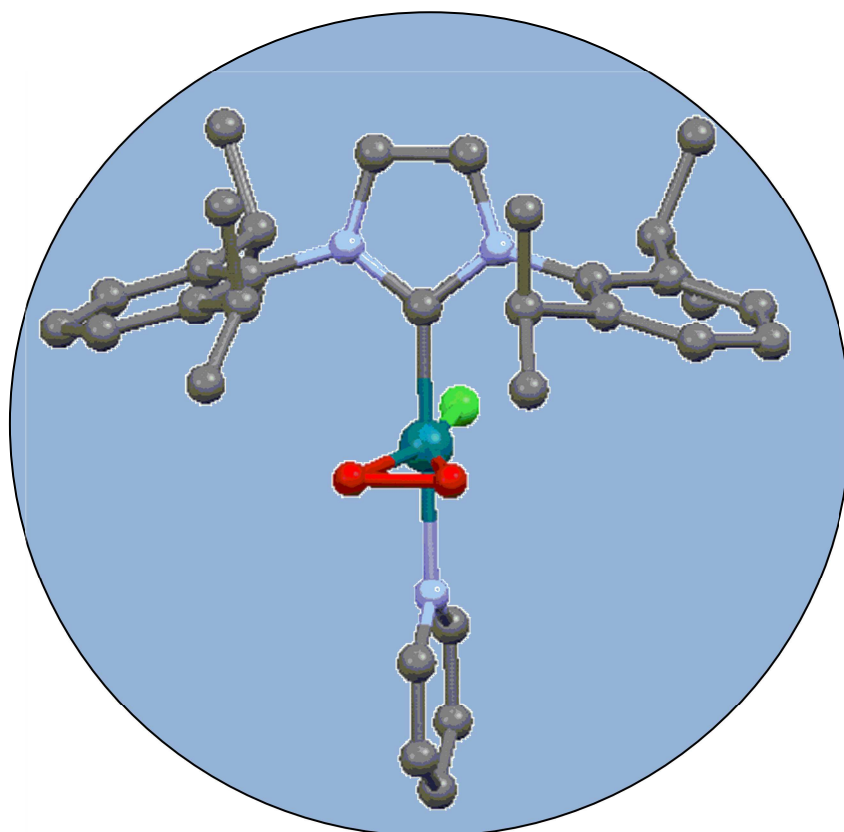


# ***Síntesis y Reactividad de Catalizadores de Rodio con Ligandos Carbeno N-Heterocíclicos***



**Laura Palacios Gutiérrez**

Proyecto Fin de Máster en Investigación Química

Directores:

Dr. Ricardo Castarlenas Chela

Dr. Jesús J. Pérez Torrente

Dr. Ricardo Castarlenas Chela, investigador de la Universidad de Zaragoza y el Dr. Jesús J. Pérez Torrente, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza y tutores de la alumna **Laura Palacios Gutiérrez** del *Máster en Investigación Química* de la Universidad de Zaragoza (curso 2011-2012)

HACEN CONSTAR QUE:

- El estudiante ha realizado el proyecto fin de Máster en dicho departamento entre Octubre de 2011 y Junio de 2012.
- Lo expuesto en esta memoria corresponde al trabajo realizado por el alumno en el tiempo anteriormente establecido.

POR LO TANTO:

Dan el visto bueno a la presentación de la memoria adjunta por **Laura Palacios Gutiérrez** correspondiente al “Trabajo fin de Máster”.

Y para que así conste, firman el presente documento en Zaragoza a 25 de Junio de 2012.

Fdo.: Ricardo Castarlenas Chela

Fdo.: Jesús J. Pérez Torrente

# Índice

---

<b>Resumen</b>	ii
<b>Introducción</b>	1
<b>Objetivos</b>	3
<b>Discusión de resultados</b>	4
1. Síntesis de catalizadores para metátesis de olefinas	4
1.1 Antecedentes	4
1.2 Síntesis complejos Rh <sup>III</sup> -NHC	5
1.3 Tratamiento complejos Rh <sup>III</sup> con diazocompuestos	7
2. Síntesis de complejos Rh-NHC plano cuadrados	8
2.1 Síntesis y caracterización de productos catiónicos	8
2.2 Comparación de ligando piridina con acetonitrilo	11
2.3 Complejos con moléculas pequeñas	14
2.4 Comparación rotación del ligando IPr	18
<b>Conclusiones y perspectivas</b>	19
<b>Parte experimental</b>	20
<b>Bibliografía</b>	27
<b>Abreviaturas</b>	A
<b>Anexos</b>	B

# Resumen

---

En la presente Memoria se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de nuevos complejos catiónicos y neutros de rodio que poseen un solo ligando carbeno *N*-Heterocíclico (NHC) con el resto de ligandos lábiles o fácilmente modificables. El ligando de tipo NHC elegido es el 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-carbeno (IPr), debido a su alta capacidad electrodonadora y su gran protección estérica lo que debería favorecer la estabilidad de los complejos sintetizados.

La síntesis de los complejos se ha llevado a cabo haciendo uso de técnicas de atmósfera inerte, usando como producto de partida el complejo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-olefina})]_2$ , ya que es fácilmente modificable a través de la sustitución controlada de la olefina coordinada, la ruptura de puentes cloro o la extracción del cloro por reacción con diferentes ligandos.

En el primer apartado de esta memoria, se han sintetizado complejos  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -NHC a partir de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$  por tratamiento de este último con un ácido fuerte, el ácido triflico, en acetonitrilo. Estos complejos, han sido utilizados como precursores de complejos alquilideno  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -NHC, pero el tratamiento con diazocompuestos conduce a la dimerización de los mismos.

En el segundo apartado, se ha estudiado la distinta disposición que adquieren ligandos típicos en complejos  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -NHC plano cuadrados frente al carbeno y su labilidad. Dentro de este apartado se ha estudiado el distinto comportamiento que presentan complejos con etileno y con cicloocteno al someterlos al mismo tratamiento, la distinta labilidad que presenta piridina y acetonitrilo, y por último, se han sintetizado distintos complejos con moléculas pequeñas,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}$ .

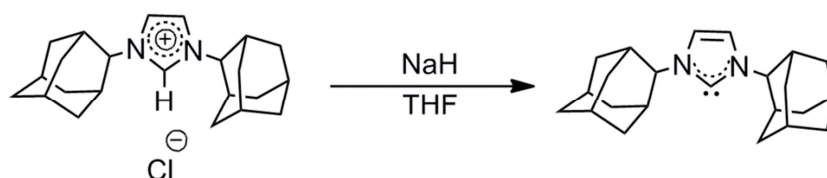
# Introducción

---

La catálisis es uno de los pilares fundamentales de la química verde. El diseño y aplicación de nuevos catalizadores y sistemas catalíticos tienen al mismo tiempo un doble objetivo, la protección del medio ambiente y el beneficio económico. El aumento de la eficiencia industrial producido por la introducción de los procesos catalizados se debe principalmente a tres características generales de los catalizadores: i) una reducción de energía del estado de transición, lo que significa también una reducción en el gasto de energía requerido para un proceso, ii) el uso de pequeñas cantidades de catalizador, iii) la regeneración de los catalizadores.<sup>1</sup>

En este aspecto, la catálisis homogénea es un magnífico instrumento que permite el desarrollo de nuevos procesos para generar productos de alto valor añadido, en condiciones suaves, eficientes y selectivas. Además, permite un mayor conocimiento del mecanismo de reacción, lo que lleva a un mejor diseño de nuevos catalizadores más activos y selectivos.

Los carbenos N-heterocíclicos fueron introducidos por Öfele,<sup>2</sup> Wanzlick<sup>3</sup> y Lappert<sup>4</sup> en química organometálica, pero no se prestó gran atención a estas especies hasta que en 1991 Arduengo<sup>5</sup> y colaboradores aislaron los primeros carbenos N-heterocíclicos de tipo imidazol libres (Figura 1).



**Figura 1.** Síntesis del primer carbeno NHC estable

Estos ligandos son electrónicamente similares a las fosfinas pero mucho más estables tanto en los medios de síntesis como en los de reacción. En general, son más básicos y más voluminosos, lo que unido a la facilidad de síntesis y la gran capacidad de modulación de sus sustituyentes, hacen que se hayan utilizado como sustitutos de éstas. Este tipo de compuestos presentan una fuerte donación  $\sigma$  con poco carácter de retrodonación  $\pi$ , conduciendo a centros metálicos más ricos electrónicamente. Además muestran una menor tendencia que las fosfinas alquílicas a dar productos resultado de la metalación vía activación C-H, por lo que los ligandos NHC con sustituyentes voluminosos son excelentes candidatos para estabilizar especies

altamente insaturadas que son los intermedios clave en gran variedad de transformaciones catalíticas.<sup>6-8</sup>

El rodio tiene una posición particular en la química de metales de transición con carbenos NHC. Junto con Pd y Ni, están muy extendidos en la literatura. El número de complejos Rh-NHC sintetizados hasta la fecha es significativo y sus usos, fuera de la catálisis, son numerosos, incluyendo en particular una variedad de aplicaciones bioquímica.<sup>9,10</sup>

Una de las reacciones más importantes mediada por complejos de rodio es la hidrogenación de sustratos insaturados. En este campo, el catalizador de Wilkinson,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>11</sup> es sin duda el sistema más utilizado. En el 2004 Crudden y colaboradores han mostrado como la sustitución de una fosfina por un carbeno NHC 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-carbeno (IMes) da un sistema catalítico más activo que el sistema de Wilkinson.<sup>12</sup>

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado el efecto de los ligandos NHC en el diseño de catalizadores para reacciones orgánicas selectivas. En concreto, se ha estudiado la deuteración selectiva de  $\alpha$ -olefinas aromáticas, donde además de obtener catalizadores de  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -NHC muy activos y selectivos, han sido los primeros sistemas catalíticos capaces de deuterar con una selectividad muy alta la posición  $\beta$  vinílica.<sup>13</sup> En estos catalizadores el ligando NHC tiene un papel importante tanto en la actividad catalítica como en la selectividad. El efecto estérico de los sustituyentes del ligando NHC es clave para explicar la selectividad del proceso.

También se ha estudiado la hidrotiolación de alquinos, donde se han sintetizado catalizadores muy activos de Rh-NHC con ligandos piridina.<sup>14</sup> La presencia de un ligando dador de electrones voluminoso, IPr, impide la desactivación de las especies activas, aumentando así la conversión. La coordinación del ligando piridina cambia la regioselectividad del proceso, dando lugar al isómero Markownikov. El ligando NHC dirige la coordinación del ligando piridina en la posición *trans*, por lo que bloquea esta posición para la coordinación del alquino. Simultáneamente, la influencia *trans* del hidruro prepara el camino para una disposición *cis* alquino-tiolato que da lugar al vinil sulfuro ramificado.

# Objetivos

---

El objetivo general de este Trabajo Fin de Máster consiste en el diseño de complejos organometálicos de rodio que posean un ligando carbénico unido al átomo de Rh, siendo el resto de las posiciones de coordinación lábiles o fácilmente intercambiables. Esta memoria recoge los objetivos concretos:

1. Síntesis y caracterización de nuevos complejos catiónicos  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -NHC, y su comportamiento frente a la adición de diazocompuestos, con el fin de obtener compuestos alquilideno.
2. Estudio de la labilidad de distintos ligandos en complejos de Rh plano cuadrados, para mejorar las prestaciones de los catalizadores.

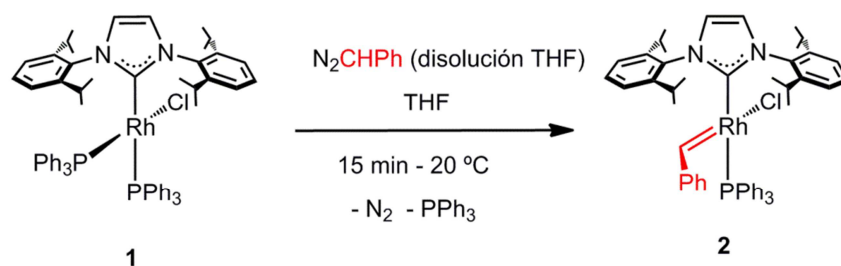
# Discusión de resultados

## Síntesis de catalizadores para metátesis de olefinas

### 1.-Antecedentes

Las especiales propiedades estereoelectónicas de los ligandos carbeno *N*-Heterocíclicos los hacen especies adecuadas no sólo para la estabilización de intermedios reactivos, sino también para la mejora de la actividad catalítica.<sup>15-17</sup> Especialmente destacado es el caso de la metátesis de olefinas, en donde la segunda generación de catalizadores de Grubbs superan a catalizadores con ligandos fosfina.<sup>18</sup> Este efecto de los ligandos NHC se ha observado también en los derivados alquilideno de osmio.<sup>19,20</sup>

Una investigación del grupo consiguió aislar el primer complejo de rodio alquilideno plano cuadrado estabilizado por ligandos carbeno *N*-heterocíclicos,  $[\text{RhCl}(=\text{CHPh})(\text{IPr})\text{PPh}_3]$  (**2**),<sup>21</sup> preparado por reacción de  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)_2]$  (**1**) con fenildiazometano a  $-20^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de argón (Figura 2). La preparación de derivados alquilideno relacionados usando difenildiazometano o metilfenildiazometano, o usando como producto de partida otro complejo  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -NHC con diferentes ligandos fosfinas no fue posible.



