

Andrea Vélez Blasco

Complejos de rodio e iridio con un ligando pinza POP: reacciones de borilación

Departamento
Química Inorgánica

Director/es
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
Oliván Esco, Montserrat

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

COMPLEJOS DE RODIO E IRIDIO CON UN LIGANDO PINZA POP: REACCIONES DE BORILACIÓN

Autor

Andrea Vélez Blasco

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel
Oliván Esco, Montserrat

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Inorgánica

2015



Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Inorgánica

COMPLEJOS DE RODIO E IRIDIO CON UN LIGANDO PINZA POP:

REACCIONES DE BORILACIÓN

Memoria presentada para acceder al título de Doctor, por la Licenciada

ANDREA VÉLEZ BLASCO

Zaragoza, 2015

Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo, Profesor de Investigación del Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC) en el Instituto Universitario de Investigación Mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

y

Montserrat Oliván Esco, Científica Titular del Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC) en el Instituto Universitario de Investigación Mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: “Complejos de Rodio e Iridio con un ligando pinza POP: Reacciones de Borilación” ha sido desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 30 de Octubre 2015

Fdo. Prof. Miguel Á. Esteruelas

Fdo. Dra. Montserrat Oliván

El trabajo expuesto en esta Memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- ✓ Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Andrea Vélez, “Xantphos-Type Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium”, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5339–5349.

- ✓ Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Andrea Vélez, “POP-Pincer Silyl Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium”, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12108–12119.

- ✓ Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Andrea Vélez, “POP–Rhodium-Promoted C–H and B–H Bond Activation and C–B Bond Formation”, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1911–1924.

- ✓ Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Andrea Vélez, “Conclusive Evidence on the Mechanism of the Rhodium-Mediated Decyanative Borylation”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 12321–12329.

Agradecimientos

A mis padres, Andrés y Ana

ÍNDICE

Abreviaturas

Introducción General	1
I.1. Introducción	3
I.2. Objetivos de la Tesis	6
I.3. Estructura de la Tesis	7
Discusión de resultados	9
<i>Capítulo 1: Complejos de rodio e iridio con ligandos tipo xanphos</i>	11
1.1. Introducción	13
1.2. Productos de partida	15
1.3. Sustitución del ligando cloruro por hidruro.....	19
1.4. Activación de un enlace C-H de <i>n</i> -octano	21
1.5. Comportamiento de los compuestos 2-4 como bases de Brønsted.....	24
1.6. Conclusiones.....	32
<i>Capítulo 2: Complejos sililo de rodio e iridio con ligandos pinza POP</i>	35
2.1. Introducción.....	37
2.2. Complejos saturados d ⁶ hidruro-sililo	38
2.3. Intercambio de la posición Cl/H	42
2.4. Complejos sililo de Rodio(I) plano-cuadrados	48
2.5. Monoalcohólisis catalítica de Ph ₂ SiH ₂	50
2.6. Conclusiones.....	56
<i>Capítulo 3: Activación de enlaces C-H y B-H y formación de enlaces C-B promovidas por un complejo de rodio con un ligando POP</i>	59
3.1. Introducción.....	61
3.2. Reacciones de activación de enlaces C-H.....	62
3.3. Reacciones de activación de enlaces B-H.....	71
3.4. Formación estequiométrica de Ph-Bpin.....	73
3.5. Borilación catalítica de arenos.....	76
3.6. Conclusiones.....	79

<i>Capítulo 4: Evidencias concluyentes sobre el mecanismo de borilación descianativa mediada por rodio</i>	81
4.1. Introducción	83
4.2. Formación de la especie activa: rodio(I)-borilo <i>versus</i> rodio(III)-hidruro- cloruro-borilo	86
4.3. Inserción del nitrilo: Naturaleza del intermedio iminoacilo	93
4.4. Migración del grupo fenilo	97
4.5. Conclusiones	99
Conclusiones Generales	101
Parte Experimental	101
PE.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	107
PE.2. Materiales	107
PE.3. Análisis de Rayos X	108
PE.4. Análisis cinéticos	109
PE.5. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos	110
Preparación de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2)	110
Preparación de $\overline{\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}}$ (3)	111
Preparación de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4)	112
Reacción de $\overline{\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}}$ (3) con KOH en 2- propanol: Preparación de $\text{IrH}_3\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (5)	113
Preparación de $\text{IrH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (6)	115
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con hidrógeno: Preparación de $\text{RhH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (7)	116
Protonación de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con HOTf: Preparación de $\text{RhHCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (8)	117
Protonación de $\overline{\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}}$ (3) con HOTf: Preparación de $\text{IrHCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (9)	118
Protonación de $\overline{\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}}$ (3) con DOTf: Preparación de 9-d₁	119
Preparación de $\text{RhH}_2(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (10)	119
Reacción de $\text{IrH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (6) con trifluorometanosulfonato de talio(I): Preparación de $\text{IrH}_2(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (11)	121
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con H_2SiPh_2 : Preparación $\text{RhHCl}(\text{SiHPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (12)	122

Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con HSiEt_3 : Preparación de $\text{RhHCl}(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (13)	123
Reacción de $\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2[\text{P}^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}$ (3) con H_2SiPh_2 : Preparación de $\text{IrHCl}(\text{SiHPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (14)	124
Reacción de $\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2[\text{P}^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}$ (3) con HSiEt_3 : Preparación de $\text{IrHCl}(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (15)	125
Preparación de $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (16)	126
Isomerización de $\text{IrClH}(\text{SiHPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (14) a $\text{IrH}_2(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (17)	127
Reacción de $\text{IrClH}(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (15) con 2.0 equiv de H_2SiPh_2	128
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con HSiEt_3 a baja temperatura: Detección espectroscópica de $\text{RhH}_2(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (18)	129
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con HSiPh_3 a baja temperatura: Detección espectroscópica de $\text{RhH}_2(\text{SiPh}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (19)	130
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con HSiEt_3 a temperatura ambiente: Preparación de $\text{Rh}(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (20)	131
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con HSiPh_3 a temperatura ambiente: Preparación de $\text{Rh}(\text{SiPh}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (21)	132
Reacción de $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (16) con $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Preparación de $[\text{RhH}\{\text{Si}(\text{OH})\text{Ph}_2\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ (22)	133
Procedimiento general de las reacciones de monoalcoholisis de difenilsilano catalizadas por $\text{RhH}\{\text{Si}(\text{OH})\text{Ph}_2\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ (22)	134
<i>Datos espectroscópicos de los productos de monoalcoholisis de difenilsilano.</i>	
$\text{HSi}(\text{OMe})\text{Ph}_2$	135
$\text{HSi}(\text{OEt})\text{Ph}_2$	135
$\text{HSi}(\text{O}^n\text{Bu})\text{Ph}_2$	136
$\text{HSi}(\text{O}^n\text{Octyl})\text{Ph}_2$	136
$\text{HSi}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{Ph}_2$	136
$\text{HSi}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Ph}_2$	137
$\text{HSi}(\text{OCy})\text{Ph}_2$	137
$\text{HSi}(\text{O}^t\text{Bu})\text{Ph}_2$	137
$\text{HSi}(\text{OPh})\text{Ph}_2$	138
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con benceno: Preparación de $\text{RhPh}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (23)	138
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con tolueno: Preparación de $\text{Rh}(m\text{-tolilo})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (24a) y $\text{Rh}(p\text{-tolilo})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (24b)	139
<i>Datos espectroscópicos para $\text{Rh}(m\text{-tolilo})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (24a):</i>	140

