los complejos impidiendo la eliminación reductiva de cetona. La rigidez del conjunto PCN, impide la coordinación del doble enlace del norbornenil y permite una interacción agóstica con objeto de alcanzar la saturación coordinativa.

15.- Dependiendo de las condiciones de reacción, es posible obtener dos tipos de isómeros diferentes. A temperatura ambiente se obtienen los productos cinéticos con cloruro trans al nitrógeno de la quinolina, y cuando se lleva a cabo la reacción en condiciones de reflujo se obtienen nuevos complejos, los denominados productos termodinámicos, con cloruro trans a acilo.

## **IV. PARTE EXPERIMENTAL**



## **IV.1.- TECNICAS INSTRUMENTALES**

### **Condiciones generales de trabajo**

Los complejos han sido sintetizados bajo atmósfera inerte de nitrógeno utilizando técnicas de Schlenck estándar en una línea de vacío/nitrógeno. Los disolventes que se han utilizado se han destilado bajo nitrógeno.

### **Análisis elemental orgánico**

La determinación del porcentaje en carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos que han sido sintetizados se ha realizado por los métodos estándar de microanálisis elemental. El aparato utilizado ha sido un microanalizador Leco CHNS-932.

### **Medidas de conductividad**

Las medidas de conductividad se han realizado a temperatura ambiente con un conductímetro Metrohm-Herisau 712, equipado con una célula Metrohm 00450920 de constante  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  y han sido efectuadas sobre disoluciones de acetona o metanol de concentración  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

### **Espectroscopía infrarroja**

Los espectros IR han sido obtenidos en la región comprendida entre  $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  sobre pastillas de KBr o suspensión en nujol entre láminas de polietileno utilizando un espectrómetro Nicolet FTIR 510. Los espectros de infrarrojo se recogen en el Apéndice 1.

### **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear**

Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  RMN han sido registrados en espectrómetros Bruker Avance DPX 300, 400 o 500. Los disolventes utilizados han sido  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$  y  $\text{D}_2\text{O}$ . Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han realizado desacoplando el protón por considerar que ofrecen suficiente información estructural, con lo que todas las señales aparecen como singletes respecto al protón. Para los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se ha utilizado TMS como referencia interna. En los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN se ha usado  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) como referencia externa.

### **Espectrometría de masas FAB+**

Los espectros de masas FAB han sido realizados en la universidad de Zaragoza en un espectrómetro VG Autospec utilizando las técnicas de ionización FAB positivo y negativo, y como matriz se ha empleado alcohol nitrobenílico. Los espectros de masas se recogen en el Apéndice 2.

### **Difracción de Rayos X**

La difracción de Rayos X ha sido realizada en la Universidad Complutense de Madrid por las Dras. Elena Pinilla, M<sup>a</sup> Rosario Torre y M<sup>a</sup> Carmen Torralba y en la Universidad de Granada por el Dr. Antonio Rodríguez. La recogida de datos en ambos casos, se ha realizado a temperatura ambiente, en un difractómetro Bruker Smart CCD usando radiación de molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Los parámetros de red se han determinado y refinado por mínimos cuadrados, usando todas las reflexiones. Los datos cristalográficos y algunos detalles del refinamiento se recogen en el Apéndice 3.

## IV.2.- SINTESIS DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$

El dímero de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  ha sido sintetizado según el método de Chatt y Venazi,<sup>1</sup> por reacción de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con 1,5-ciclooctadieno en etanol a reflujo.

### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$

El dímero de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  ha sido sintetizado según el método de Abel y colaboradores,<sup>2</sup> por reacción de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con 2,5-norbornadieno en etanol a temperatura ambiente.

### Síntesis de $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$

La quinolina-8-carbaldehído ha sido sintetizada según el método de Anklin y Pregosin.<sup>3</sup>

### Síntesis de $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$

La *o*-(difenilfosfina)benzaldehído se ha sintetizado según el método de Hoots, Rauchfuss y colaboradores, y el método de Laue, Greiner y colaboradores.<sup>4,5</sup>

### Síntesis de $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})_2]$

El complejo se ha sintetizado por reacción del dímero  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  con piridina y *o*-(difenilfosfina)benzaldehído en benceno a temperatura ambiente.<sup>6</sup>

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 J. Chart y L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., A (1975) 4735
- 2 E. W. Abel, M. A. Bennett y G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A (1959) 3178
- 3 G. C. Anklin y P. S. Pregosin, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 101
- 4 J. E. Hoots, T. B. Rauchfuss y D. A. Wroblewski, Inorg. Synth., 21 (1982) 175
- 5 S. Laue, L. Greiner, J. Wöltinger y A. Liese, Adv. Synth. Catal., 343 (2001) 711
- 6 M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, M. Zarandona, Organometallics, 26 (2007) 1031

### IV. 3. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS

#### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N,}\kappa\text{O})]$ (1)

Sobre una disolución en benceno de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (0.065 mmol) se añade la cantidad estequiométrica de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (0.260 mmol) y se agita. Se obtiene un sólido amarillo de forma inmediata, con un rendimiento del 70%, que se filtra, se lava con benceno y se seca a vacío. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN se recoge en la Figura 1 y el experimento 2D COSY en la Figura 2.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$ )	59.52	4.07	5.14
Encontrado	59.49	3.84	4.91

#### Síntesis de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$ (2)

Una suspensión en diclorometano de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N,}\kappa\text{O})]$  (1) (0.240 mmol) se deja en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento del 63%, que se filtra, se lava con diclorometano y se seca a vacío. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1 y su espectro de masas (FAB) en el Apéndice 2. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN se recoge en la Figura 3.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	47.09	2.63	5.23
Encontrado	47.32	2.68	5.43

#### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N,}\kappa\text{O})]$ (3)

A) A una suspensión en metanol de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (0.065 mmol) se añade estequiometría de  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (0.260 mmol) obteniéndose una disolución amarilla que se deja agitando durante 16 horas a temperatura ambiente. Durante este tiempo, se forma el complejo (2) como un sólido amarillo que se elimina por filtración. De la

disolución amarilla resultante, se elimina el disolvente a sequedad, y se recristaliza el precipitado obtenido en diclorometano/éter dietílico. Este precipitado amarillo se filtra, se lava con éter dietílico y se seca a vacío. El rendimiento es del 42%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN se recoge en la Figura 7 y los experimentos 2D COSY y HSQC en la Figura 8.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	56.24	3.95	4.77
Encontrado	56.63	3.80	4.94

**B)** Una disolución en metanol de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (**1**) (0.240 mmol) se deja en agitación durante 8 horas a temperatura ambiente. De forma simultánea se obtiene un sólido amarillo correspondiente al compuesto (**2**), que se filtra y se elimina, y una disolución que por concentración permite obtener el complejo **3**.

#### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{bipy})]$ (**4**)

A una suspensión en metanol de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (0.065 mmol) se añade  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (0.260 mmol) obteniéndose una disolución amarilla. Después de 16 horas de agitación se obtiene una suspensión, de la que se elimina el precipitado (complejo **2**) por filtración. Sobre la disolución resultante, se adiciona 2,2'-bipiridina (0.130 mmol) y se deja agitando durante media hora, a temperatura ambiente. La disolución se concentra a sequedad y el precipitado obtenido se recristaliza con diclorometano/éter dietílico. Se obtiene un sólido amarillo que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío. El rendimiento es del 44%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se recogen en las Figuras 10 y 11. Los experimentos 2D COSY y HSQC en la Figura 12.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{ORh} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	56.33	4.13	7.17
Encontrado	56.20	4.74	7.25

### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$ (5)

Sobre una disolución en benceno de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (0.065 mmol) se añade la cantidad estequiométrica de  $\text{PPh}_3$  (0.130 mmol). Se enfría la disolución en un baño de hielo y se adiciona  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (0.130 mmol). Se obtiene un precipitado amarillo que se filtra, se lava con benceno y se seca a vacío. El rendimiento es del 62%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la Figura 13 y los experimentos 2D COSY y HSQC en la Figura 14.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{ClNOPRh}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ )	66.24	4.83	2.03
Encontrado	66.16	5.29	2.00

### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$ (6)

Una disolución de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$  (0.052 mmol) en diclorometano se agita durante 7 horas a temperatura ambiente. Se adiciona éter dietílico como precipitante y se obtiene un sólido amarillo que se filtra, se lava con éter dietílico y se seca a vacío. El rendimiento es del 52%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la Figura 15 y 2D COSY y HSQC en la Figura 16. El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN se recoge en la Figura 17.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{ClNOPRh}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	61.58	4.51	2.02
Encontrado	61.95	4.52	2.10

## Síntesis de complejos tipo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{L})]_2$ (7 – 9)

### *Método general de obtención de los complejos*

Sobre una disolución en benceno o suspensión en metanol de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (0.065 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando L (0.130 mmol). A continuación se adiciona  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (0.130 mmol) y se deja agitando durante 2h a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el disolvente adecuado y se seca a vacío.

### $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$ (7)

Sólido de color amarillo que se obtiene a partir de una suspensión en benceno con un rendimiento del 87%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1 y su espectro de masas (FAB) en el Apéndice 2. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en las Figuras 21 y 22. Los experimentos 2D COSY y HSQC en la Figura 23.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$ )	57.46	4.61	5.83
Encontrado	57.48	4.36	5.82

### $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{py})]_2$ (8)

Sólido de color amarillo que se obtiene a partir de una suspensión en metanol con un rendimiento del 57%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en las Figuras 24 y 25.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$ )	56.61	4.32	6.00
Encontrado	56.79	4.76	6.06

### [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(iquin)]<sub>2</sub> (**9**)

Sólido de color amarillo que se obtiene a partir de una suspensión en benceno con un rendimiento del 72%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1 y su espectro de masas (FAB) en el Apéndice 2. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN se recogen en las Figuras 27 y 28.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>52</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> )	60.43	4.29	5.42
Encontrado	60.48	4.57	5.40

### Formación de C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl (**10**)

Una suspensión en diclorometano de [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(4pic)]<sub>2</sub> (**7**) (0.16 mmol) se agita bajo atmósfera de monóxido de carbono (P = 1 atm), a temperatura ambiente, hasta conseguir la disolución total. Se añade pentano como precipitante y se obtiene un precipitado de una especie carbonilada de Rh(I) (**B**) que se filtra, se lava con pentano y se seca a vacío. Se concentra a sequedad el filtrado, obteniéndose un aceite amarillo. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 29 y 30. Los experimentos en 2D COSY y HSQC en la Figura 31.

### Síntesis de complejos tipo [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(LL')] (**11 – 14**)

#### *Métodos generales de obtención de los complejos*

- A)** Sobre una disolución en diclorometano de [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(4pic)]<sub>2</sub> (**7**) (0.083 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando LL' (0.083 mmol), se deja agitando durante 16 horas y se añade éter dietílico como precipitante. Se obtiene un sólido que contiene una mezcla de dos isómeros **a** y **b**, con mayor proporción de **a**, que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

**B)** Sobre una disolución de diclorometano o benceno de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (0.065 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando LL' (0.130 mmol). A continuación se adiciona  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO}$  (0.130 mmol) y se deja agitando durante 16 horas a temperatura ambiente. Se precipita con éter dietílico y se obtiene un sólido que contiene una mezcla de isómeros **a** y **b** equimolecular, que se filtra, se lava con éter y se seca a vacío.

$[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 62%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1 y su espectro de masas (FAB) en el Apéndice 2. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y los experimentos en 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 33 - 35 (método A), y en las Figuras 43 - 45 (método B).

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{ORh}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	56.33	4.13	7.17
Encontrado	56.75	4.31	7.34

$[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (**12**)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 63%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1 y su espectro de masas (FAB) en el Apéndice 2. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en las Figuras 36 y 37 (método A), y en las Figuras 46 y 47 (mérodo B).

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{ORh}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	55.42	4.21	7.32
Encontrado	55.14	4.39	7.34

**[RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(ampy)] (13)**

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 55%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 38 y 39 (método A), y en las Figuras 48 y 49 (método B).

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>3</sub> ORh·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	52.44	4.49	7.81
Encontrado	52.36	4.05	7.83

**[RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(bdh)] (14)**

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 68%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1 y su espectro de masas (FAB) en el Apéndice 2. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 40 y 41 (método A).

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>5</sub> ORh·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	47.44	4.81	12.87
Encontrado	47.51	4.99	13.01

**Síntesis de [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(py)] (15)**

A una suspensión en metanol de [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**) (0.025 mmol) se añade piridina en exceso (0.11 mmol) y se agita la misma durante dos horas a temperatura ambiente. Por filtración, se obtiene un precipitado amarillo que se lava con metanol y se seca a vacío. El rendimiento es del 67%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. El espectro de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H se recoge en la Figura 51.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Rh)	56.58	3.23	7.93
Encontrado	56.69	3.25	7.72

### Síntesis de complejos tipo [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(LL')]<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub> (16 – 23)

#### *Método general de obtención de los complejos*

Sobre una suspensión en la mezcla diclorometano/metanol del dímero [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**) (0.028 mmol) se añade la cantidad estequiométrica del ligando LL' correspondiente (0.056 mmol). A la disolución amarilla que resulta después de una hora de agitación se le añade NaBPh<sub>4</sub> (0.056 mmol) formándose un precipitado anaranjado de forma inmediata que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío.

#### [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(ampy)]<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub> (**16**)

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 39%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 54.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Rh·CH <sub>3</sub> OH)	70.03	5.07	6.41
Encontrado	70.18	4.25	6.49

#### [Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(aqui)]<sub>2</sub>BPh<sub>4</sub> (**17**)

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 43%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 55.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>53</sub> H <sub>40</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Rh·CH <sub>3</sub> OH)	71.22	4.87	6.15
Encontrado	71.33	4.59	6.17

**[Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(bdh)]BPh<sub>4</sub> (18)**

Sólido de color amarillo-naranja que se obtiene con un rendimiento del 57%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 56.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> BN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Rh·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	65.37	4.86	9.43
Encontrado	65.20	5.05	9.50

**[Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(bipy)]BPh<sub>4</sub> (19)**

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 56%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recoge en la Figura 57.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>54</sub> H <sub>40</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Rh·CH <sub>3</sub> OH)	71.59	4.81	6.07
Encontrado	71.74	4.87	6.12

**[Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(dppm)]BPh<sub>4</sub> (20)**

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 65%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 58.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>69</sub> H <sub>54</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh·0.25CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	71.88	4.77	2.41
Encontrado	71.73	4.53	2.47

**[Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(dppe)]BPh<sub>4</sub> (21)**

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 55%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Las señales características de los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 59 y <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} en la Figura 60.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>70</sub> H <sub>56</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh·CH <sub>3</sub> OH)	73.20	5.19	2.40
Encontrado	73.22	5.30	2.50

**[Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(dppp)]BPh<sub>4</sub> (22)**

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 62%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Las señales características de los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 59.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>71</sub> H <sub>58</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	72.20	5.00	2.36
Encontrado	71.99	4.95	2.39

**[Rh(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)<sub>2</sub>(dppb)]BPh<sub>4</sub> (23)**

Sólido de color amarillo-naranja. El rendimiento de la reacción es del 64%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Las señales características de los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 59.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh·0.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	72.36	5.11	2.33
Encontrado	72.41	5.07	2.44

### Síntesis de [RhCl(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)] (24)

Sobre una suspensión en metanol del complejo [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)<sub>2</sub>] (0.307 mmol) se añade C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCHO (0.307 mmol). Después de 3 horas de agitación a temperatura ambiente, se obtiene un sólido blanquecino, que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío. El rendimiento es del 49%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN se recogen en las Figuras 61 y 62.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh·CH <sub>3</sub> OH)	60.49	4.21	4.03
Encontrado	60.13	3.82	4.12

### Síntesis de complejos tipo [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PP)] (25 – 27)

#### *Método general de obtención de los complejos*

Sobre una disolución en benceno del correspondiente ligando PP (0.119 mmol) se añade [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(py)<sub>2</sub>] (0.119 mmol). Después de 15 minutos de agitación, se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido amarillo que se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

#### [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(dppm)] (25a)

Sólido de color amarillo que se obtiene a temperatura ambiente y con un rendimiento del 80%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 67.

Análisis elemental	%C	%H
Calculado (C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> ClOP <sub>3</sub> Rh)	65.00	4.59
Encontrado	65.40	5.23

[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(dppp)] (**26a**)

Sólido de color amarillo que se obtiene por agitación durante 15 minutos a 40°C y posterior precipitación por adición de hexano. El rendimiento de la reacción es del 73%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 68 y 69.

Análisis elemental	%C	%H
Calculado (C <sub>46</sub> H <sub>40</sub> ClOP <sub>3</sub> Rh)	65.59	4.91
Encontrado	65.34	5.07

[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(dppe)] (**27**)

Sólido de color amarillo que se obtiene por agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente y posterior precipitación por adición de hexano. El rendimiento de la reacción es del 59%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. La resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se recoge en la Figura 70 y 71. El espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN y los experimentos 2D COSY y HSQC en las Figuras 73 y 72.

Análisis elemental	%C	%H
Calculado (C <sub>45</sub> H <sub>38</sub> ClOP <sub>3</sub> Rh)	65.35	4.75
Encontrado	65.26	4.65

## Síntesis de complejos tipo $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{LL}')]\text{BPh}_4$ (28 – 29)

### Método general de obtención de los complejos

A una disolución en diclorometano de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{py})]$  (**24**) (0.045 mmol) se añade estequiometría del ligando LL' (0.045 mmol). Después de 60 minutos de agitación a temperatura ambiente, la solución se concentra un poco y se añade  $\text{NaBPh}_4$  disuelto en la mínima cantidad de metanol, formándose un precipitado amarillo, que se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío.

### $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{bipy})]\text{BPh}_4$ (**28**)

Sólido de color amarillo que se obtiene con un rendimiento del 30%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la Figura 64.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{63}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{O}_2\text{PRh}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	71.53	4.63	3.94
Encontrado	71.70	4.62	4.08

### $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{ampy})]\text{BPh}_4$ (**29**)

Sólido de color amarillo que se obtiene con un rendimiento del 62%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en las Figuras 65 y 66.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{59}\text{H}_{48}\text{BN}_3\text{O}_2\text{PRh}$ )	72.63	4.96	4.31
Encontrado	71.93	4.94	4.38

### Síntesis de complejos tipo $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{L})_2]$ (30 – 31)

#### Método general de obtención de los complejos

A una disolución en benceno de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  (0.06 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando L (0.24 mmol) formándose una suspensión a la que se añade estequiometría de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  (0.12 mmol) y se deja agitando durante 2 horas a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el disolvente y se seca a vacío.

#### $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(4\text{pic})_2]$ (30)

Sólido de color crudo que se obtiene con un rendimiento del 59%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la Figura 76.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{OPRh}$ )	60.55	4.75	4.56
Encontrado	60.59	5.15	4.44

#### $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(i\text{quin})_2]$ (31)

Sólido de color crudo que se obtiene con un rendimiento del 62%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se recoge en la Figura 1 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{OPRh}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ )	67.51	4.61	3.66
Encontrado	67.76	4.75	3.70

### Síntesis de complejos tipo $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{L}\}]$ (32 – 34)

#### *Método general de obtención de los complejos*

A una suspensión en benceno de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{L})_2]$  (0.06 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  (0.06 mmol) formándose una disolución que se deja agitando durante 24 horas a temperatura ambiente o 6 horas calentando a  $40^\circ\text{C}$ . Se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

#### $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{\text{py}\}]$ (32)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 83%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en las Figuras 2 y 3 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{ClNO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ )	60.90	4.78	2.07
Encontrado	60.65	4.25	2.29

#### $[\text{RhHCl}\{\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})\}(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}\{4\text{pic}\}]$ (33)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se recogen en las Figuras 77 y 78.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{ClNO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ )	61.38	4.59	1.93
Encontrado	61.00	4.55	2.40

**[RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(iquin)] (34)**

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 63%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 4 y 5 del Material Suplementario .

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>40</sub> H <sub>33</sub> ClNO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	63.21	4.38	1.84
Encontrado	63.57	4.78	2.28

**íntesis de complejos tipo [RhH{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(LL')][BPh<sub>4</sub> (35 – 38)**

*Método general de obtención de los complejos*

A una suspensión en metanol de [RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}L] (0.06 mmol) se añade la cantidad estequiométrica del correspondiente ligando bidentado (0.06 mmol) formándose una disolución que se deja una hora en agitación a temperatura ambiente. Se añade estequiometría de NaBPh<sub>4</sub> (0.06 mmol) y se obtiene un precipitado que se filtra, se lava con el disolvente adecuado y se seca a vacío.

**[RhH{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(bipy)][BPh<sub>4</sub> (35)**

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 51%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 79 y 83.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>65</sub> H <sub>54</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	72.91	5.08	2.62
Encontrado	73.05	5.22	3.08

[RhH{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(bdh)]BPh<sub>4</sub> (**36**)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 55%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 80 y en la Figura 6 del Material Suplementario se recoge el espectro de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>59</sub> H <sub>56</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	68.88	5.49	5.45
Encontrado	68.73	5.52	5.44

[RhH{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(boh)]BPh<sub>4</sub> (**37**)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 66.5%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 85-1, 85-2 y 86.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>35</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Rh)	56.35	4.73	5.63
Encontrado	56.34	4.85	5.82

[RhH{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(ampy)]BPh<sub>4</sub> (**38**)

Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 48%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 89.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>61</sub> H <sub>54</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	71.64	5.32	2.74
Encontrado	71.93	5.16	3.29

## Síntesis de complejos tipo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{HL})_2]$ (39 – 41)

### *Método general de obtención de los complejos*

A una disolución en benceno de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  (0.06 mmol) se añade la cantidad estequiométrica del ligando HL (0.24 mmol) formándose una suspensión a la que se añade estequiometría de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  (0.12 mmol) y se deja agitando durante 1 hora, a temperatura ambiente. Se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

### $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$ (39)

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y el experimento en 2D COSY se recogen en la Figura 100 y 101.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{OPRh}$ )	53.16	4.11	9.92
Encontrado	52.89	4.17	9.92

### $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hmpz})_2]$ (40)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la Figura 102 y en la Figura 7 del Material Suplementario se recoge un parte el experimento 2D COSY.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{ClN}_4\text{OPRh}$ )	54.70	4.59	9.45
Encontrado	54.80	4.51	9.17

**[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Hdmpz)<sub>2</sub>] (41)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 40%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 105.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>4</sub> OPRh·0.25C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	57.20	5.12	8.75
Encontrado	57.76	4.93	8.37

**Síntesis de complejos de tipo [RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(HL)<sub>2</sub>] (42 – 44)**

*Método general de obtención de los complejos*

Se disuelven los complejos de tipo [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(HL)<sub>2</sub>] (**39-41**) (0.078 mmol) en cloroformo y se deja en agitación 48 horas, a temperatura ambiente, al cabo de las cuales se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

**[RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Hpz)<sub>2</sub>] (42)**

Sólido de color amarillo blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimentos en 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 107 - 108.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OPRh)	50.11	3.70	9.35
Encontrado	50.34	3.64	9.05

[RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Hmpz)<sub>2</sub>] (**43**)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 57%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimentos en 2D COSY y HSQC se Figuras 8 - 9 del Material Suplementario

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OPRh)	51.70	4.18	8.93
Encontrado	51.31	4.19	8.53

[RhCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Hdmpz)<sub>2</sub>] (**44**)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 59%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimentos en 2D COSY y HSQC se Figuras 10 - 12 del Material Suplementario

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OPRh·0.25CHCl <sub>3</sub> )	51.27	4.45	8.17
Encontrado	51.31	4.36	8.31

**Síntesis de complejos tipo [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>3</sub>)(HL)] (**45 – 47**)**

*Métodos generales de obtención de los complejos*

**A)** A una disolución en diclorometano de [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(HL)<sub>2</sub>] (**39 - 41**) (0.05 mmol) se añade un pequeño exceso de PPh<sub>3</sub> (0.06 mmol) y se deja una hora en agitación a temperatura ambiente. Se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

**B)** A una disolución de [RhCl(COD)]<sub>2</sub> (0.06 mmol) en benceno, se añaden sucesivamente, el ligando HL (0.24 mmol) y PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO) (0.12

mmol), y se deja en agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación se adiciona un ligero exceso de PPh<sub>3</sub> (0.13 mmol) y se mantiene la disolución durante una hora en condiciones de reflujo. Se añade hexano y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>3</sub>)(Hpz)] (45)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 42%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimento en 2D COSY se recogen en las Figuras 111 y 112 y los experimentos en 2D COSY en la Figura 113.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Rh·0.25CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	61.96	4.46	3.59
Encontrado	62.28	4.21	3.67

[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>3</sub>)(Hmpz)] (46)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 58%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimentos en 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 13 – 15 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>41</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Rh)	63.70	4.69	3.62
Encontrado	64.11	4.70	3.68

**[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>3</sub>)(Hdmpz)] (47)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 58%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimentos en 2D COSY y HSQC se recogen en las Figura 114 y Figuras 16 – 18 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> ClN <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Rh)	64.09	4.87	3.56
Encontrado	63.92	4.32	3.80

**Síntesis de complejos tipo [RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(HL)] (48 – 50)**

*Métodos generales de obtención de los complejos*

- A) A una suspensión en benceno de [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(HL)<sub>2</sub>] (**39 – 41**) (0.05 mmol) se añade la cantidad estequiométrica del ligando Ph<sub>2</sub>P(O)H (0.05 mmol) y se deja agitando durante 1 hora a reflujo, obteniéndose una disolución amarilla. Se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.
- B) A una disolución de [RhCl(COD)]<sub>2</sub> (0.06 mmol) en benceno, se añaden sucesivamente, el ligando HL (0.24 mmol) y PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO) (0.12 mmol), y se deja en agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación se adiciona un ligero exceso de PPh<sub>2</sub>P(O)H (0.13 mmol) y se mantiene la disolución durante una hora en condiciones de reflujo. Por adición de hexano se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

**[RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(Hpz)] (48)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 54%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos en 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 116 – 118.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	58.43	4.33	4.01
Encontrado	57.99	4.89	4.46

[RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(Hmpz)] (**49**)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 58%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN se muestran en la Figura 119 y las Figuras 19 - 20 del Material Suplementario, recogen los espectros de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN y los experimentos 2D COSY y HSQC.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>35</sub> H <sub>32</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	58.96	4.52	3.93
Encontrado	58.85	4.25	4.42

[RhHCl{(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(Ph<sub>2</sub>PO)H}(Hdmpz)] (**50**)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 53%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 21 - 23 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	59.48	4.71	3.85
Encontrado	59.39	4.67	4.02

**Síntesis de complejos de tipo [RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)-κP)(HL)] (51 – 52)**

*Método general de obtención de los complejos*

A una disolución en benceno de [RhCl(COD)]<sub>2</sub> (0.06 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando HL (0.12 mmol) seguido de un ligero exceso de PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO) (0.30 mmol) y se deja agitando durante 1 hora a temperatura ambiente obteniéndose una suspensión fina a la que se añade hexano como precipitante. El sólido obtenido se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

**[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)-κP)(Hpz)] (51)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 45%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 120 - 122.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	62.57	4.35	3.56
Encontrado	62.81	4.47	3.43

**[RhHCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)-κP)(Hdmpz)] (52)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figura 123 y Figuras 25-27 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>43</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	63.36	4.70	3.44
Encontrado	63.22	4.97	3.27

### Síntesis de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH})-\kappa\text{P},\kappa\text{C})(\text{Hmpz})]$ (53)

A una disolución en benceno de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  (0.06 mmol) se añade HL (0.24 mmol) y posteriormente se adiciona un ligero exceso de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  (0.30 mmol) y se deja agitando durante 5 minutos a reflujo. La disolución ámbar se precipita con hexano. El sólido obtenido se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 124 – 126.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado ( $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ )	65.65	4.71	3.19
Encontrado	65.85	4.53	4.17

### Síntesis de complejos de tipo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{HL})]$ (54 – 56)

#### *Método general de obtención de los complejos*

A una disolución en benceno de  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  (0.06 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando HL (0.24 mmol) y posteriormente se añade un ligero exceso de  $\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})$  (0.30 mmol) y se deja agitando durante 1 hora y media a reflujo obteniéndose una disolución ámbar que se precipita hexano. El sólido obtenido se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

El complejo con el ligando Hmpz, se recrystalizó en diclorometano/éter ditetílico.

#### $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$ (54)

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 62%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 127-129.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh·0.25CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	60.52	4.42	3.32
Encontrado	60.59	4.44	3.37

**[RhCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))<sub>2</sub>(Hpz)] (55)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 73%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 28 y 29 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>41</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh·0.25C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	63.45	4.20	3.48
Encontrado	63.40	4.43	3.95

**[RhCl(PPh<sub>2</sub>(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO))<sub>2</sub>(Hdmpz)] (56)**

Sólido blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 92%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 30 – 32 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Rh)	63.52	4.46	3.44
Encontrado	62.70	4.24	3.53

**Síntesis de complejos tipo [RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(L)] (57 – 59)**

*Método general de obtención de los isómeros Cinéticos (A)*

Sobre una suspensión en benceno de [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(L)]<sub>2</sub> (7-9) (0.06 mmol) se añade la cantidad estequiométrica del ligando Ph<sub>2</sub>P(O)H (0.12 mmol)

obteniéndose una disolución amarilla después de 2 horas en agitación a temperatura ambiente. Se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío.

**[RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(4pic)] (57A)**

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 135 y 136 y los experimentos 2D COSY y HSQC en la Figura 137.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh)	61.05	4.67	4.19
Encontrado	59.85	3.97	4.15

**[RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(py)] (58A)**

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en las Figuras 139 y 140 y los experimentos 2D COSY y HSQC en la Figura 35 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>35</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh)	61.55	4.87	4.10
Encontrado	61.88	5.03	4.03

**[RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(iquin)] (59A)**

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 36-38 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>38</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh)	63.48	4.63	3.90
Encontrado	63.58	3.94	3.86

*Métodos generales de obtención de los complejos isómeros Termodinámicos (B).*

**A)** Sobre una suspensión en benceno de [Rh(μ-Cl)(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NCO)(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(L)]<sub>2</sub> (**7 - 9**) (0.06 mmol) se añade una cantidad estequiométrica del ligando Ph<sub>2</sub>P(O)H (0.12 mmol) obteniéndose una disolución ámbar después de 2h en condiciones de reflujo. Se añade hexano como precipitante y se obtiene un sólido que se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

**B)** Por disolución de los complejos [RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(L)] (**57A - 59A**) en benceno a reflujo durante dos horas y adición de hexano como precipitante se obtiene un sólido que se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

[RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(4pic)] (**57B**)

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se recogen en la Figura 142 y 143 y los experimentos 2D en la Figura 144.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh)	61.05	4.67	4.19
Encontrado	61.19	4.10	4.23

[RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(py)] (**58B**)

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 39 - 41 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>35</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh)	61.55	4.87	4.10
Encontrado	60.93	4.33	3.87

[RhCl{(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NC(O)C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>-Nbyl)(Ph<sub>2</sub>PO)H}(iquin)] (**59B**)

Sólido de color blanquecino que se obtiene con un rendimiento del 60%. Su espectro infrarrojo se recoge en el Apéndice 1. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y los experimentos 2D COSY y HSQC se recogen en las Figuras 42 - 44 del Material Suplementario.