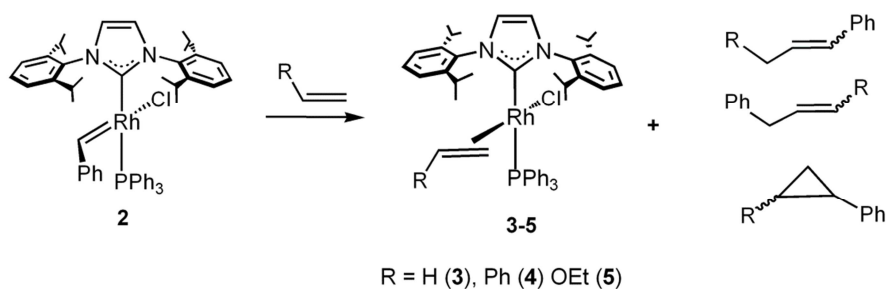
**Figura 2.** Síntesis del complejo alquilideno  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -NHC.

La disociación de un ligando fosfina en el complejo de 16 electrones genera una especie metal alquilideno de 14 electrones, la cual se postula como especie activa en los catalizadores de rutenio en metátesis de olefinas.<sup>22</sup> El complejo **2** muestra una actividad baja para este proceso.

Con el fin de entender la baja actividad de **2** para la metátesis de olefinas, se investigó la reactividad de **2** frente a olefinas en condiciones estequiométricas. Al tratar el complejo **2** con la olefina, se forma el complejo con la olefina coordinada  $\eta^2$ , además de propenos y



ciclopropenos (Figura 3). Esta reacción sólo tuvo lugar con olefinas monosustituidas. Se observó que el tratamiento con olefinas voluminosas como *cis*-estilbeno, cicloocteno o  $\alpha$ -metilestireno conduce a una mezcla de complejos, incluido el catalizador de Wilkinson. A través de experimento NOE 1D se determinó la disposición  $\eta^2$  de los ligandos olefina en los complejos rodio NHC, puesto que esta disposición es muy importante con respecto a la reactividad, como se ha demostrado para la deuteración selectiva de estireno por catalizadores Rh<sup>III</sup>-NHC.<sup>13</sup>



**Figura 3.** Reactividad frente a olefinas del complejo **2**.

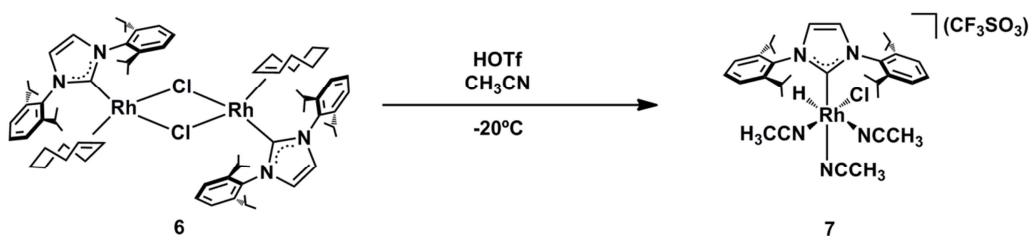
## 2.- Síntesis complejos Rh<sup>III</sup>

En la etapa clave de la metátesis de olefinas se produce una oxidación formal del metal, en el caso de los catalizadores de Grubbs de Ru<sup>II</sup> a Ru<sup>IV</sup>.<sup>18</sup> Para los metales del grupo 9 existen teóricamente dos posibilidades: M<sup>I</sup> a M<sup>III</sup> y M<sup>III</sup> a M<sup>V</sup>. Por tanto, una segunda familia de posibles catalizadores de metátesis de olefinas podría consistir en complejos de tipo alquilideno-Rh<sup>III</sup>-NHC, que debido a su mayor similitud con los catalizadores de rutenio (entorno octaédrico, especies d<sup>6</sup>) pudieran presentar mayor actividad catalítica.

Con esta premisa, se sintetizaron nuevos complejos organometálicos de rodio (III) con ligandos lábiles, que pueden ser fácilmente sustituidos por diazocompuestos y de esta manera, obtener complejos alquilideno-Rh<sup>III</sup>-NHC. La síntesis de complejos Rh<sup>III</sup>-NHC se llevó a cabo mediante la adición oxidante de HX a compuestos de Rh<sup>I</sup>-NHC adecuados. Complejos del tipo [Rh( $\mu$ -Cl)(NHC)( $\eta^2$ -olefina)]<sub>2</sub> son materiales de partida ideales, ya que son fáciles de preparar y muy reactivos. Trabajos previos en el grupo de investigación mostraron que el tratamiento de estas especies con ácidos fuertes, da lugar a especies de Rh<sup>III</sup>-NHC-hidruro.

Para la síntesis de alquilidenos de Rh<sup>III</sup>, se eligió el tratamiento con ácido triflico debido a la baja capacidad del anión triflato para coordinarse a los metales, lo que produce derivados

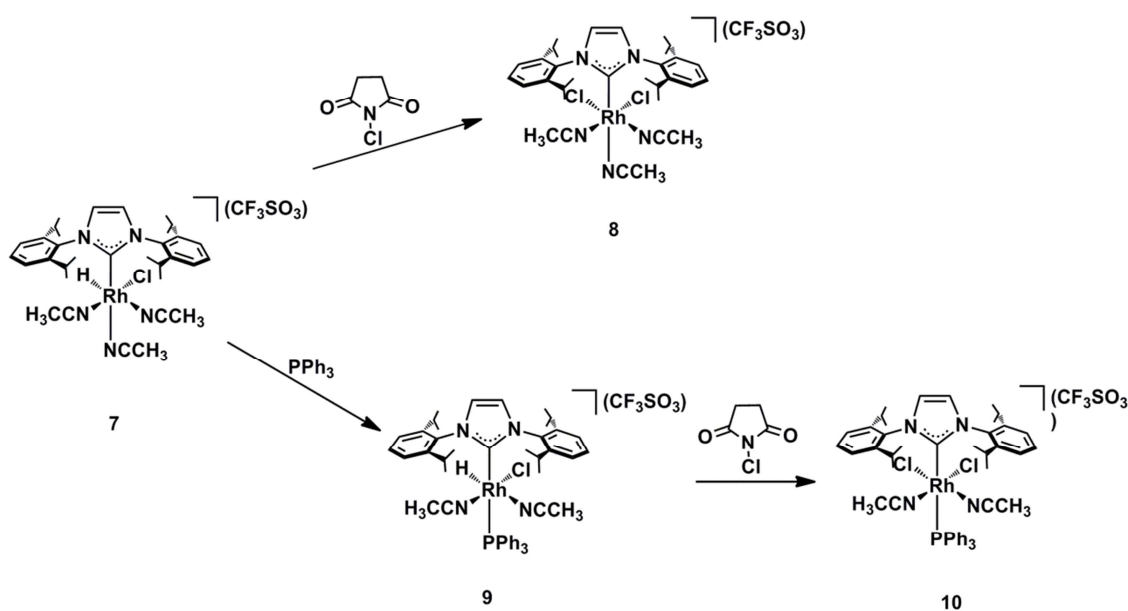
hidruro catiónicos al reaccionar con complejos de Rh<sup>I</sup>. La adición de ácido triflico a -20°C a una disolución del dímero [RhCl(IPr)(coe)]<sub>2</sub> (**6**) en acetonitrilo, produce la oxidación del Rh<sup>I</sup> a Rh<sup>III</sup>, con liberación de cicloocteno y formación de un hidruro. En este complejo las vacantes de coordinación son ocupadas por el acetonitrilo (Figura 4).



**Figura 4.** Síntesis de [RhClH(IPr)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>) (**7**).

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **7** mostró el patrón de señales típico de un complejo saturado con una geometría octaédrica. El ligando hidruro apareció a δ -17.11 ppm con una constante de acoplamiento pequeña, J<sub>H-Rh</sub> = 8.4 Hz. La señal de los protones del imidazol del carbeno también confirmaron esta geometría, ya que aparece más desapantallada de lo habitual (δ 7.44 ppm). La señal del átomo de carbono del carbeno en el espectro <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN apareció a un desplazamiento químico más bajo que los observados para otros complejos de Rh<sup>III</sup>-NHC-hidruro (δ 161.2 ppm), probablemente debido al carácter catiónico de este complejo.

Es conocido que los complejos con ligandos hidruro y alquilideno experimentan reacciones de inserción migratoria para generar especies alquilo. Para evitar esta inserción, se trató **7** con un agente clorante, la N-clorosuccinimida, para eliminar el ligando hidruro. La adición de este reactivo produjo la formación de un complejo dicloro, de geometría octaédrica, [Rh(Cl)<sub>2</sub>(IPr)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>) (**8**) (Figura 5). La eliminación del hidruro se confirma por la ausencia de señal en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H a campo alto.



**Figura 5.** Síntesis de los complejos **8**, **9** y **10**.

Por analogía con el alquilideno de Rh<sup>I</sup> (**2**), se sintetizó [Rh(Cl)(H)(IPr)(PPh<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>) (**9**) por tratamiento de **7** con un equivalente de trifenilfosfina (Figura 5). En el espectro RMN de <sup>1</sup>H de **9** se observa un doblete de dobletes para el hidruro, con unas constantes de acoplamiento J<sub>H-Rh</sub> = 11.5 y J<sub>H-P</sub> = 7.6 Hz. Además, se encuentran cuatro septupletes a δ 3.03, 2.78, 2.72 y 2.39 ppm para los grupos isopropilos del carbeno NHC, al ser todos estos grupos inequivalentes, indica que el hidruro y el cloro se encuentran mutuamente *cis*. La señal de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} es un doblete a δ 28.43 con una constante de acoplamiento J<sub>P-Rh</sub> = 89.1 Hz. Además, en el espectro <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN la señal del carbeno aparece como doblete de dobletes a 172.40 ppm con J<sub>C-P</sub> = 158.6 y J<sub>C-Rh</sub> = 41.4. El alto valor de la constante de acoplamiento C-P esta en concordancia con una disposición *trans* de la fosfina y el ligando NHC.<sup>23</sup>

Al igual que con **7**, **9** se trató con N-clorosuccinimida para eliminar el hidruro, dando lugar a un complejo dicloro [Rh(Cl)<sub>2</sub>(IPr)(PPh<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>) (**10**) (Figura 5). También se observa la desaparición de la señal del hidruro en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H. El espectro RMN de <sup>31</sup>P mostró un doblete a 8.35 ppm con una constante de acoplamiento P-Rh de 68.9 ppm.

### 3.-Tratamiento complejos Rh<sup>III</sup>-NHC con diazocompuestos

Todos los complejos de Rh<sup>III</sup> fueron tratados con fenildiazometano usando la misma metodología que con **2**, pero desafortunadamente se produjo la dimerización del

fenildiazometano, sin observarse la formación de alquilideno en ninguno de los casos. Los complejos **7** y **10** se trataron con el etil diazoacetato en condiciones catalíticas en THF para ver si se producía activación C-H del disolvente y la siguiente incorporación del diazocompuesto, pero al igual que en condiciones estequiométricas sólo se observó la dimerización del etil diazoacetato.

## Síntesis complejos Rh-NHC plano cuadrados

El control sobre las posiciones de coordinación de ligandos lábiles o vacantes de coordinación dentro de las especies organometálicas es de gran importancia para el diseño de catalizadores de metales de transición más activos y selectivos. Así el principal objetivo de esta investigación consiste en el diseño de complejos que posean un solo ligando NHC unido al átomo de Rh<sup>I</sup> con el resto de ligandos lábiles o fácilmente modificables, tanto catiónicos como neutros. El ligando de tipo NHC elegido es el 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-carbeno (IPr) debido su alta capacidad electrodonadora y su gran protección estérica lo que debería favorecer la estabilidad de los complejos sintetizados. Los complejos dímeros rodio-NHC monoolefina del tipo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{NHC})(\eta^2\text{-olefina})]_2$ <sup>15, 17, 24</sup> son precursores adecuados para la síntesis de un conjunto variado de complejos mediante la simple modificación de sus ligandos auxiliares.