<i>Datos espectroscópicos para Rh(p-tolilo){xant(PⁱPr₂)₂} (24b)</i>	140
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con <i>m</i> -xileno: Preparación de Rh(C ₆ H ₃ -3,5-Me ₂){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (25)	141
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con fluorobenceno: Preparación de Rh(C ₆ H ₄ -2-F){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (26)	142
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con 1,3-difluorobenceno: Preparación de Rh(C ₆ H ₃ -2,6-F ₂){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (27).....	143
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con pinacolborano a baja temperatura: Detección espectroscópica de RhH ₂ (Bpin){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (28)	144
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con catecolborano a baja temperatura: Detección espectroscópica de RhH ₂ (Bcat){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (29)	145
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con pinacolborano a temperatura ambiente: Preparación de Rh(Bpin){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (30).....	146
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con catecolborano a temperatura ambiente: Preparación de Rh(Bcat){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (31)	147
Reacción de RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) con bispinacolborano	148
Reacción de RhPh{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (23) con bispinacolborano.....	148
Reacción de RhPh{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (23) con HBpin.....	148
Reacción de Rh(Bpin){xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (30) con benceno.....	149
Borilación de benceno con B ₂ pin ₂ catalizada por RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4)....	149
Borilación de benceno con HBpin catalizada por RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) ...	149
Borilación de benceno con B ₂ pin ₂ catalizada por RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) en presencia de ciclohexeno.....	150
Borilación de benceno con HBpin catalizada por RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4) en presencia de ciclohexeno.....	150
Procedimiento general para las reacciones de borilación catalizadas por RhH{xant(P ⁱ Pr ₂) ₂ } (4)	150
Borilación de benceno: preparación de fenilboronato de pinacol	151
Borilación de tolueno: preparación de 3- y 4-metilfenilboronato de pinacol	151
<i>Datos espectroscópicos de 3-metilfenilboronato de pinacol</i>	151
<i>Datos espectroscópicos de 4-metilfenilboronato de pinacol</i>	151
Borilación de 1,3-dimetilbenceno: preparación del 3,5-dimetilfenilboronato de pinacol.....	152
Borilación de fluorobenceno: preparación de 2-, 3- y 4-fluorofenilboronato de pinacol.....	152
<i>Datos espectroscópicos de 2-fluorofenilboronato de pinacol</i>	152
<i>Datos espectroscópicos de 3-fluorofenilboronato de pinacol</i>	153
<i>Datos espectroscópicos de 4-fluorofenilboronato de pinacol</i>	153

Borilación de 1,3-difluorobenceno: preparación de 2,4-, 3,5- y 2,6-difluorofenilboronato de pinacol.....	154
<i>Datos espectroscópicos de 2,4- difluoro-fenilboronato de pinacol.....</i>	154
<i>Datos espectroscópicos de 3,5- difluoro-fenilboronato de pinacol.....</i>	154
<i>Datos espectroscópicos de 2,6- difluoro-fenilboronato de pinacol.....</i>	155
Borilación de 1-fluoro-3-metilbenceno: preparación de 3-fluoro-5-metilfenilboronato de pinacol y 2-fluoro-4-metilfenilboronato de pinacol	155
<i>Datos espectroscópicos de 3-fluoro-5-metilfenilboronato de pinacol ..</i>	155
<i>Datos espectroscópicos de 2-fluoro-4-metilfenilboronato de pinacol ..</i>	156
Borilación de anisol: preparación de 3- y 4-metoxifenilboronato de pinacol	156
<i>Datos espectroscópicos de 3-metoxifenilboronato de pinacol:.....</i>	156
<i>Datos espectroscópicos de 4-metoxifenilboronato de pinacol</i>	157
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con bispinacolborano: Preparación de $\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (32).....	157
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con bispinacolborano en un tubo de RMN: Detección de $\text{RhCl}(\text{Bpin})_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (33).....	158
Reacción de $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (30) con ClBpin. Detección espectroscópica de $\text{RhCl}(\text{Bpin})_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (33)	159
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con bispinacolborano en presencia de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).....	159
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con ClBpin.....	160
Borilación descianativa de 4-(trifluorometil)benzoniitrilo con bispinacolborano catalizada por $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (30)	160
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con pinacolborano: Preparación de $\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (32).....	161
Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con catecolborano: Preparación de $\text{RhHCl}(\text{Bcat})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (34)	161
Reacción de $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (30) con benzoniitrilo: Preparación de $\text{Rh}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{NBpin}\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (35)	162
Reacción de $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (30) con 4-(trifluorometil)benzoniitrilo: Preparación de $\text{Rh}\{\text{C}(p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)=\text{NBpin}\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (36).....	164
Preparación de $\text{RhPh}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (23).....	165
Preparación de $\text{Rh}(p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (37).....	165

Referencias	167
--------------------------	-----

ABREVIATURAS

a	señal ancha
Å	Ångström, 10^{-10} m
arom	aromático
atm	atmósferas
APT	Técnica espectroscópica de RMN de ^{13}C (<i>Attached Proton Test</i>)
ATR	Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
°C	grado Celsius
CCDC	Centro de datos cristalográficos de Cambridge (<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>)
d	débil (IR), doblete (RMN)
dd	doble doblete
DMSO	dimetilsulfóxido
DFT	Teoría del funcional de densidad (density functional theory)
dvt	doblete de virtual triplete (RMN)
δ	desplazamiento químico
$\Delta\nu$	diferencia de frecuencias
ΔG	energía libre de Gibbs
ΔG^\ddagger	energía libre de activación
equiv	equivalente
η	Indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal
g	gramo
HMBC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces (<i>heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy</i>)
HSQC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace (<i>heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy</i>)
Hz	hercio
h	hora
IR	infrarrojo
^iPr	isopropilo
J	constante de acoplamiento
κ	Indicador de la hapticidad de un ligando, número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace
K	grado Kelvin
kcal	kilocaloría
M	metal
m	multiplete (RMN)
Me	metilo
MHz	megahercio
<i>mer</i>	meridional
m-	<i>meta</i>
μL	microlitro
mg	miligramo
min	minuto

mL	mililitro
mmol	milimol
ms	milisegundo
<i>m/z</i>	relación masa-carga
<i>N</i>	constante de acoplamiento virtual
o-	<i>orto</i>
p-	<i>para</i>
Ph	fenilo
P ⁱ Pr ₃	triisopropilfosfina
ppm	partes por millón
q	cuartete (RMN)
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singlete (RMN)
t	triplete (RMN)
TOF	frecuencia de ciclo (mol sustrato transformado/mol catalizador·h) (<i>TurnOver Frequency</i>)
v	frecuencia de tensión de enlace
vt	triplete virtual (RMN)

Introducción General

I.1 Introducción

Los complejos de metales de transición y su aplicación al campo de la catálisis homogénea han permitido un desarrollo extraordinario de la química orgánica durante las últimas décadas. Algunos complejos de rodio¹ y de iridio² han jugado papeles importantes en diversas reacciones de interés industrial, como la carbonilación de metanol³ o diferentes reacciones de hidrogenación de sustratos orgánicos insaturados,⁴ y fundamentales, como la borilación directa de hidrocarburos⁵ y la deshidrogenación de alcanos.⁶

Los ligandos pinza son moléculas tridentadas que se coordinan a un centro metálico en el mismo plano, modo *mer*,⁷ obteniéndose dos metalaciclos de cinco⁸ o seis⁹ miembros o híbridos de ambos anillos (Figura I.1).¹⁰ La unidad central (Z), los átomos dadores coordinados mutuamente *trans* (L y L') y el espaciador (X y X') son susceptibles de ser modificados. Esto ha permitido la síntesis de un número muy elevado de estas moléculas, consiguiéndose la modulación de las propiedades estéricas y electrónicas de los mismos.

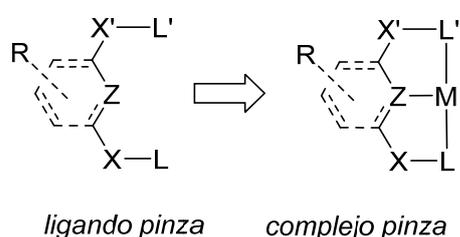


Figura I.1

Entre estos ligandos, aquellos que contienen dos fosfinas y un grupo central enlazante se han popularizado en los últimos años^{8,11} debido a su habilidad para estabilizar complejos en estados de oxidación poco habituales, y por la robustez que les confieren.¹² Los grupos centrales más habituales son un anillo arilo metalado en ligandos aniónicos PCP o POCOP, y piridinas en ligandos neutros PNP (Figura I.2).¹³ Ligandos neutros con un grupo central éter son menos comunes, a pesar de que la débil interacción del átomo de oxígeno con el metal de transición debería hacer que estos ligandos puedan coordinarse de modo tridentado o bidentado. Entre estos últimos, los sistemas basados en el xanteno ocupan un lugar destacado.¹⁴ Se ha estudiado y discutido la influencia de los parámetros de coordinación, tales como la separación entre los átomos de fósforo, el rango de flexibilidad, o la naturaleza del ángulo de mordedura, en la selectividad y actividad catalítica de diversos precursores conteniendo este tipo de ligandos.^{14c,d,e}