Análisis elemental	%C	%H	%N
Calculado (C <sub>38</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh)	63.48	4.63	3.90
Encontrado	62.61	5.10	3.35

## IV.4 REACCIONES CATALÍTICAS

### IV.4.1.- Transferencia de hidrogeno de isopropanol a cetonas

Como dador de hidrógeno se utiliza isopropanol mantenido a reflujo durante una hora en presencia de Mg en granalla como desecante. En todos los casos se trabaja a presión atmosférica, a una temperatura de 83°C (temperatura de ebullición del isopropanol) y con las mismas relaciones molares que se detallan a continuación:

- Relacion sustrato/ precatalizador = 200/1
- Relacion KOH/ precatalizador = 10/1
- Concentracion del precatalizador =  $5 \cdot 10^{-4}$  M
- Volumen total de disolvente = 40 mL

En un matraz de dos bocas y bajo presión atmosférica de nitrógeno, se disuelve el precatalizador en 20 mL de isopropanol seco, recién destilado bajo nitrógeno. A continuación se añade KOH disuelto en 10 mL de isopropanol y se introduce el matraz en un baño. La disolución se mantiene a reflujo, 83°C, durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se añade el sustrato junto con el volumen de isopropanol restante y se anota el tiempo de inicio de la reacción. Se toman muestras cada cierto tiempo segun la velocidad de conversión y se inyectan en el cromatógrafo para seguir el curso de la reacción.

## II. 4. 2.- Deshidrogenación de aductos de amoníaco- o amina-borano

Se utiliza como disolvente THF seco y agua destilada. En todos los casos se trabaja a presión atmosférica, a temperatura ambiente, en presencia de aire y con las mismas proporciones que se detallan a continuación:

- Disolvente = mezclas de THF/H<sub>2</sub>O
- 0.5% mol catalizador
- [sustrato] = 0.46 M
- Volumen total = 3 mL

Se añade una disolución del sustrato en la cantidad necesaria de agua destilada a un matraz de base redonda de 40 ml que tiene una salida de gases conectada a una bureta de gases y una salida lateral cerrada por un septum. A continuación se inyecta una disolución del catalizador en la cantidad necesaria de THF seco, momento en el que se conecta la agitación y comienza la reacción. La evolución del gas es inmediata y se determina periódicamente por el desplazamiento de agua en la bureta.

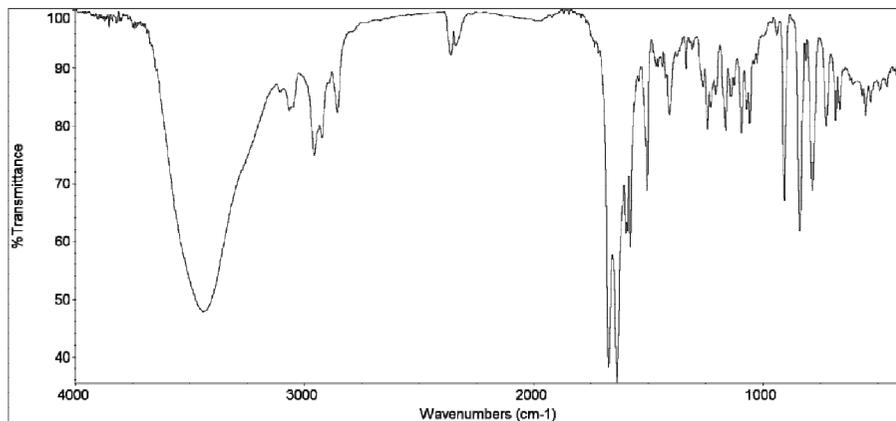
# APÉNDICES



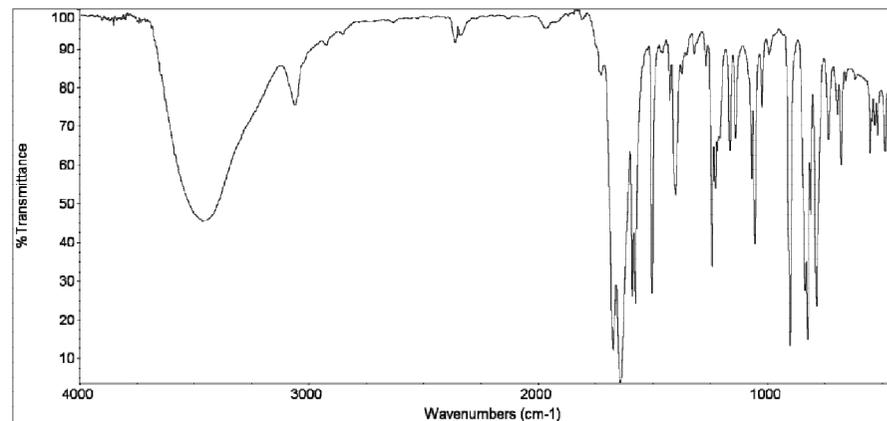
## **APÉNDICE 1**

### **ESPECTROS DE INFRARROJO**

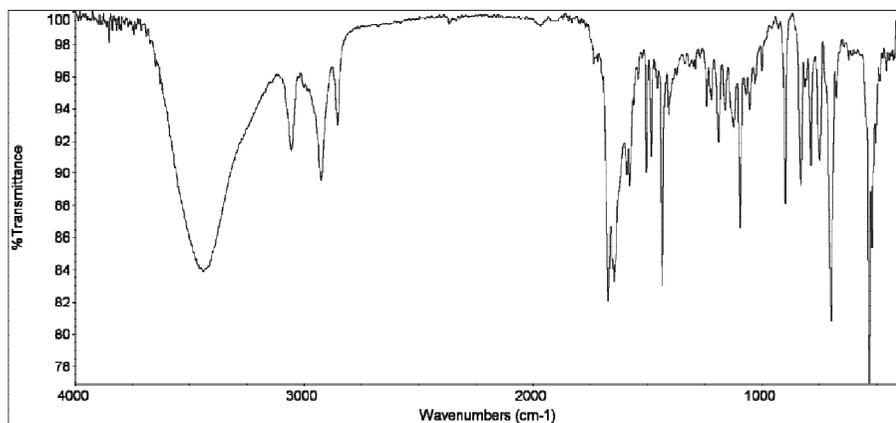




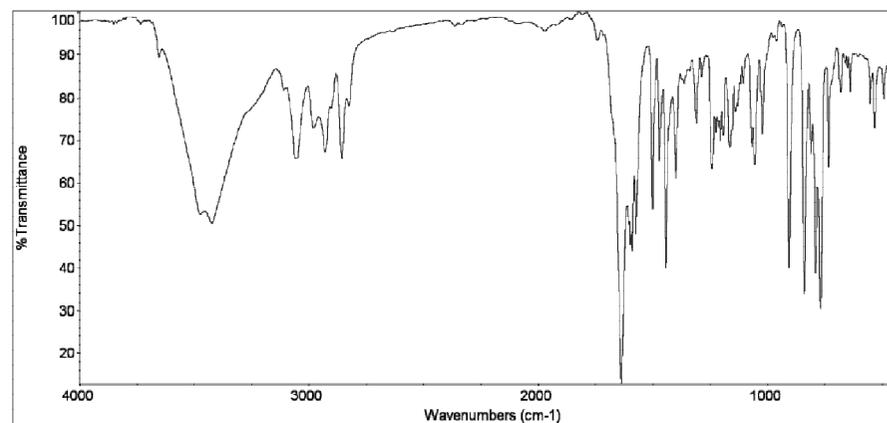
**Espectro 1.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (1)



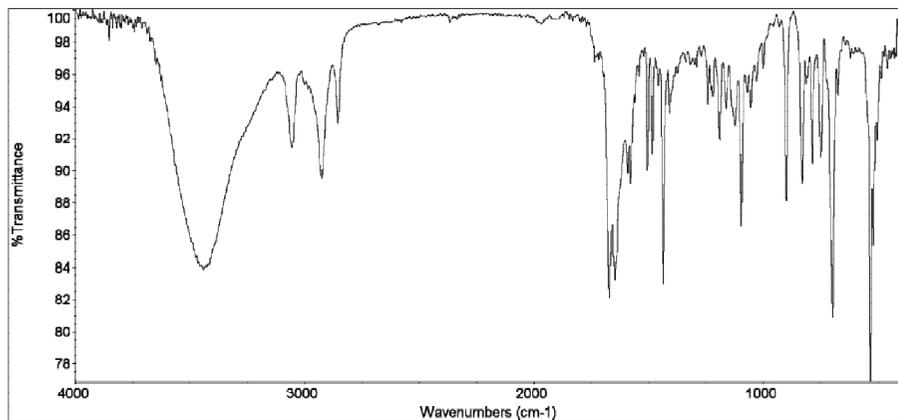
**Espectro 2.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (2)



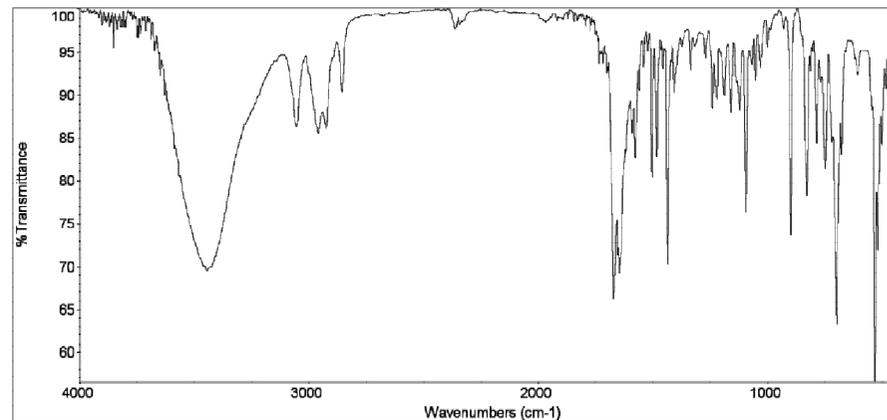
**Espectro 3.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCHO-}\kappa\text{N},\kappa\text{O})]$  (3)



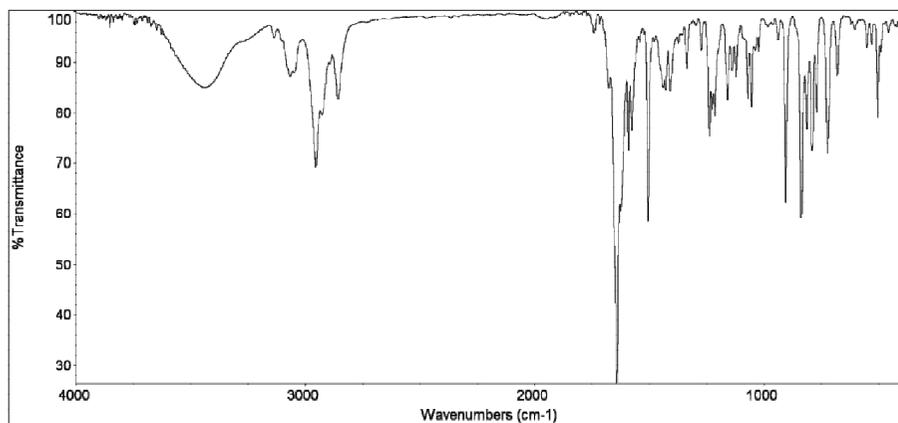
**Espectro 4.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{bipy})]$  (4)



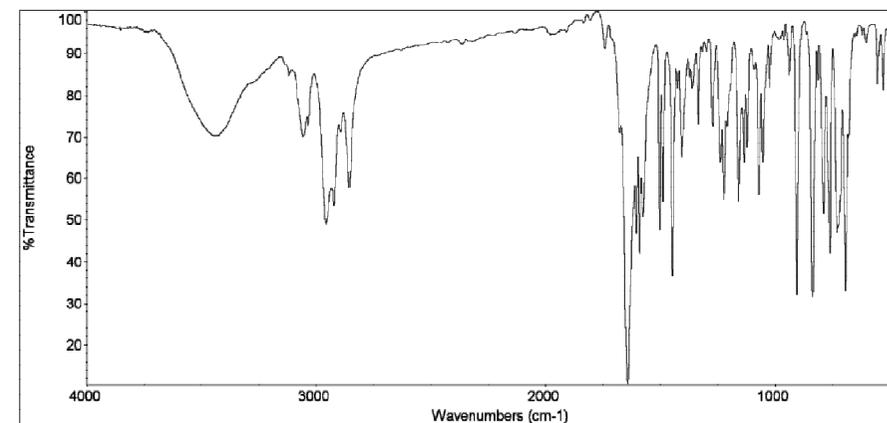
**Espectro 5.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{PPh}_3)]$  (**5**)



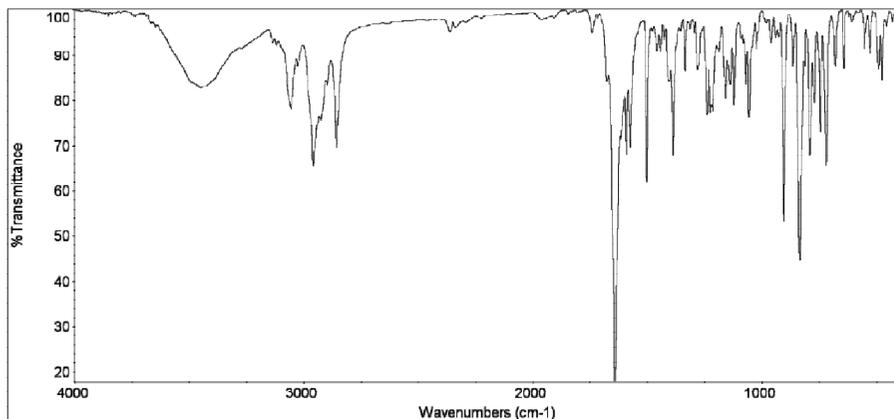
**Espectro 6.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Ntyl})(\text{PPh}_3)]$  (**6**)



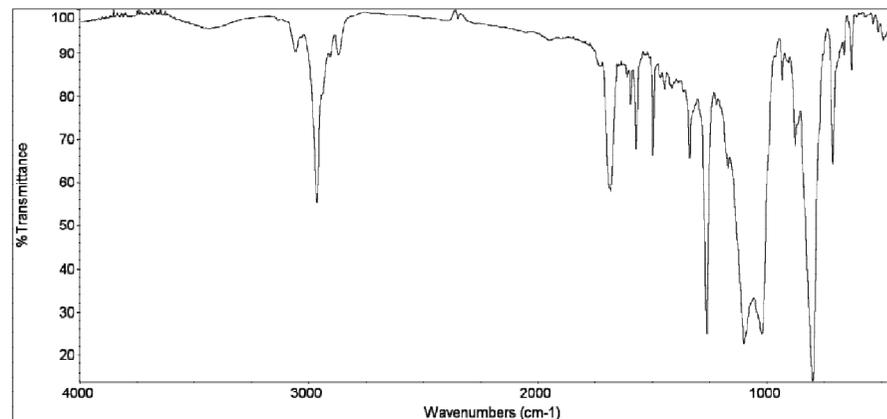
**Espectro 7.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  (**7**)



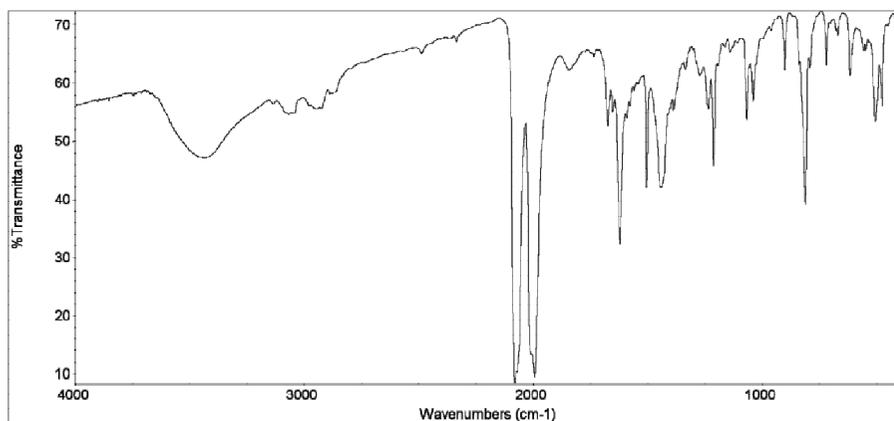
**Espectro 8.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{py})]_2$  (**8**)



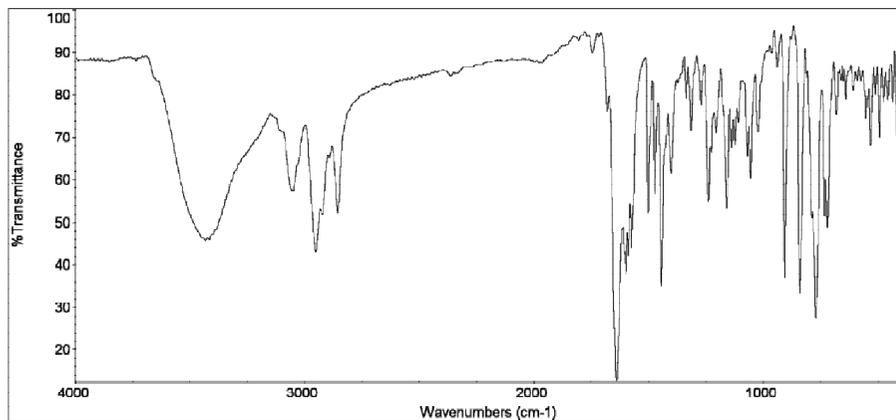
**Espectro 9.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})_2 (\text{iquin})]_2$  (**9**)



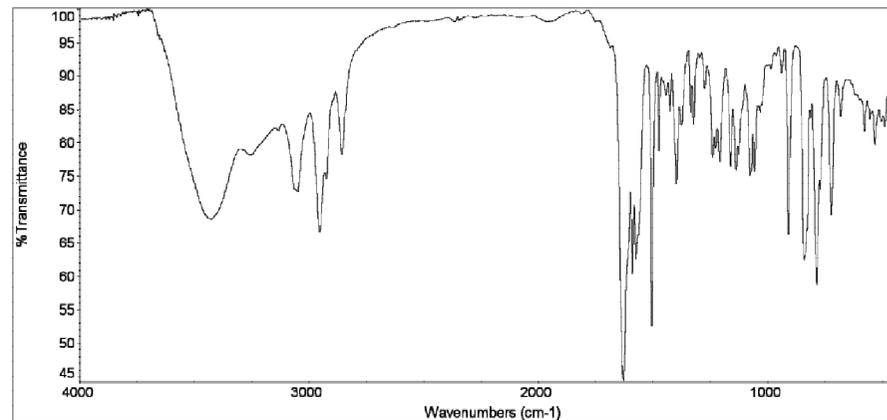
**Espectro 10.** IR medio del complejo  
 $[\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl}]$  (**10**)



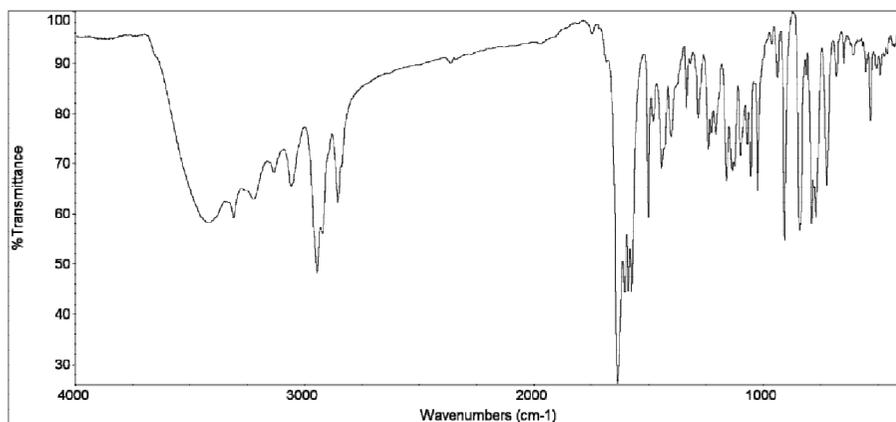
**Espectro 11.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{py})(\text{CO})_2]$  (**B**)



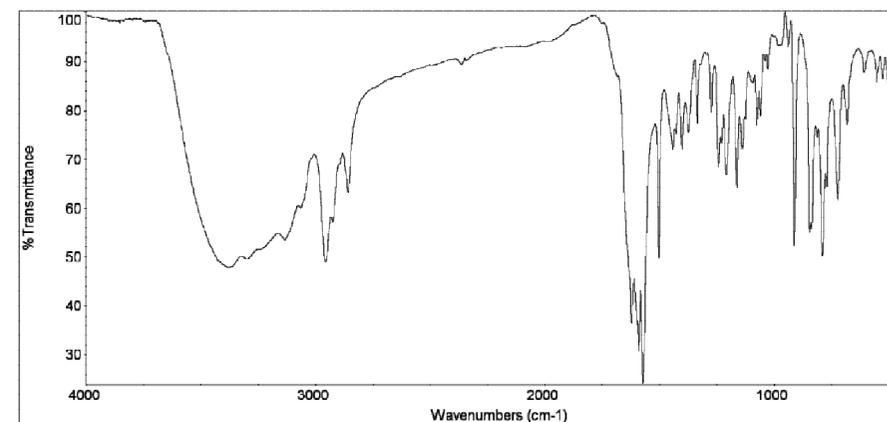
**Espectro 12.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (11)



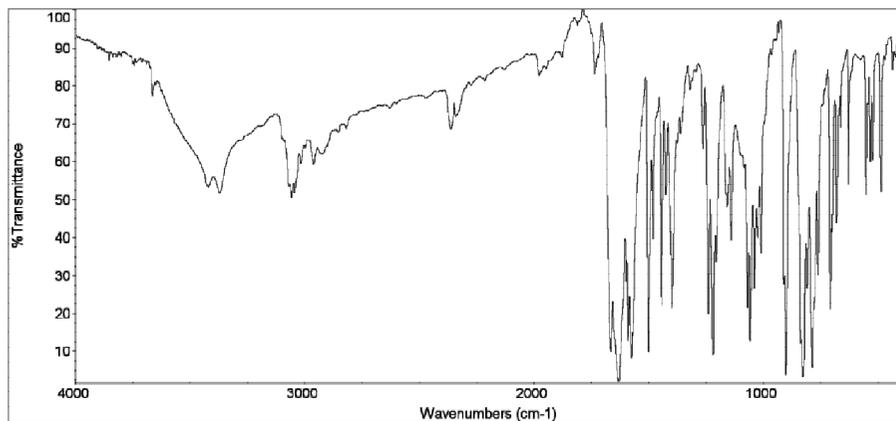
**Espectro 13.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (12)



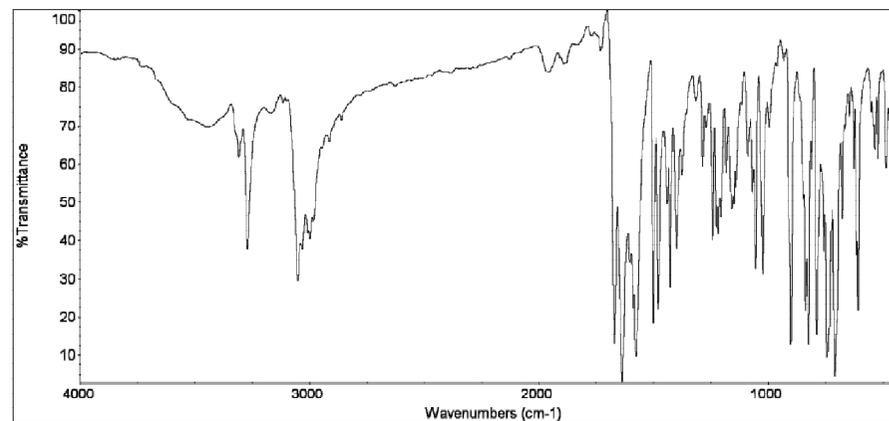
**Espectro 14.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{ampy})]$  (13)



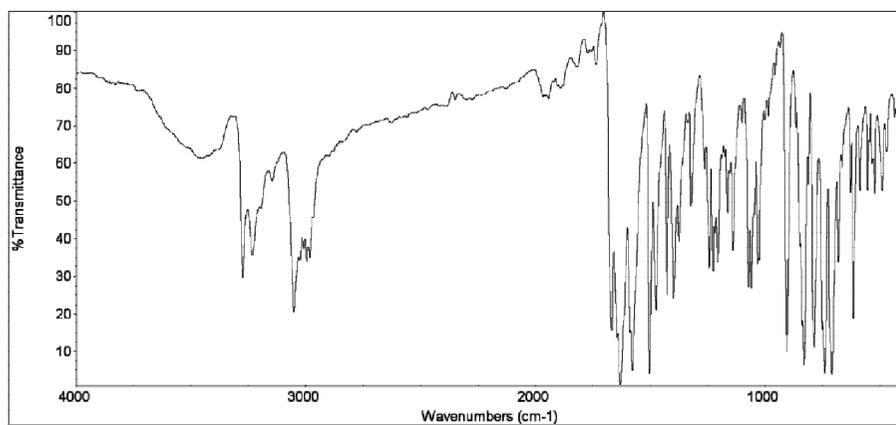
**Espectro 15.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bdh})]$  (14)



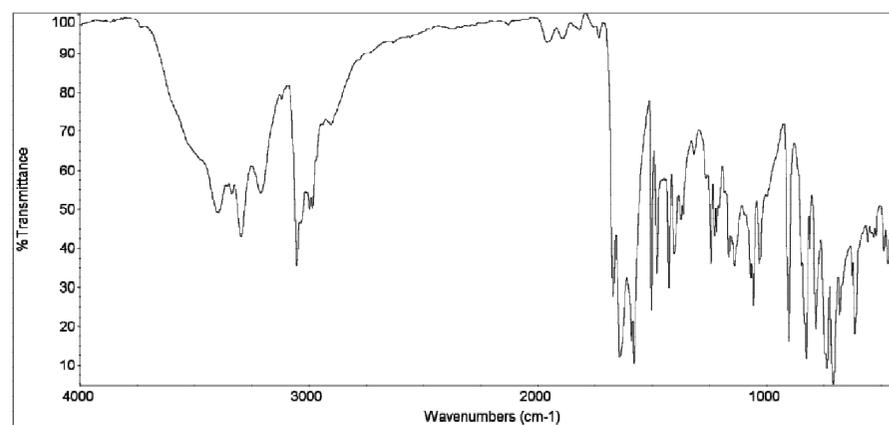
**Espectro 16.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{py})]$  (**15**)



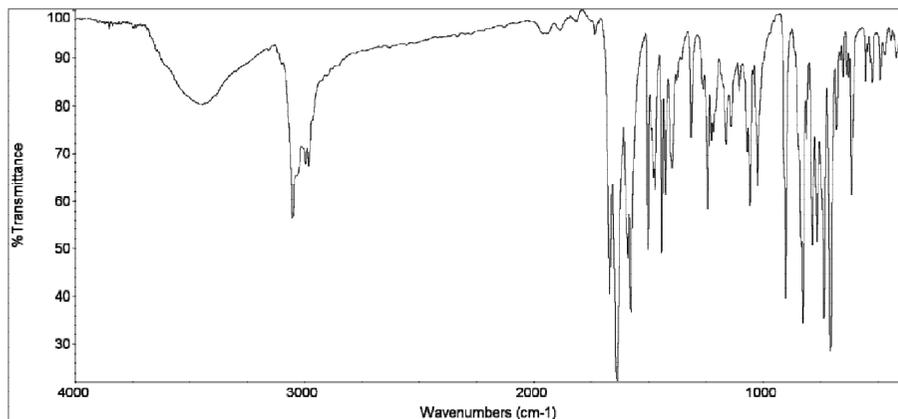
**Espectro 17.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{ampy})]\text{BPh}_4$  (**16**)



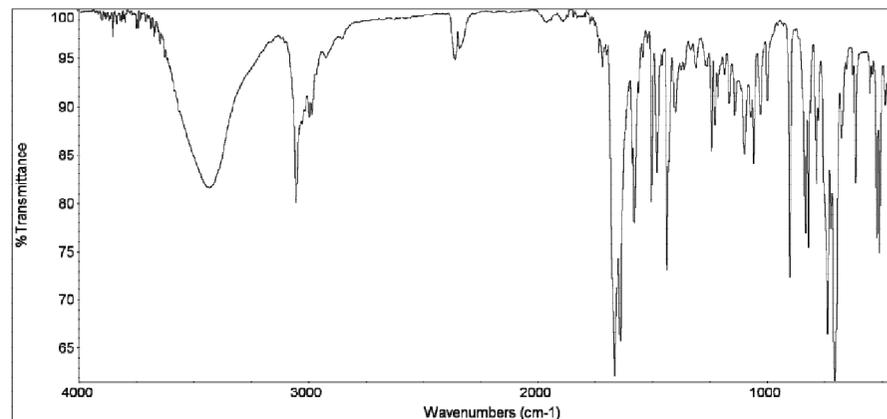
**Espectro 18.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{aqui})]\text{BPh}_4$  (**17**)



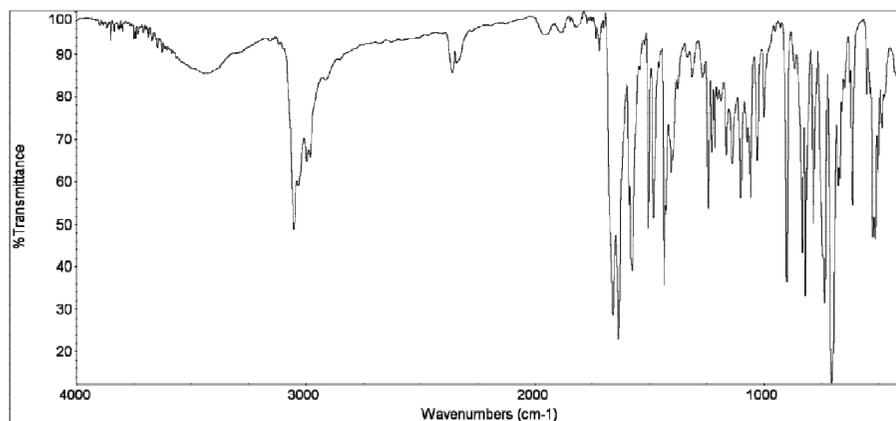
**Espectro 19.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**18**)