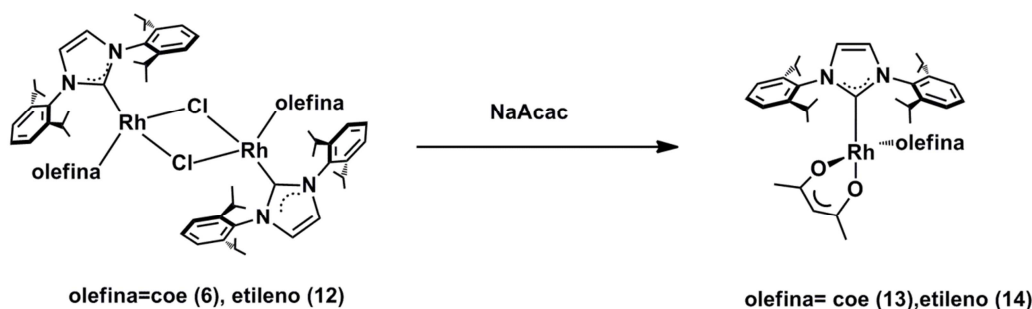
Recientemente se ha demostrado que la piridina rompe con facilidad los puentes cloro en especies  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{NHC})(\eta^2\text{-olefina})]_2$ , dando lugar a una especie activa para la hidrotiolación de alquinos.<sup>14</sup> En esta especie,  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{py})(\eta^2\text{-coe})]$  (**11**), el ligando piridina se dispone *trans* al carbeno *N*-heterocíclico, lo cual tiene consecuencias en la selectividad del proceso.

### 1- Síntesis y caracterización de productos catiónicos

Una forma de favorecer la hidrotiolación de alquinos, consistiría en la extracción del ligando cloro, para favorecer la coordinación del alquino, lo que requeriría la formación de especies catiónicas a partir de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{NHC})(\eta^2\text{-olefina})]_2$ . Una manera de obtener especies catiónicas de Rh<sup>I</sup>-NHC es el tratamiento de los complejos con sales de plata, pero trabajos previos del grupo de investigación mostraron que este método no era satisfactorio. Por tanto,

se decidió realizar este proceso en dos pasos. En primer lugar la sustitución del ligando cloro por un ligando bidentado como el acetilacetonato (Acac), seguido de una protonación con ácidos fuertes en presencia de ligandos lábiles.

El tratamiento de **6** y  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{etileno})]_2$  (**12**) con NaAcac produjo el intercambio del ligando cloro por el acetilacetonato dando lugar a las especies mononucleares  $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{IPr})(\text{coe})]$  (**13**) y  $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{IPr})(\text{etileno})]$  (**14**), respectivamente (Figura 6).



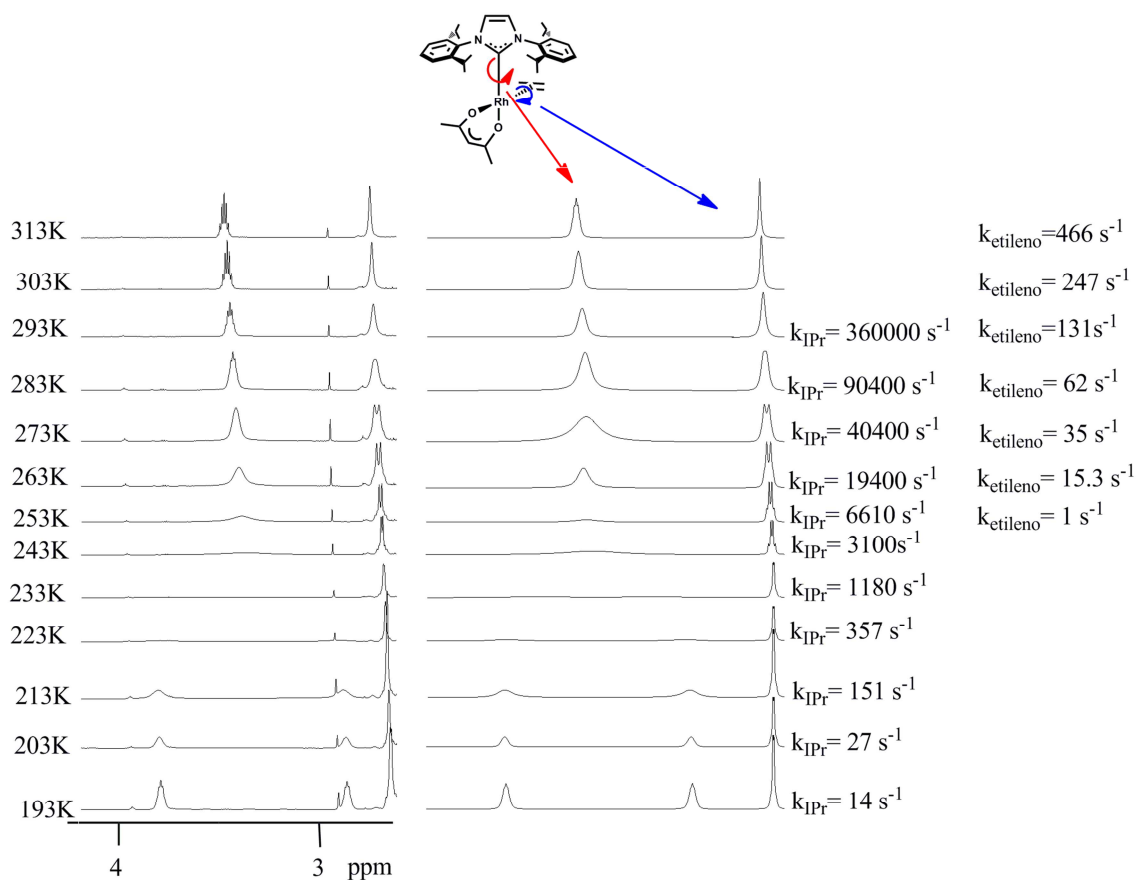
**Figura 6.** Síntesis de los complejos **13** y **14**.

Estos complejos poseen geometría plano cuadrada en torno al átomo metálico. Los ligandos olefina se disponen perpendicularmente al plano de coordinación, lo cual se certifica con la presencia de una sola resonancia para las olefinas en los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, que aparecen como dobletes a 58.2 y 42.5 ppm con  $J_{\text{C-Rh}} = 16$  y 17 Hz, respectivamente.

El espectro de  $^1\text{H}$  de **13** y **14** indica un comportamiento fluxional, lo que se evidencia por la resonancia de los sustituyentes isopropilo del ligando IPr en un estudio de temperatura variable ( $^1\text{H}$  VT-NMR). Este comportamiento se explica mediante la rotación del ligando carbeno entorno al eje Rh-IPr. Los parámetros termodinámicos para este proceso de rotación se obtuvieron a partir de las constantes de velocidad para el proceso de intercambio en el rango de temperaturas de -30 a +30 °C, obtenidas de la simulación de la forma de las resonancias del grupo isopropilo. Los parámetros de activación obtenidos del correspondiente análisis de Eyring son  $\Delta H^\ddagger = 12.7 \pm 0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = 1.4 \pm 0.8 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el complejo **13**, y  $\Delta H^\ddagger = 10.4 \pm 0.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = 0.7 \pm 0.7 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el complejo **14**. Estos datos demuestran que la rotación del carbeno en el complejo con etileno es más fácil que en el complejo con cicloocteno, como era de esperar, por el impedimento estérico.

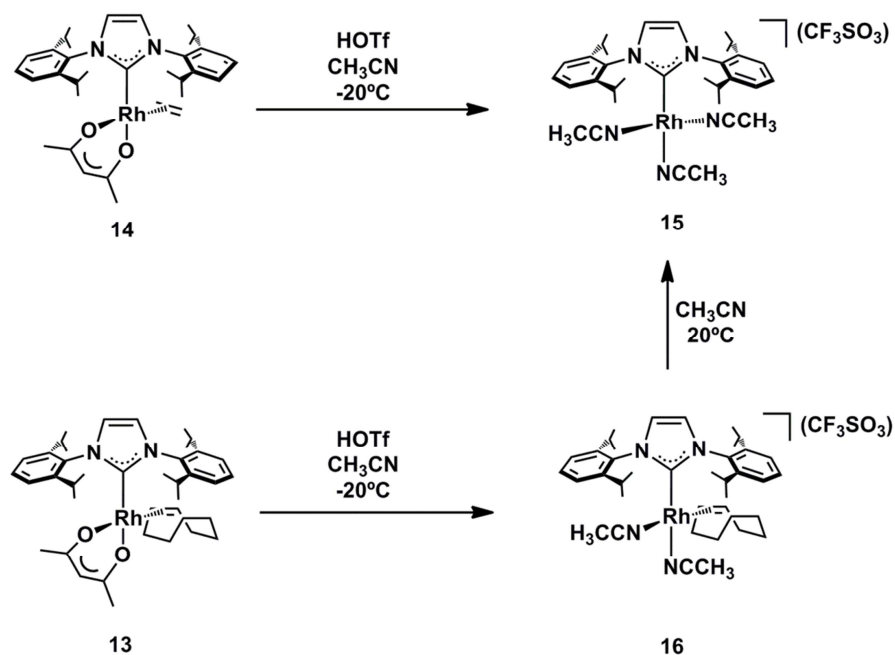
Además, para el complejo **14** se observa un nuevo proceso fluxional, la rotación de la olefina coordinada. En este caso, la señal a 1.89 ppm a temperatura ambiente se desdobra a dos señales a baja temperatura a 1.92 y 1.98 ppm. La determinación de los parámetros de activación da  $\Delta H^\ddagger = 13.8 \pm 0.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -1.5 \pm 1.3 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la rotación del

etileno (Figura 7), similar a los complejos  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]_2$  y  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{py})]$ .<sup>14</sup>



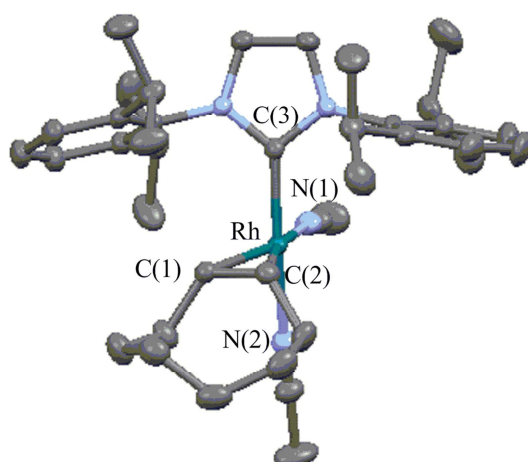
**Figura 7.** Espectro VT- $^1\text{H}$  RMN en la región del grupo CH del isopropilo y del etileno coordinado de **14**.

El tratamiento de **14** con ácido tríflico en presencia de un ligando coordinante como el acetonitrilo, a baja temperatura, condujo a la formación del complejo  $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{OTf}$  (**15**) (Figura 8). En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  desaparecen las señales del ligando Acac y del etileno. La señal del átomo de carbono del carbeno en el espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN apareció a  $\delta$  182.8 ppm como un doblete, con una  $J_{\text{C-Rh}} = 53.4$  Hz, probablemente debido al carácter catiónico de este complejo.



**Figura 8.** Síntesis de los complejos **15** y **16**.

La reacción del complejo **13** va por un camino diferente. Al someterlo al mismo tratamiento, no se observa la descoordinación de la olefina, obteniéndose el complejo [Rh(IPr)(coe)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>OTf (**16**) (Figura 8). Para este complejo se obtuvo un monocristal de una disolución concentrada en acetonitrilo. El diagrama de la estructura se presenta en la Figura 9. El complejo **16** es plano cuadrado, con la olefina *cis* al carbeno, con un ángulo C(3)-Rh-C(1) = 95.3(1). La distancia Rh-C(3) = 1.998(3), es comparable con las distancias previamente descritas en la literatura para un enlace sencillo rodio-NHC.<sup>24</sup>



**Figura 9.** Diagrama del catión [Rh(IPr)(coe)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub> (**16**). Distancias de enlaces (Å) y ángulos (deg) seleccionados: Rh-C(3) = 1.998(3), Rh-N(1) = 2.073(2); C(1)-C(2) = 1.393(4), C(3)-Rh-N(2) = 172.3(1), C(3)-Rh-C(1) = 95.3(1).

El compuesto **16** es fluxional, lo que se pone de manifiesto por la resonancia de los sustituyente isopropil del ligando IPr en un estudio  $^1\text{H}$  VT-NMR. Este comportamiento se explica mediante la rotación del ligando carbeno entorno al eje Rh-IPr. Los parámetros termodinámicos para este proceso de rotación se obtuvieron a partir de las constantes de velocidad para el proceso de intercambio en el rango de temperaturas de  $-30$  a  $+30$  °C, obtenidas de la simulación de la forma de las resonancias del grupo isopropilo. Los parámetros de activación obtenidos del correspondiente análisis de Eyring son  $\Delta H^\ddagger = 12.7 \pm 0.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = 1.4 \pm 0.9 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Además, la adición a temperatura ambiente de acetonitrilo a **16**, provoca la descordinación del ciclocteno, generándose la especie catiónica con tres acetonitrilos coordinados (**15**).