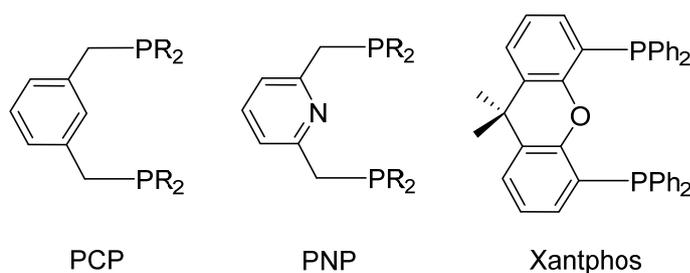


Figura I.2

Nuestro grupo de investigación ha trabajado tradicionalmente en la química de las unidades $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$), entre otros fragmentos, con el objetivo de diseñar nuevos sistemas metálicos homogéneos efectivos en la síntesis de moléculas orgánicas funcionalizadas a partir de hidrocarburos básicos.¹⁵ El ligando triisopropilfosfina,

debido a su ángulo cónico (160°) y basicidad, tiene la capacidad de estabilizar complejos saturados e insaturados en altos y bajos estados de oxidación. En complejos bis(fosfina), la disposición habitual de este ligando es mutuamente *trans*. De este modo, los fragmentos $(P^iPr_3)_2M$ dejan disponible una amplia región en el plano perpendicular al eje P-M-P para la entrada de sustratos orgánicos. La necesidad de disponer de sistemas más rígidos y robustos, pero con propiedades similares, llevó al grupo a sintetizar dos nuevos ligandos pinza POP,^{8,11,16} 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno ($xant(P^iPr_2)_2$) y 4,6-bis(diisopropilfosfino)dibenzofurano ($dbf(P^iPr_2)_2$),¹⁷ que se han empleado para preparar compuestos diamagnéticos de Os(II), Os(IV), Os(VI)^{18,19,20} y Ru(II)^{20,21} y paramagnéticos de Os(III) y Ru(III)¹⁷ (Figura I.4) usando como productos de partida $MCl_2(DMSO)_4$ y $MCl_3 \cdot xH_2O$ ($M = Os, Ru$), respectivamente, siendo alguno de estos compuestos de osmio alternativas prometedoras a catalizadores de rutenio, más clásicos, para la síntesis directa de iminas a partir de alcoholes y aminas con liberación de hidrógeno molecular,¹⁸ y para la dimerización regioselectiva Z “cabeza-cabeza” de alquinos terminales.¹⁹ Además se ha mostrado que el derivado tetrahidruro de osmio $OsH_4\{xant(P^iPr_2)_2\}$ y el complejo dihidruro(dihidrógeno) de rutenio $RuH_2(\eta^2-H_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ producen la activación de un enlace *orto* C-H de cetonas aromáticas, de un enlace $C_\beta-H$ de cetonas α,β -insaturadas y el enlace OC-H de aldehídos para dar metalaisobenzofuranos, metalafuranos, complejos hidruro-fenilo-carbonilo, hidruro-alquenilo-carbonilo y dihidruro carbonilo, dependiendo de la naturaleza de los sustratos. Experimentos de marcaje isotópico sugieren que el origen de la selectividad de la activación del enlace *orto* C-H es únicamente termodinámico, ya que las activaciones C-H de las posiciones *meta* y *para* de los anillos aromáticos están cinéticamente favorecidas.²⁰

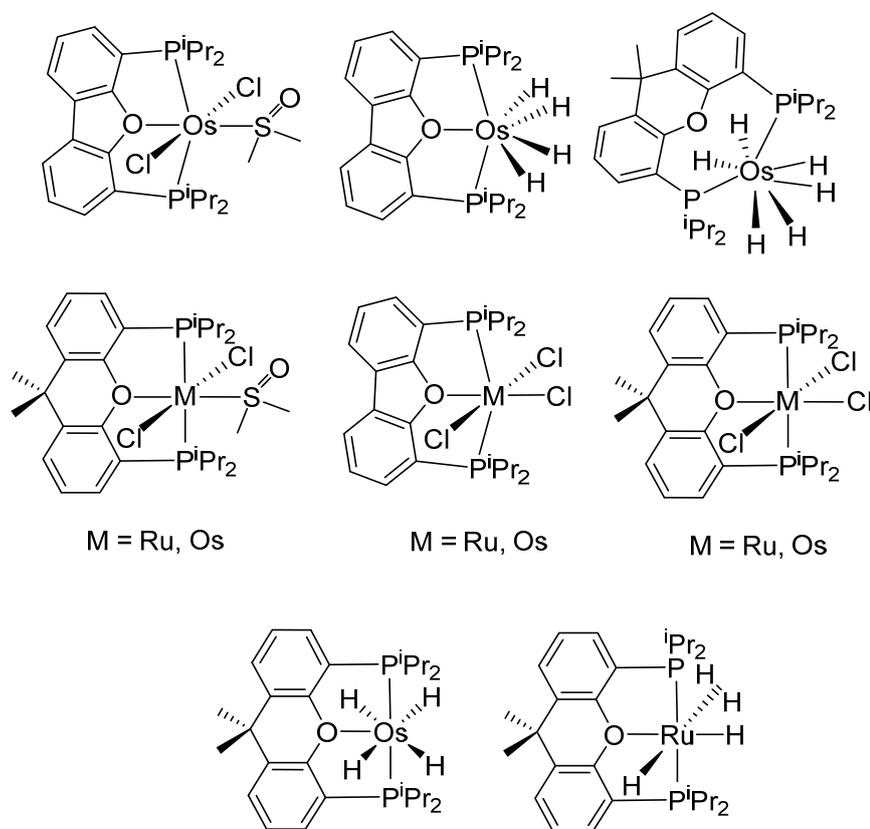


Figura I. 3

I.2 Objetivos de la Tesis

Al inicio del trabajo que se presenta en esta memoria nos propusimos como objetivo encontrar una entrada a compuestos diamagnéticos de rodio e iridio con el ligando $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ y una vez conseguido esto, estudiar reacciones de activación de enlaces σ , en particular Si-H, C-H y B-H, y su aplicación en procesos de formación de enlaces B-C.

I.3 Estructura de la Tesis

Esta memoria se divide en cuatro capítulos. Cada uno de ellos contiene una breve introducción, una discusión de los resultados y las conclusiones parciales obtenidas. A continuación del cuarto capítulo se incluyen las conclusiones generales, donde se destacan las aportaciones más relevantes del trabajo. Posteriormente, en la parte experimental, se exponen las técnicas utilizadas en el desarrollo del trabajo experimental y la preparación y caracterización de los nuevos compuestos preparados. Finalmente hay un apartado dedicado a la bibliografía.

El Capítulo 1 describe la entrada a nuevos complejos de rodio e iridio con el ligando $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$, destacando la preparación de una especie monohidruro insaturada plano-cuadrada de rodio(I). En el Capítulo 2 se describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos sililo de rodio e iridio con el ligando $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$. Destaca la obtención de un derivado sililol catiónico de rodio, que es un excelente precursor de catalizador para la monoalcoholisis selectiva de difenilsilano. El Capítulo 3 muestra la activación de enlaces C-H de arenos, la activación del enlace B-H de boranos, y la formación estequiométrica y catalítica de ésteres aril-borónicos promovida por el complejo monohidruro plano-cuadrado. Por último, el Capítulo 4 muestra el primer estudio experimental del mecanismo de la reacción de borilación con descianación, descubierta por Tobisu, Chatani y colaboradores en 2012 y describe la formación de los intermedios catalíticos, que han sido aislados y caracterizados mediante difracción de rayos X, incluyendo complejos η^1 -iminoacilo *N*-boril sustituidos y los productos resultantes de sus rupturas C-C vía eliminación de borilisocianuro.