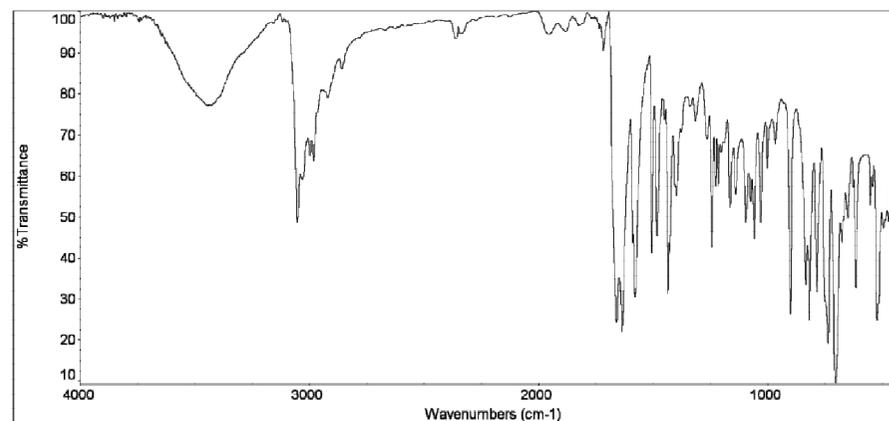
**Espectro 20.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{bipy})]\text{BPh}_4$  (**19**)



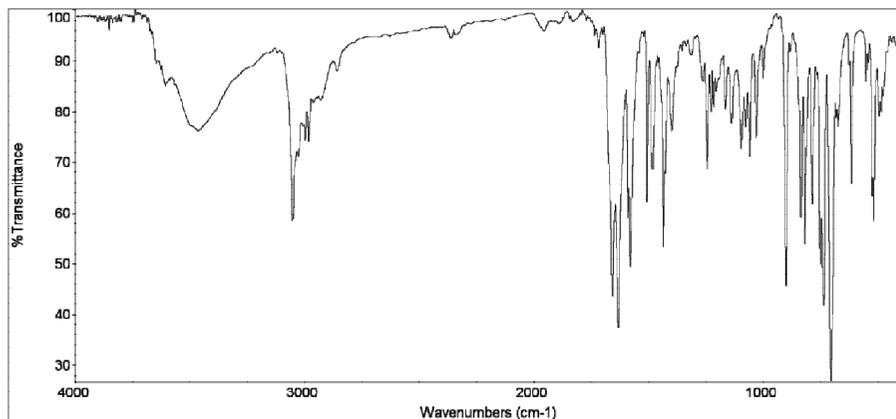
**Espectro 21.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{dppm})]\text{BPh}_4$  (**20**)



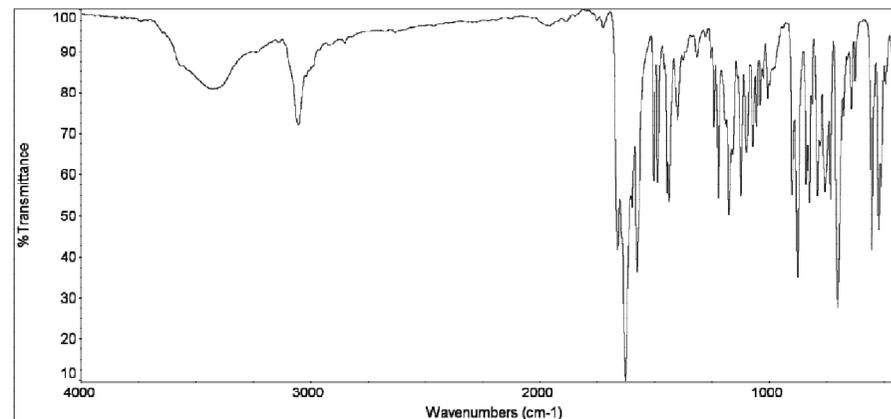
**Espectro 22.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{dppe})]\text{BPh}_4$  (**21**)



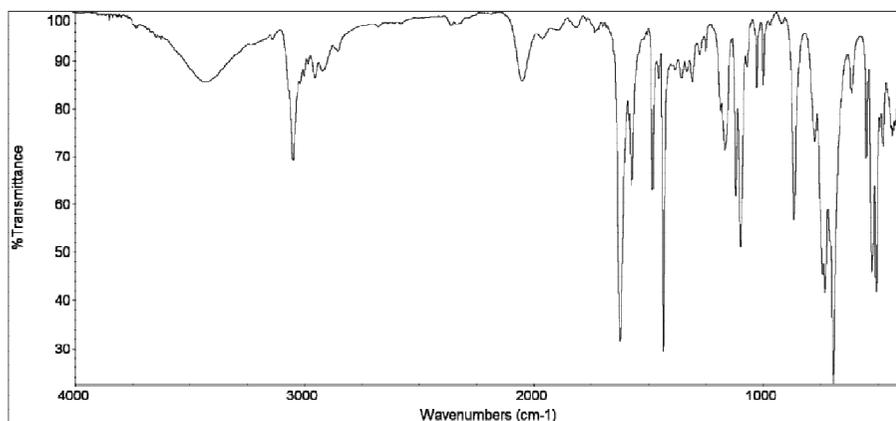
**Espectro 23.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{dppp})]\text{BPh}_4$  (**22**)



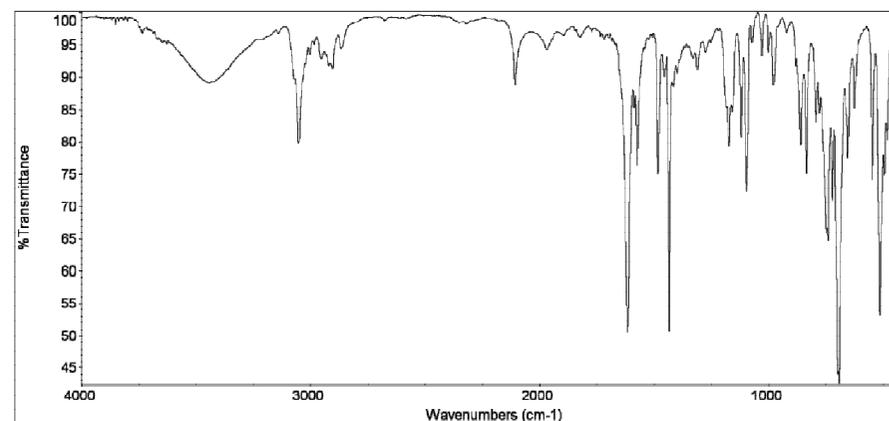
**Espectro 24.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2(\text{dppb})]\text{BPh}_4$  (**23**)



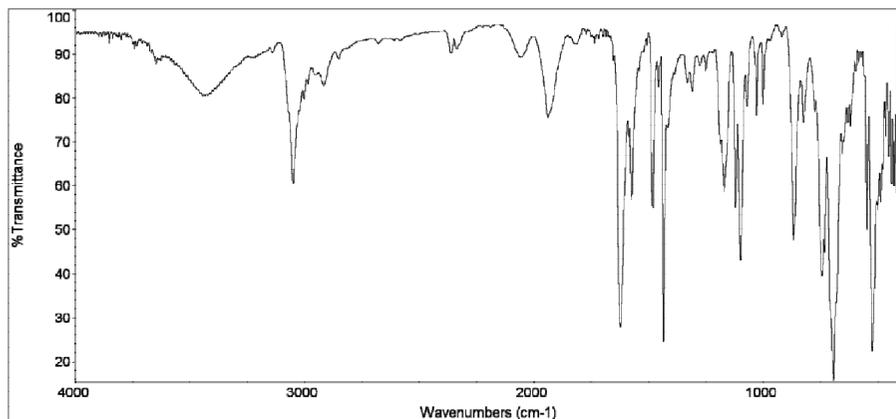
**Espectro 25.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{py}))]$  (**24**)



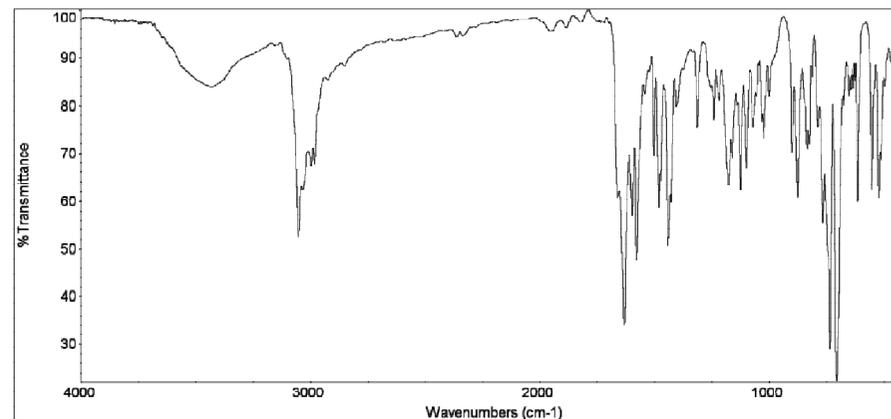
**Espectro 26.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppm})]$  (**25**)



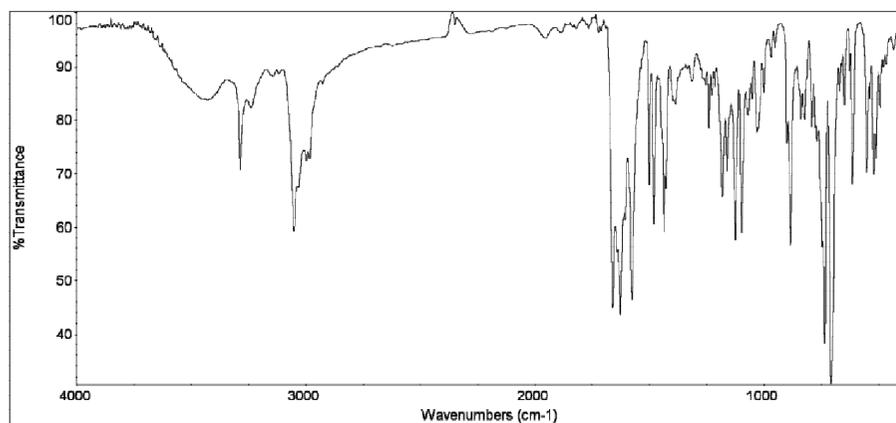
**Espectro 27.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppp})]$  (**26**)



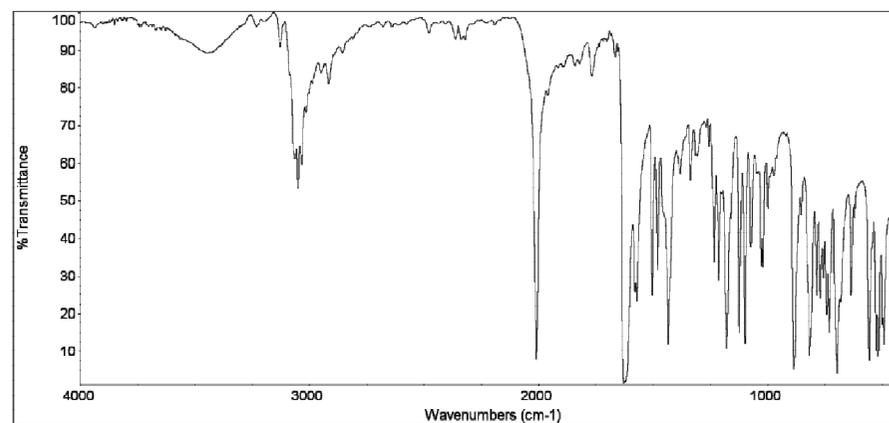
**Espectro 28.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{dppe})]$  (**27**)



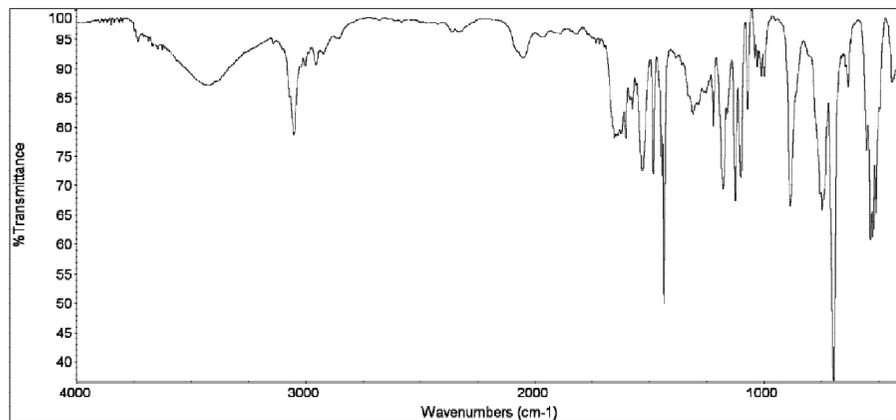
**Espectro 29.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{bipy})]^+$  (**28**)



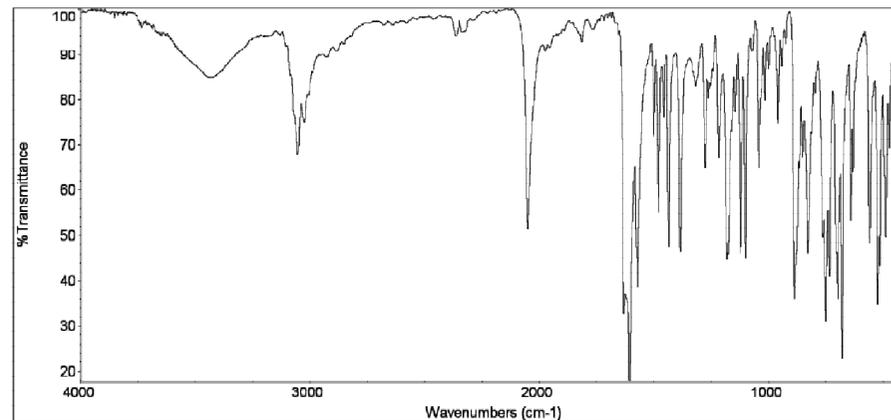
**Espectro 30.** IR medio del complejo  
 $[\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{ampy})]^+$  (**29**)



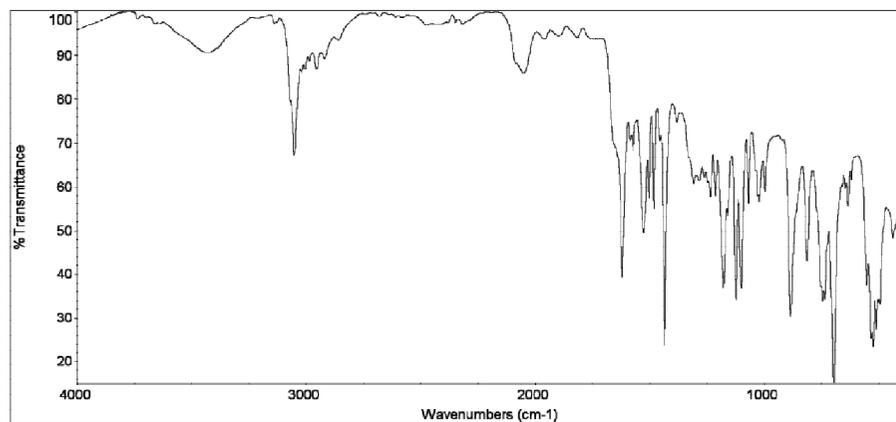
**Espectro 31.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{4pic})_2]$  (**30**)



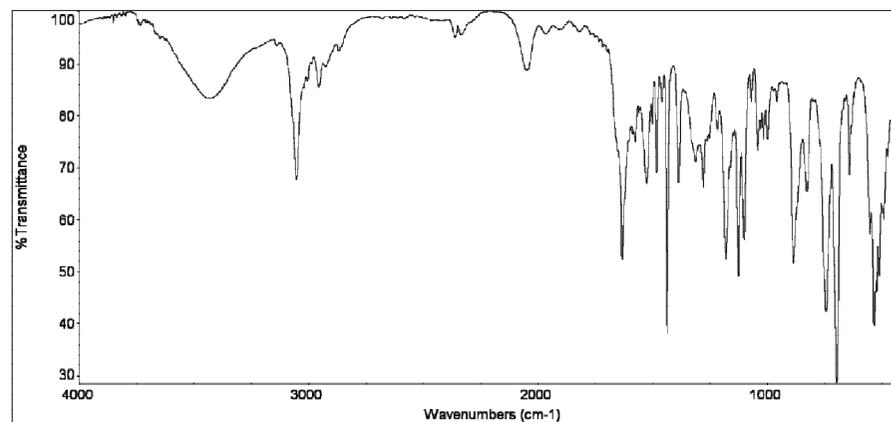
**Espectro 32.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{iquin})_2]$  (**31**)



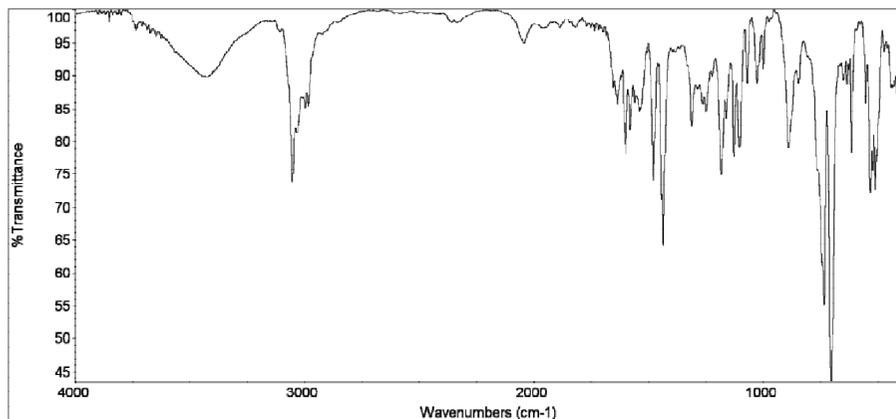
**Espectro 33.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**32**)



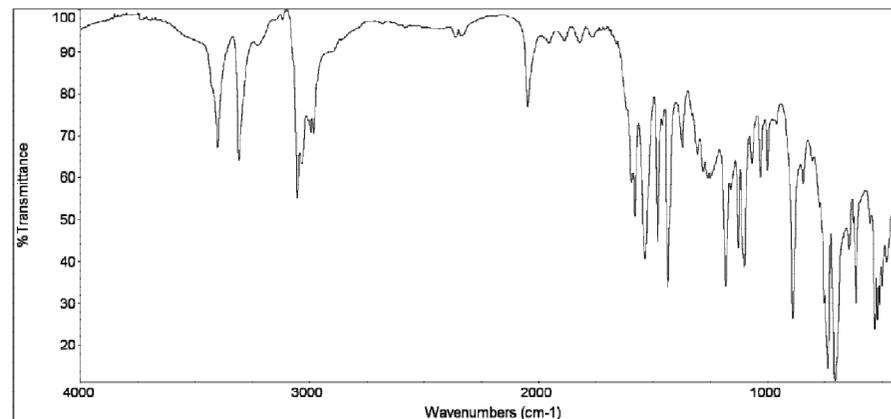
**Espectro 34.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**33**)



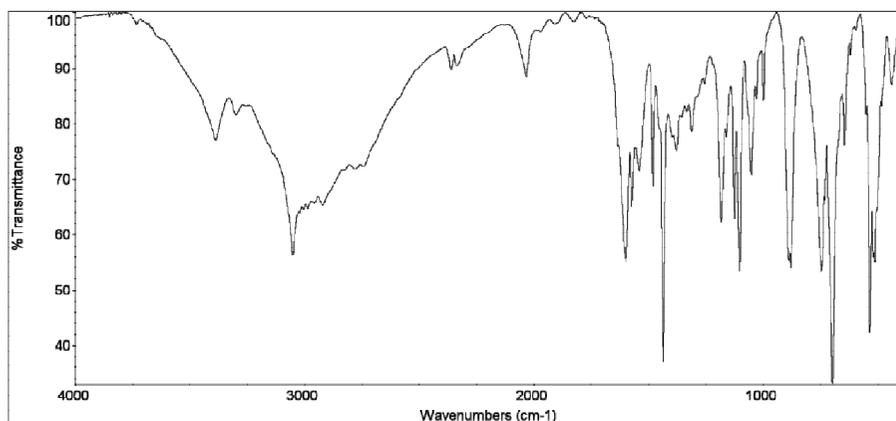
**Espectro 35.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**34**)



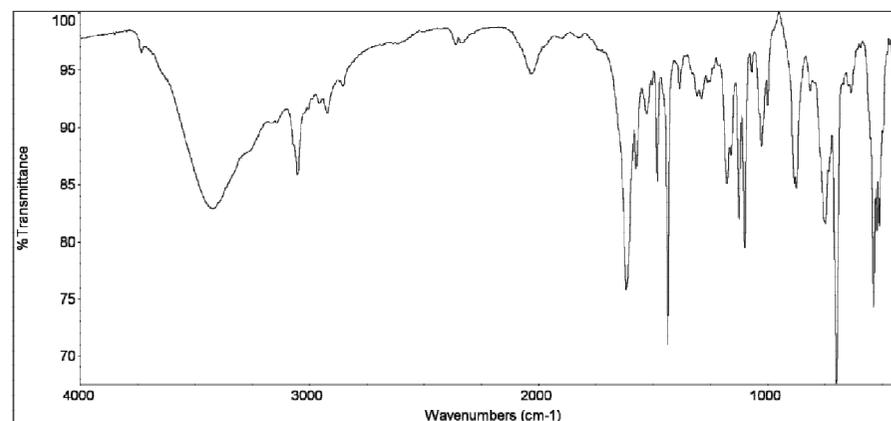
**Espectro 36.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bipy})]^+$  (35)



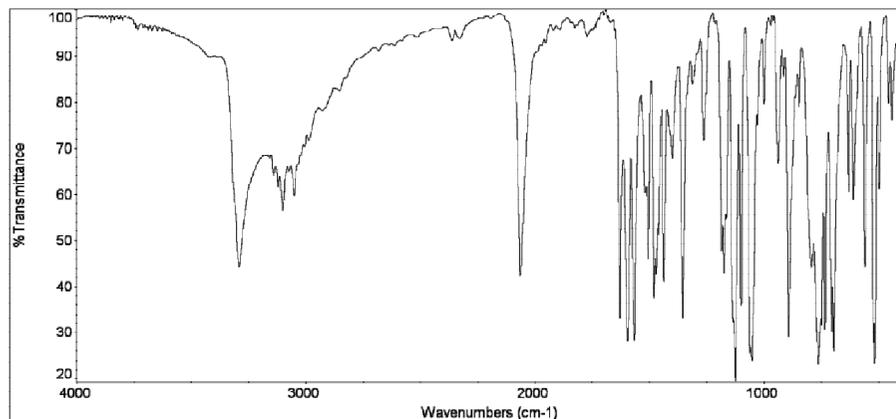
**Espectro 37.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]^+$  (36)



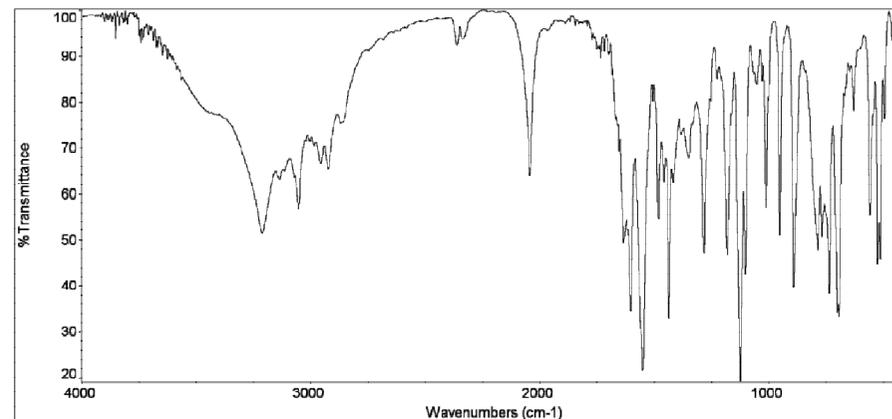
**Espectro 38.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{boh})]^+$  (37)



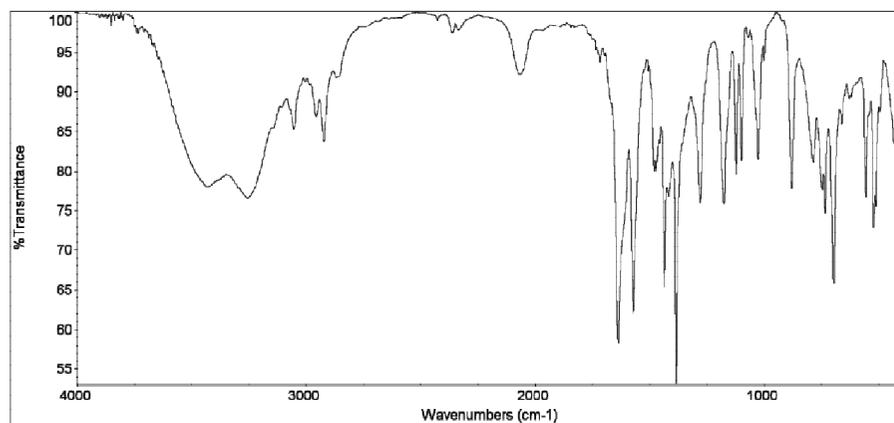
**Espectro 39.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{ampy})]^+$  (38)



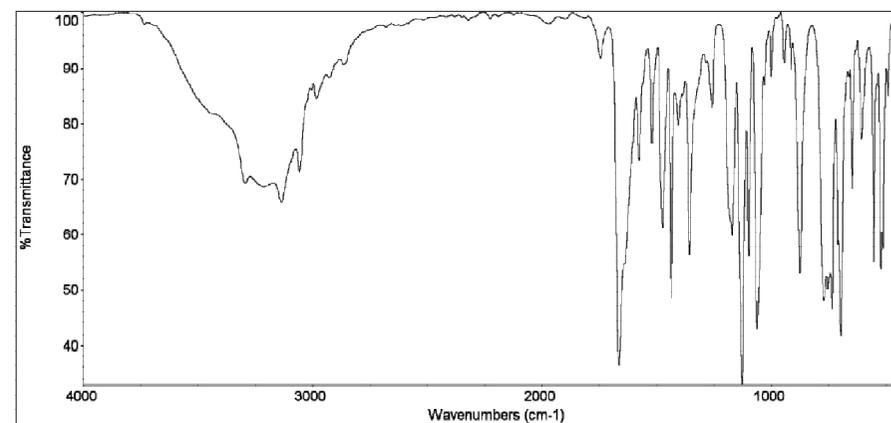
**Espectro 40.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (39)



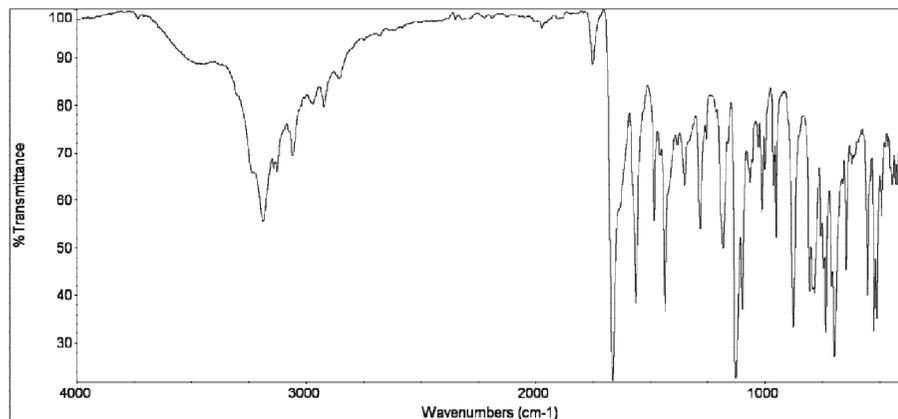
**Espectro 41.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hmpz})_2]$  (40)



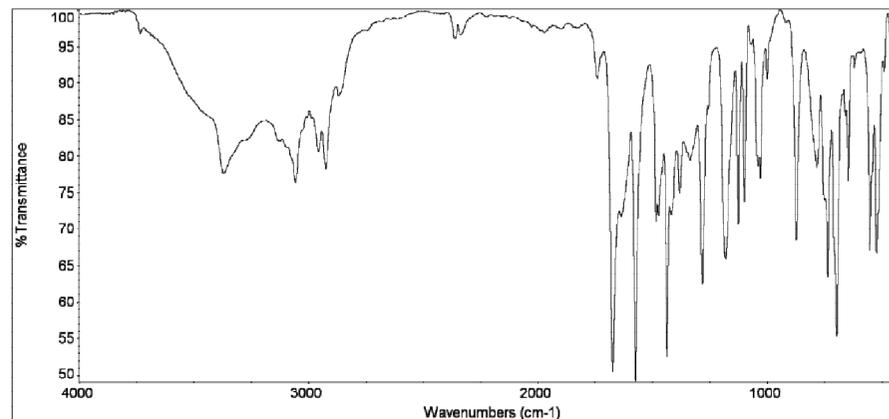
**Espectro 42.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hdmpz})_2]$  (41)



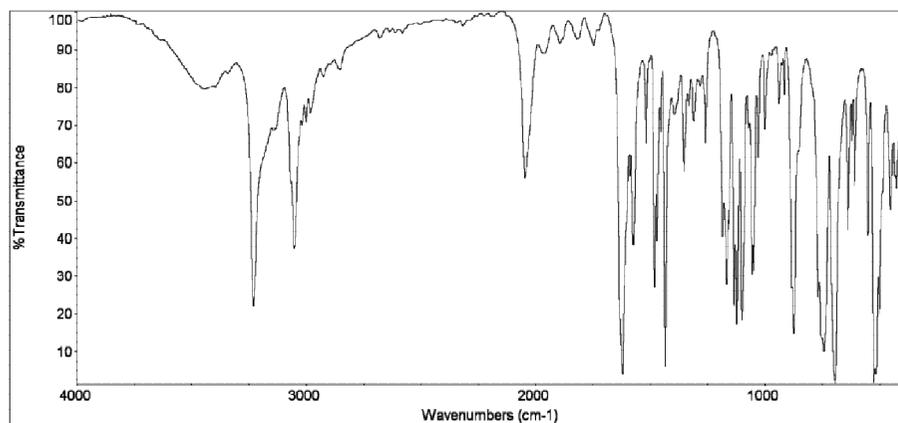
**Espectro 43.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hpz})_2]$  (42)



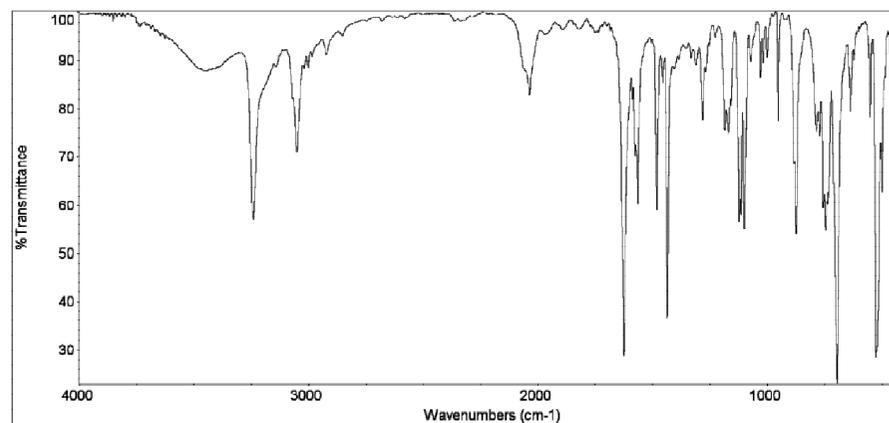
**Espectro 44.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hmpz})_2]$  (43)