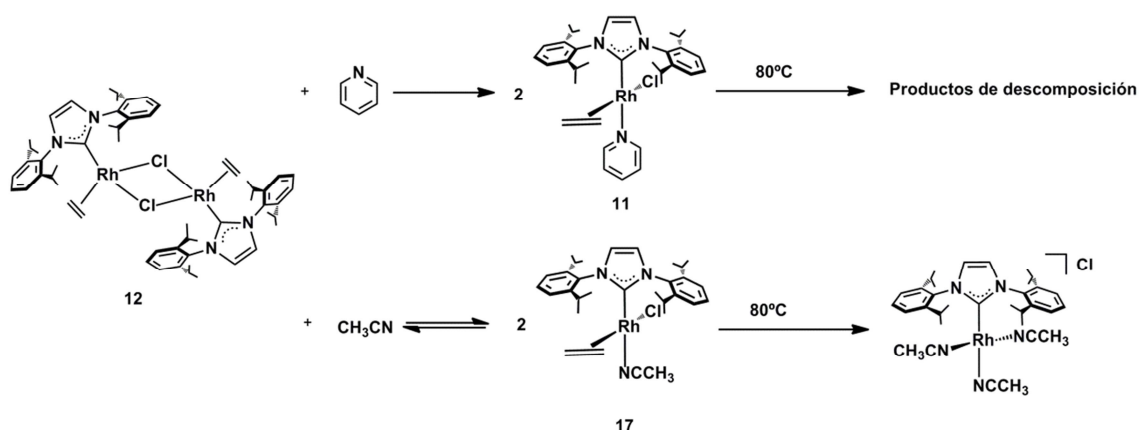
Los complejos **13**, **14**, **15** y **16** fueron probados como catalizadores de hidrotiolación, usando como productos de partida feniltiol y fenilacetileno, pero desafortunadamente estos complejos no mostraron actividad catalítica.

## **2- Comparación de ligando piridina con acetonitrilo**

Otra forma de facilitar la coordinación del alquino en la hidrotiolación de alquinos sería usar un ligando auxiliar de menor tamaño, por lo que el alquino tendría menor impedimento estérico. Por esto, se utilizó otro ligando nitrogenado típico, el acetonitrilo, que al poseer distintas propiedades electrónicas y estéricas, podría presentar una diferente reactividad y/o selectividad en el proceso de hidrotiolación.

Sin embargo, el tratamiento de **12** con acetonitrilo no permitió el aislamiento del complejo relacionado con **11** (Figura 10). Se observó que había un equilibrio entre el complejo mononuclear con acetonitrilo coordinado (**17**) y el dímero de partida y acetonitrilo libre. La señal del átomo de carbono del carbeno en el espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, a  $-40^\circ\text{C}$ , apareció a  $\delta$  181.23 ppm, más desapantallado que el del dímero ( $\delta$  179.7 ppm).<sup>14</sup>

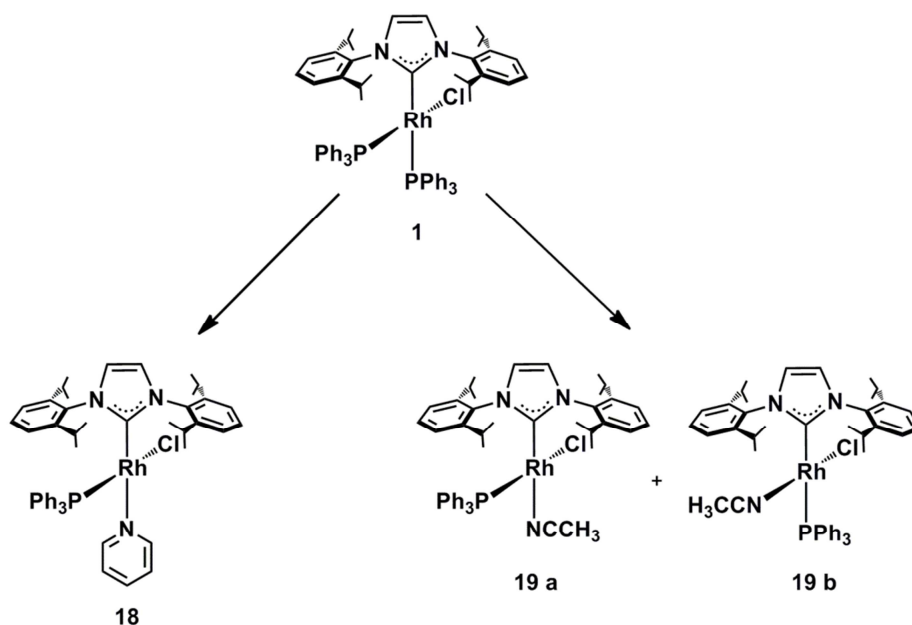




**Figura 10.** Equilibrio entre **12** y **17**.

A pesar de que el acetonitrilo es menos coordinante que la piridina, el calentamiento de la mezcla en equilibrio de **12** y **17**, provoca la formación del complejo catiónico **15**, con tres acetonitrilos coordinados, aunque con el ion cloruro como anión. Sin embargo, el calentamiento de **11** con exceso de piridina, conduce a una mezcla de complejos de descomposición. Esta diferencia es debida al pequeño tamaño del acetonitrilo.

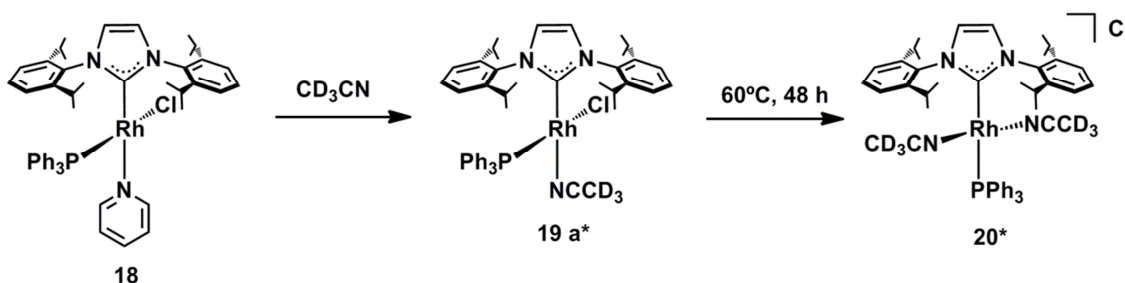
También se observaron diferencias al tratar con piridina y con acetonitrilo el complejo [RhCl(IPr)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**). El tratamiento de **1** con un exceso de piridina permitió el aislamiento de [RhCl(PPh<sub>3</sub>)(IPr)(py)] (**18**) como un sólido amarillo (Figura 11). El espectro RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró un doblete a 44.92 ppm con J<sub>P-Rh</sub> = 225.5 Hz. El alto valor de la constante de acoplamiento P-Rh esta en concordancia con una disposición *cis* de la fosfina y el ligando NHC.<sup>25</sup> A pesar de ser más voluminosa la trifenilfosfina que la piridina, esta se coloca en posición *cis* al carbeno, demostrando la tendencia de la piridina a colocarse *trans* al ligando NHC.



**Figura 11.** Comportamiento del complejo **1** frente a piridina y acetonitrilo.

Sin embargo, al tratar **1** con acetonitrilo se obtuvieron dos señales en el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , a  $\delta$  41.92 y 22.33 ppm, con unas constantes de acoplamiento de 206.7 y 89.4 hertzios, respectivamente (Figura 11). Estas señales se pueden asignar a dos isómeros el complejo  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$  (**19**), siendo el de mayor constante de acoplamiento el de disposición *cis* del acetonitrilo y el carbeno (**19b**), y el de menor constante el de disposición *trans* (**19a**).

Para comprobar la labilidad tanto de la piridina como de la trifenilfosfina se disolvió **18** en acetonitrilo deuterado en un tubo de RMN a temperatura ambiente. Se obtuvo un doblete en el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $\delta$  41.90 con una constante de acoplamiento de 206.8 Hz, correspondiente al complejo **19 a\***. Este resultado indica que el ligando acetonitrilo desplaza a la piridina en *trans* al carbeno y no a la trifenilfosfina en *cis* al ligando NHC (Figura 12).



**Figura 12.** Comportamiento del complejo **18** frente a acetonitrilo.

El calentamiento de los complejos obtenidos por tratamiento con acetonitrilo a 60°C durante 2 horas llevó a la formación de un complejo que mostró un doblete en el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 36.92 ppm, con una constante de acoplamiento de 120.5 Hz. Esta señal concuerda con la señal obtenida para el complejo catiónico  $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{OSO}_3)$  (**20**). Este complejo se obtuvo por tratamiento de **15** con un equivalente de trifetilfosfina (Figura 13). En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aparece un doblete a 36.95 ppm, con una constante de acoplamiento de 120.6 Hz. Esto quiere decir, que el tratamiento con acetonitrilo a alta temperatura provoca la formación de un complejo catiónico, con trifetilfosfina trans al carbeno y cloruro como contraión.

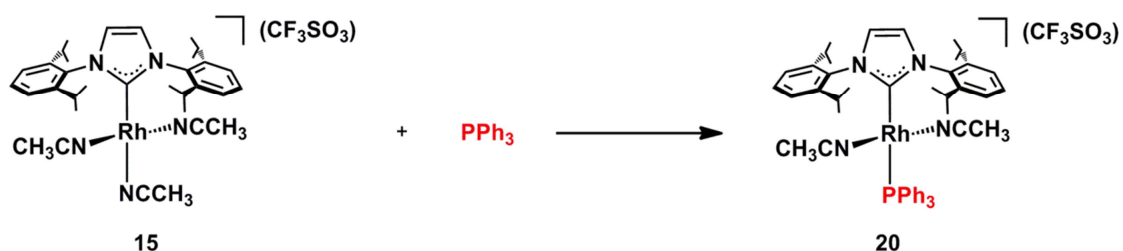
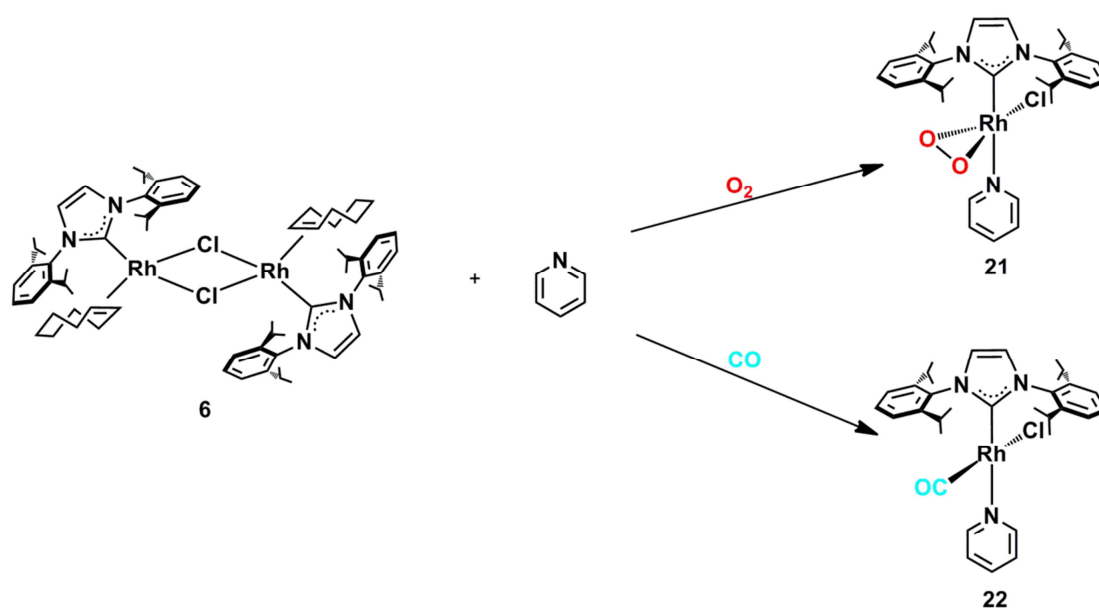


Figura 13. Síntesis del complejo **20**.

Por otro lado el calentamiento a 60°C durante 2 horas, en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , del complejo **18** condujo a una mezcla de dos complejos, el inicial y otro que muestra un doble en el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 35.41 ppm, con una constante de acoplamiento de 143.0 Hz, correspondiente al complejo catiónico resultado de la ionización del ligando cloruro (Figura 12).