Discusión de resultados

Capítulo 1

Complejos de rodio e iridio con ligandos tipo

xantphos

1.1. Introducción

La química de los complejos (POP)M (M = Rh, Ir) ha sido poco estudiada en comparación con la basada en ligandos pinza más habituales, como son los ligandos aniónicos con un grupo arilo metalado PCP,^{6e,22} o los ligandos neutros basados en piridina PNP.^{12e,23} En 1976, Alcock y colaboradores publicaron la primera estructura de rayos X de un complejo de rodio con una pinza POP, el ligando 1,5-bis(difenilfosfino)-3-oxapentano (**I** en el Gráfico 1.2).²⁴ Transcurrieron casi dos décadas hasta que en 1999, en el marco del estudio de procesos de hidroformilación de olefinas con sistemas POP,²⁵ se describió la coordinación pinza del ligando 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno (xantphos) (**II** en el Gráfico 1.2).²⁶ Desde 2008, varios grupos de investigación trabajan con este tipo de compuestos. Weller, Willis y colaboradores han desarrollado catalizadores para la hidroacilación de alquenos y alquinos que emplean bis(2-difenilfosfinofenil)-éter (DPEphos), 1,5-bis(difenilfosfino)-3-oxapentano y xantphos para estabilizar los intermedios clave hidruro-acilo (**III**, **IV** y **V**, respectivamente, en el Gráfico 1.2).²⁷ Estos mismos autores han desarrollado procesos de carbtiolación de alquinos empleando compuestos de rodio con los ligandos DPEphos y xantphos.²⁸ Haynes y colaboradores, durante el estudio del mecanismo de carbonilación de metanol catalizada por compuestos Rh-xantphos,²⁹ han aislado un complejo acetilo octaédrico, con el ligando xantphos coordinado de modo κ^3 -POP (**VI** en el Gráfico 1.2).³⁰ Julian y Hartwig han descrito un complejo de rodio con una diaminofosfina coordinada de modo κ^3 -POP que es un catalizador muy activo en la hidroaminación intramolecular de aminoalquenos primarios desprotegidos (**VII** en el Gráfico 1.2).³¹ Paralelamente a nuestro trabajo Goldman ha observado que el dihidruro catiónico $[\text{RhH}_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]^+$ es un catalizador modesto de la reacción de deshidrogenación de alcanos³² y recientemente

Weller y Manners han mostrado que el sistema $[\text{Rh}(\text{xantphos})]^+$ promueve el deshidroacoplamiento y la deshidropolimerización de los aductos amina-boranos³³ y la hidroboreación de alquenos con amina-boranos.³⁴ A diferencia de lo que ocurre con los compuestos de rodio, los complejos de iridio con ligandos POP coordinados de modo κ^3 son muy poco habituales, habiéndose descrito únicamente unos pocos ejemplos.³⁵

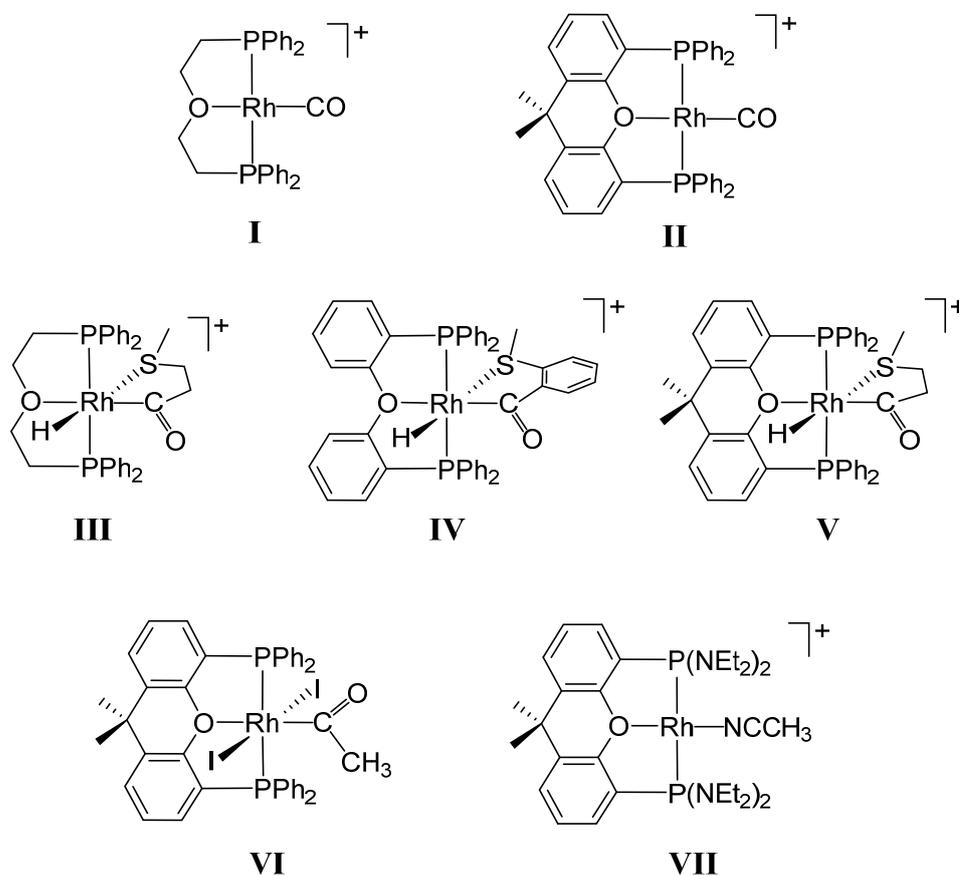
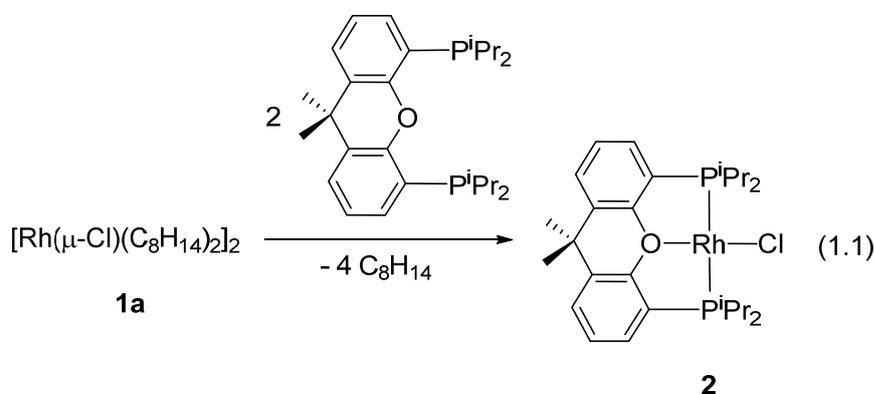


Gráfico 1.1

Este Capítulo muestra la entrada a la química de rodio e iridio con el ligando pinza $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$, así como las notables diferencias en comportamiento entre ambos elementos.

1.2. Productos de partida

Los fragmentos metálicos $(P^iPr_3)_2M$ ($M = Rh, Ir$) son excelentes sistemas para llevar a cabo reacciones de acoplamiento C-C.³⁶ La entrada a esta química en rodio es el complejo $[RhCl(P^iPr_3)_2]_n$, que se prepara a partir del dímero $[Rh(\mu-Cl)(C_8H_{14})_2]_2$ (**1a**) con exceso de triisopropilfosfina.³⁷ El complejo es monomérico en benceno,³⁸ mientras que en estado sólido es un dímero.³⁹ Teniendo en cuenta este precedente, decidimos comenzar nuestro trabajo explorando una metodología sintética similar (ec. 1.1). El tratamiento de suspensiones en *n*-octano del dímero **1a** con 2.0 equivalentes de $xant(P^iPr_2)_2$ a 60 °C conduce, al cabo de 8 horas, al derivado mononuclear $RhCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**2**). Este compuesto se aísla de manera prácticamente cuantitativa como un sólido de color marrón.⁴⁰



El complejo **2** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 1.1 muestra el diagrama ORTEP del complejo. El átomo de oxígeno del ligando POP evita la formación de un dímero. De este modo, como se esperaba, el esqueleto $\{xant(P^iPr_2)_2\}Rh$ tiene forma de T, con el átomo de rodio situado en el vértice común y con ángulos P(1)-Rh-O, P(2)-Rh-O, y P(1)-Rh-P(2) de 83.44(9)°, 83.15(9)°, y

166.38(5)°, respectivamente. La geometría alrededor del átomo del rodio es prácticamente plano-cuadrada, con el ligando cloruro situado en posición *trans* al átomo de oxígeno (O-Rh-Cl = 175.69(10)°). La máxima desviación encontrada en el plano formado por los átomos de Rh, Cl, P(1), O y P(2) es 0.0712(14) Å para el oxígeno. De acuerdo con la alta simetría de la molécula, en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales para los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo de la fosfina ($\delta_{1\text{H}}$, 1.26 y 1.66; $\delta_{13\text{C}}$, 19.1 y 19.4) y una única señal para los sustituyentes metilo del heterociclo central ($\delta_{1\text{H}}$, 1.14; $\delta_{13\text{C}}$, 32.7), mientras que el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra a 36.1 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh de 142 Hz.