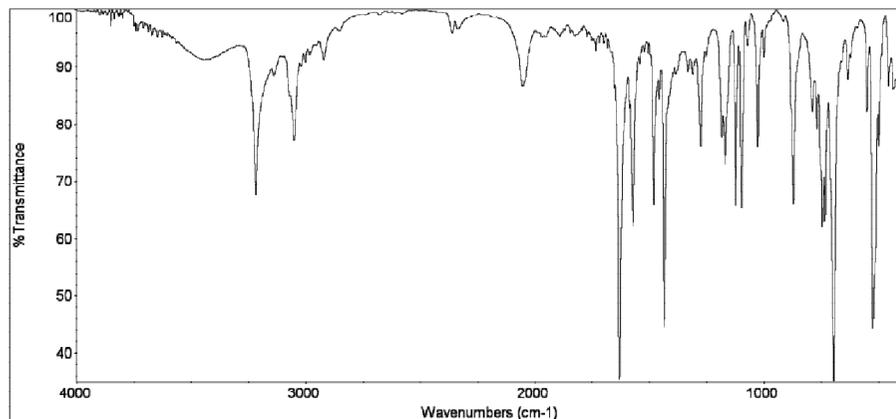
**Espectro 45.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hdmpz})_2]$  (44)



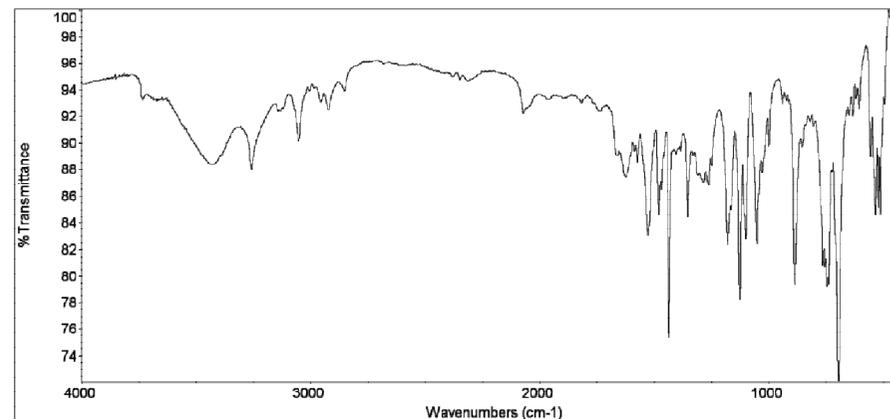
**Espectro 46.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hpz})]$  (45)



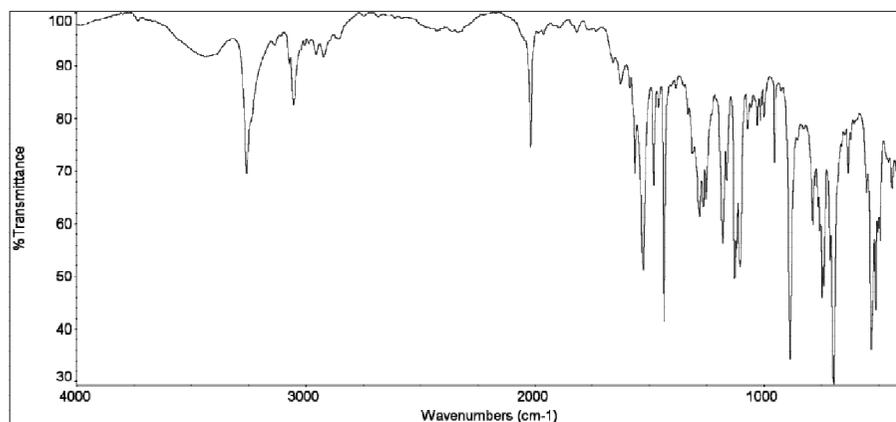
**Espectro 47.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hmpz})]$  (46)



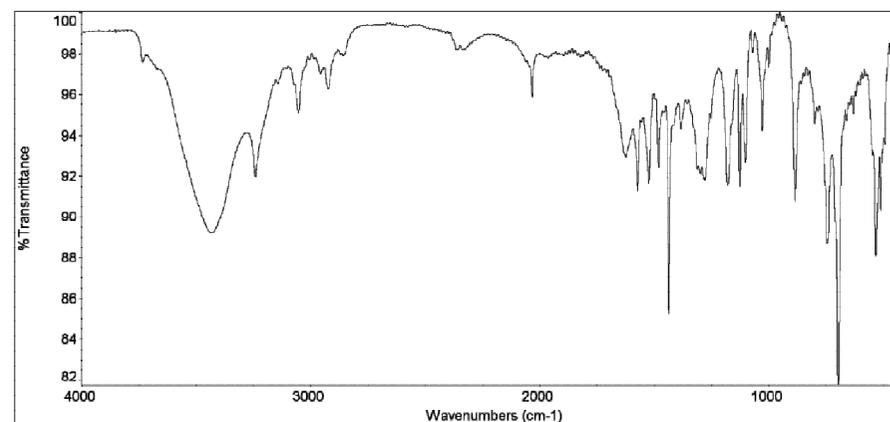
**Espectro 48.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (47)



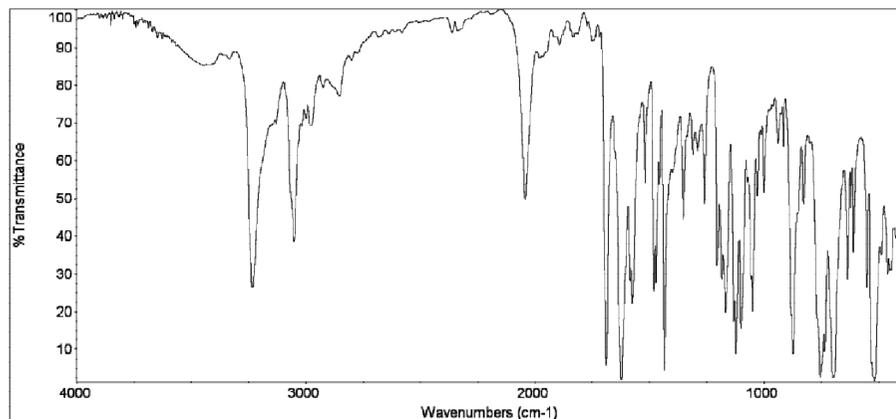
**Espectro 49.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hpz})]$  (48)



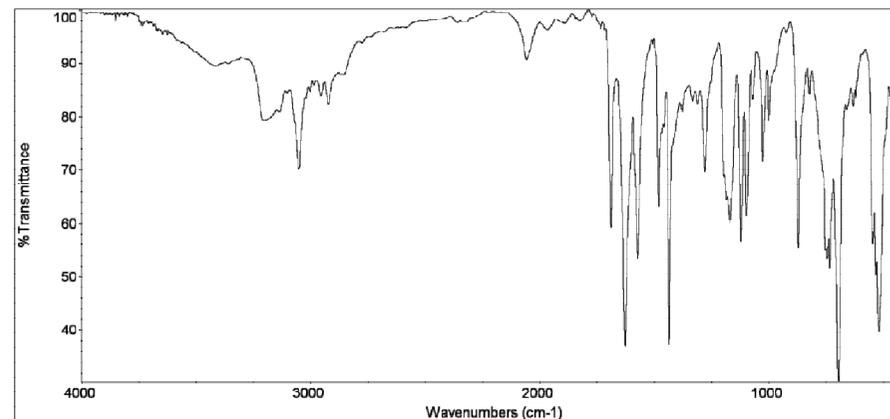
**Espectro 50.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hmpz})]$  (49)



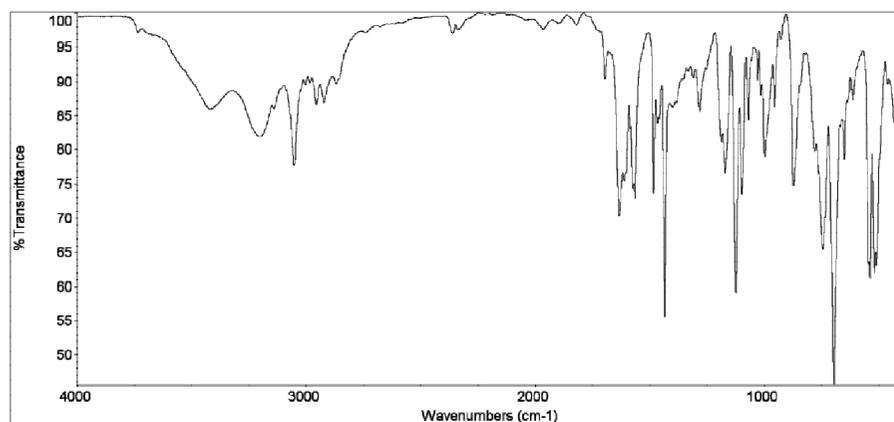
**Espectro 51.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{Hdmpz})]$  (50)



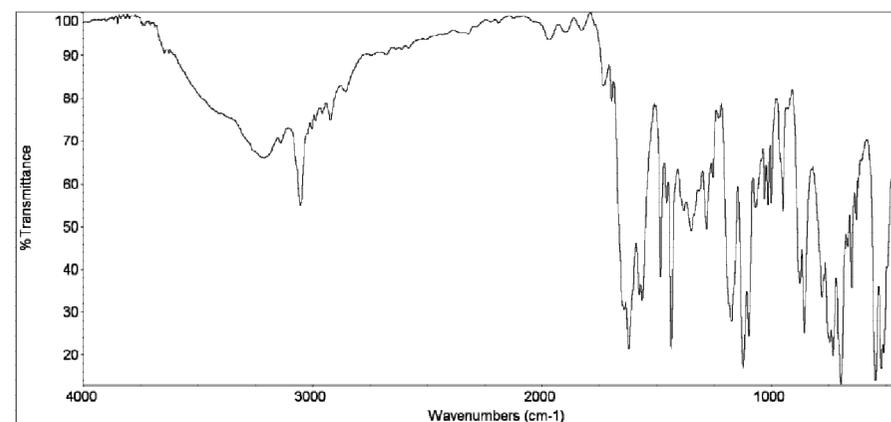
**Espectro 52.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa P)(\text{Hpz})]$  (**51**)



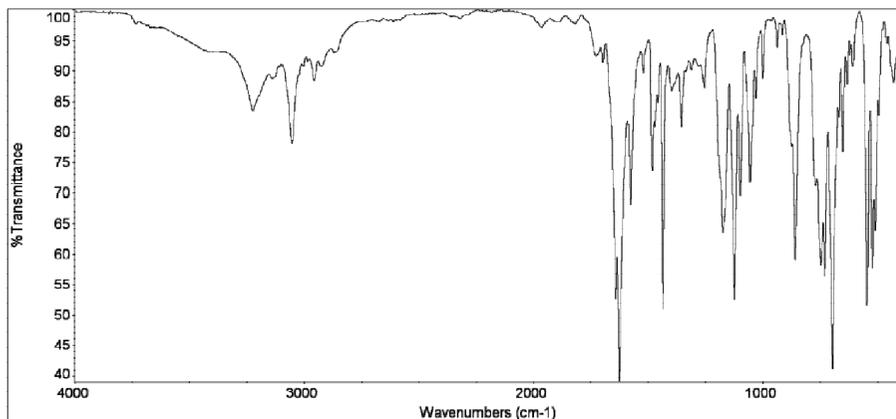
**Espectro 53.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa P)(\text{Hdmpz})]$  (**52**)



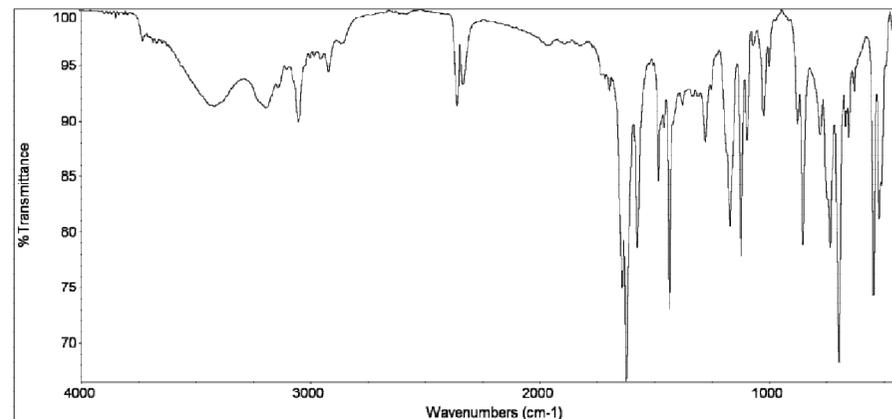
**Espectro 54.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH})-\kappa P, \kappa C)(\text{Hmpz})]$  (**53**)



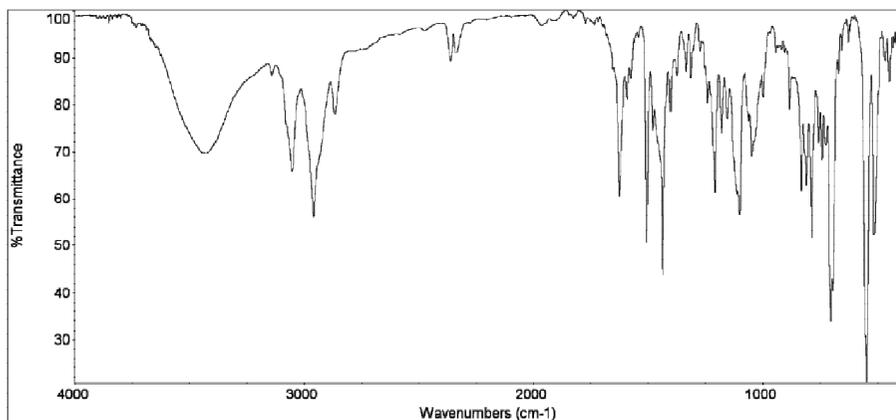
**Espectro 55.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hmpz})]$  (**54**)



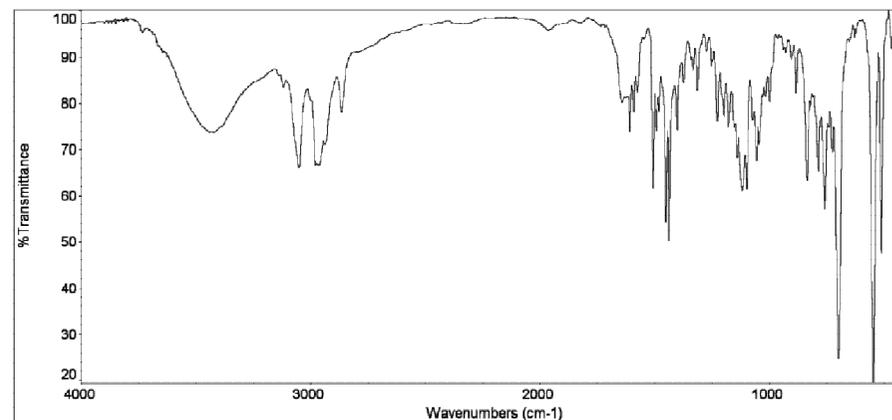
**Espectro 56.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$  (**55**)



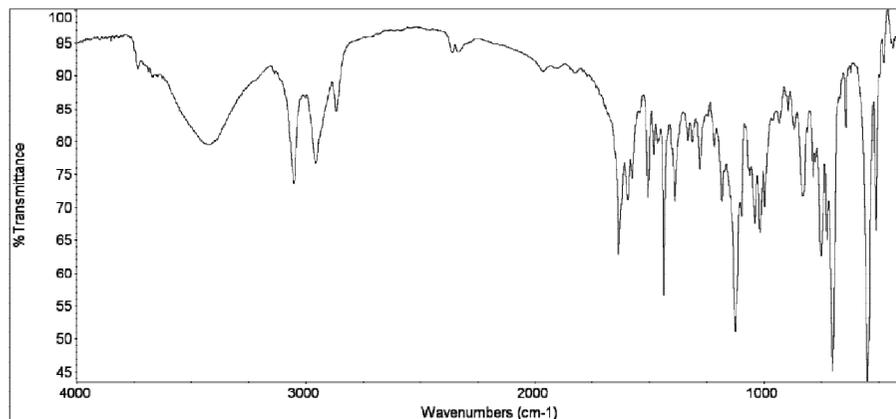
**Espectro 57.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hdmpz})]$  (**56**)



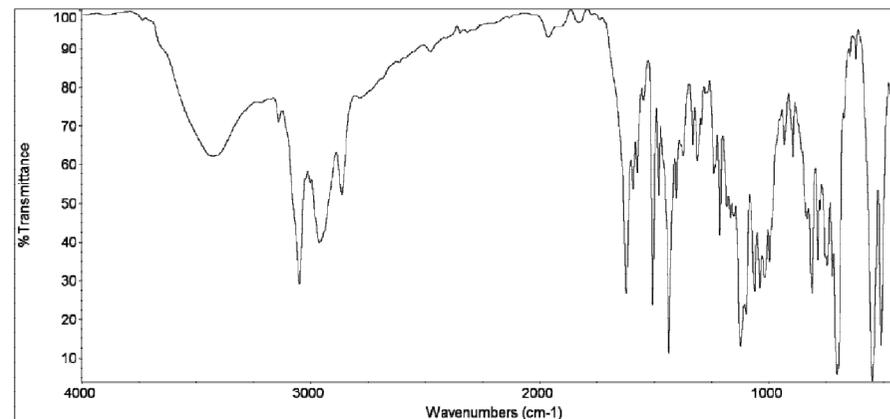
**Espectro 58.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**)



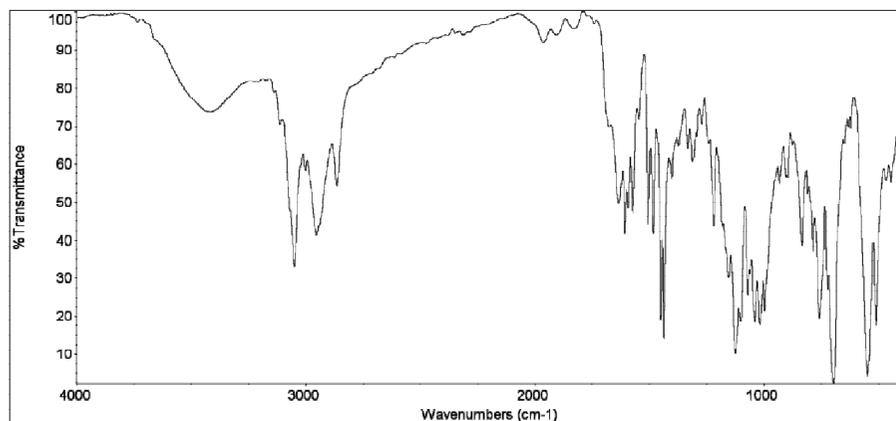
**Espectro 59.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**58A**)



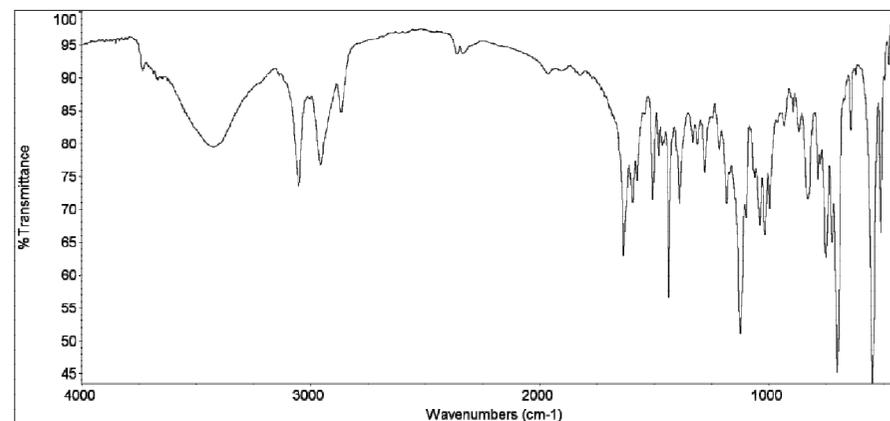
**Espectro 60.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**59A**)



**Espectro 61.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57B**)



**Espectro 62.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**58B**)

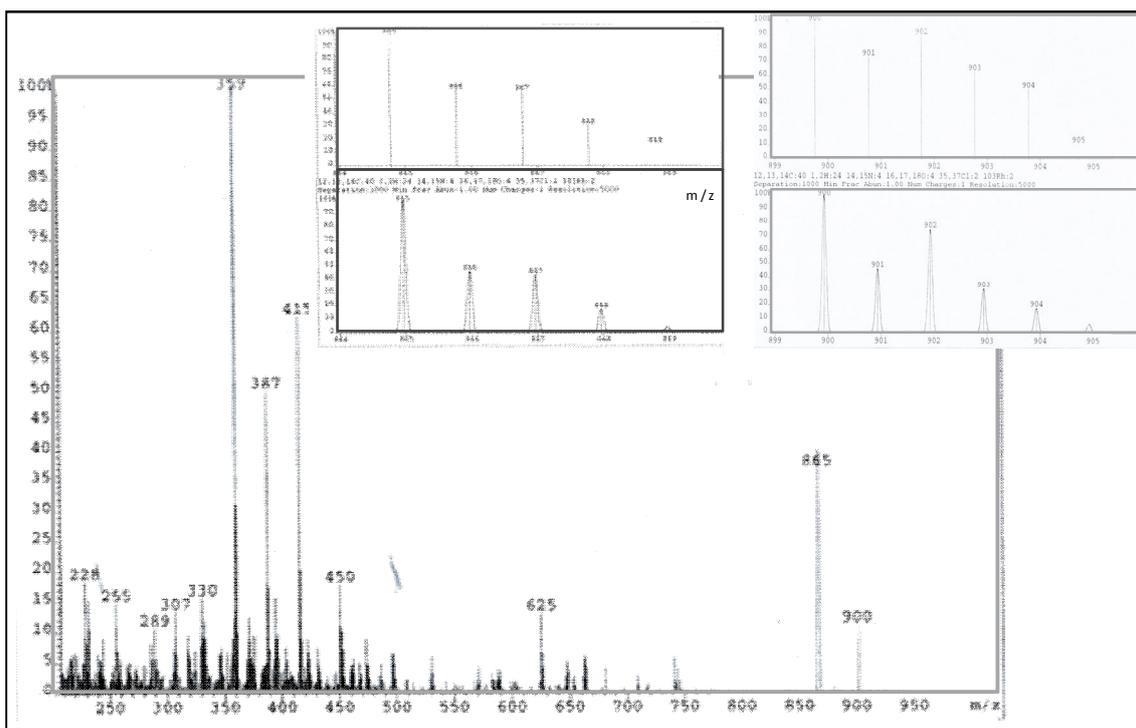


**Espectro 63.** IR medio del complejo  
 $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**59B**)

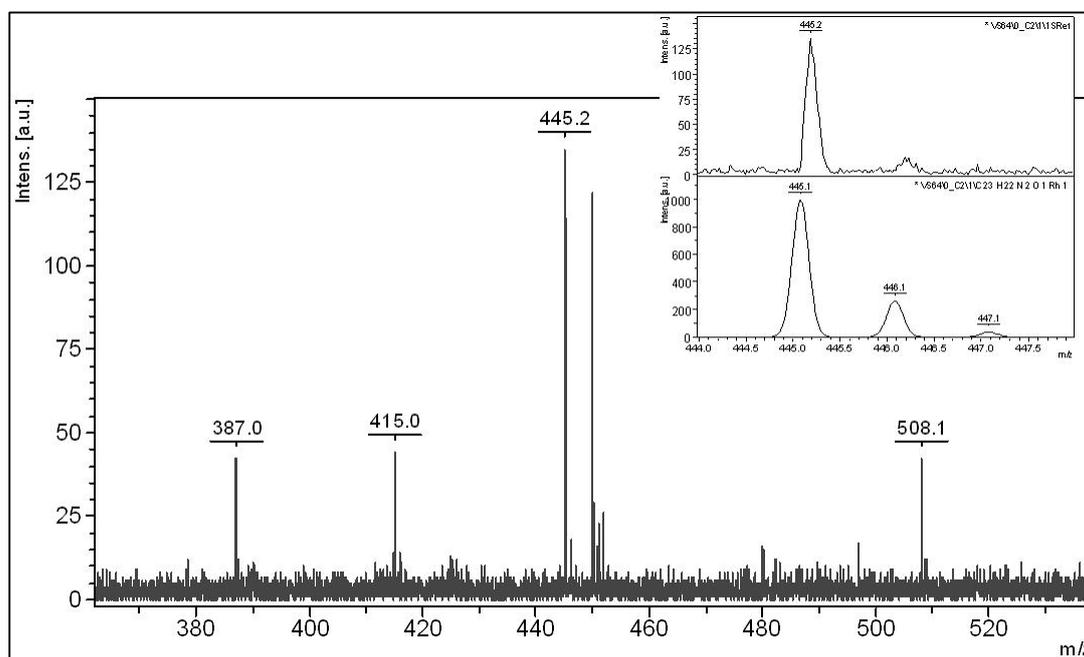
## **APÉNDICE 2**

### **ESPECTROS DE MASAS**

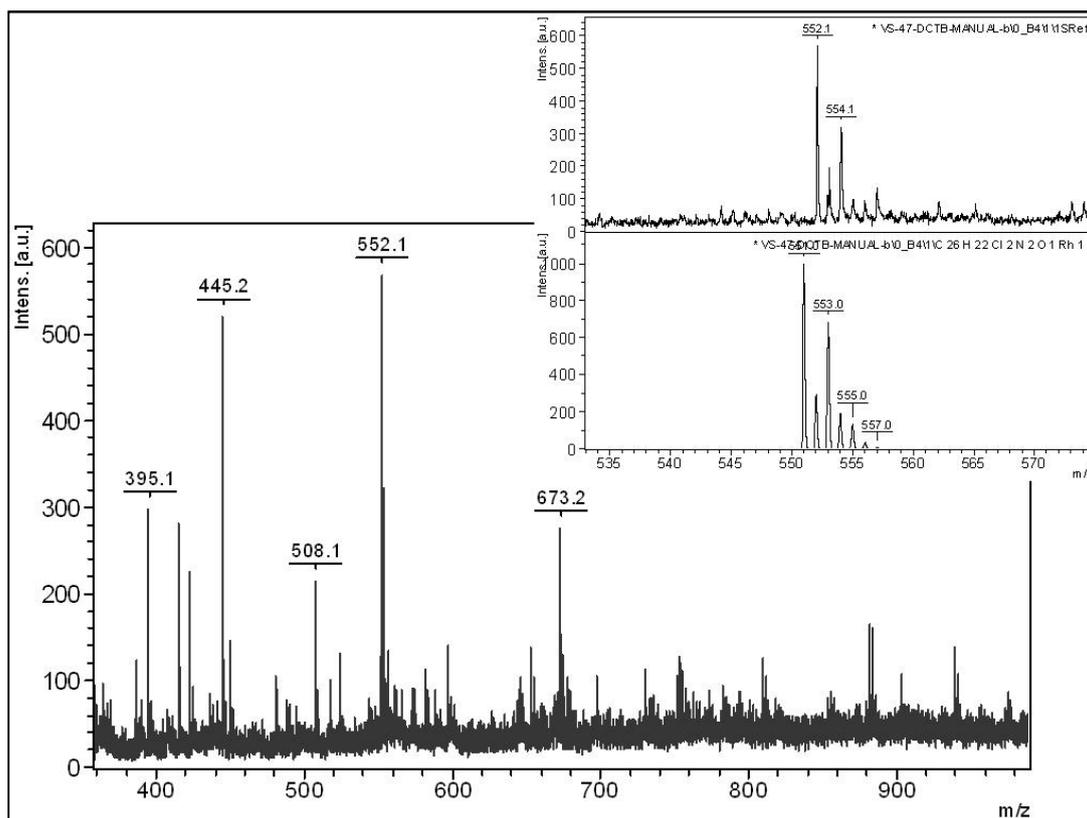




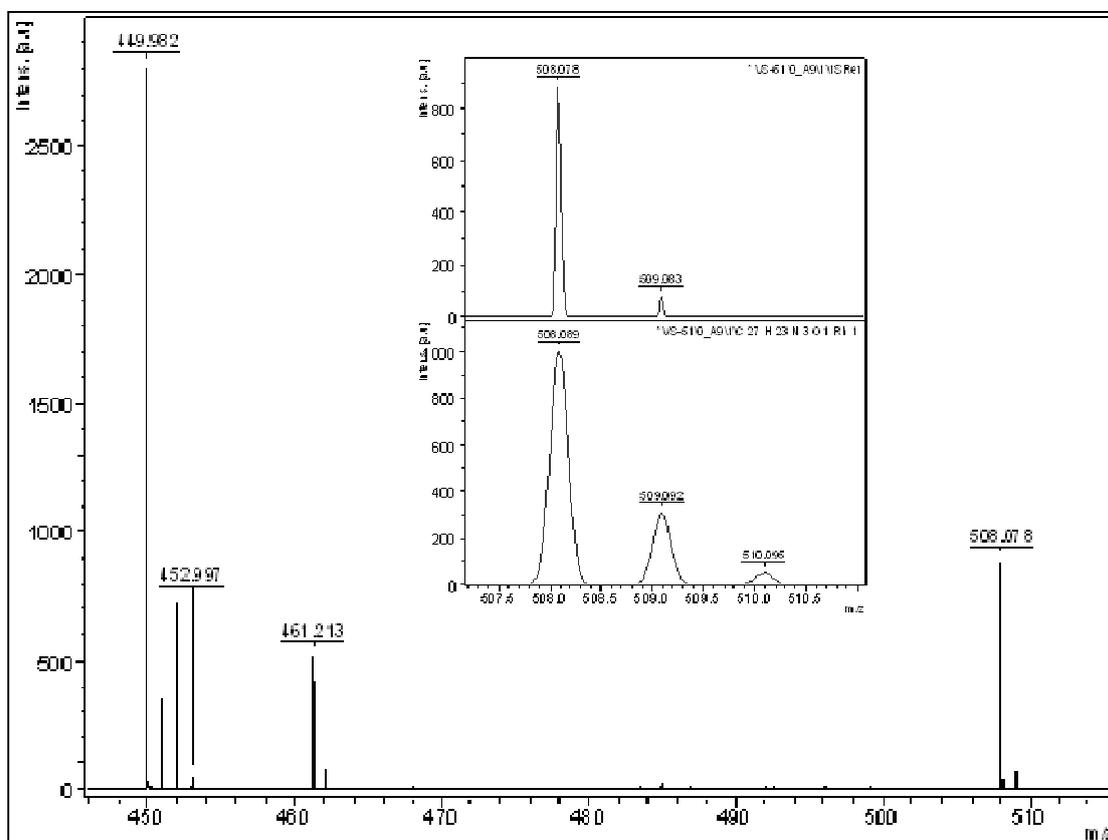
**Espectro 1.** Espectro de masas de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})_2]_2$  (**2**).