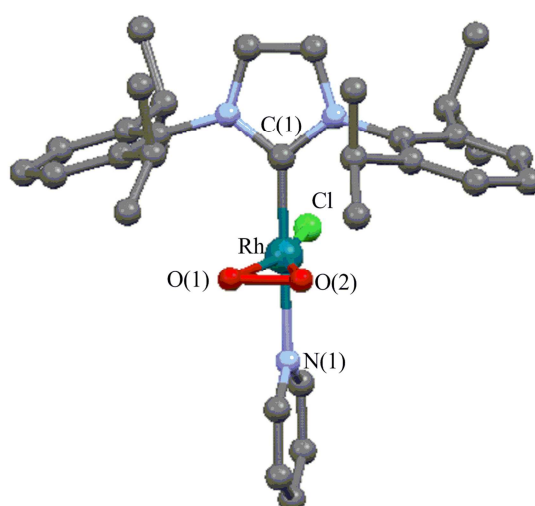
### 3- Complejos con moléculas pequeñas

La habilidad de los complejos de metales de transición para activar pequeñas moléculas como  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  tiene importancia en la química y en la bioquímica.<sup>26</sup> El tratamiento de **6**, en piridina, con aire u oxígeno, provoca la rotura de los puentes cloro y la descoordinación de la olefina, seguida de una coordinación del oxígeno, dando lugar a la formación del complejo  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{py})(\text{O}_2)]$  (**21**) (Figura 14).



**Figura 14.** Síntesis de los complejos **21** y **22**.

Del complejo **21** se obtuvo un monocristal por difusión de *n*-hexano en una disolución de tolueno concentrada del producto. El diagrama de la estructura se presenta en la Figura 15. El complejo presenta una estructura plano cuadrada, con la piridina trans al carbeno, como demuestra el ángulo C(1)-Rh-N(1) = 178.3(2). La distancia Rh-C(1) = 1.984(3) es comparable con las distancias previamente descritas en la literatura para un enlace sencillo rodio-NHC.<sup>24</sup> La distancia del enlace O-O es de 1.423 Å, distancia similar a las encontradas para complejos peroxo en la literatura.<sup>25</sup>

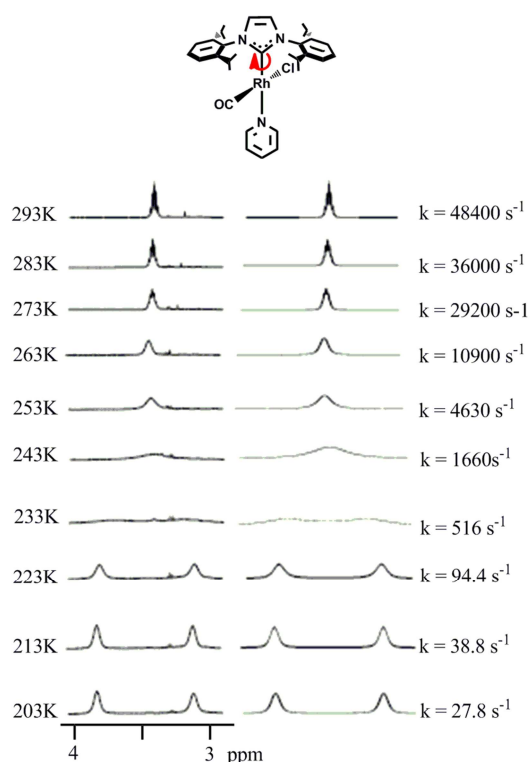


**Figura 15.** Diagrama del complejo [RhCl(IPr)(py)](O<sub>2</sub>) (**20**). Distancias de enlaces (Å) y ángulos (deg) seleccionados: Rh-C(1) = 1.984(3), Rh-N(1) = 2.146(3); O(1)-O(2) = 1.423(4), C(1)-Rh-Cl = 88.3(1).

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **20** muestra un comportamiento fluxional asociado a la rotación para el carbeno NHC. La señal del grupo isopropilo del ligando IPr a 3.34 ppm a temperatura ambiente se desdobra en dos señales a baja temperatura, 3.60 y 3.08 ppm. Los parámetros de activación determinados por RMN para la rotación del IPr son  $\Delta H^\ddagger = 7.9 \pm 0.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -4.2 \pm 1.7 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la rotación del IPr.

El tratamiento de **6** con CO, usando como disolvente piridina, condujo a un complejo con un ligando CO coordinado,  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{py})(\text{CO})]$  (**21**) (Figura 14). El espectro RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  mostró un doblete a 187.08 ppm con una  $J_{\text{C-Rh}} = 82.0 \text{ Hz}$ , correspondiente al carbono del ligando CO.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **22** también muestra un comportamiento fluxional, lo que se evidencia por la resonancia de los sustituyentes isopropilo del ligando IPr en un estudio de temperatura variable ( $^1\text{H}$  VT-NMR). Así, la resonancia a 3.58 ppm (CH) a temperatura da lugar a  $-40^\circ\text{C}$  a dos septupletes a 3.91 y 3.06 ppm. Los parámetros de activación obtenidos por el correspondiente análisis de Eyring son  $\Delta H^\ddagger = 10.6 \pm 0.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = 0.2 \pm 0.8 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la rotación del ligando carbeno NHC (Figura 15).



**Figura 15.** Espectro VT- $^1\text{H}$  RMN en la región del grupo CH del isopropilo de **22**.

#### 4- Comparación rotaciones del ligando IPr

La rotación del ligando carbénico puede tener importancia en la actividad o selectividad de una transformación orgánica catalizada por complejos de metales de transición. En esta memoria, se han estudiado las rotaciones de dicho ligando para compuestos de rodio (I) plano cuadrado catiónicos y neutros con diferentes ligando auxiliares. En la siguiente tabla se recogen las energías de rotación para estos complejos:

Compuesto	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )
<b>2</b>	13.4 ± 0.8
<b>3</b>	16.6 ± 0.7
<b>13</b>	12.7 ± 0.4
<b>14</b>	10.4 ± 0.3
<b>16</b>	12.7 ± 0.3
<b>21</b>	7.9 ± 0.6
<b>22</b>	10.6 ± 0.3
<b>[RhCl(IPr)(coe)(py)]<sup>14</sup></b>	15.1 ± 0.7

**Figura 16.** Tabla  $\Delta H^\ddagger$  para la rotación del ligando IPr en diferentes complejos

De estos datos se extrapola que el mayor impedimento a la rotación del carbeno lo introduce los ligandos, cicloocteno y la trifenilfosfina. Por otro lado, el ligando O<sub>2</sub> es que opone menos resistencia a este movimiento. Otro punto a destacar, es que la rotación no es sensible a la naturaleza catiónica o neutra del complejo, lo que se observa comparando los complejos **13** y **16**. Y por último, el ligando bidentado Acac frente al ligando cloro y piridina, en los complejos **13** y [RhCl(IPr)(coe)(py)], facilita la rotación.

# Conclusiones y perspectivas

---

Se ha llevado a cabo la síntesis de complejos de Rh<sup>III</sup>-NHC por tratamiento del complejo [Rh(μ-Cl)(IPr)(η<sup>2</sup>-coe)]<sub>2</sub> con ácido triflico, en acetonitrilo, un ligando con capacidad para ocupar las vacantes de coordinación. Además, se ha ensayado la reactividad de estos complejos con diazocompuestos, conduciendo a la dimerización de este último, pero no a la formación de un alquilideno Rh<sup>III</sup>-NHC.

La adición de NaAcac a [Rh(μ-Cl)(IPr)(η<sup>2</sup>-olefina)]<sub>2</sub>, seguida del tratamiento con ácido triflico conduce a la formación de complejos Rh<sup>I</sup>-NHC catiónicos. Sobre **13** y **14** se ha llevado a cabo un estudio de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable, demostrando que el carácter fluxional es debido a la rotación del ligando carbeno NHC entorno al eje Rh-IPr. Además, estos complejos muestran distinta reactividad frente al ácido triflico.

Se ha estudiado la labilidad de piridina y acetonitrilo, concluyendo que la piridina tiene mayor afinidad por la posición trans al carbeno NHC y da lugar a complejos más estables.

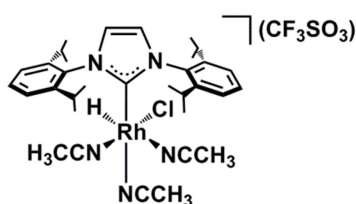
Las moléculas pequeñas, O<sub>2</sub> y CO, reaccionan con el complejo **6** en presencia de piridina dando lugar a un complejo con piridina trans al carbeno y con las moléculas pequeñas en cis.

Se está estudiando la posibilidad de utilizar los complejos sintetizados como catalizadores en transformaciones orgánicas, donde la coordinación de un reactivo a un centro metálico favorezca la reacción, como por ejemplo, la hidroacilación de sustratos insaturados.

# Parte Experimental

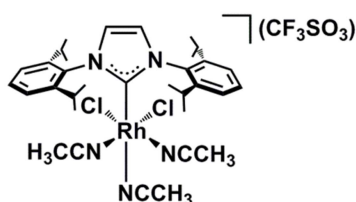
Todas las reacciones se realizaron en rigurosa exclusión de aire usando la técnica Schlenk. Los disolventes se destilaron inmediatamente antes de su uso utilizando los agentes de secado adecuados u obtenidos bajo atmósfera inerte mediante un sistema de purificación de disolventes (SPS). Los productos de partida **1**<sup>25</sup>, **6**,<sup>23</sup> **11**, **12**<sup>14</sup> y N<sub>2</sub>CHPh<sup>27</sup> fueron preparados como se ha descrito previamente en la literatura. Los desplazamientos químicos (expresados en partes por millón) se referencian a los picos de los disolventes (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) o externo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P). Las constantes de acoplamiento, J, se expresan en hertzios. La asignación espectral se ha logrado por combinación de experimentos <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>13</sup>C APT y <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC/HMBC. Los análisis de C, H y N se realizaron con el analizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O. Los experimentos de cromatografía de gases con detector de masas se llevaron a cabo en un aparato Agilent 6890 usando una columna HP-5MS 5% de fenil metil siloxano (30 m x 250 μm con una anchura de 0.25 μm).

**Preparación [RhCl(IPr)(H)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (**7**).** A una disolución amarilla de **6** (300 mg, 0.270 mmol) en 5 mL de THF se añadió HOTf (48 μL, 0.540 mmol) y se mantuvo agitando a -20°C durante 10 minutos, tras lo cual se añadió 0.5 mL de acetonitrilo. Se llevó a sequedad. La adición de dietil éter produjo la precipitación de un sólido blanco, que se lavó con dietil éter (3x3mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 315 mg (73%). Anal. Calcd. para C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>5</sub>F<sub>3</sub>ClO<sub>3</sub>SRh: C, 52.03; H, 5.79; N, 8.75. Encontrado: C, 52.30; H, 6.04; N, 8.43. <sup>19</sup>F NMR (400 MHz, CH<sub>3</sub>CN, 298 K): δ -78.2 (s, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CH<sub>3</sub>CN, 298 K): δ 7.59 (t, J<sub>H-H</sub>=7.8, 2H, H<sub>p-Ph-IPr</sub>), 7.46 (d, J<sub>H-H</sub>=7.8, 4H, H<sub>m-Ph-IPr</sub>), 7.44 (s, 2H, =CHN), 2.69 y 2.68 (ambas sept, J<sub>H-H</sub>=6.8, 4H, CHMe), 2.31 y 1.96 (ambas s, 9H, CH<sub>3</sub>CN), 1.30, 1.29, 1.11 y 1.08 (todas d, J<sub>H-H</sub>=6.8, 24H, CHMe<sub>IPr</sub>), -17.1 (d, J<sub>Rh-H</sub>=8.4, 1H, Rh-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT NMR más HSQC y HMBC (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ 161.2 (d, J<sub>C-Rh</sub>=49.1, Rh-C<sub>IPr</sub>), 147.2 (s, C<sub>q</sub>), 137.4 (s, C<sub>q</sub>N), 131.7 (s, C<sub>p-Ph-IPr</sub>), 127.5 (s, =CHN), 124.3, 126.2 y 118.3 (todas s, CH<sub>3</sub>CN), 125.0 (s, C<sub>m-Ph-IPr</sub>), 29.5 y 29.4 (ambas s, CHMe), 26.2, 25.9, 23.0 y 22.3 (todas s, CHMe), 4.84 y 1.43 (ambas s, CH<sub>3</sub>CN).