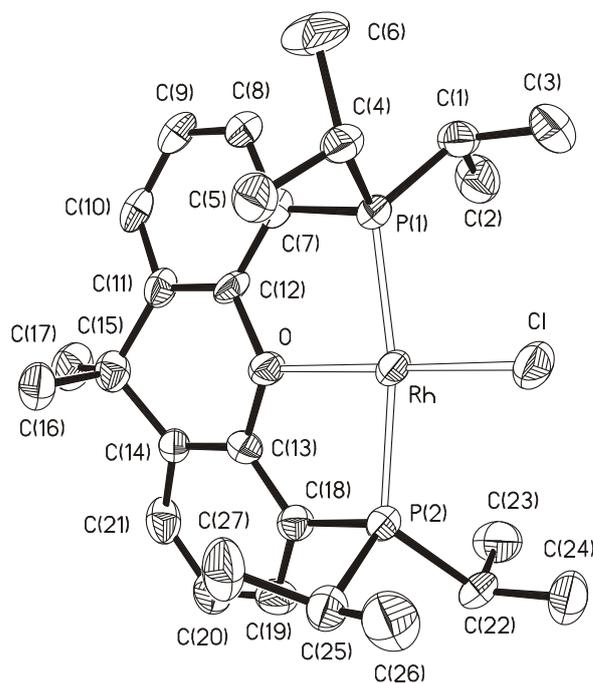
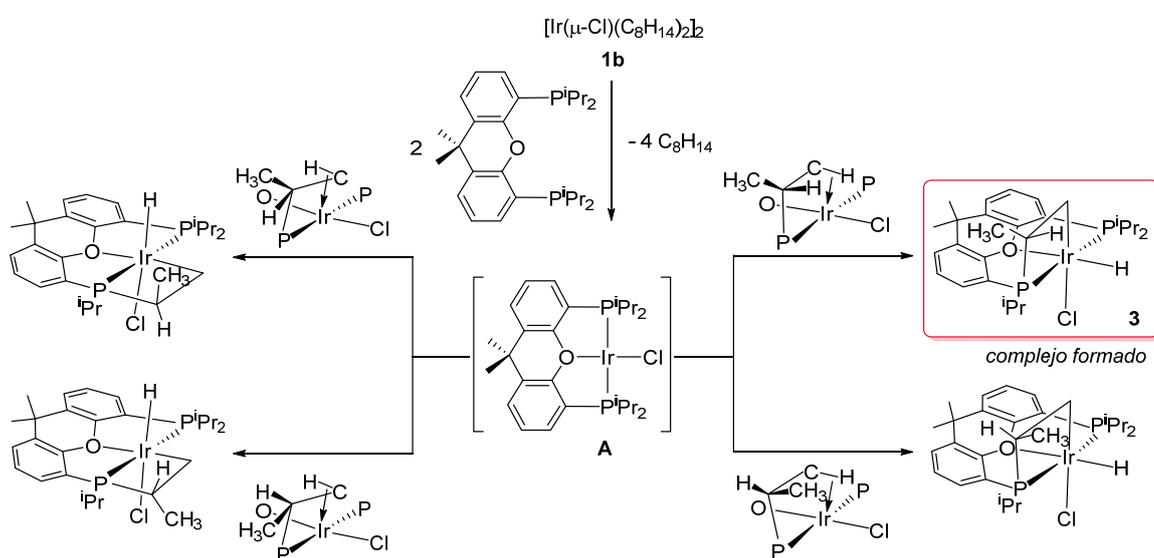


Figura 1.1. Diagrama molecular del complejo **2** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-Cl = 2.3017(14), Rh-O = 2.153(3), Rh-P(1) = 2.2396(14), Rh-P(2) = 2.2453(15); P(1)-Rh-O = 83.44(9), P(2)-Rh-O = 83.15(9), P(1)-Rh-P(2) = 166.38(5), O-Rh-Cl = 175.69(10).

El iridio es más reductor que el rodio y prefiere formar complejos saturados.⁴¹ De acuerdo con esta tendencia, el dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**1b**) reacciona con $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ para formar una especie saturada d^6 , en contraste con el dímero de rodio **1a** que da el derivado insaturado d^8 **2**. Así, el tratamiento de suspensiones de **1b** en *n*-octano con 2.0 equiv de ligando POP, a 45 °C, durante 6 horas conduce al complejo $\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[{}^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2]\}$ (**3**), que se aísla como un sólido blanco con un rendimiento del 60%, de acuerdo con el Esquema 1.1.



Esquema 1.1

El derivado **3** es el resultado de la ciclotransferencia de uno de los sustituyentes isopropilo de la fosfina. Estas ciclotransferencias son poco habituales, aunque publicaciones recientes recogen unos pocos ejemplos.⁴² La ciclotransferencia implica la adición concertada *cis* de uno de los enlaces C-H de uno de los grupos metilo de un sustituyente isopropilo de la fosfina al centro metálico de un intermedio plano-cuadrado $\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**), análogo a **2**. La adición es un proceso

diastereoselectivo con una orientación específica del enlace C-H.⁴³ A primera vista, y como se recoge en el Esquema 1.1, el complejo **3** podría ser una mezcla de cuatro estereoisómeros y, como consecuencia de la quiralidad del centro metálico, cada uno de ellos debería tener su correspondiente enantiómero. De hecho, la activación C-H podría tener lugar a lo largo del eje O-Ir-Cl con el átomo de hidrógeno dirigido hacia el oxígeno de la difosfina o hacia el ligando cloruro. En el primer caso se formarían especies con el ligando hidruro dispuesto *trans* al cloruro, mientras que en el segundo se formarían derivados con el ligando hidruro situado *trans* al átomo de oxígeno. Además, y debido a la proquiralidad del carbono terciario de los grupos isopropilo, dos metalaciclos de cuatro miembros son posibles para cada posición del hidruro. El ligando hidruro y el sustituyente metilo del grupo isopropilo activado pueden estar en la misma cara, o en caras opuestas del metalaciclo formado. Sin embargo, y pesar de las cuatro posibilidades descritas, el espectro de RMN de ¹H del sólido obtenido, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente muestra la formación exclusiva de un único estereoisómero. Las resonancias más destacables en este espectro son: la asignada al ligando hidruro, que se observa a -25.70 ppm como un doble doblete con ambas constantes de acoplamiento H-P de 12 Hz, y las correspondientes a los átomos de hidrógeno PCH, IrCH₂ y CH₃ que se observan a 3.22, 2.56 y 0.22 y 0.54 ppm, respectivamente. El desplazamiento químico de la resonancia asignada al ligando hidruro, a campo notablemente alto, está de acuerdo con la débil influencia *trans* de la unidad éter de la fosfina, que es significativamente menor que la del ligando cloruro. Los desplazamientos químicos de los ligandos hidruro dispuestos *trans* al átomo de oxígeno de la fosfina en los complejos de este estudio oscilan entre -23.15 y -28.45 ppm, mientras que la resonancia correspondiente a un ligando hidruro dispuesto *trans* al ligando cloruro se observa a campo más bajo que -22.00 ppm (ver más adelante).