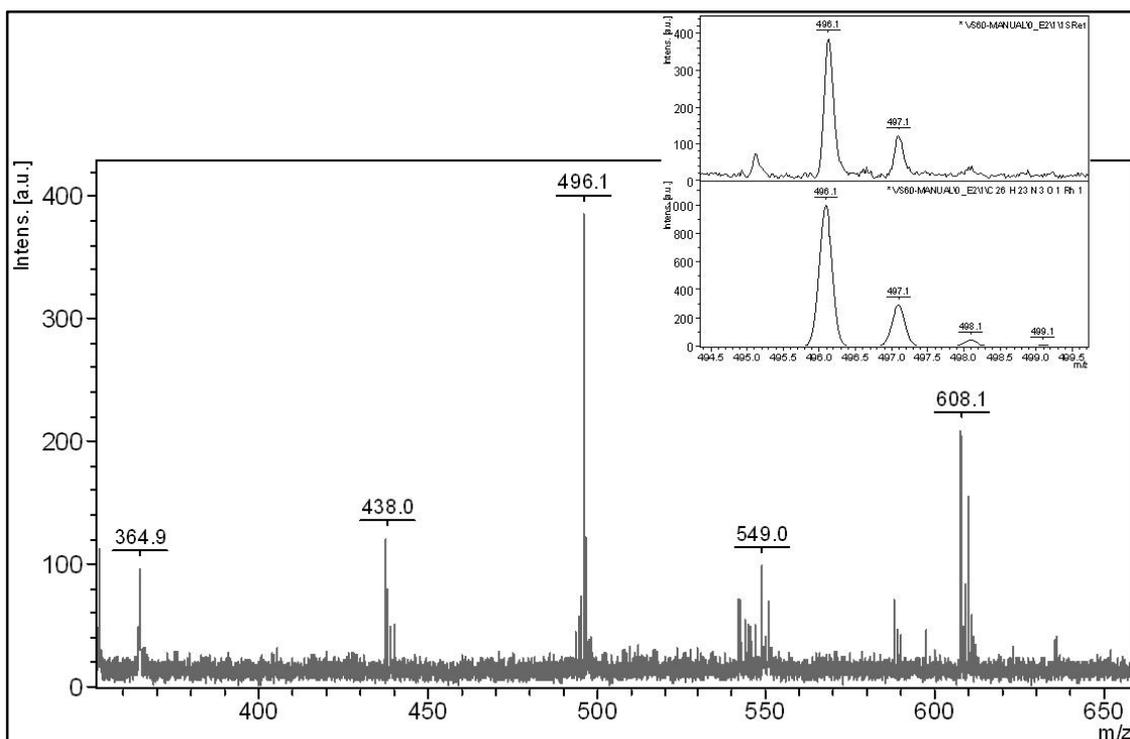
**Espectro 2.** Espectro de masas de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(4\text{pic})]_2$  (**7**).



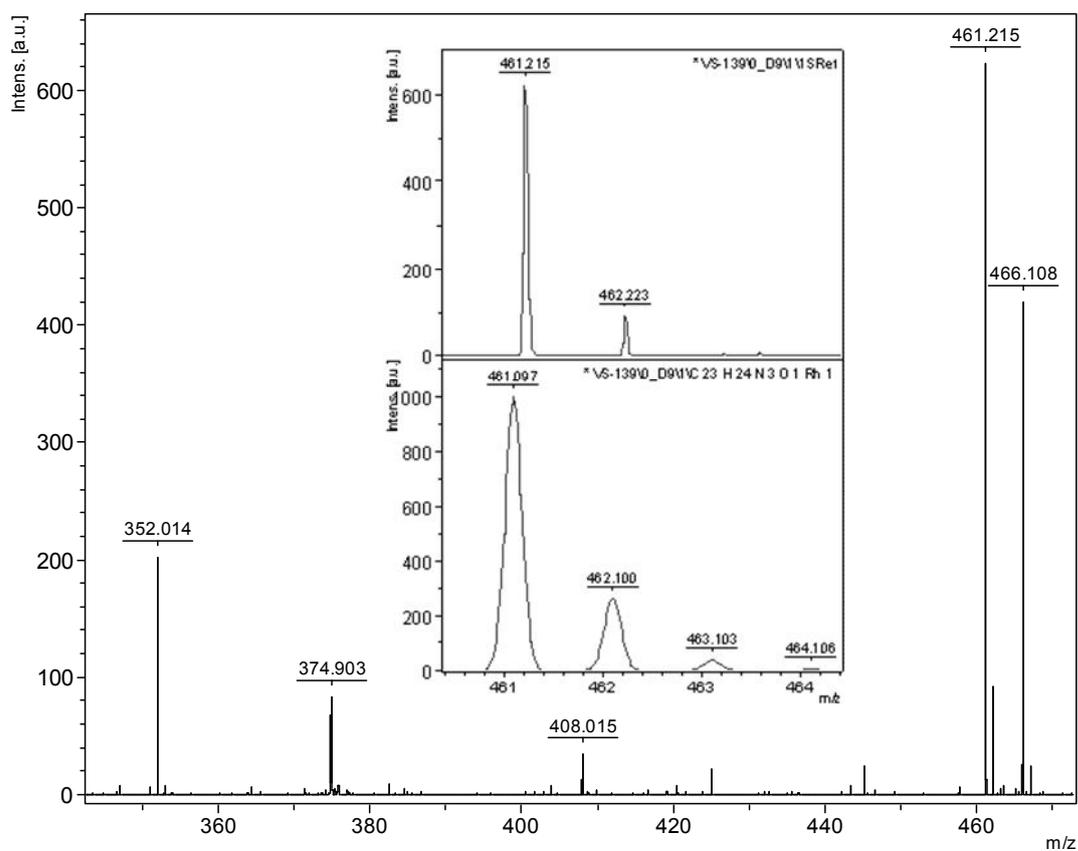
**Espectro 3.** Espectro de masas de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{iqun})]_2$  (**9**).



**Espectro 3.** Espectro de masas de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bipy})]$  (**11**).



**Espectro 4.** Espectro de masas de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{aqui})]$  (**12**).



**Espectro 5.** Espectro de masas de  $[\text{RhCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCO})(\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{bdh})]$  (**14**).



## **APÉNDICE 3**

### **DATOS CRISTALOGRAFICOS**



**Tabla 58. Datos cristalográficos de los complejos 2, 6, 8, 11a**

	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>11a</b>
<b>Fórmula empírica</b>	[C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Rh] <sub>2</sub>	[C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> ClNOPRh] CHCl <sub>3</sub>	[C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>2</sub> ORh] <sub>2</sub> 2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>3</sub> ORh] <sub>2</sub> ½ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>M</b>	901.35	869.30	1103.37	574.30
<b>Volumen/ Å<sup>3</sup></b>	4076.1(7)	3351.4(7)	2269.4(5)	5195(2)
<b>Z</b>	4	4	2	8
<b>Densidad/ g cm<sup>3</sup></b>	1.469	1.525	1.615	1.468
<b>Sistema cristalino</b>	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>Aba2</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>C2/c</i>
<b>a/ Å</b>	12.020(1)	16.267(2)	9.754(1)	18.234(3)
<b>b/ Å</b>	15.104(2)	10.072(1)	13.328(2)	15.854(3)
<b>c/ Å</b>	22.451(2)	20.465(2)	17.887(2)	18.343(4)
<b>α/ °</b>				
<b>β/ °</b>		91.694(3)	102.604(3)	101.522(4)
<b>γ/ °</b>				
<b>R*</b>	0.0627	0.0687	0.0768	0.0599
<b>Rw**</b>	0.2030	0.1944	0.2438	0.1971

\* Para reflexiones observadas ( $1 > 2\sigma(I)$ ); \*\* Para todas las reflexiones

**Tabla 59. Datos cristalográficos del complejo 36**

<b>36</b>	
<b>Fórmula empírica</b>	$C_{63}H_{64}RhBN_4O_3P_2$
<b>M</b>	1100.84
<b>Volumen/ Å<sup>3</sup></b>	5425.1(8)
<b>Z</b>	4
<b>Densidad/ g cm<sup>3</sup></b>	1.348
<b>Sistema cristalino</b>	monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>Cc</i>
<b>a/ Å</b>	19.6092(17)
<b>b/ Å</b>	11.8959(10)
<b>c/ Å</b>	23.320(2)
<b>α/ °</b>	90.00
<b>β/ °</b>	94.2380(10)
<b>γ/ °</b>	90.00
<b>R*</b>	0.043
<b>Rw**</b>	0.089

\* Para reflexiones observadas ( $1 > 2\sigma(I)$ )

\*\* Para todas las reflexiones

**Tabla 60. Datos cristalográficos de los complejos 42, 47a, 55**

	<b>42</b>	<b>47a</b>	<b>55</b>
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> OCl <sub>4</sub> PRh	C <sub>43</sub> H <sub>39</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh	C <sub>41</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ClP <sub>2</sub> Rh
<b>M</b>	684.17	906.41	784.99
<b>Volumen/ Å<sup>3</sup></b>	5409.62(14)	1991.0(2)	3359.7(19)
<b>Z</b>	8	2	4
<b>Densidad/ g cm<sup>3</sup></b>	1.603	1.512	1.552
<b>Sistema cristalino</b>	monoclínico	triclínico	monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	C2/ <i>c</i>	P -1	P2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>a/ Å</b>	17.0245(2)	12.0092(6)	12.142(4)
<b>b/ Å</b>	11.2585(2)	14.0790(9)	15.103(5)
<b>c/ Å</b>	28.3044(4)	14.3161(9)	18.918(6)
<b>α/ °</b>	90.00	104.680(5)	90.00
<b>β/ °</b>	94.331 (1)	105.492(5)	104.432(5)
<b>γ/ °</b>	90.00	111.777(5)	90.00
<b>R*</b>	0.0338	0.0372	0.0878
<b>Rw**</b>	0.0687	0.0920	0.1837

\* Para reflexiones observadas ( $I > 2\sigma(I)$ )

\*\* Para todas las reflexiones

**Tabla 61. Datos cristalográficos del complejo 57B**

<b>57B</b>	
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>35</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PRh
<b>M</b>	682.96
<b>Volumen/ Å<sup>3</sup></b>	2979.0(15)
<b>Z</b>	4
<b>Densidad/ g cm<sup>3</sup></b>	1.523
<b>Sistema cristalino</b>	monoclinico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>a/ Å</b>	16.619(5)
<b>b/ Å</b>	9.304(3)
<b>c/ Å</b>	20.234(6)
<b>α/ °</b>	90.00
<b>β/ °</b>	107.792(4)
<b>γ/ °</b>	90.00
<b>R*</b>	0.0532
<b>Rw**</b>	0.1313

\* Para reflexiones observadas ( $1 > 2\sigma(I)$ )

\*\* Para todas las reflexiones



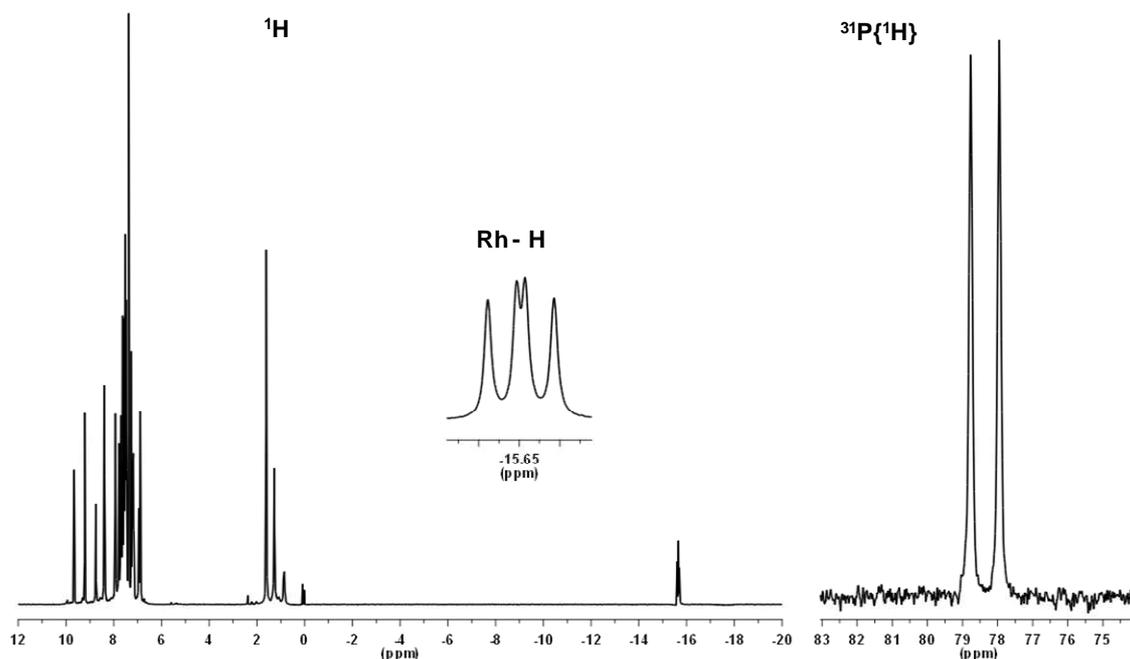
Nombre de archivo: TESIS DEF 1 para CD-.docx  
Directorio: D:\Documents and Settings\scpsafev\Mis documentos  
Plantilla: D:\Documents and Settings\scpsafev\Datos de  
programa\Microsoft\Plantillas\Normal.dotm  
Título:  
Asunto:  
Autor: scpsafev  
Palabras clave:  
Comentarios:  
Fecha de creación: 11/11/2015 11:46:00  
Cambio número: 3  
Guardado el: 11/11/2015 13:19:00  
Guardado por: usuario  
Tiempo de edición: 99 minutos  
Impreso el: 11/11/2015 13:30:00  
Última impresión completa  
Número de páginas: 351  
Número de palabras: 65.259 (aprox.)  
Número de caracteres: 358.930 (aprox.)

# ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

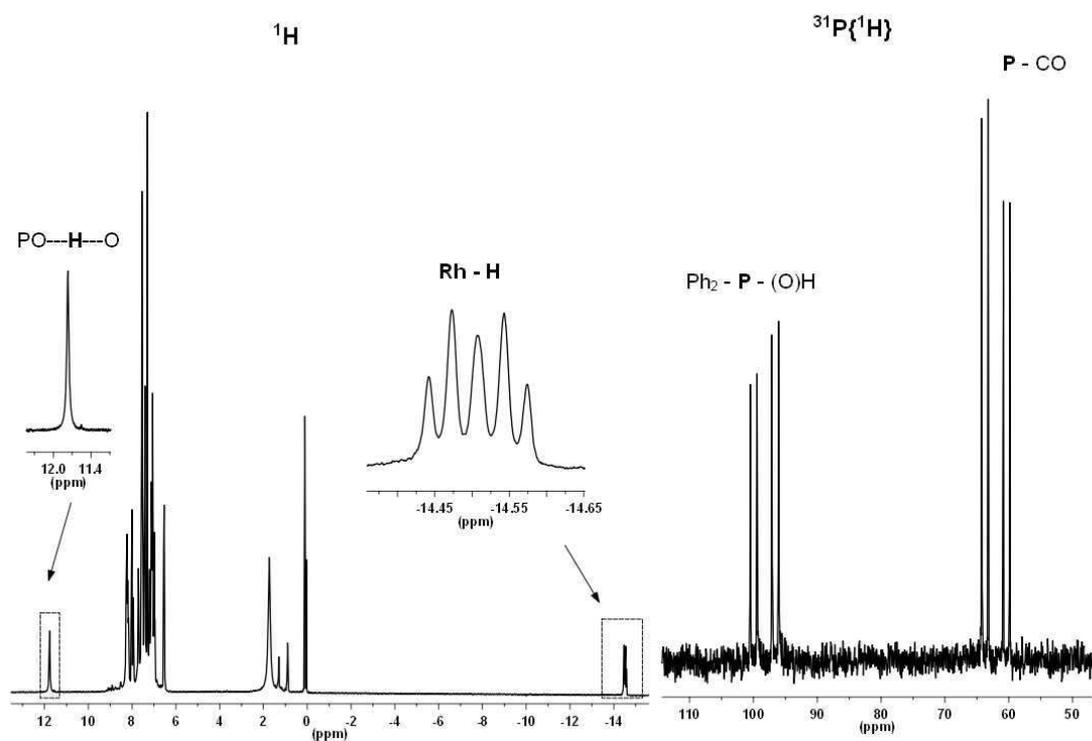
## Contenido

1.- ESPECTROS DE RMN DEL CAPÍTULO II.3.....	2
2.- ESPECTROS DE RMN DEL CAPÍTULO II.4.....	5
3.- ESPECTROS DE RMN DEL CAPÍTULO II.5.....	18

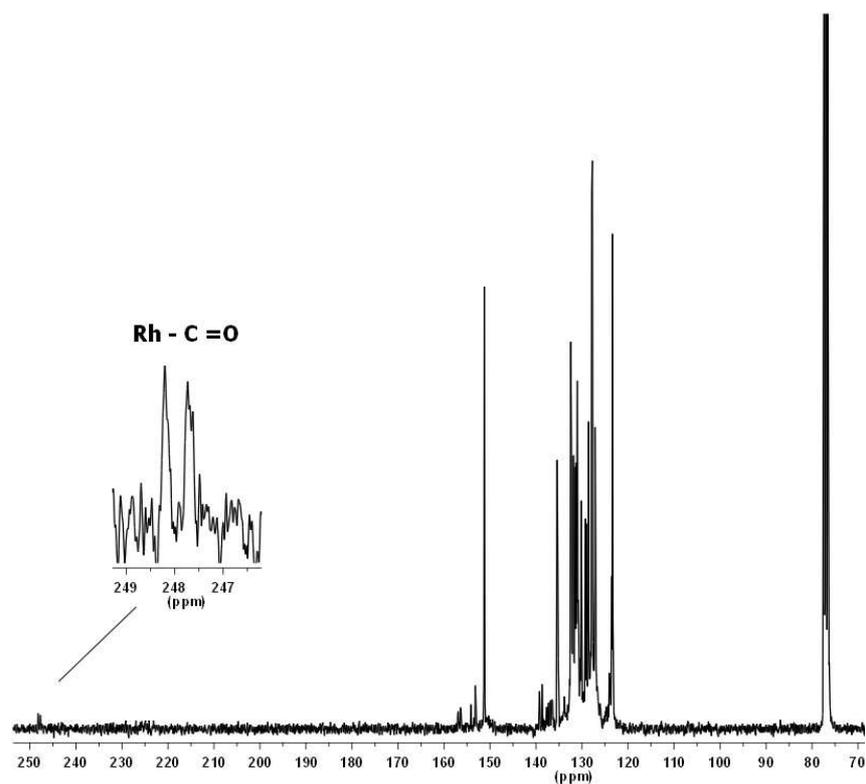
## 1.- ESPECTROS DE RMN DEL CAPÍTULO II.3



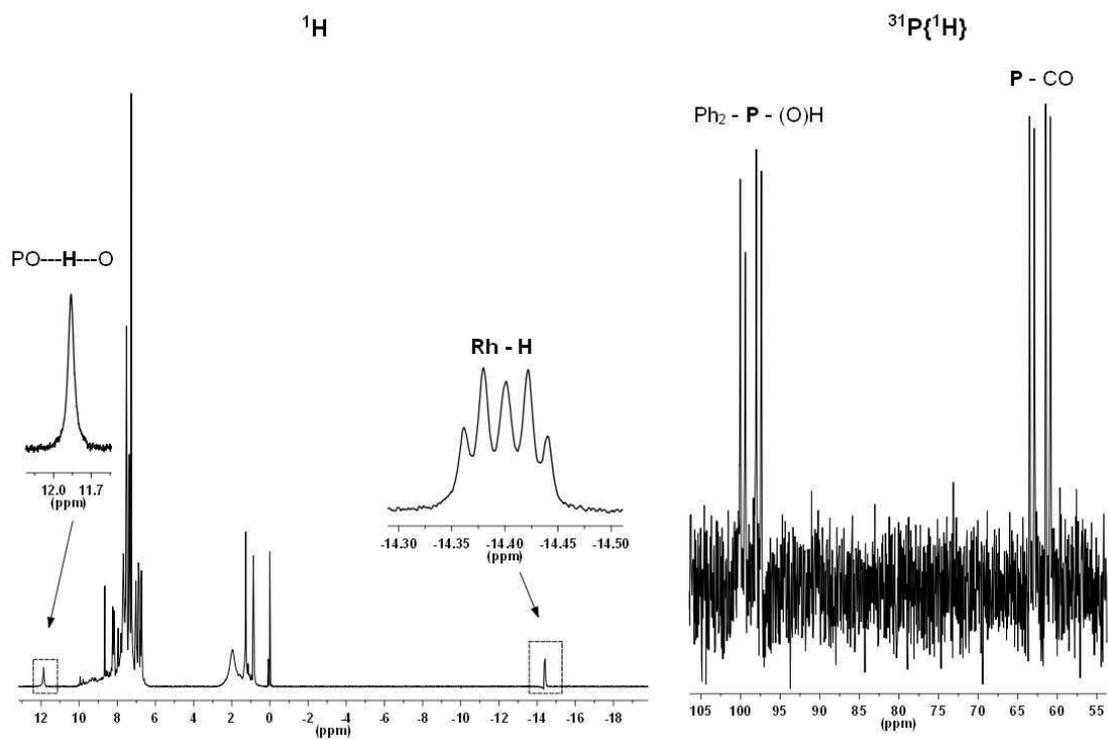
**Figura 1.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{iquin})_2]$  (**31**) en  $\text{CDCl}_3$ .



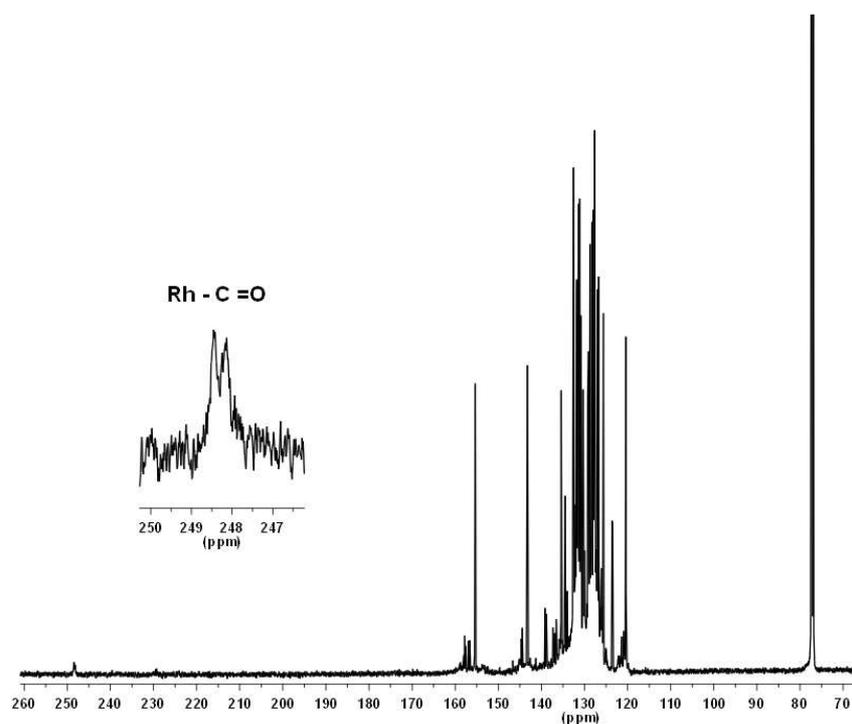
**Figura 2.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**32**) en  $\text{CDCl}_3$ .



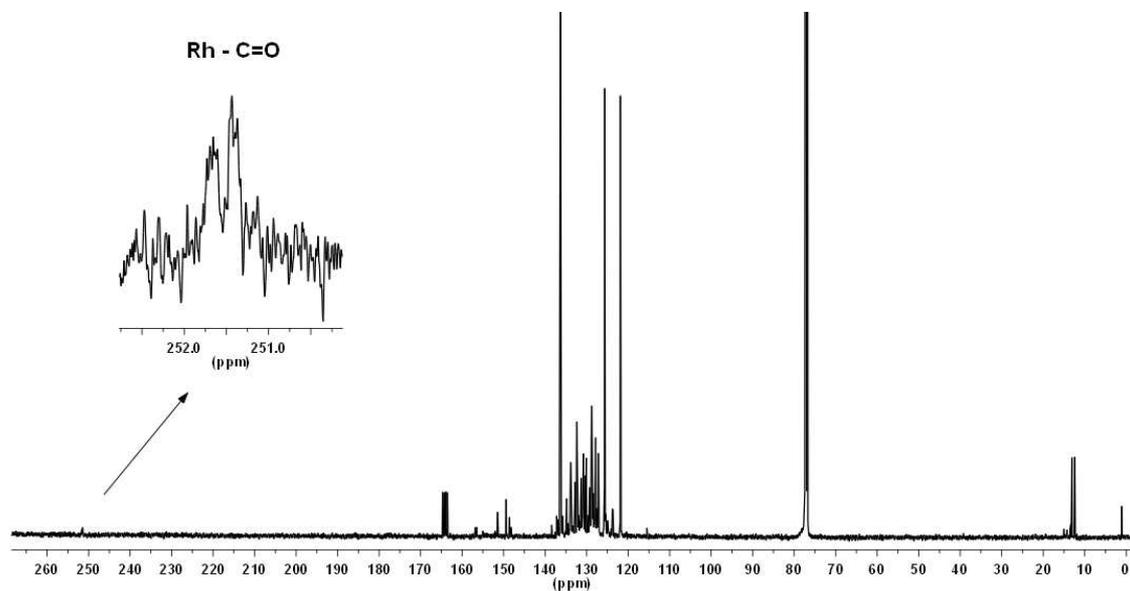
**Figura 3.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**32**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 4.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**34**) en  $\text{CDCl}_3$ .

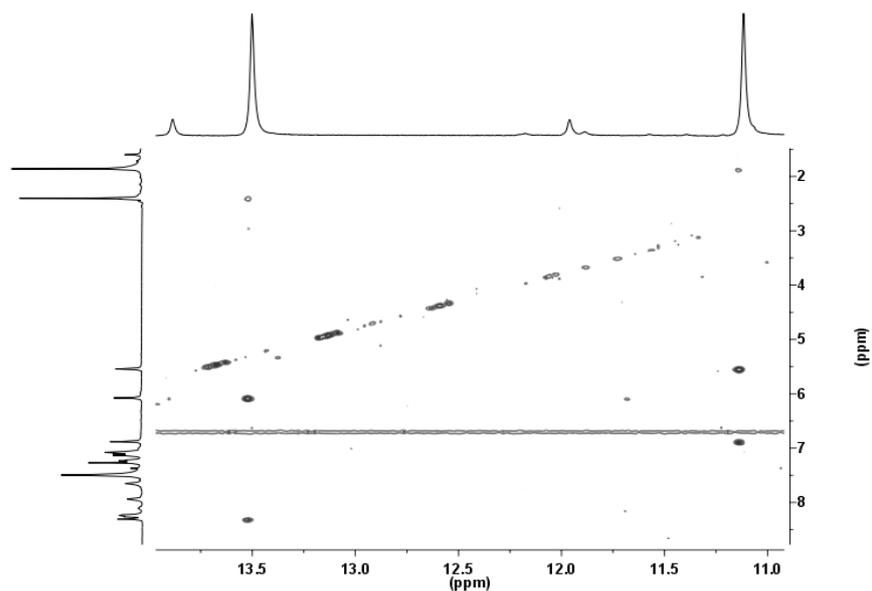


**Figura 5.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**34**) en  $\text{CDCl}_3$ .

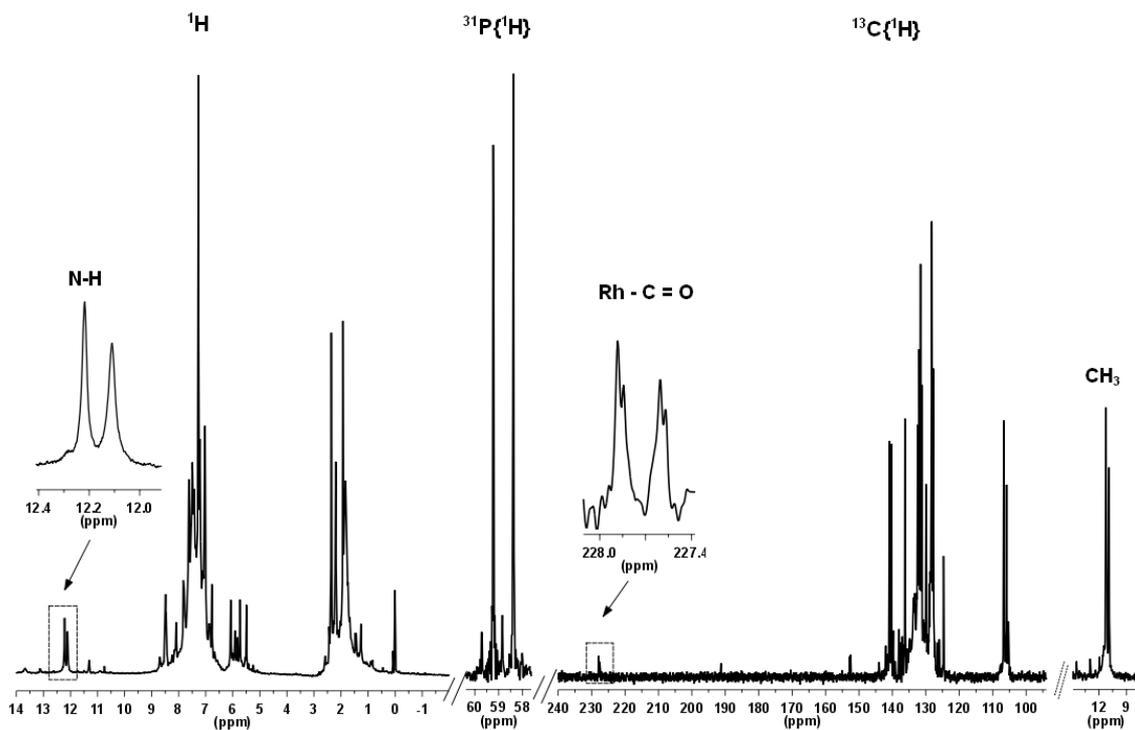


**Figura 6.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del compuesto  $[\text{RhH}\{(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{bdh})]\text{BPh}_4$  (**36**) en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

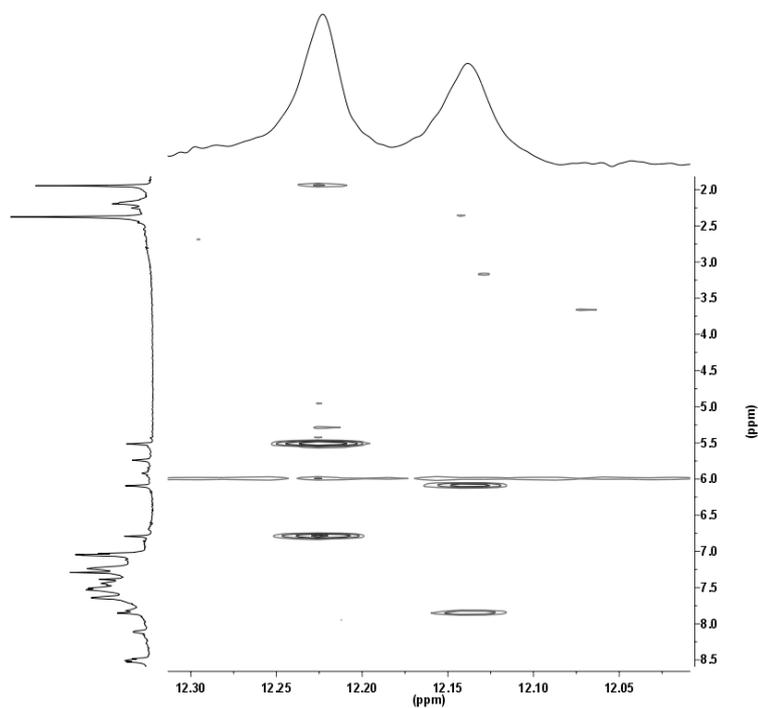
## 2.- ESPECTROS DE RMN DEL CAPÍTULO II.4



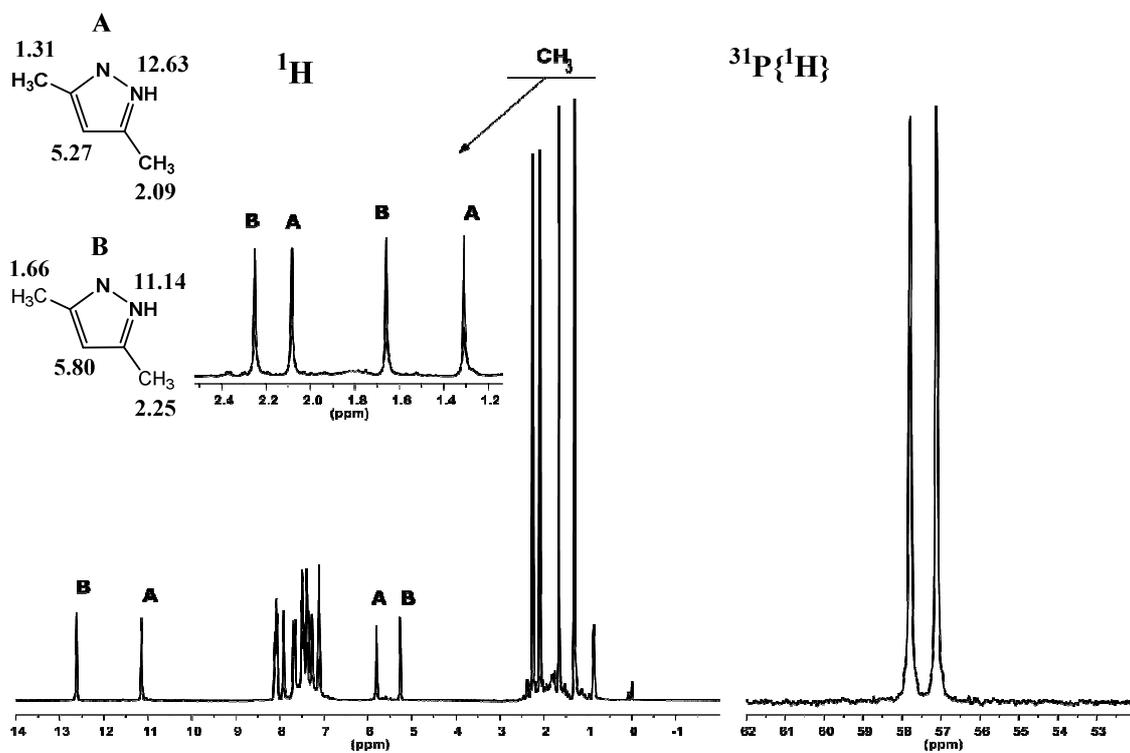
**Figura 7.** Experimento en dos dimensiones (COSY) del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hmpz})_2]$  (**40a**) en  $\text{CDCl}_3$ .