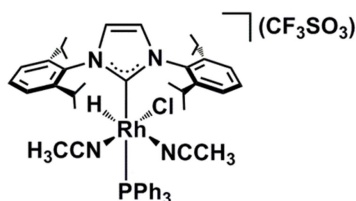




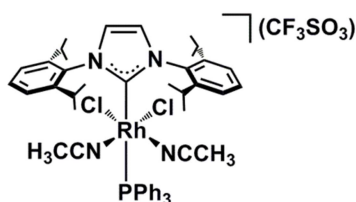
**Preparación  $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{IPr})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (8).** A una disolución del complejo **7** (92 mg, 0,105 mmol) en 10 mL de THF y 2 mL de acetonitrilo, se añadió N-clorosucinimida (14 mg, 0,105 mmol) y se mantuvo en agitación durante 40 minutos. Se llevó a sequedad. La adición de *n*-hexano produjo la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con *n*-hexano (2x4mL) y secó a vacío. Rendimiento: 60 mg (60%). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{F}_3\text{Cl}_2\text{O}_3\text{SRh}$ : C, 48.93; H, 5.43; N, 8.39. Encontrado: C, 46.86; H, 5.37; N, 7.79.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  7.62-7.14 (8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ , =CHN), 3.07 y 2.80 (ambas sept,  $J_{\text{H-H}}=6.8$ , 4H,  $\text{CHMe}$ ), 1.09 y 1.37 (ambas s, 24H,  $\text{CHMe}$ ), 2.09 y 1.99 (ambas br, 9H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 253 K):  $\delta$  178.3 (br, Rh- $\text{C}_{\text{IPr}}$ ), 146.9 y 145.7 (ambas s,  $\text{C}_{\text{q-IPr}}$ ), 137.9 y 136.8 (ambas s,  $\text{C}_{\text{qN}}$ ), 124.4 y 123.7 (ambas s,  $\text{C}_{\text{m-ph-IPr}}$ ), 121.04 y 119.02 (ambas s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 28.40 y 28.59 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ), 24.36 y 22.36 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ), 4.33 y 3.69 (ambas s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).



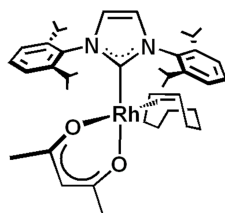
**Preparación  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{IPr})(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (9).** A una disolución de **7** (200 mg, 0,23 mmol) en 5 mL de acetonitrilo se añadió  $\text{PPh}_3$  (59.9 mg, 0,23 mmol) y se mantuvo en agitación durante 1 hora. Se llevó a sequedad. La adición de éter produjo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con dietil éter (4x3mL) y secó a vacío. Rendimiento: 195 mg (74%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  7.56-7.32 (23H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ , =CHN), 3.03, 2.78, 2.72 y 2.39 (todas sept,  $J_{\text{H-H}}=6.4$ , 4H,  $\text{CHMe}$ ), 2.16 y 1.61 (ambas s, 6H,  $\text{MeCN}$ ), 1.33, 1.24, 1.22, 1.19, 1.17, 1.10, 1.08 y 1.06 (todas d,  $J_{\text{H-H}}=6.4$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ), -16.13 (dd,  $J_{\text{H-Rh}}=11.5$ ,  $J_{\text{H-P}}=7.6$ , 1H, Rh-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 253 K):  $\delta$  172.40 (dd,  $J_{\text{C-P}}=158.6$ ,  $J_{\text{C-Rh}}=41.4$ , Rh- $\text{C}_{\text{IPr}}$ ), 147.97, 147.29, 147.08 y 146.32 (todas s,  $\text{C}_{\text{q-IPr}}$ ), 137.78 y 137.38 (ambas s,  $\text{C}_{\text{qN}}$ ), 125.71, 125.39, 124.98 y 124.79 (todas s,  $\text{C}_{\text{o-ph-IPr}}$ ), 123.76 y 120.57 (ambas s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 29.88, 29.66, 29.47 y 29.42 (todas s,  $\text{CHMe}$ ), 26.51, 26.13, 25.79, 24.48, 23.82, 23.61, 23.09 y 22.92 (todas s,  $\text{CHMe}$ ), 4.60 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  28.43 (d,  $J_{\text{P-Rh}}=89.1$ ).



**Preparación  $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**10**).** A una disolución de **9** (100 mg, 0,088 mmol) en 5 mL de acetonitrilo se añadió N-clorosucinimida (14 mg, 0,105 mmol) y se mantuvo en agitación durante 2 horas. Se llevó a sequedad. La adición de éter produjo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con dietil éter (3x3mL) y secó a vacío. Rendimiento: 65 mg (63%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  7.92-7.30 (21H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.36 (s, 2H, =CHN), 3.08 (sept,  $J_{\text{H-H}}=6.8$ , 4H,  $\text{CHMe}$ ), 1.53 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.29 y 1.13 (ambas d,  $J_{\text{H-H}}=6.8$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 253 K):  $\delta$  156.7 (dd,  $J_{\text{C-P}}=211.8$ ,  $J_{\text{C-Rh}}=37.1$ , Rh- $\text{C}_{\text{IPr}}$ ), 148.9 (s,  $\text{C}_{\text{q-IPr}}$ ), 136.7 (s,  $\text{C}_{\text{q-N}}$ ), 128.1 (s, =CHN), 119.01 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 24.6 y 22.6 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ), 3.71 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  8.35 (d,  $J_{\text{P-Rh}}=68.9$ ).

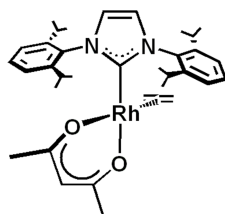


**Preparación de  $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{IPr})(\text{Coe})]_2$  (**13**).** A una disolución de **6** (660 mg, 0.52 mmol) en 20 mL de THF se añadió NaAcac (139 mg, 1.14 mmol) y mantuvo agitando durante 1 hora a temperatura ambiente, tras lo cual, se filtró a través de celita y llevó a sequedad. Se redisolvió en tolueno (15 mL) y filtró de nuevo. El filtrado se llevó a sequedad y la adición de *n*-hexano a  $-40^\circ\text{C}$  produjo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con *n*-hexano frío (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 564 mg (77.8%). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$ : C, 68.48; H, 8.28; N, 3.99. Encontrado: C, 68.26; H, 8.12; N, 4.06. IR (sólido puro,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1583 y 1514.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K):  $\delta$  7.30 (t,  $J_{\text{H-H}}=7.6$ , 2H,  $\text{H}_{\text{p-Ph}}$ ), 7.21 (d,  $J_{\text{H-H}}=7.6$ , 4H,  $\text{H}_{\text{m-Ph}}$ ), 6.50 (s, 2H, =CHN), 5.19 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Acac}}$ ), 3.13 (ancha, 4H,  $\text{CHMe}$ ), 2.95 (m, 2H, = $\text{CH}_{\text{Coe}}$ ), 2.16, 1.82, 1.60 y 1.36 (todas m, 12H,  $\text{CH}_2\text{Coe}$ ), 1.93 y 1.56 (ambos s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Acac}}$ ), 1.42 y 1.06 (ambos d,  $J_{\text{H-H}}=6.9$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (125.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K):  $\delta$  187.8 (d,  $J_{\text{C-Rh}}=59.6$ , Rh-C), 185.0 y 182.6 (ambas s,  $\text{CO}_{\text{Acac}}$ ), 146.8 (s,  $\text{C}_{\text{q-IPr}}$ ), 137.3 (s,  $\text{C}_{\text{q-N}}$ ), 129.5 (s,  $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$ ), 124.0 (s, =CHN), 123.8 (s,  $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$ ), 98.5 (s,  $\text{CH}_{\text{Acac}}$ ), 58.2 (d,  $J_{\text{C-Rh}}=16.0$ ,  $\text{CH}_{\text{Coe}}$ ), 30.4, 28.2, 27.1 (todas s,  $\text{CH}_2\text{Coe}$ ), 28.5 (s,  $\text{CHMe}$ ), 27.8 y 27.7 (ambas s,  $\text{Me}_{\text{Acac}}$ ), 26.4 y 23.0 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ).

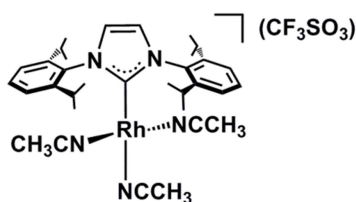


**Preparación de  $[\text{Rh}(\text{Acac})(\text{IPr})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$  (**14**).** A una disolución de **12** (393.0 mg, 0.35 mmol) en 20 mL de THF se añadió NaAcac (95 mg, 0.78 mmol) y mantuvo agitando durante 1

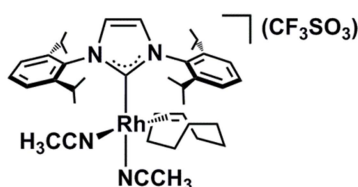
hora a temperatura ambiente, tras lo cual, se filtró a través de celita y llevó a sequedad. Se redisolvió en tolueno (15 mL) y filtró de nuevo. El filtrado se llevó a sequedad y la adición de *n*-hexano a  $-40^{\circ}\text{C}$  produjo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con *n*-hexano frío (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 285 mg (65.2%). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$ : C, 65.92; H, 7.76; N, 4.52; O, 5.17. Encontrado: C, 66.26; H, 7.34; N, 4.41. IR (sólido puro,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1576 y 1512.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.24 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$ ), 7.15 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$ ), 6.48 (s, 2H, =CHN), 5.09 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Acac}}$ ), 3.25 (sept, 4H,  $\text{CHMe}$ ), 1.84 y 1.54 (ambos s, 6H,  $\text{Me}_{\text{Acac}}$ ), 1.46 y 1.06 (ambos d,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (125.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  186.1 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 60.1$ , Rh-C), 185.7 y 183.3 (ambas s,  $\text{CO}_{\text{Acac}}$ ), 146.5 (s,  $\text{C}_{\text{q-IPr}}$ ), 137.2 (s,  $\text{C}_{\text{q-N}}$ ), 129.4 (s,  $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$ ), 124.0 (s, =CHN), 123.9 (s,  $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$ ), 98.8 (s,  $\text{CH}_{\text{Acac}}$ ), 42.5 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 17.0$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), 28.6 (s,  $\text{CHMe}$ ), 27.5 y 27.3 (ambas s,  $\text{Me}_{\text{Acac}}$ ), 26.0 y 23.2 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ).



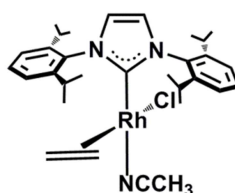
**Preparación de  $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{NCCH}_3)_3]\text{OTf}$  (**15**).** A una disolución de **14** (120.0 mg, 0.19 mmol) en 5 mL de dietiléter se añadió acetonitrilo (0.5 mL), y después de enfriarla hasta  $-20^{\circ}\text{C}$ , ácido triflico ( $19\mu\text{L}$ , 0.21 mmol). La reacción fue instantánea. Se llevó a sequedad y redisolvió posteriormente en 10 mL de éter, lo que produjo la precipitación de un sólido blanco que se lavó con éter (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 112 mg (76.1%). Anal. Calcd. para  $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_3\text{F}_3\text{SRh}$ : C, 52.69; H, 5.90; N, 9.18; S, 4.19. Encontrado: C, 52.35; H, 5.75; N, 8.92; S, 3.78.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  7.62 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$ ), 7.47 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$ ), 7.33 (s, 2H, =CHN), 2.72 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 4H,  $\text{CHMe}$ ), 1.99 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 1.36 y 1.14 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (75.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  182.8 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 53.4$ , Rh-C), 147.2 (s,  $\text{C}_{\text{q-IPr}}$ ), 137.5 (s,  $\text{C}_{\text{q-N}}$ ), 130.8 (s,  $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$ ), 125.6 (s, =CHN), 124.8 (s,  $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$ ), 120.4 (q,  $J_{\text{C-F}} = 320.2$ ,  $\text{CF}_3$ ), 118.2 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 29.4 (s,  $\text{CHMe}$ ), 27.5, 26.0 y 22.8 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ).



**Preparación de [Rh(IPr)(Coe)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OTf (16).** A una disolución de **13** (310.9 mg, 0.44 mmol) en 5 mL de dietiléter se añadió acetonitrilo (0.5 mL) y, después de enfriarla hasta -20°C, ácido triflico (43µl, 0.43 mmol). La reacción es instantánea. Se concentró la disolución resultante hasta sequedad y redisolvió posteriormente en 10 mL de éter, lo que produjo la precipitación de un sólido blanco que se lavó con n-hexano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 275 mg (74.5%). Anal. Calcd. para C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>SRh: C, 57.70; H, 6.73; N, 6.73; S, 3.85. Encontrado: C, 57.42; H, 6.27; N, 6.54; S, 3.74. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K): δ 7.61 (t, *J*<sub>H-H</sub> = 6.8, 2H, CH<sub>p-Ph</sub>), 7.43 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.8, 4H, CH<sub>m-Ph</sub>), 7.10 (s, 2H, =CHN), 3.22 (m, 2H, =CH<sub>Coe</sub>), 2.98 (br, 4H, CH<sub>Me</sub>), 2.37 y 2.11 (ambos s, 6H, H<sub>N<sub>CM</sub>Me</sub>), 1.5-1 (m, 12H, CH<sub>2Coe</sub>), 1.42 y 1.04 (ambos d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.8, 24H, CH<sub>Me</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT NMR más HSQC y HMBC (100.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K): δ 175.9 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 55.3, Rh-C), 145.9 (s, C<sub>q-IPr</sub>), 135.5 (s, C<sub>q-N</sub>), 130.4 (s, CH<sub>m-Ph</sub>), 125.5 (s, =CHN), 124.2 (s, CH<sub>p-Ph</sub>), 70.1 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3, CH<sub>Coe</sub>), 29.8, 29.6, 26.1 (todas s, CH<sub>2Coe</sub>), 28.9 (s, CH<sub>Me</sub>), 26.4 y 22.7 (ambas s, CH<sub>Me</sub>).