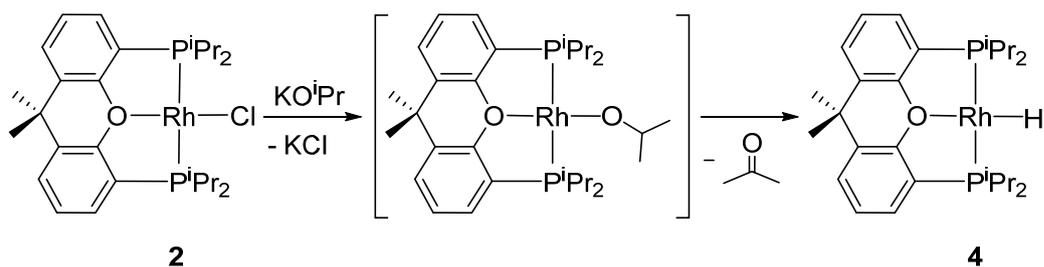
De acuerdo con la formación de un metalaciclo de cuatro miembros que contiene el ligando hidruro, el átomo de hidrógeno del grupo PCH y uno de los átomos de hidrógeno diastereotópicos del grupo metalado CH₂ dispuestos en la misma cara, la irradiación de la resonancia asignada al ligando hidruro incrementa las señales observadas a 3.22 (1.3%) y a 2.56 (1.6%), mientras que no se observa efecto NOE con el sustituyente metilo.

Los espectros de RMN de ¹³C{¹H} y de ³¹P{¹H} también apoyan la metalación de la fosfina.⁴⁴ El espectro de RMN de ¹³C{¹H} muestra a -22.7 ppm un doble doblete con constantes de acoplamiento C-P de 26.0 y de 4.2 Hz asignado al átomo de carbono metalado, mientras que el espectro de RMN de ³¹P{¹H} contiene un sistema de spin AB centrado a 11.1 ppm y definido por Δν = 6000 Hz y J_{A-B} = 363 Hz, de acuerdo con la inequivalencia de los dos átomos de fósforo.

1.3. Sustitución del ligando cloruro por hidruro

La agitación del compuesto **2** en una disolución de KOH-isopropanol 0.5 M, a temperatura ambiente, genera el complejo RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (**4**), resultado de la sustitución del ligando cloruro por un ligando hidruro. El derivado es un ejemplo destacado de complejo monohidruro insaturado de un metal del final de las series de transición, estable en un alcohol.⁴⁵ Su formación implica la sustitución inicial del ligando cloruro de **2** por un grupo isopropóxido, generado en el medio básico, seguida de una reacción de β-eliminación (Esquema 1.2).⁴⁰ Aunque la reacción es cuantitativa, el complejo **4** se aísla como un sólido verde muy oscuro con un rendimiento del 69%. La presencia de un ligando hidruro está fuertemente apoyada por el espectro de RMN de ¹H en benceno-*d*₆ a temperatura ambiente, que contiene a -19.28 ppm un doble

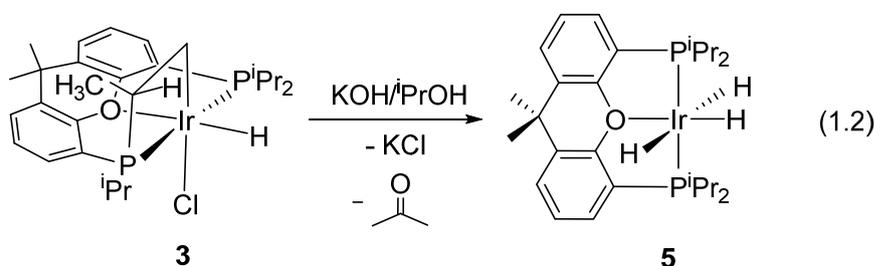
tripleto con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de 34.4 y 21.5 Hz, respectivamente. Además, tanto el espectro de RMN de ^1H como el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirman la alta simetría de la molécula, lo que es consistente con una geometría plano-cuadrada. Así, de acuerdo con **2**, se observan dos señales para los grupos metilos de los sustituyentes isopropilo de la fosfina ($\delta_{1\text{H}}$, 1.12 y 1.44; $\delta_{13\text{C}}$, 21.3 y 20.0) y una señal para los sustituyentes metilo del heterociclo central ($\delta_{1\text{H}}$, 1.29; $\delta_{13\text{C}}$, 31.6). El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirma que se trata de una especie monohidruro de rodio(I). De acuerdo con esto, contiene a 59.6 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh de 168 Hz, que en condiciones de *off-resonance* se convierte en un doble doblete.



Esquema 1.2

La preparación de **4** en isopropanol confirma la baja capacidad del fragmento metálico $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$ para estabilizar especies saturadas d^6 que pudieran resultar de la deshidrogenación del alcohol.⁴⁶ Esto contrasta con el comportamiento del complejo análogo de iridio. La agitación del compuesto **3** en una disolución de KOH-isopropanol 0.5 M a temperatura ambiente genera la especie trihidruro saturada d^6 $\text{IrH}_3\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**5**). Su formación, que demuestra el mayor carácter reductor del iridio y su preferencia por formar especies saturadas d^6 , probablemente implica la desmetalación de la fosfina para generar un intermedio insaturado d^8

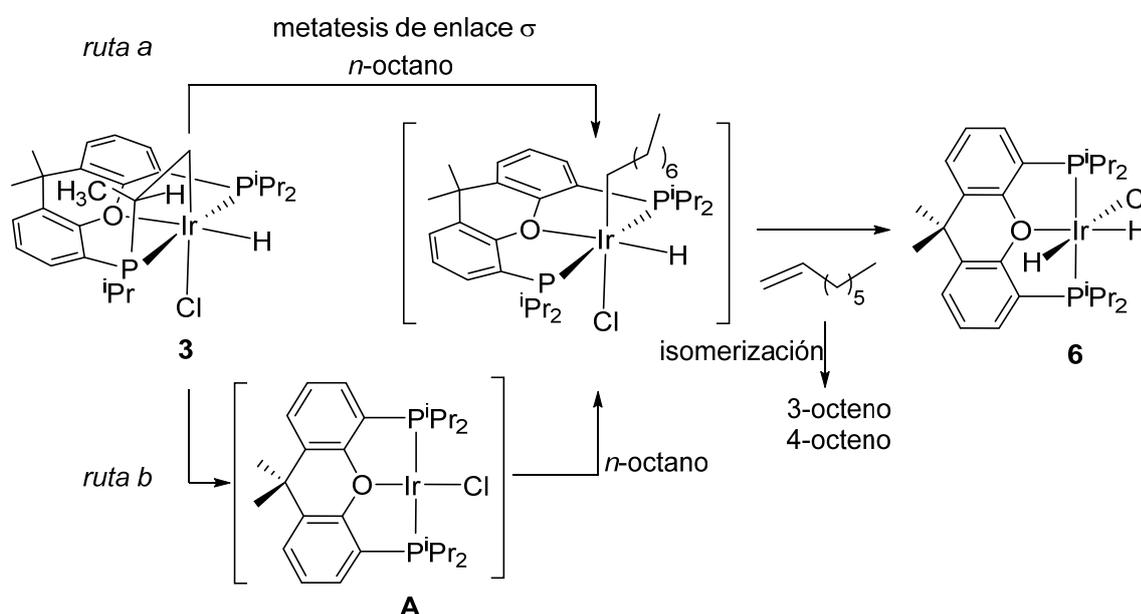
$\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**), que evolucionaría a una especie monohidruro $\text{IrH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ de un modo similar a lo descrito para el derivado de rodio **2**. A diferencia de **4**, la especie insaturada d^8 monohidruro de iridio deshidrogena isopropanol para dar **5**. Aunque la transformación de **3** en **5** (ec. 1.2) es cuantitativa, el complejo **5** se aísla como un sólido blanco en bajo rendimiento (30%) debido a su elevada solubilidad en los disolventes orgánicos habituales. La presencia de tres ligandos hidruro, dos de ellos equivalentes, está apoyada por el espectro de RMN de ^1H , en benceno- d_6 , a temperatura ambiente que contiene un doble triplete a -8.67 ppm y un triple triplete a -28.45 ppm, con una relación de intensidad 2:1, y con constantes de acoplamiento H-P de 17.9 y 13.5 Hz, respectivamente, y una constante de acoplamiento H-H de 5.7 Hz. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 67.9 ppm.



1.4. Activación de un enlace C-H de *n*-octano

El complejo ciclometalado de iridio **3** activa *n*-octano a 90 °C, para dar el derivado *cis*-dihidruro $\text{IrH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**6**) y una mezcla de 4-octeno (mayoritario) y de 3-octeno (minoritario). El complejo de rodio(I) **2**, a diferencia de **3**, es inerte bajo las mismas condiciones. La formación de **6** debería tener lugar a través de un intermedio hidruro-alkilo, que sufre una reacción de β -eliminación (Esquema 1.3). Este

intermedio se podría generar mediante una reacción de metátesis de enlace σ en la unidad metalada (*ruta a* en el Esquema 1.3) y/o por desmetalación inicial de la fosfina a través de una eliminación reductora, que conduciría a la especie de iridio(I) $\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**), seguida de la activación de un enlace $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ del alcano (*ruta b* en el Esquema 1.3).