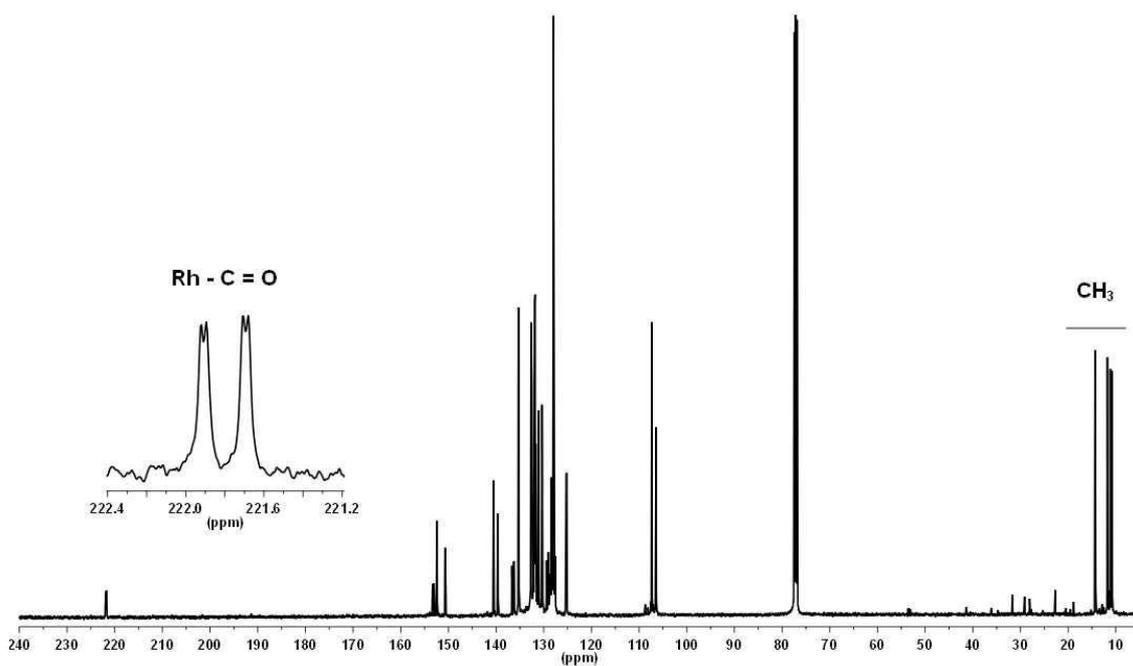
**Figura 8.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y RMN del complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Hmpz})_2]$  (**43**) en  $\text{CDCl}_3$ .



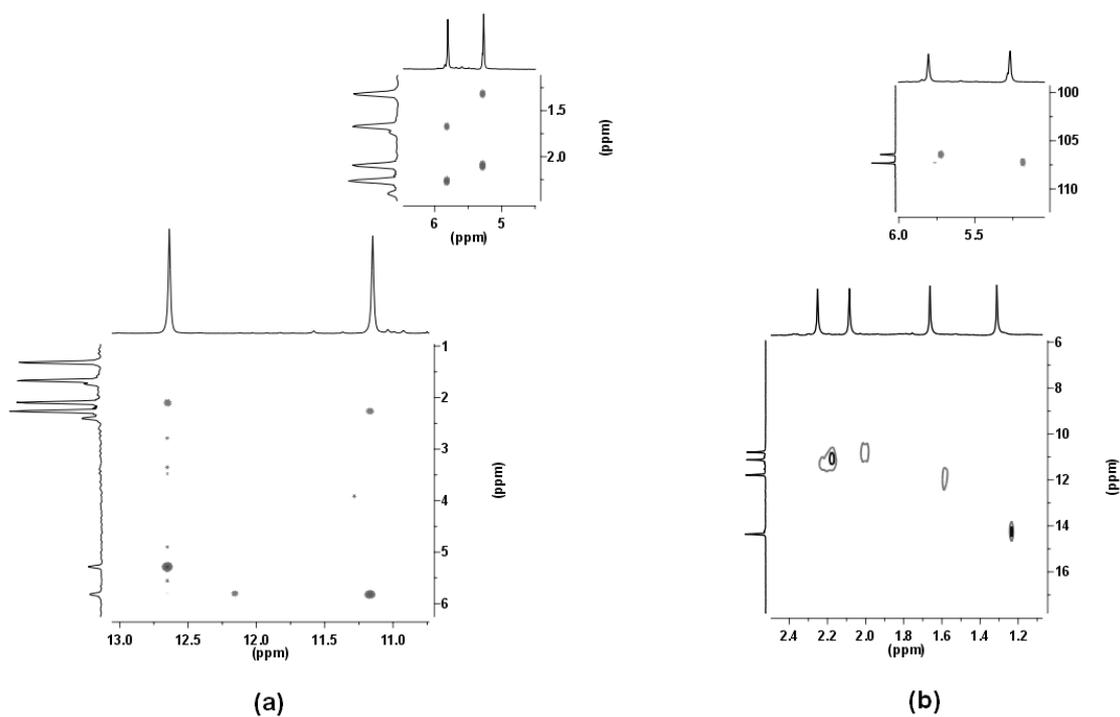
**Figura 9.** Experimento en dos dimensiones COSY de  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Hmpz})_2)]$  (**43**) en  $\text{CDCl}_3$ .



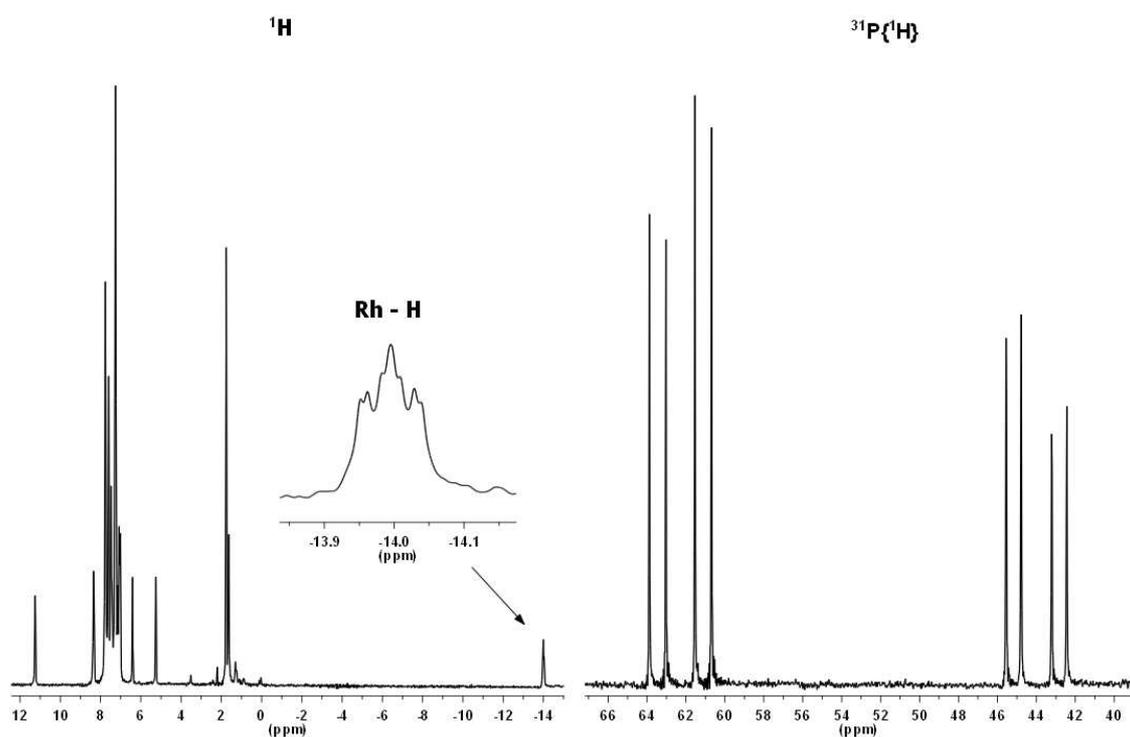
**Figura 10.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Hdmpz})_2)]$  (**44**) en  $\text{CDCl}_3$ .



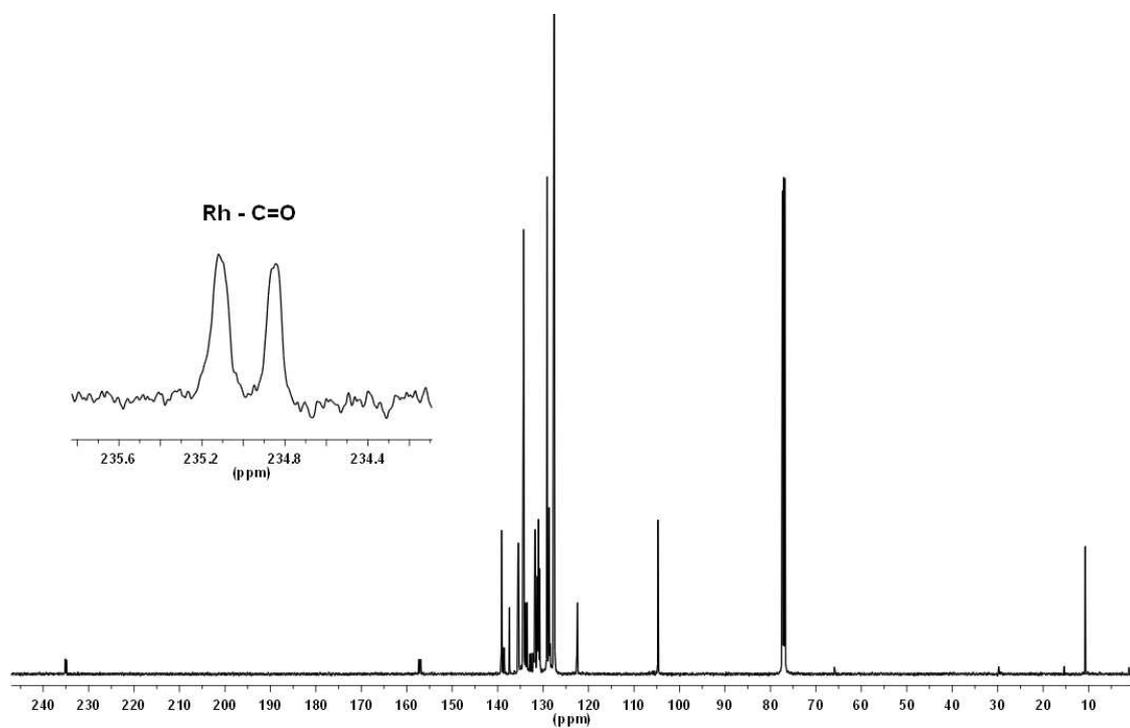
**Figura 11.** Espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Hdmpz})_2)]$  (**44**) en  $\text{CDCl}_3$ .



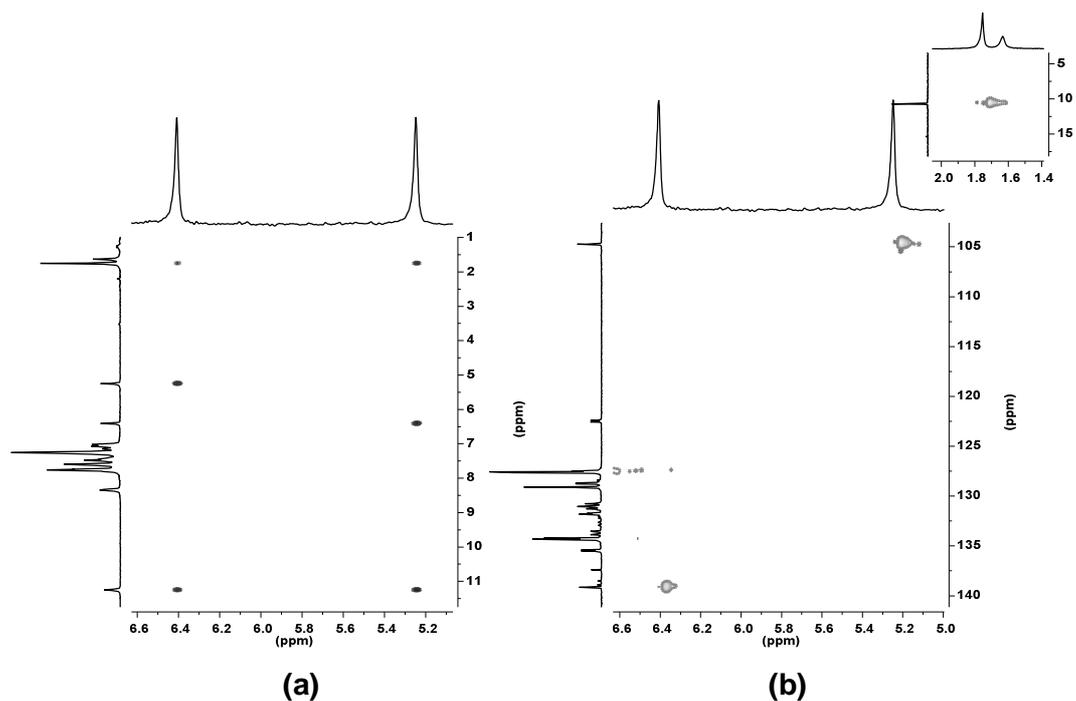
**Figura 12.** Experimentos en dos dimensiones del complejo  $[\text{RhCl}_2(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{Hdmpz})_2)]$  (**44**) en  $\text{CDCl}_3$ , (a) COSY y (b) HSQC.



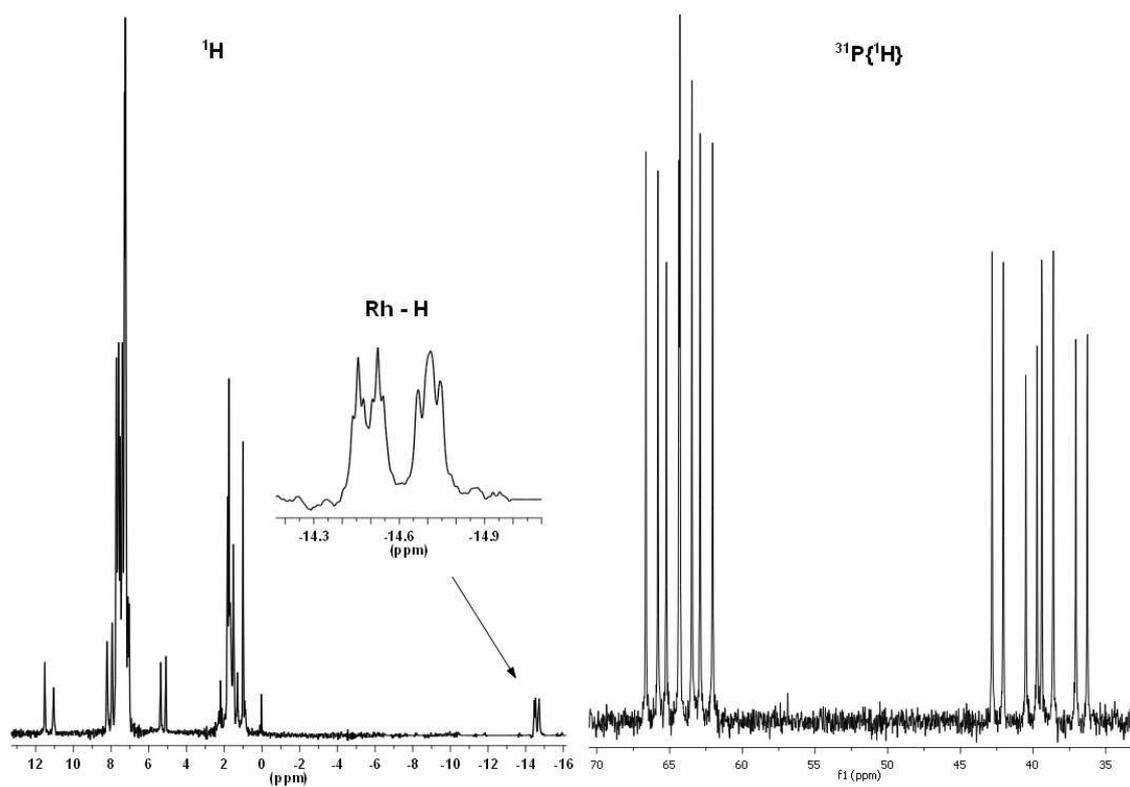
**Figura 13.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hmpz})]$  (**46**) en  $\text{CDCl}_3$ .



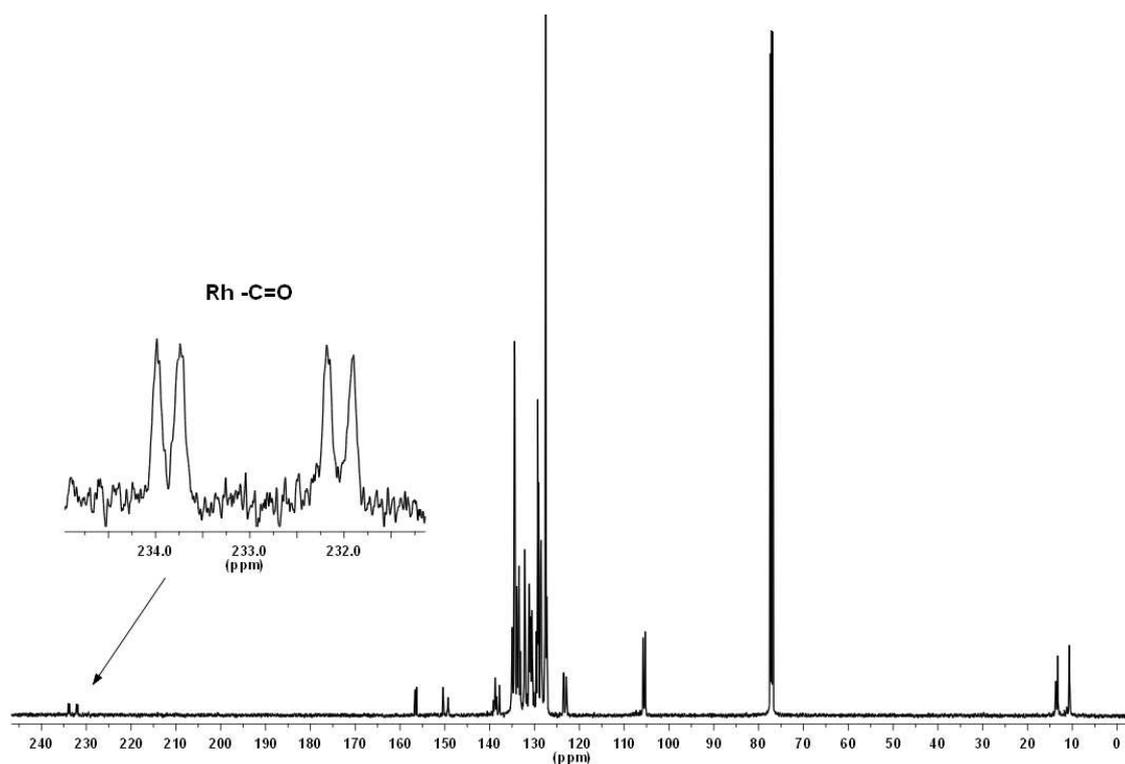
**Figura 14.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hmpz})]$  (**46**) en  $\text{CDCl}_3$ .



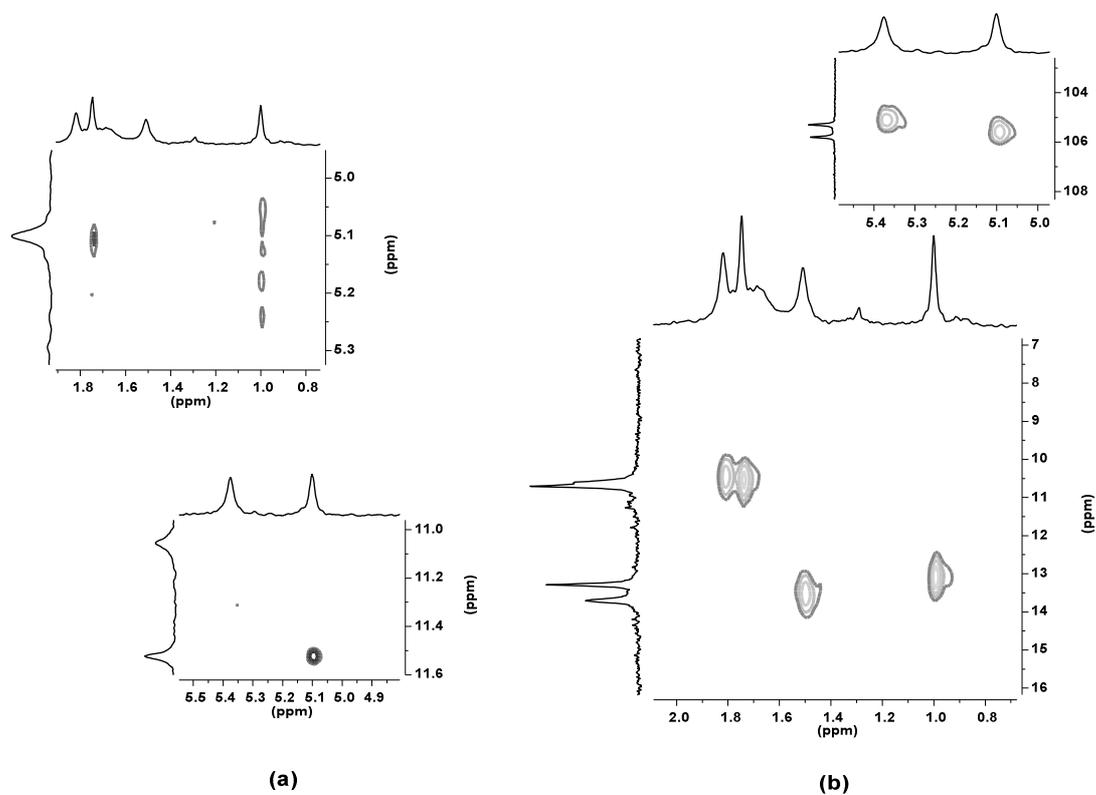
**Figura 15.** Experimentos en dos dimensiones en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hmpz})]$  (**46**): (a) COSY y (b) HSQC.



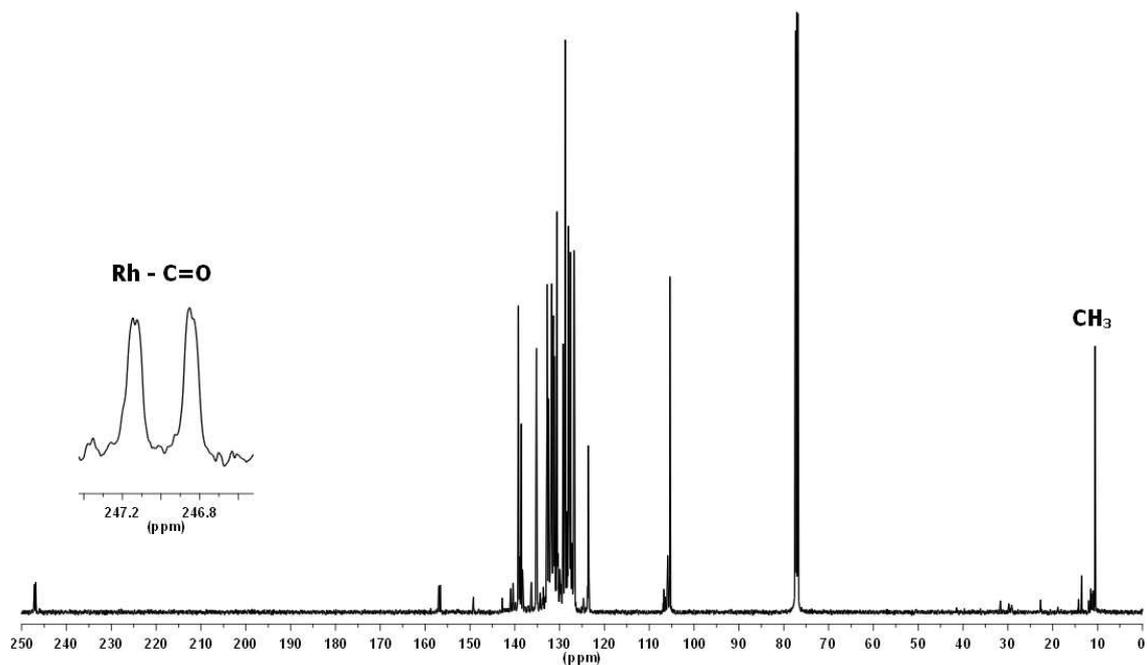
**Figura 16.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (**47**) en  $\text{CDCl}_3$ .



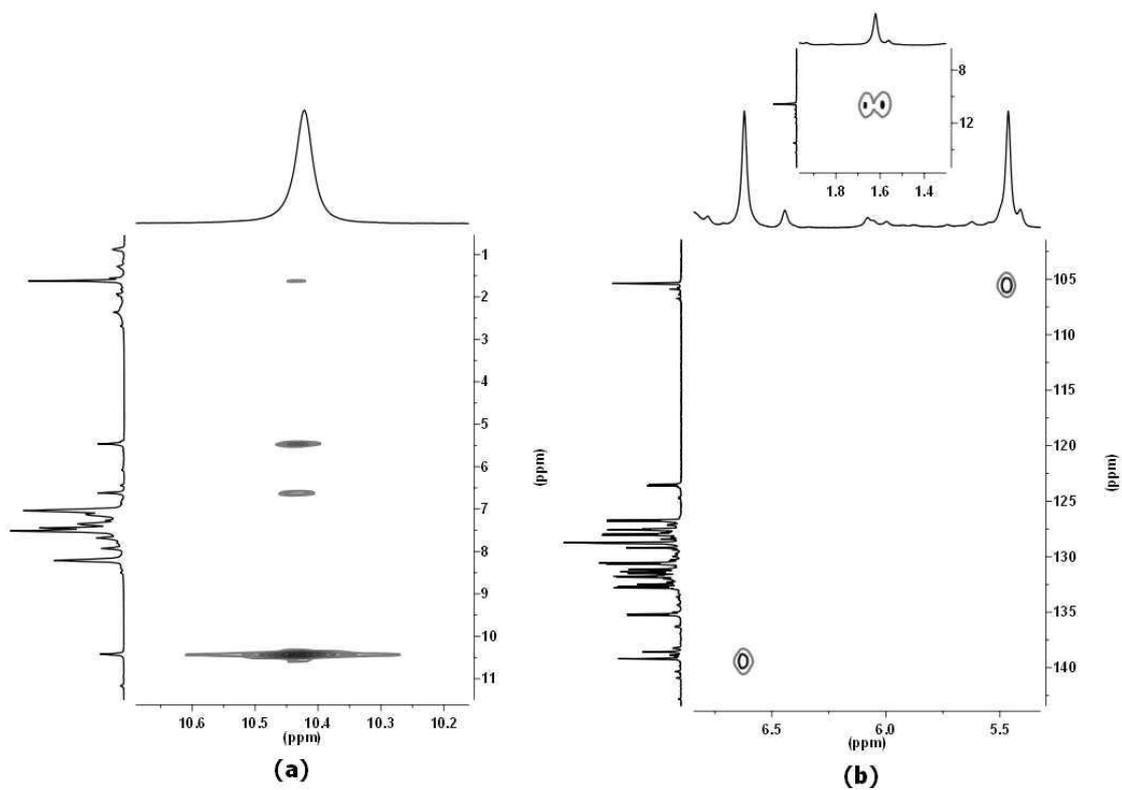
**Figura 17.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (**47**) en  $\text{CDCl}_3$ .