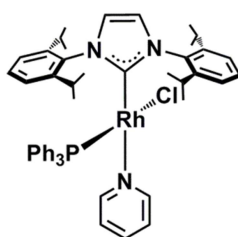


**Formación de la especie [RhCl(IPr)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)] (17).** A una disolución de **12** (15 mg, 0.015 mmol) en tolueno deuterado se añadió 100 µl de acetonitrilo. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>, 253 K): δ 7.4-6.9 (6H, H<sub>Ph</sub>), 6.66 (s, 2H, =CHN), 3.75 y 2.77 (ambos sept, *J*<sub>H-H</sub> = 6.5, 4H, CH<sub>Me</sub>), 2.47 y 2.33 (ambos d, *J*<sub>H-H</sub> = 12.3, 4H, η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 1.65, 1.43, 1.06 y 1.02 (todos d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.5, 24H, CH<sub>Me</sub>), 0.90 (ancha, ancha, CH<sub>3</sub>CN). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT NMR más HSQC y HMBC (75.1 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>, 253 K): δ 181.23 (ancha, Rh-C<sub>IPr</sub>), 147.66 y 145.53 (ambos s, C<sub>q-IPr</sub>), 137.19 y 137.32 (s, C<sub>q-N</sub>), 124.28 y 123.65 (todos s, CH<sub>Ph-IPr</sub>), 124.28 (s, =CHN), 41.79 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 15.4, η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 28.63 y 28.51 (ambos s, CH<sub>Me</sub>), 25.86, 25.67, 23.38 y 22.83 (todos s, CH<sub>Me</sub>), 0.07 (ancha, CH<sub>3</sub>CN).

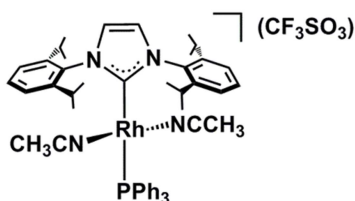


**Preparación [RhCl(PPh<sub>3</sub>)(IPr)(py)] (18).** Una disolución de **1** (355mg, 0.33mmol) en 5 mL de piridina se agitó 20 min a temperatura ambiente. Tras lo cual, la disolución se concentró a 1

mL y la adición de dietil éter produjo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con dietil éter (3 x 3 mL) y secó a vacío. Rendimiento: 237 mg (83%). Anal.Calcd. para  $C_{47}H_{52}N_3ClPRh$ : C, 68.15; H, 6.33; N, 5.07. Encontrado: C, 67.62; H, 6.67; N, 5.07.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta$  8.28 (d,  $J_{H-H}=4.2$ , 2H,  $CH_{py-orto}$ ), 7.50-6.70 (23H,  $H_{Ph}$ , =CHN), 6.41 (t,  $J_{H-H}=7.2$ , 1H,  $CH_{py-para}$ ), 5.93 (dd,  $J_{H-H}=7.2$ ,  $J_{H-H}=4.2$ , 2H,  $CH_{py-meta}$ ), 4.11 y 3.97 (ambas sept,  $J_{H-H}=6.4$ , 4H,  $CHMe$ ), 2.04, 1.31, 1.12 y 0.82 (todas d,  $J_{H-H}=6.4$ , 24H,  $CHMe$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta$  190.85 (dd,  $J_{C-P}=53.0$ ,  $J_{C-Rh}=15.6$ , Rh- $C_{IPr}$ ), 153.45 (s,  $CH_{py-orto}$ ), 149.58 y 144.47 (ambas s,  $C_{q-IPr}$ ), 138.77 (s,  $C_{qN}$ ), 132.79 (s,  $CH_{py-para}$ ), 124.37 y 123.16 (ambas s,  $CH_{Ph-IPr}$ ), 121.92 (s,  $CH_{py-meta}$ ), 29.35 y 28.39 (ambas s,  $CHMe$ ), 26.53, 26.52, 24.25 y 22.42 (todas s,  $CHMe$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (121.5 MHz,  $C_6D_6$ , 298K):  $\delta$  45.37 (d,  $J_{P-Rh}=222.0$ ).

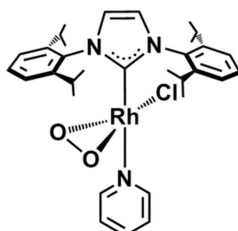


**Preparación  $[Rh(CH_3CN)_2(PPh_3)(IPr)] OTf$  (20).** A una disolución de **15** (96.3mg, 0.11 mmol) en acetonitrilo se le añadió  $PPh_3$  (29.3mg, 0.11 mmol) y mantuvo agitando durante 30 min a temperatura ambiente, tras lo cual se llevó sequedad. Se redisolvió posteriormente en 10 ml de *n*-hexano, lo que produjo la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con *n*-hexano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 81mg (74%). Anal.Calcd.para  $C_{50}H_{57}F_3N_4O_3PRhS$ : C, 60.97; H, 5.83; N, 5.69. Encontrado: C,58.9; H, 6.29; N, 4.78.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CH_3CN$ , 298K):  $\delta$  7.8-6.9 (m, 19H,  $H_{Ph}$ , =CHN), 2,85 (sept,  $J_{H-H}=6.8$ , 4H,  $CHMe$ ), 1.97 (s, 6H,  $CH_3CN$ ), 1.26 y 1.17 (ambas d,  $J_{H-H}=6.8$ , 24H,  $CHMe$ ).  $^{13}C\{^1H\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (100.4 MHz,  $CH_3CN$ , 298K):  $\delta$  185,31(dd,  $J_{C-P}=114.6$ ,  $J_{C-Rh}=46.5$ , Rh- $C_{IPr}$ ), 146.11 (s,  $C_{q-IPr}$ ), 136.41 (s,  $C_{qN}$ ), 28.51 (s,  $CHMe$ ), 25.28 y 21.98 (ambas d,  $CHMe$ ), 0.33 (s,  $CH_3CN$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR(161.8MHz,  $CH_3CN$ , 298K):  $\delta$  37.18 (d,  $J_{P-Rh}=120.7$ ).

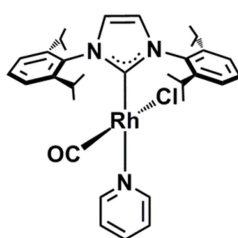


**Formación de la especie  $[RhCl(O_2)(IPr)(py)]$  (21).** Una disolución de **11** (15mg, 0.023 mmol) en tolueno deuterado se borboteó con oxígeno 20 min a temperatura ambiente.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 263K):  $\delta$  8.58 (d,  $J_{H-H}=5.3$ , 2H,  $CH_{py-orto}$ ), 7.25-7.03 (6H,  $H_{Ph}$ ), 6.73 (s, 2H, =CHN), 6.61

(t,  $J_{H-H} = 6.4$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{py-para}}$ ), 6.27 (dd,  $J_{H-H} = 6.4$ ,  $J_{H-H} = 5.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{py-meta}}$ ), 3.34 (sept,  $J_{H-H} = 6.4$ , 4H,  $\text{CHMe}$ ), 1.61 y 1.17 (ambas d,  $J_{H-H} = 6.4$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 263K):  $\delta$  167.74 (br, Rh-C<sub>IPr</sub>), 149.56 (s,  $\text{CH}_{\text{py-orto}}$ ), 146.77 (ambas s, C<sub>q-IPr</sub>), 137.19 (s, C<sub>qN</sub>), 136.17 (s,  $\text{CH}_{\text{py-para}}$ ), 129.78 y 123.47 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{Ph-IPr}}$ ), 122.76 (s,  $\text{CH}_{\text{py-meta}}$ ), 28.79 (s,  $\text{CHMe}$ ), 26.31 y 23.01 (ambas s,  $\text{CHMe}$ ).



**Preparación [RhCl(CO)(IPr)(py)] (22).** A una disolución de **6** (100 mg, 0.078) en piridina (10 mL) se borboteó CO con agitación durante 15 min a temperatura ambiente. Tras lo cual, la disolución se concentró a 1 mL y la adición de *n*-hexano produjo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con *n*-hexano (3 x 3 mL) y secó a vacío. Rendimiento: 84 mg (83%). IR (sólido puro,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1948.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta$  8.60 (d,  $J_{H-H} = 4.9$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{py-orto}}$ ), 7.44-7.27 (6H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.85 (s, 2H, =CHN), 6.55 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{py-para}}$ ), 6.14 (dd,  $J_{H-H} = 7.6$ ,  $J_{H-H} = 4.9$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{py-meta}}$ ), 3.58 (sept,  $J_{H-H} = 6.7$ , 4H,  $\text{CHMe}$ ), 1.78 y 1.25 (ambas d,  $J_{H-H} = 6.7$ , 24H,  $\text{CHMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta$  187.08 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 82.0$ , CO), 182.35 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 52.3$ , Rh-C<sub>IPr</sub>), 153.25 (s,  $\text{CH}_{\text{py-orto}}$ ), 149.81 (s, C<sub>q-IPr</sub>), 136.9 (s, C<sub>qN</sub>), 135.49 (s,  $\text{CH}_{\text{py-para}}$ ), 129.91 (s,  $\text{CH}_{\text{py-meta}}$ ), 124.20 y 124.01 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{Ph-IPr}}$ ), 123.25 (s, =CHN), 28.9 (s,  $\text{CHMe}$ ), 26.3 y 23.1 (ambas d,  $\text{CHMe}$ ).



# Bibliografía

---

1. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221*, 3-13.
2. Oefele, K. *Organometal. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
3. Wanzlick, H. W.; Schoenherr, H. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141-2.
4. Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545-74.
5. Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-3.
6. Scott, N. M.; Dorta, R.; Stevens, E. D.; Correa, A.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.
7. Lavallo, V.; Canac, Y.; DeHope, A.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236-7239.
8. Romero, P. E.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1698-1704.
9. Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Garrison, J. C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 1928-1931.
10. Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4846-4848.
11. Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711-32.
12. Allen, D. P.; Crudden, C. M.; Calhoun, L. A.; Wang, R. J. *Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3203-3209.
13. Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Perez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Oro, L. A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3938-3942.
14. Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Perez-Torrente, J. J.; Crucianelli, M.; Polo, V.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8171-8183.
15. Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
16. Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841-859.
17. Diez-Gonzalez, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
18. Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6543-6554.
19. Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Onate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 4343-4346.
20. Buil, M. L.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Lalrempuia, R.; Onate, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 876-882.

21. Palacios, L.; Miao, X.-W.; Di Giuseppe, A.; Pascal, S.; Cunchillos, C.; Castarlenas, R.; Perez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Dixneuf, P. H.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 5208-5213.
22. Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem Rev* **2010**, *110*, 1746-87.
23. Yu, X.-Y.; Patrick, B. O.; James, B. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 2359-2363.
24. Praetorius, J. M.; Crudden, C. M. *Dalton Transactions* **2008**, 4079-4094.
25. Yu, X.-Y.; Patrick, B. O.; James, B. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 4870-4877.
26. Praetorius, J. M.; Allen, D. P.; Wang, R.; Webb, J. D.; Grein, F.; Kennepohl, P.; Crudden, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3724-3725.
27. Closs, G. L.; Moss, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042-53.