Esquema 1.3

El complejo **6** se aísla como un sólido blanco con un rendimiento casi cuantitativo, cercano al 95%, y se ha caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 1.2 muestra el diagrama molecular de este complejo. Como hemos descrito para **2**, el esqueleto $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Ir}$ tiene forma de T, con el metal situado en el vértice común. Los ángulos $\text{P}(1)\text{-Ir-P}(2)$, $\text{P}(1)\text{-Ir-O}$, y $\text{P}(2)\text{-Ir-O}$ de $162.19(8)^\circ$, $83.04(14)^\circ$ y $82.86(14)^\circ$, respectivamente, son consistentes con los parámetros relacionados del complejo **2**. La geometría alrededor del átomo del iridio se puede describir como un

octaedro distorsionado con el ligando cloruro situado en posición *trans* al hidruro H(02) ($\text{Cl-Ir-H}(02) = 163(4)^\circ$), y con el ligando hidruro H(01) situado *trans* al átomo de oxígeno ($\text{H}(01)\text{-Ir-O} = 171(4)^\circ$). De acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruro inequivalentes en la molécula, el espectro de RMN de ^1H , en benceno- d_6 , a temperatura ambiente contiene a -21.69 (*trans* al Cl) y a -27.64 (*trans* al O) ppm dos dobles tripletes con una constante de acoplamiento H-H de 8.9 Hz y con constantes de acoplamiento H-P de 16.3 Hz y de 12.5 Hz, respectivamente. De acuerdo con la equivalencia de los átomos de fósforo, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 51.3 ppm.

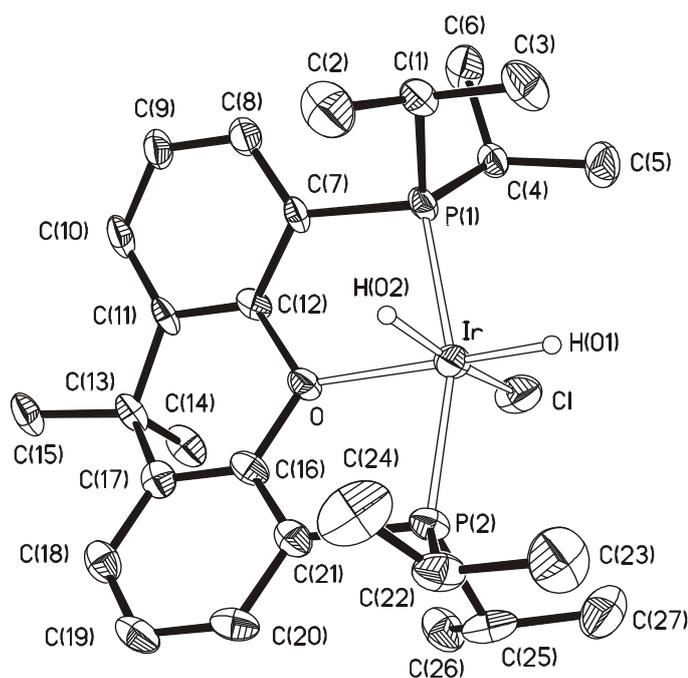
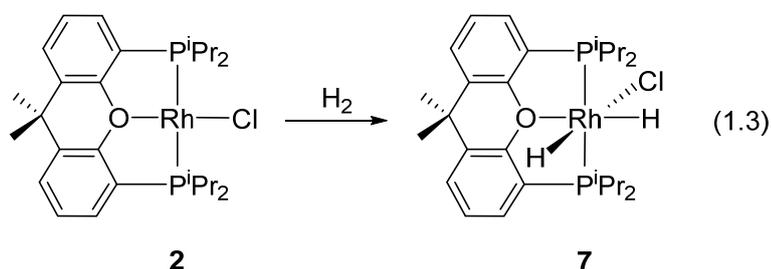


Figura 1.2. Diagrama molecular del complejo **6** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los enlazados al átomo de iridio, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Ir-Cl = 2.483(2), Ir-P(1) = 2.260(2), Ir-P(2) = 2.267(2), Ir-O = 2.251(5); P(1)-Ir-P(2) = 162.19(8) $^\circ$, P(1)-Ir-O = 83.04(14) $^\circ$, P(2)-Ir-O = 82.86(14) $^\circ$, O-Ir-H(01) = 171(4) $^\circ$, Cl-Ir-H(02) = 163(4) $^\circ$.

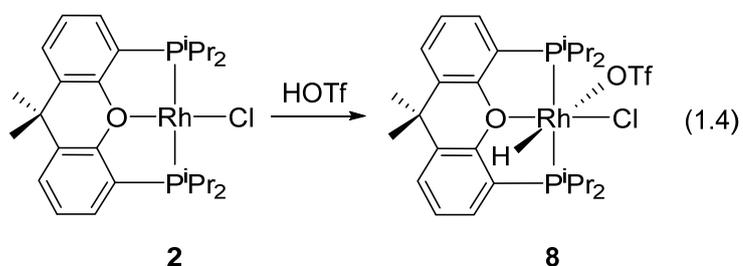
El complejo **6** también se puede obtener de manera prácticamente cuantitativa mediante reacción de **3** con hidrógeno molecular. El derivado análogo de rodio(III) $\text{RhH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**7**) se forma de manera similar mediante la agitación de disoluciones de **2**, en tolueno, bajo atmósfera de hidrógeno (ec. 1.3)⁴⁰ y se aísla como un sólido beige con un rendimiento del 95%. A diferencia de **2**, el complejo monohidruro **4** es inerte bajo estas condiciones. Esto sugiere que la capacidad π -dadora del ligando cloruro es determinante para que se produzca retrodonación desde el metal a la molécula de hidrógeno del intermedio dihidrógeno que se genera en el proceso de la adición oxidante. De acuerdo con **6**, el espectro de RMN de ^1H de **7**, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente, contiene dos resonancias asignadas a los ligandos hidruro a -17.43 (*trans* al Cl) y a -20.02 (*trans* al O) ppm que se observan como dobles dobles de tripletes con constantes de acoplamiento H-H de 9.6 Hz, H-P de 15.0 y 14.0 Hz y H-Rh de 24.5 y 25.8 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra a 67.2 ppm un doblete con una constante de acoplamiento de P-Rh 113 Hz, que es entre 30 y 50 Hz menor que la observada en los compuestos **2** y **4**, de acuerdo con la oxidación del centro metálico.



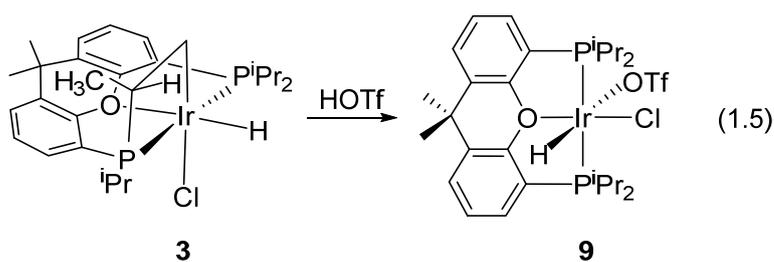
1.5. Comportamiento de los compuestos 2-4 como bases de Brønsted

El derivado **2**, a pesar de ser un complejo insaturado, tiene el comportamiento típico de una base de Brønsted.⁴⁷ Así, su protonación con ácido triflico conduce a la especie

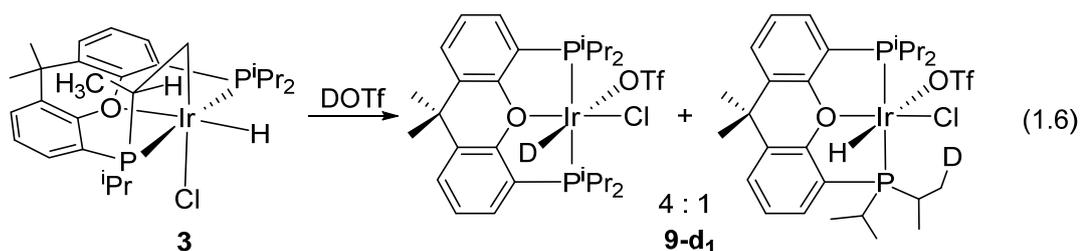
hidruro de rodio(III) $\text{RhHCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**8**), que se aísla como un sólido blanco con un rendimiento del 89%, de acuerdo con la ec. 1.4. La presencia de un ligando hidruro en este compuesto esta soportada por el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente, que contiene a -21.90 ppm un doble triplete con constantes de acoplamiento H-P y H-Rh de 11.4 y 26.1 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un doblete a 42.4 ppm con una constante de acoplamiento P-Rh de 99 Hz, valor similar al encontrado en el complejo **7**, y que está de acuerdo con el estado de oxidación tres de ambos compuestos.