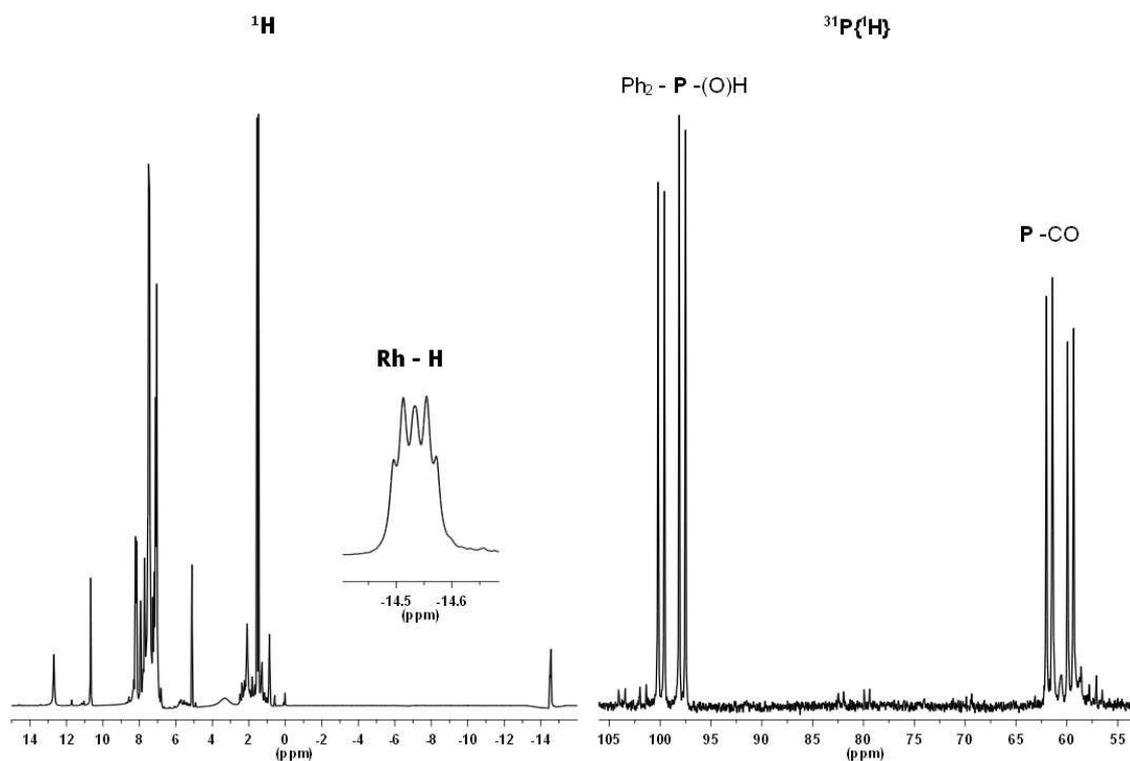
**Figura 18.** Experimentos en dos dimensiones en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_3)(\text{Hdmpz})]$  (**47**): (a) COSY y (b) HSQC.



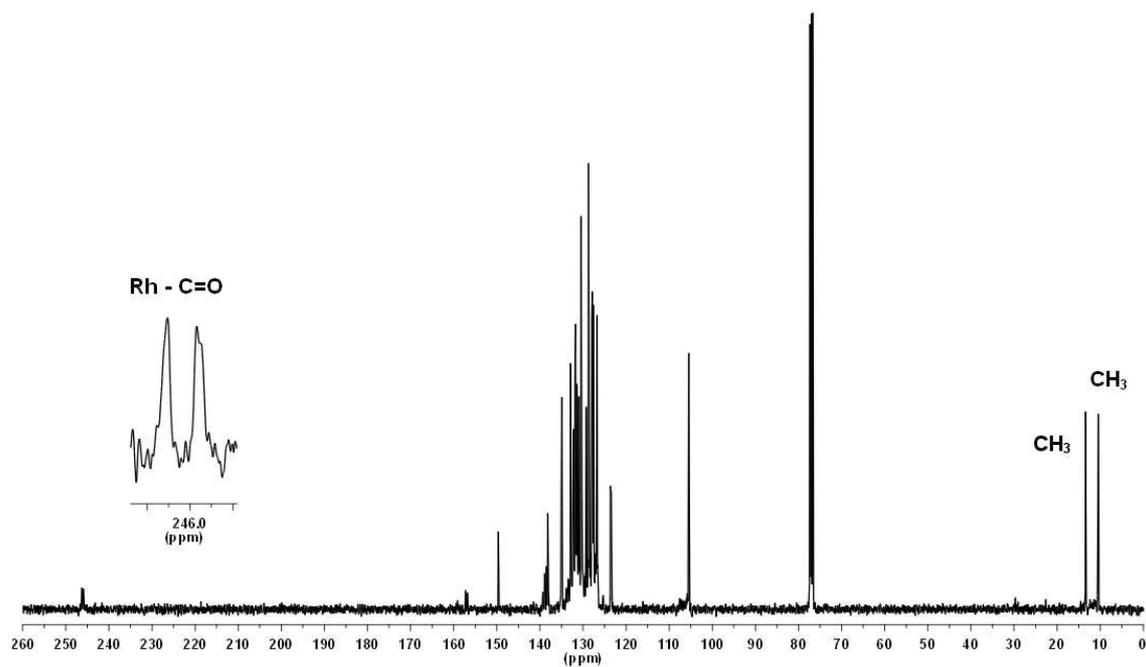
**Figura 19.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{POH})(\text{Hmpz})]$  (**49**) en  $\text{CDCl}_3$ .



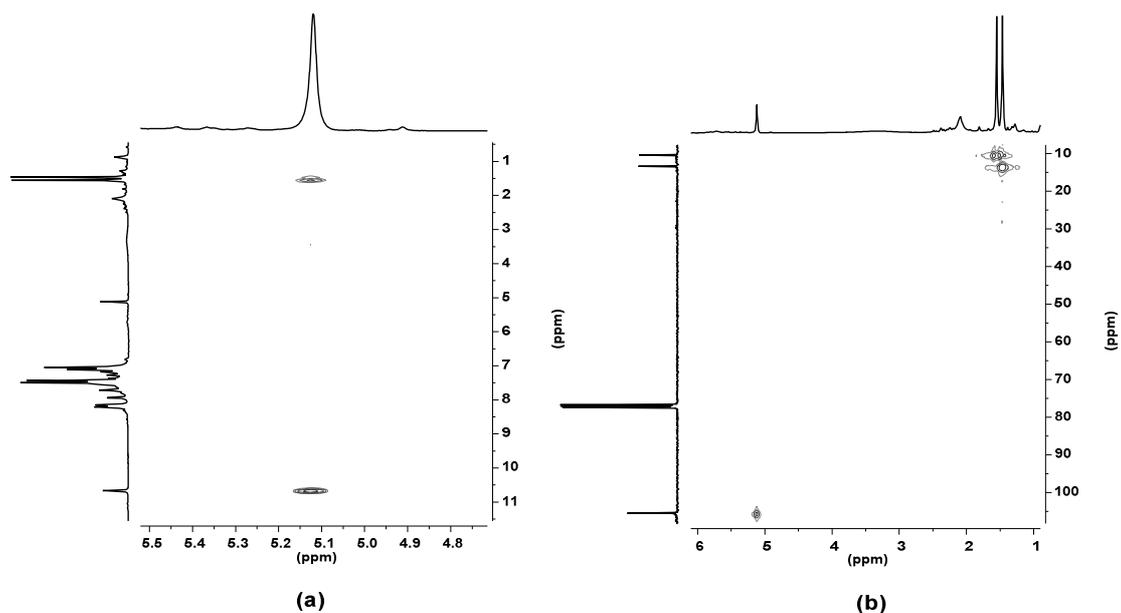
**Figura 20.** Experimentos en dos dimensiones en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{POH})(\text{Hmpz})]$  (**49**): (a) COSY y (b) HSQC.



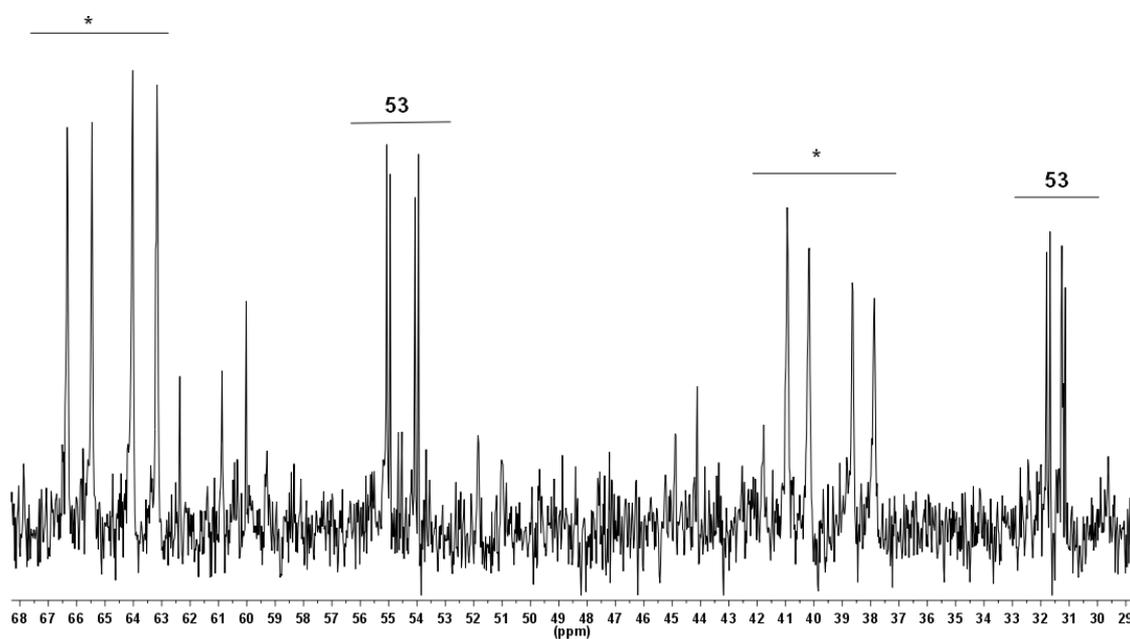
**Figura 21.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{POH})(\text{Hdmpz})]$  (**50**) en  $\text{CDCl}_3$ .



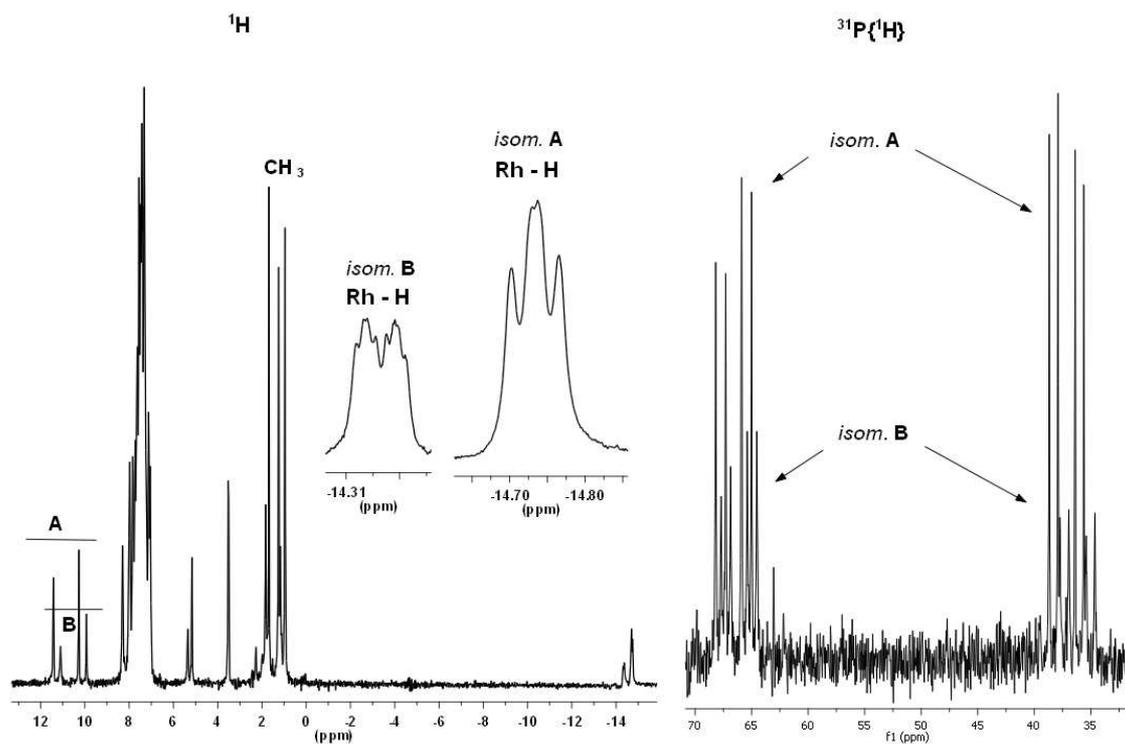
**Figura 22.** Espectro de  $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{POH})(\text{Hdmpz})]$  (**50**) en  $\text{CDCl}_3$ .



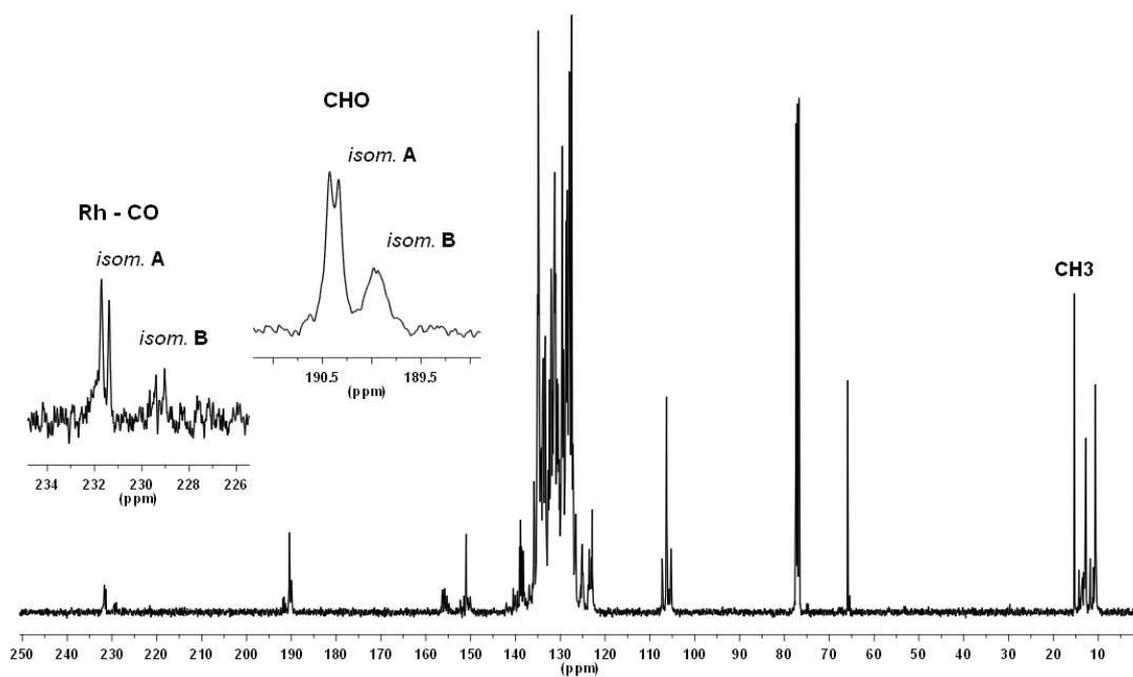
**Figura 23.** Experimentos en dos dimensiones en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{Ph}_2\text{POH})(\text{Hdmpz})]$  (**50**): (a) COSY y (b) HSQC.



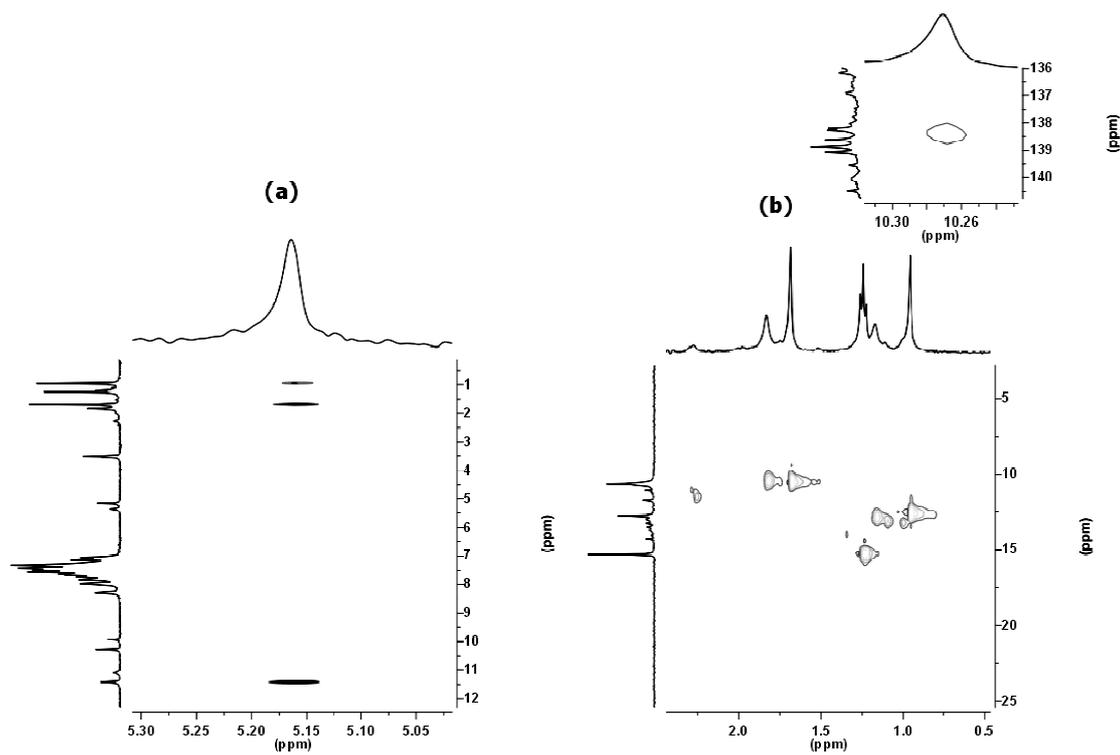
**Figura 24.** Mezcla de los complejos  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa P)(\text{Hmpz})]$  y con  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\kappa^1\text{-PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOH})-\kappa P, \kappa C)(\text{Hmpz})]$  (**53**) en el Hmpz en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 25.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hdmpz})]$  (**52**) en  $\text{CDCl}_3$ .

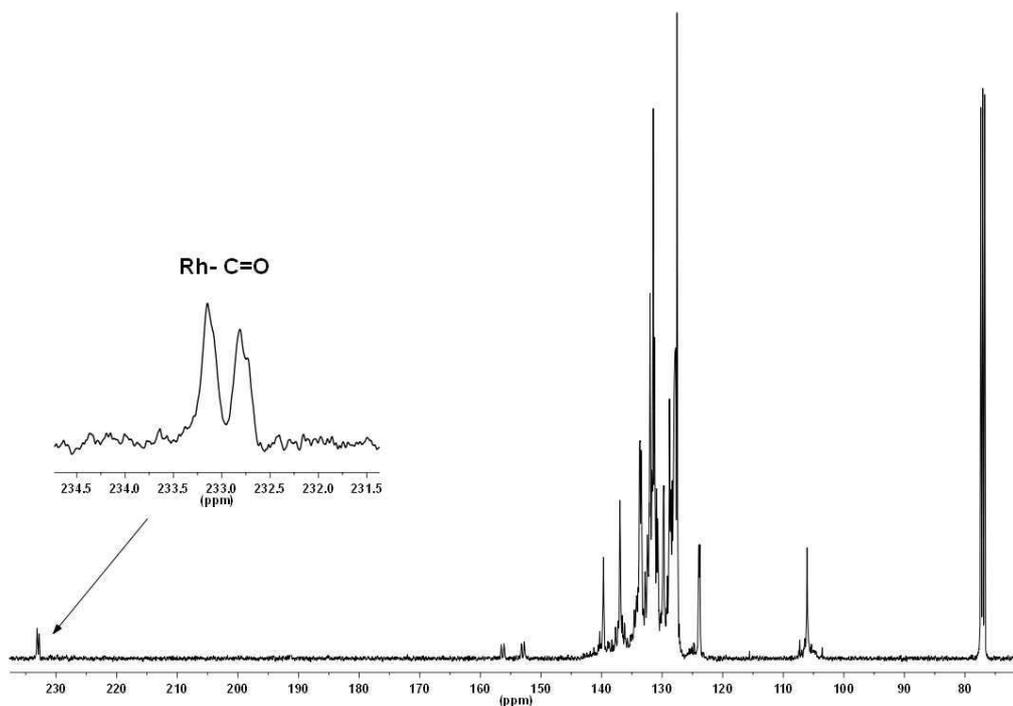


**Figura 26.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hdmpz})]$  (**52**) en  $\text{CDCl}_3$ .

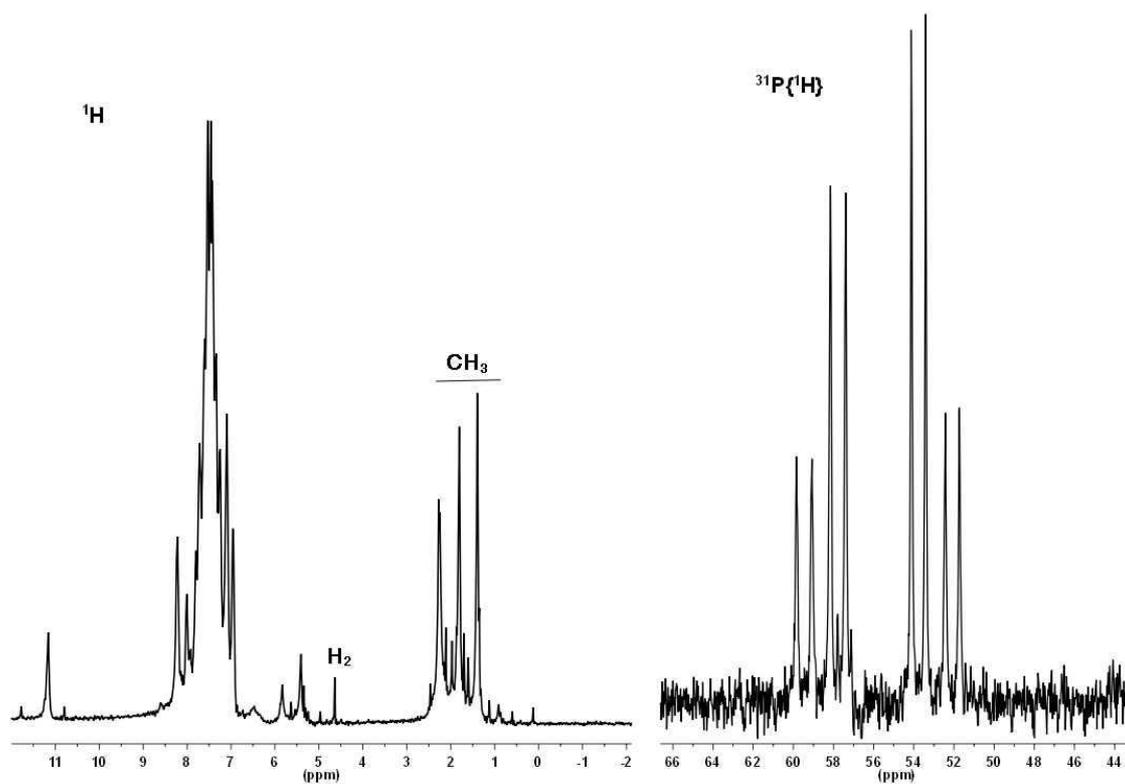


**Figura 27.** Experimentos en 2 dimensiones del complejo  $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO})-\kappa\text{P})(\text{Hdmpz})]$  (**52**): (a) COSY y (b) HSQC en  $\text{CHCl}_3$ .

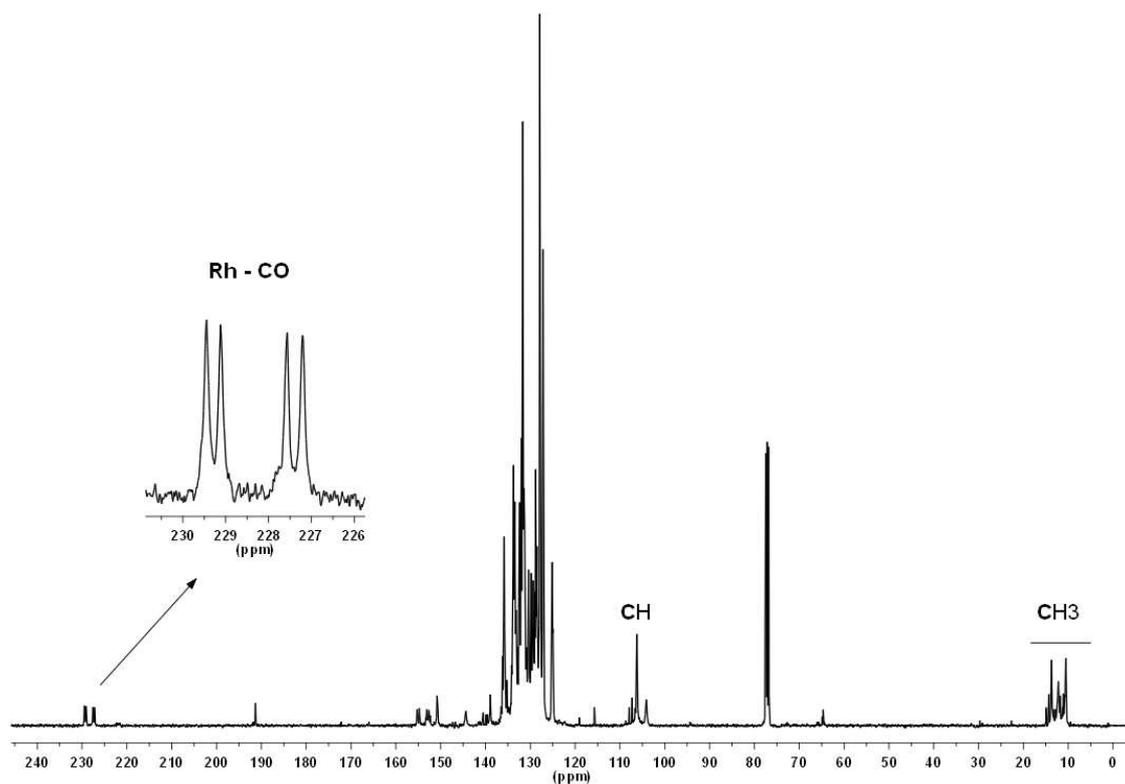
**Figura 28.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$  (**55**) en  $\text{CDCl}_3$ .



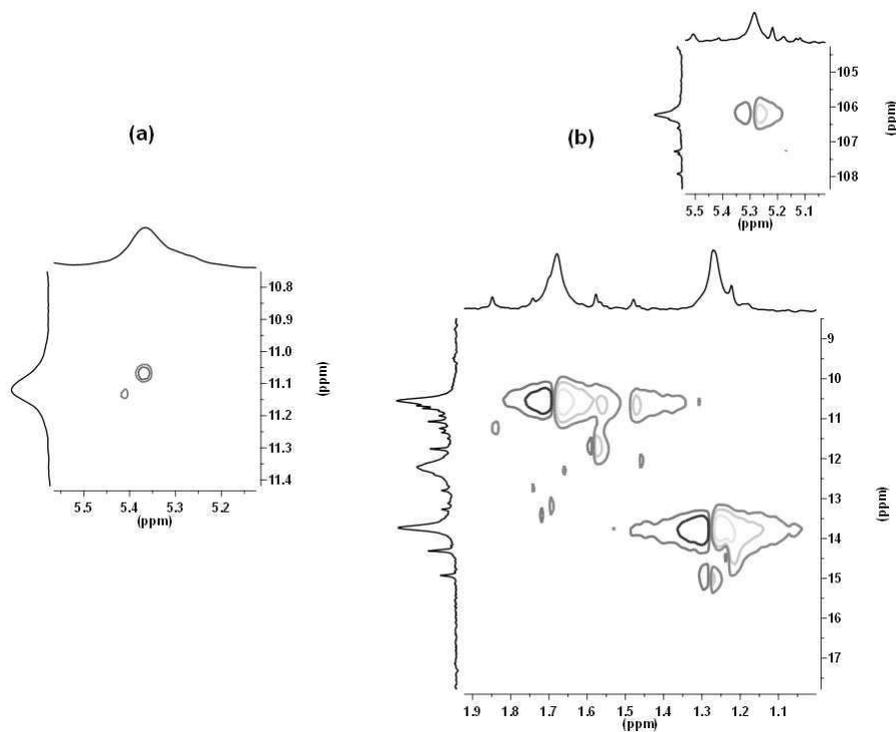
**Figura 29.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hpz})]$  (**55**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 30.** Espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hdmpz})]$  (**56**) en  $\text{CDCl}_3$ .