# Abreviaturas

---

NHC- carbeno N-heterocíclico

IPr- 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil) imidazol-2-carbeno

Coe- cicloocteno

THF-tetrahidrofurano

HOTf-Ácido triflico

OTf-triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )

Py-piridina

Acac- acetilacetato

Ph-fenilo

RMN- Resonancia Magnética Nuclear

GC- Comatografía de Gases

MS- Espectrometría de masas

br- ancha

s- simplete

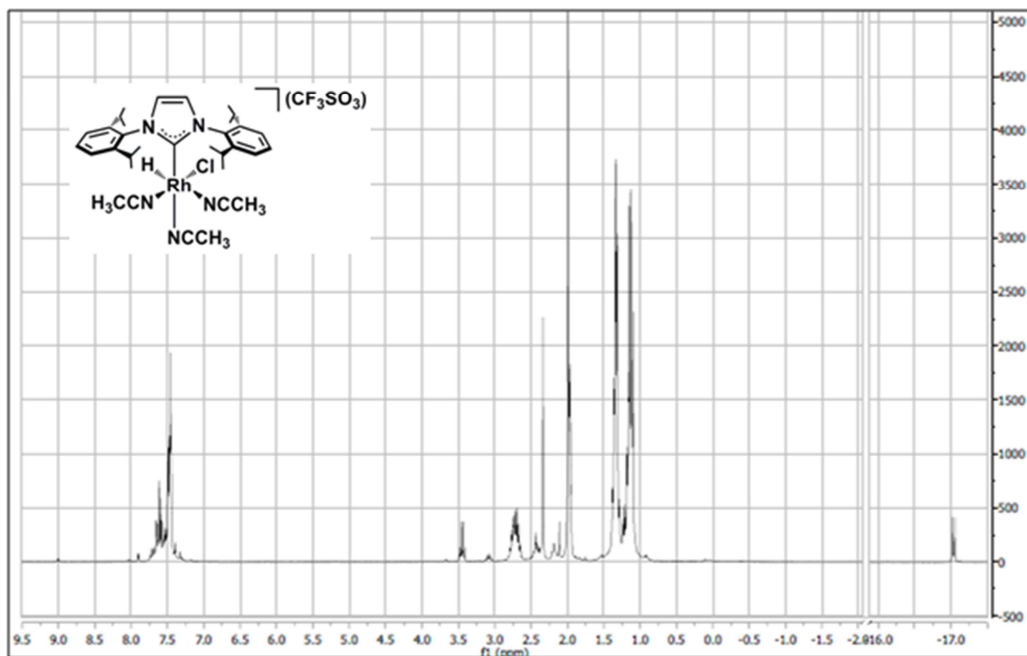
d- doblete

t- triplete

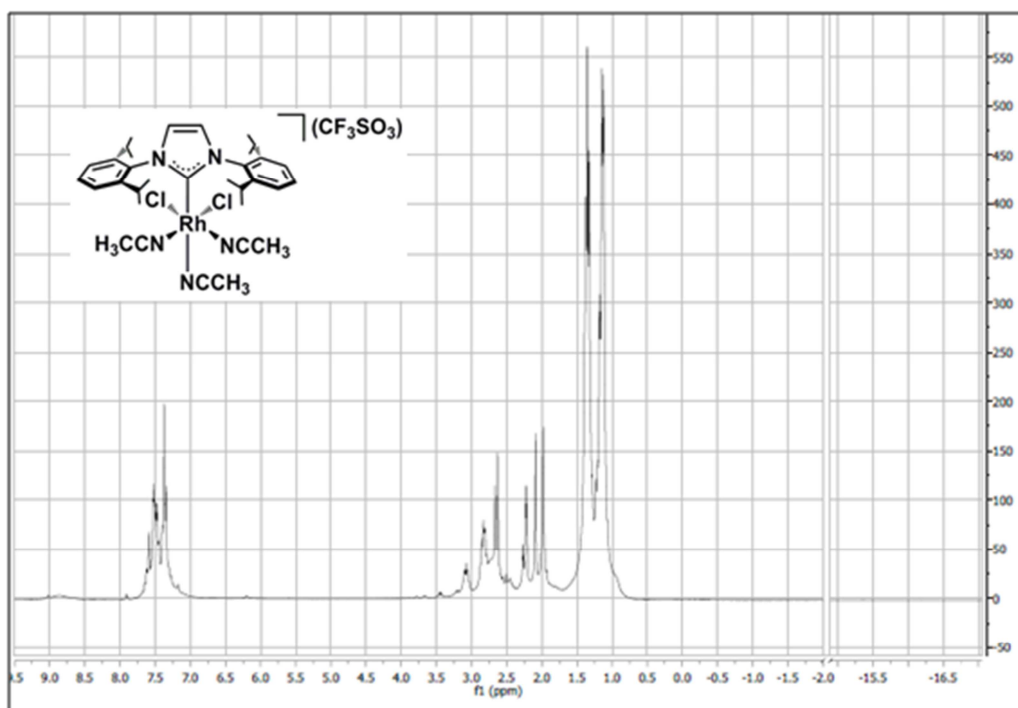
sept- septuplete

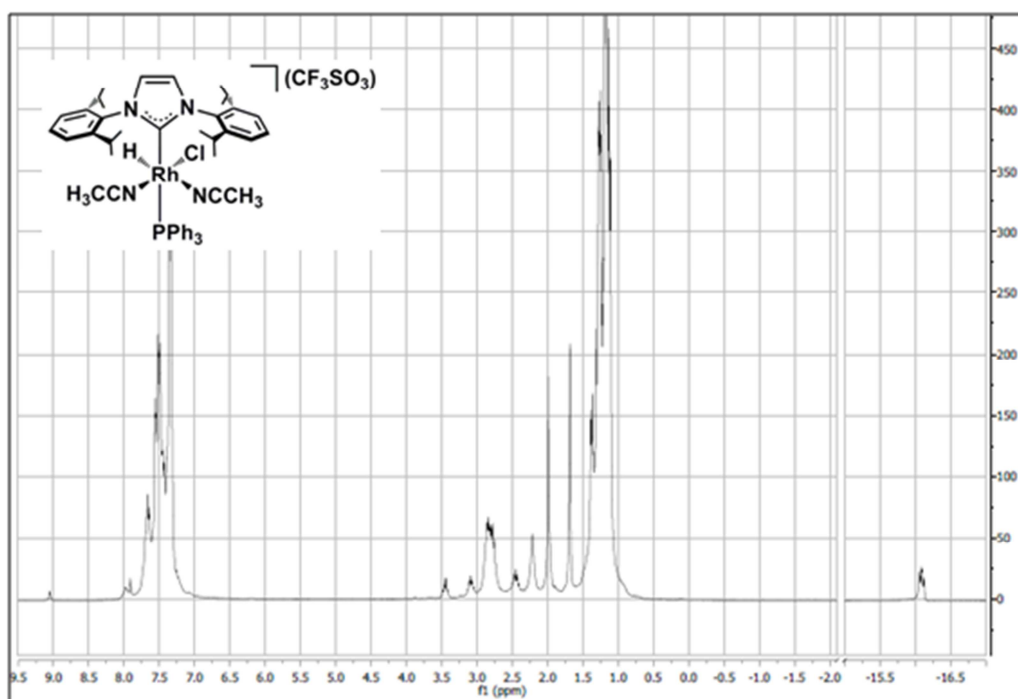
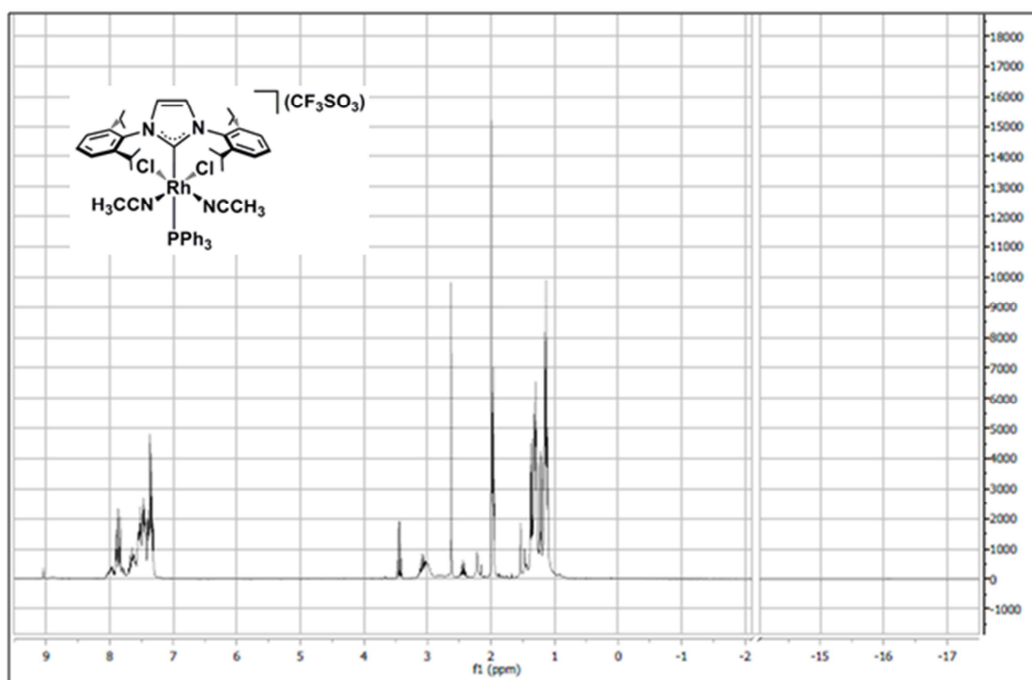
# Anexos

Anexo 1.  $^1\text{H}$  RMN  $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**7**)



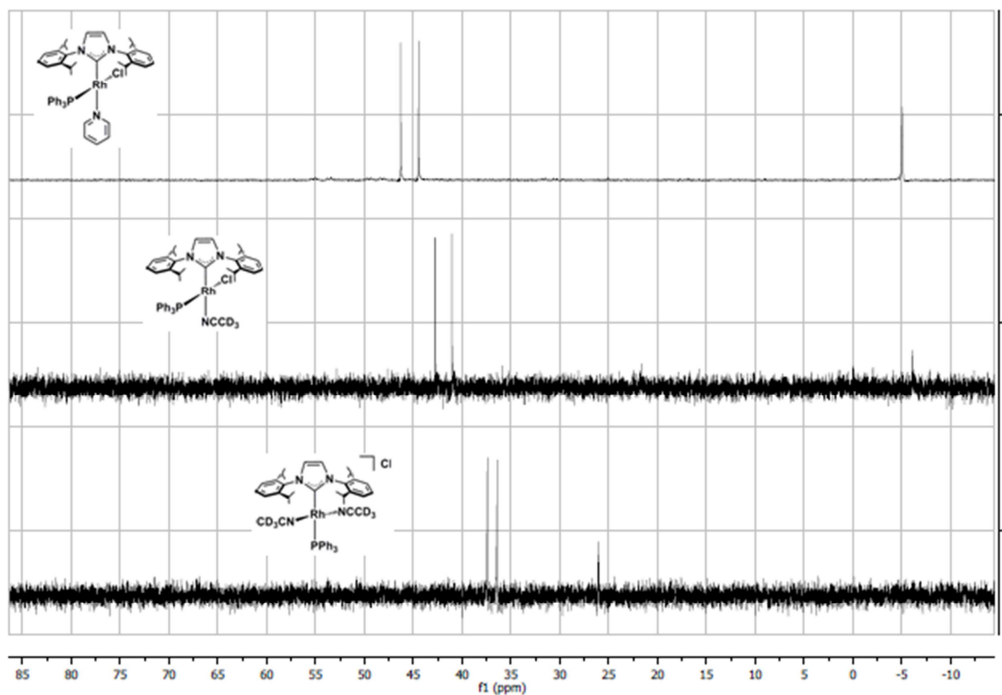
Anexo 2.  $^1\text{H}$  RMN  $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{IPr})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**8**).



**Anexo 3.**  $^1\text{H}$  RMN  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{IPr})(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**9**).**Anexo 3.**  $^1\text{H}$  RMN  $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$  (**10**).

## Anexo 5. Datos cristalográficos de 15.

Fórmula	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> RhS
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	832.86
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P -1
<i>a</i> (Å)	10.6930(8)
<i>b</i> (Å)	13.4285(10)
<i>c</i> (Å)	17.2274(13)
$\alpha$ (°)	68.9360(10)
$\beta$ (°)	81.9510(10)
$\gamma$ (°)	67.8920(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2138.7(3)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	872
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.293
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.500
Temperatura (K)	100(2)
Radiación	$\lambda = 0.71073$ Å
Rango de toma de datos, $\theta$ (°)	1.27-30.52
Relación datos/parámetros	11898/536
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$ )	0.0546
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), todos los datos	0.1276

Anexo 6.  $^{31}\text{P}$  RMN Comparación piridina y acetonitrilo

## Anexo 7. Datos cristalográficos de 21.

Fórmula	$\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2\text{Rh}$
Peso molecular ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	638.06
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P nma
$a$ (Å)	17.4494(10)
$b$ (Å)	17.2900(10)
$c$ (Å)	10.1596(6)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	90
$\beta$ ( $^\circ$ )	90
$\gamma$ ( $^\circ$ )	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3047.42(3)
Z	4
$F(000)$	1328
$D_{\text{calcd}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1.391
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.681
Temperatura (K)	100(2)
Radiación	$\lambda = 0.71073$ Å
Rango de toma de datos, $\theta$ ( $^\circ$ )	2.319-24.785
Relación datos/parámetros	4620/296
$R_1$ ( $F, I > 2\sigma(I)$ )	0.0781
$wR_2(F^2)$ , todos los datos	0.0861