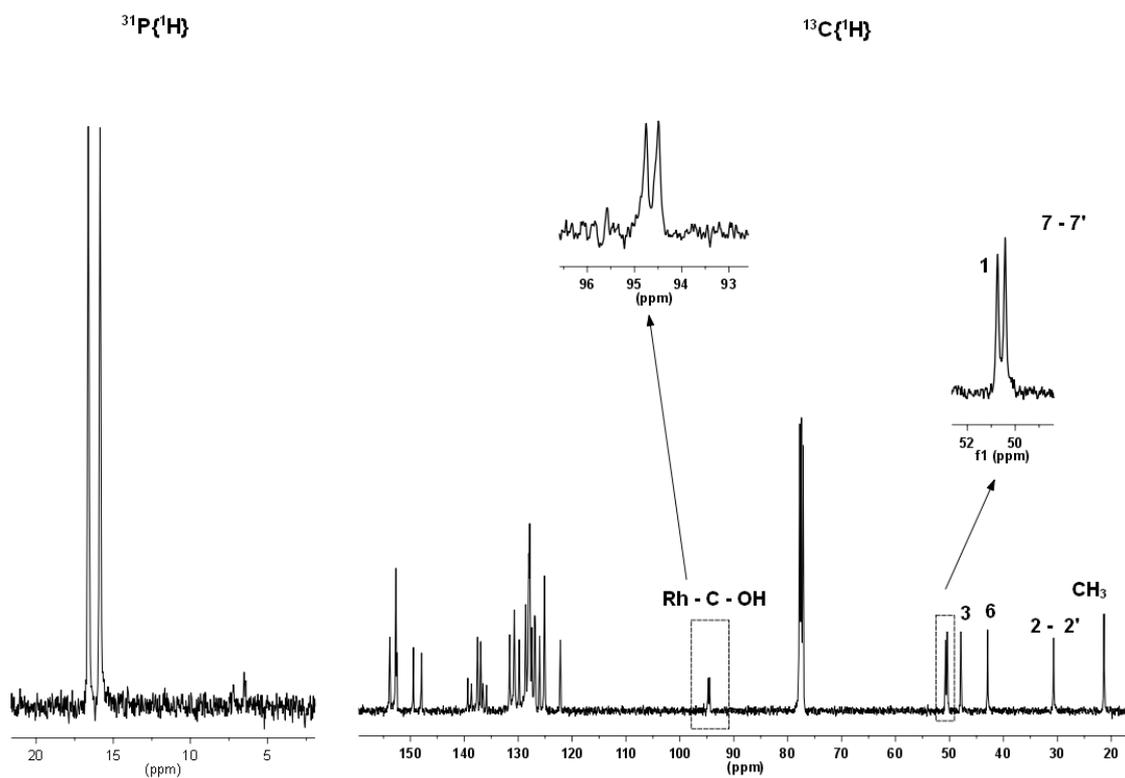


**Figura 31.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hdmpz})]$  (**56**) en  $\text{CDCl}_3$ .

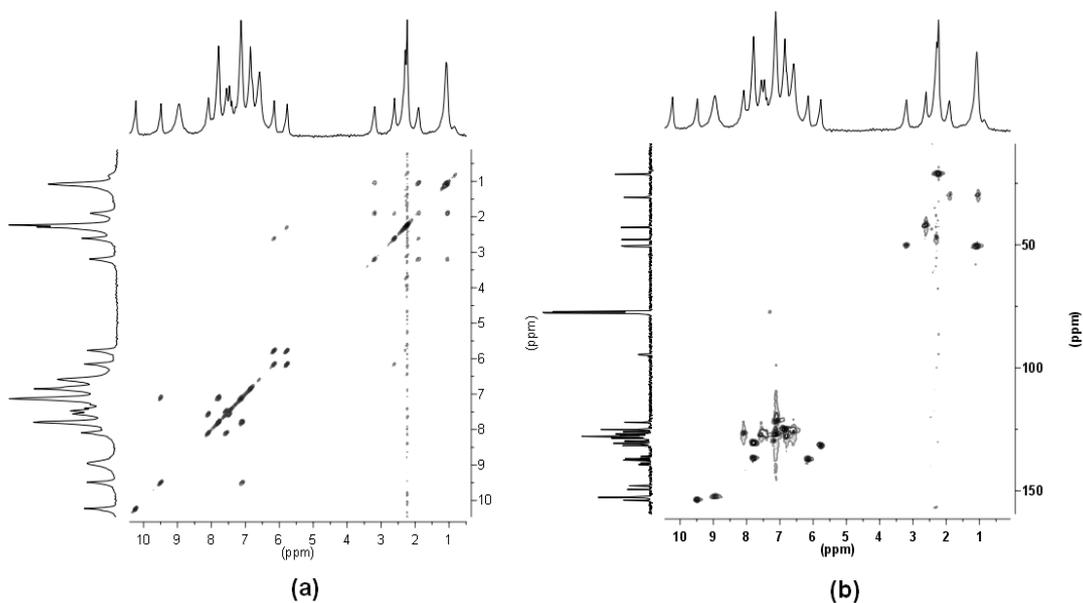


**Figura 32.** Experimentos en 2 dimensiones del complejo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}))_2(\text{Hdmpz})]$  (**56**): (a) COSY y (b) HSQC en  $\text{CDCl}_3$ .

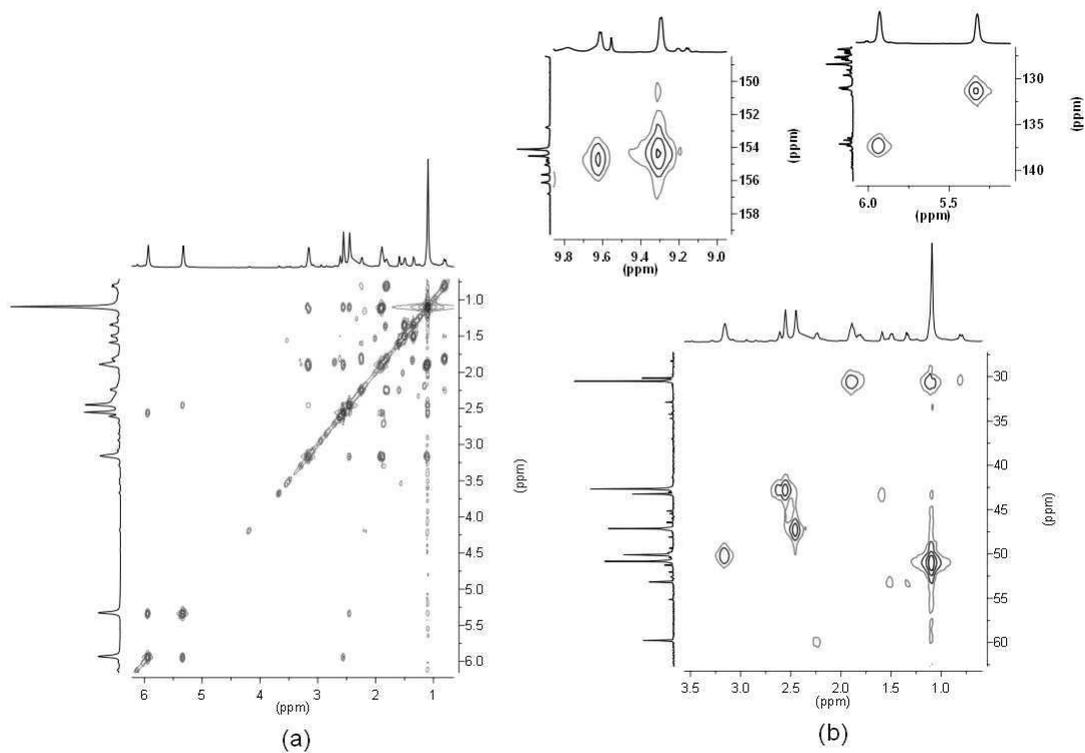
### 3.- ESPECTROS DE RMN DEL CAPÍTULO II.5



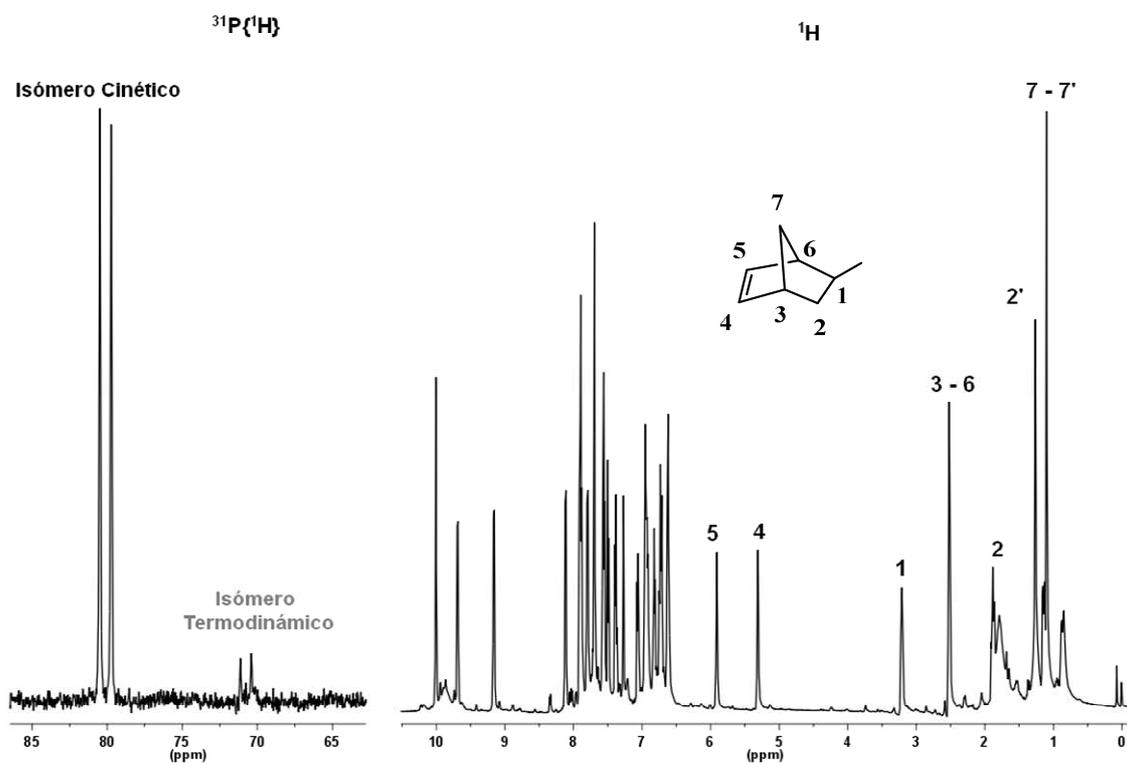
**Figura 33.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) a  $-60^\circ\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ .



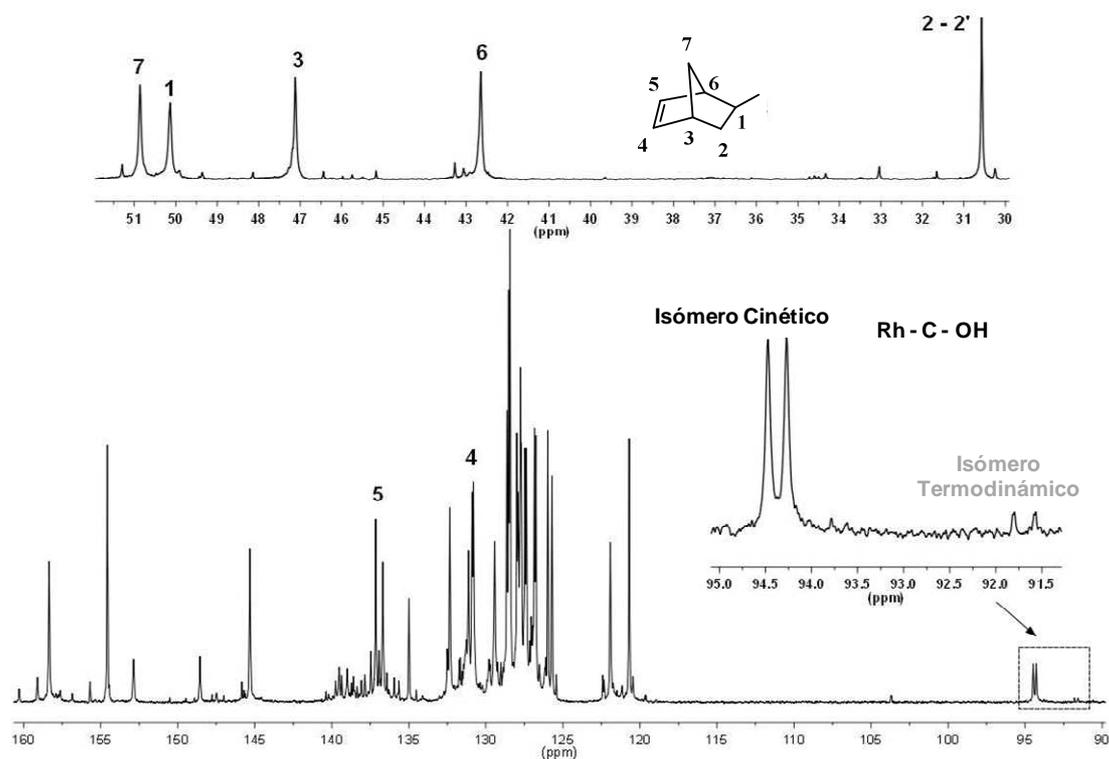
**Figura 34.** Experimentos en dos dimensiones de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(4\text{pic})]$  (**57A**) en  $\text{CDCl}_3$  ((a) COSY y (b) HSQC) a  $-60^\circ\text{C}$ .



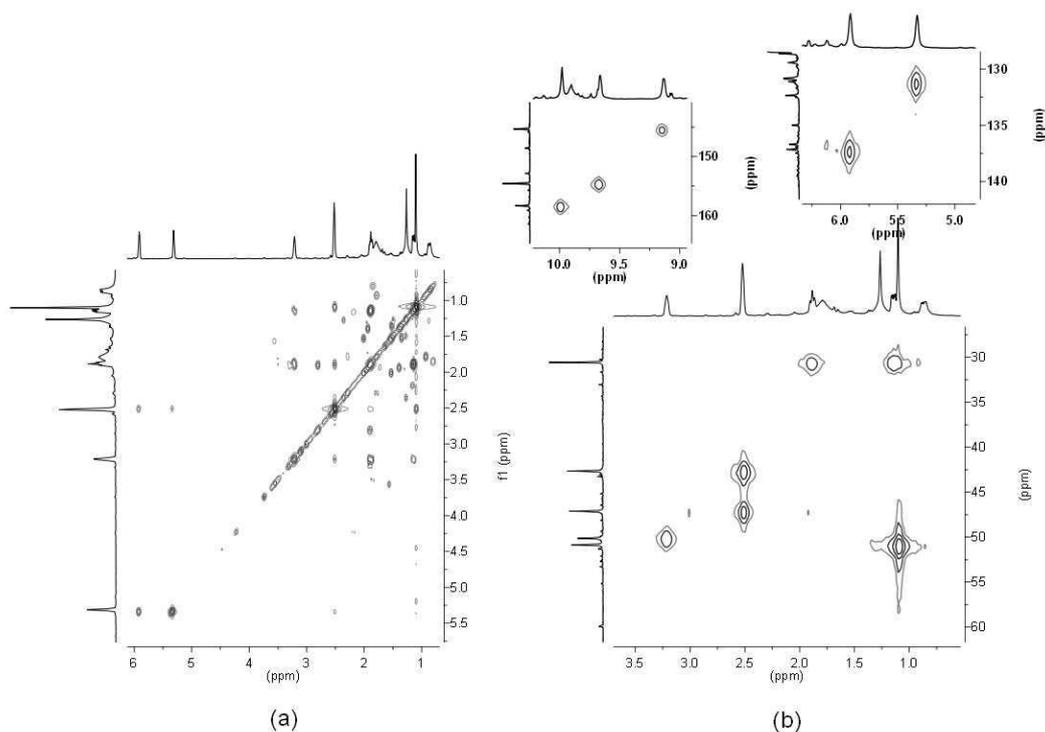
**Figura 35.** Experimentos en dos dimensiones de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**58A**) en  $\text{CDCl}_3$  ((a) COSY y (b) HSQC).



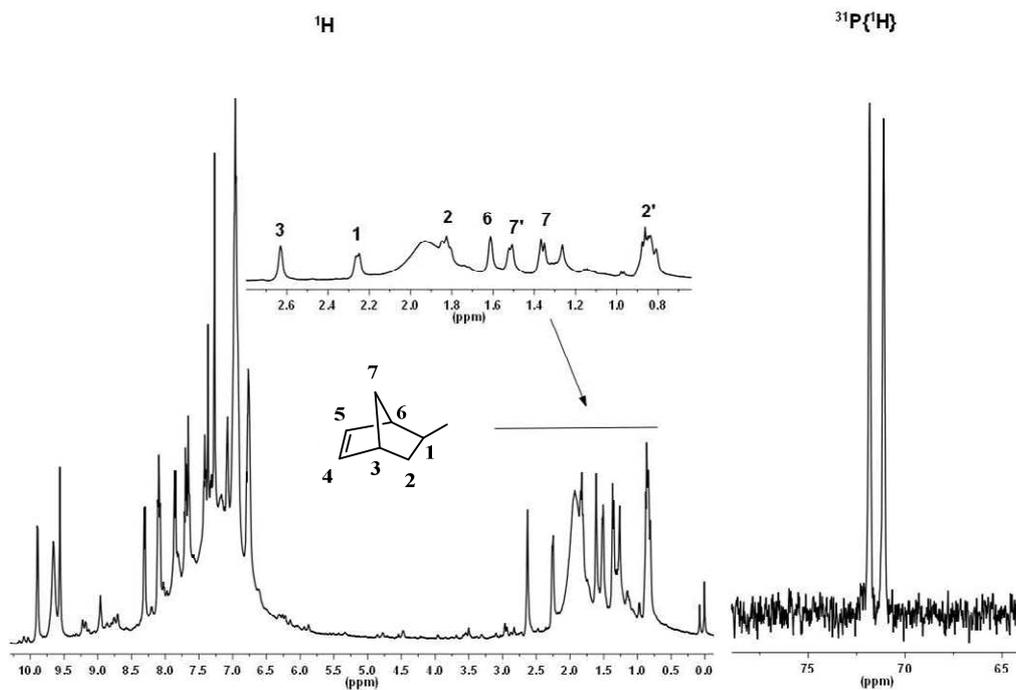
**Figura 36.** Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**59**) en  $\text{CDCl}_3$  (producto cinético (**59A**); producto termodinámico (**59B**)).



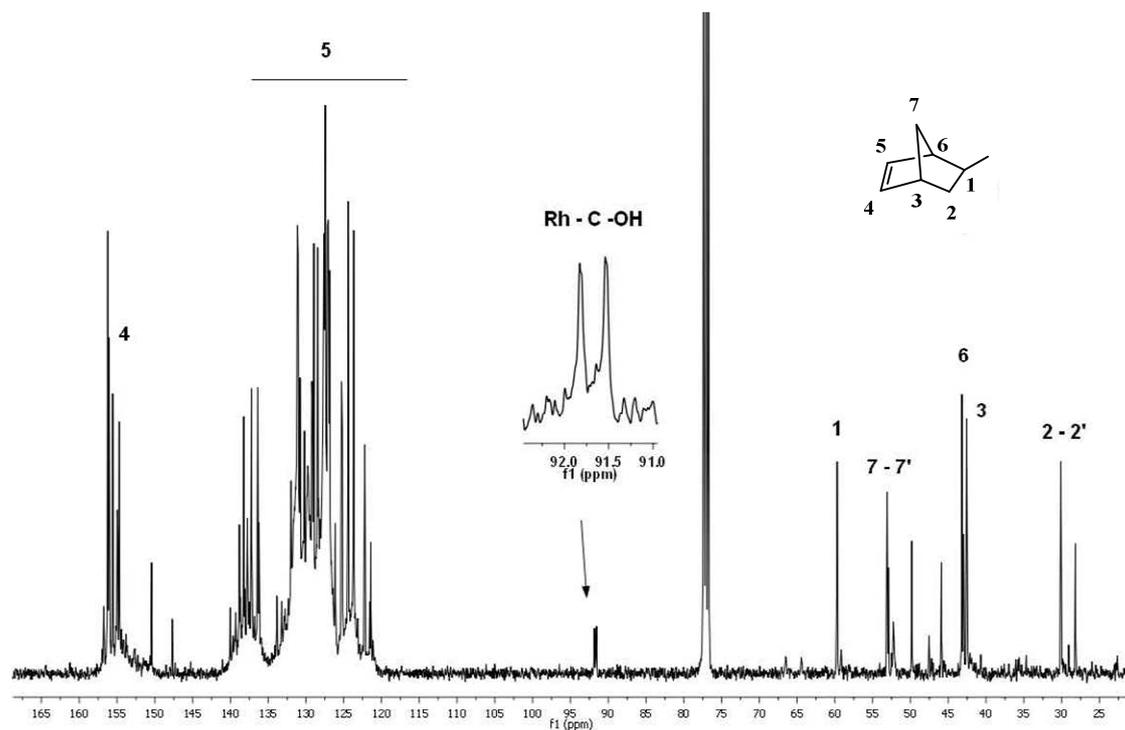
**Figura 37.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**59**) en  $\text{CDCl}_3$  (producto cinético (**59A**); producto termodinámico (**59B**)).



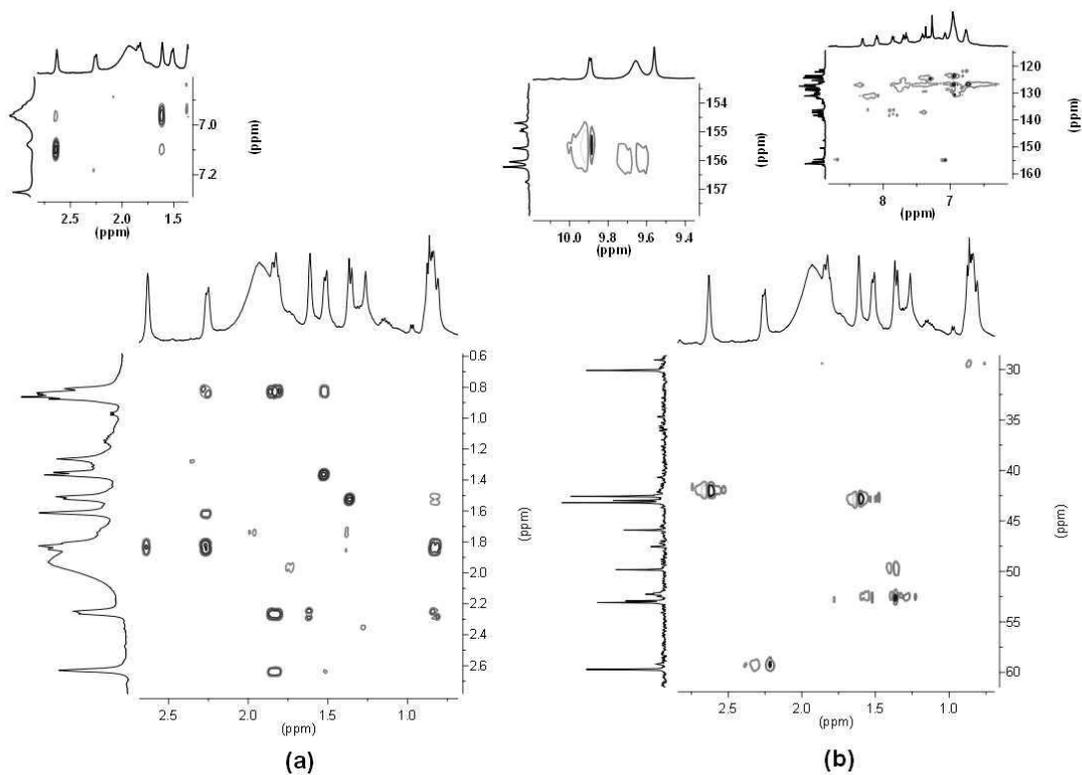
**Figura 38.** Experimentos en 2D de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**59A**) en  $\text{CDCl}_3$  ((a) COSY y (b) HSQC).



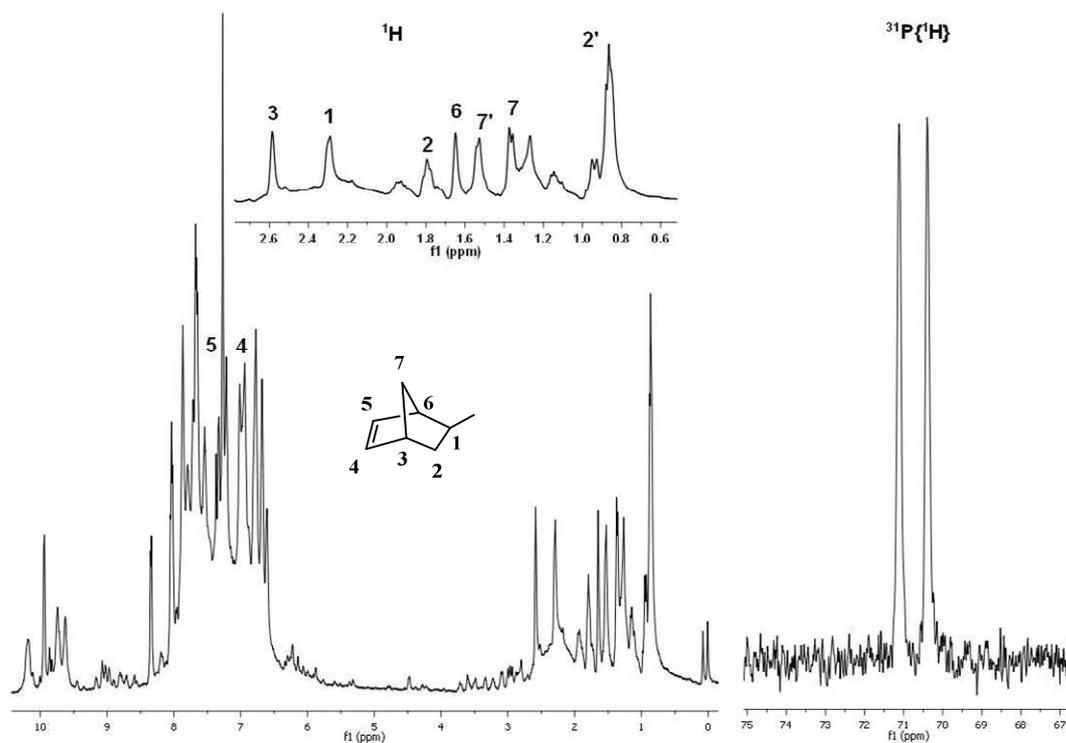
**Figura 39.** Espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**58B**) en  $\text{CDCl}_3$ .



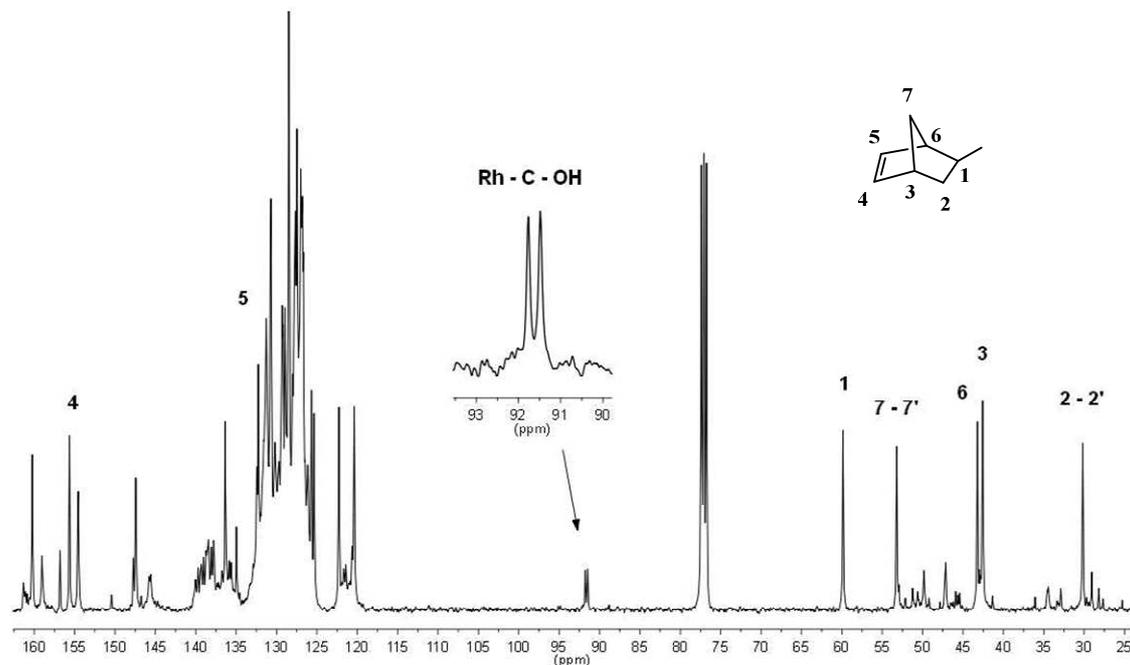
**Figura 40.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**58B**) en  $\text{CDCl}_3$ .



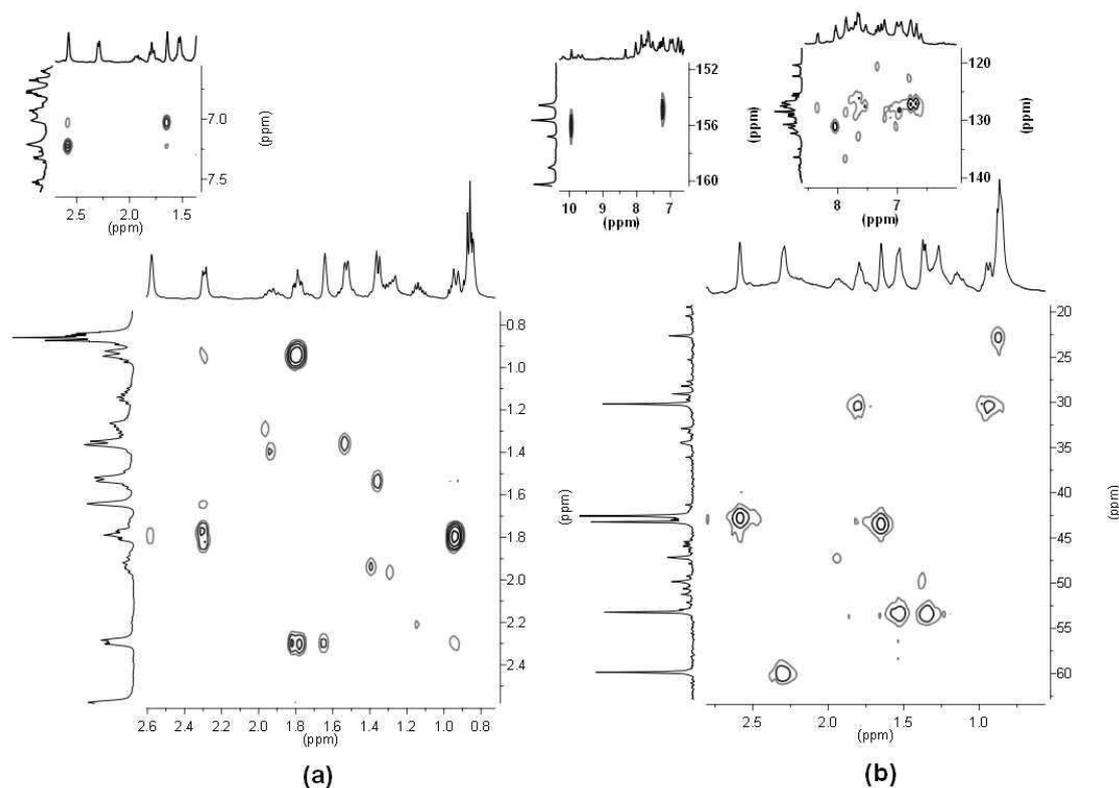
**Figura 41.** Experimentos en 2D de  $[\text{RhCl}\{(\text{C}_9\text{H}_6\text{NC}(\text{O})\text{C}_7\text{H}_9\text{-Nbyl})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{py})]$  (**58B**) en  $\text{CDCl}_3$  ((a) COSY y (b) HSQC).



**Figura 42.** Espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{Nbyl})\{(\text{NCO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (**59B**) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 43.** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de  $[\text{RhCl}(\text{Nbyl})\{(\text{NCO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (59B) en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 44.** Experimentos en 2D de  $[\text{RhCl}(\text{Nbyl})\{(\text{NCO})(\text{Ph}_2\text{PO})\text{H}\}(\text{iquin})]$  (59B) en  $\text{CDCl}_3$  ((a) COSY y (b) HSQC).