El complejo metalado de iridio(III) **3** también reacciona con ácido triflico demostrando su comportamiento como base de Brønsted. La adición de 1.0 equiv de ácido triflico a disoluciones del derivado **3** en diclorometano conduce a $\text{IrHCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**9**), compuesto de iridio análogo a **8**, que se aísla como un sólido amarillo claro con un rendimiento del 74% (ec. 1.5).



A primera vista, el derivado **3** posee tres centros nucleófilos: el átomo de carbono metalado, el centro metálico y el ligando hidruro. El ataque del protón del ácido al átomo de carbono metalado conduciría directamente a **9**. La adición del protón al centro metálico formaría una especie dihidruro de iridio(V) que daría **9** a través de una eliminación reductora. La protonación del ligando hidruro conduciría a una especie dihidrógeno, que podría evolucionar a **9** mediante una desprotonación de la molécula de hidrógeno coordinada con el átomo de carbono metalado. Por otro lado, viendo el Esquema 1.3, se podría pensar que la formación de **9** se produce por una desmetalación inicial de la fosfina para generar la especie de iridio(I) $\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**), análoga a **2**, que podría adicionar el ácido como esta última. En este contexto, es importante destacar que la basicidad π del iridio es mayor que la del rodio. Con el objetivo de intentar elucidar el mecanismo de la protonación hemos llevado a cabo la reacción del complejo **3** con ácido triflico deuterado. La formación de **9** por protonación directa de **3** debería posicionar al menos el 50% del deuterio en la fosfina, mientras que la protonación de la especie plano-cuadrada $\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**) debería situar todos los deuterios en la posición del ligando hidruro. La reacción **3** con ácido triflico deuterado (ec. 1.6) da una mezcla en relación 4:1 del complejo deuterado $\text{IrDCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ y de un complejo relacionado con el átomo de deuterio en uno de los grupos isopropilo (**9-d₁**). Este resultado indica que, aunque no se puede excluir la protonación directa de **3**, la formación de **9** se produce mayoritariamente a través de la desmetalación inicial de la fosfina y posterior adición del ácido sobre el derivado plano-cuadrado de iridio(I). La ec. 1.6 confirma que el compuesto metalado de iridio(III) **3** es un sintón del derivado de iridio(I) plano-cuadrado $\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**) (Esquema 1.1).



El complejo **9** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La estructura tiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 1.3 muestra un dibujo de una de ellas. Como hemos descrito para los derivados **2** y **6**, el esqueleto $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Ir}$ tiene forma de T con el metal situado en el vértice común. En este caso los ángulos $\text{P}(1)\text{-Ir}(1)\text{-P}(2)$, $\text{P}(1)\text{-Ir}(1)\text{-O}(1)$ y $\text{P}(2)\text{-Ir}(1)\text{-O}(1)$ son de $164.99(6)^\circ$ y $164.80(6)^\circ$, $84.11(11)^\circ$ y $84.15(10)^\circ$, y $84.24(11)^\circ$ y $84.02(11)^\circ$, respectivamente. La geometría alrededor del átomo de iridio puede describirse como un octaedro distorsionado con el ligando cloruro situado en posición *trans* al átomo de oxígeno de la fosfina ($\text{Cl}(1)\text{-Ir}(1)\text{-O}(1) = 177.20(11)^\circ$ y $177.28(11)^\circ$) y el ligando hidruro dispuesto en posición *trans* al grupo trifluorometanosulfonato ($\text{H}(01)\text{-Ir}(1)\text{-O}(2) = 174(2)^\circ$ y $170(3)^\circ$). La disposición *trans* de los fragmentos añadidos indica que el proceso de adición oxidante del ácido a los derivados $\text{MCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) tiene lugar en dos pasos. Inicialmente se produce la adición del protón al centro metálico para formar un complejo monohidruro catiónico pentacoordinado y seguidamente tiene lugar la coordinación del anión trifluorometanosulfonato al centro metálico (Esquema 1.4).

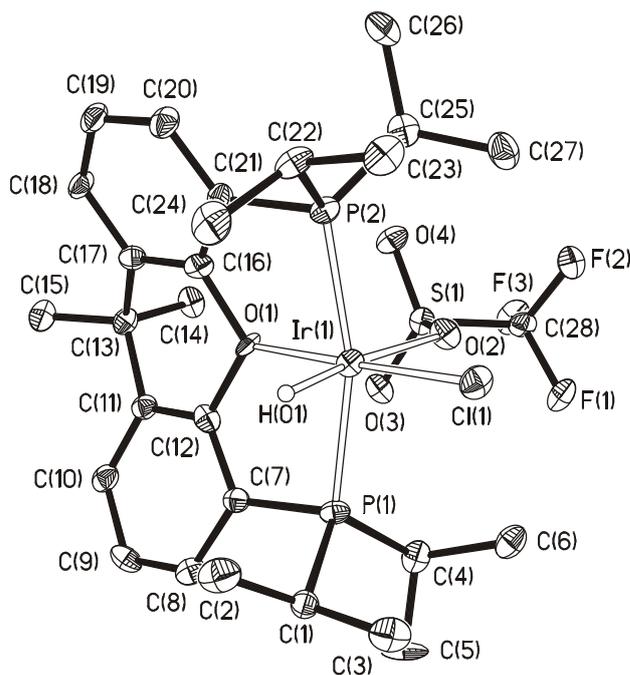
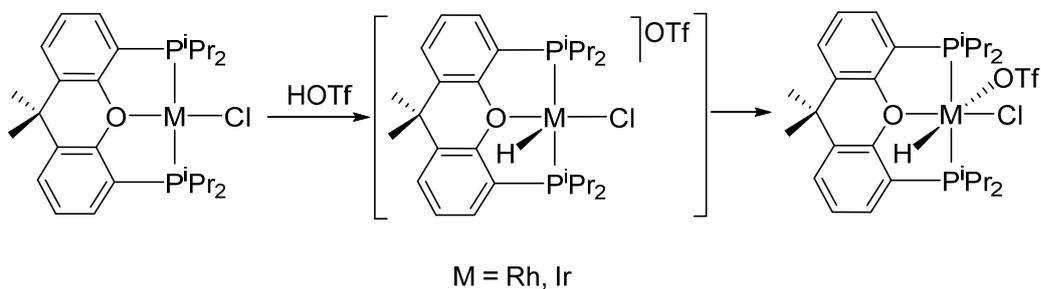


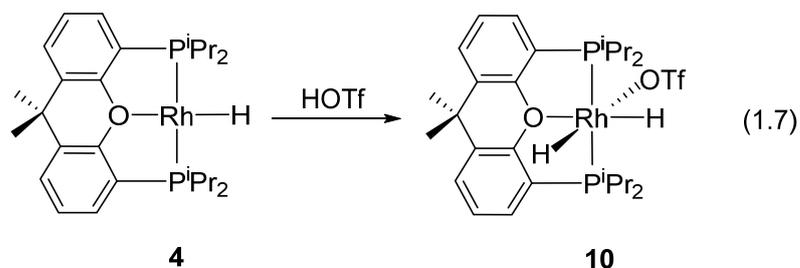
Figura 1.3. Diagrama ORTEP del complejo **9** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto el enlazado al átomo de iridio, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Ir(1)-P(1) = 2.2931(16), 2.2933(16), Ir(1)-P(2) = 2.2897(16), 2.2966(15), Ir(1)-Cl(1) = 2.3159(15), 2.3109(15), Ir(1)-O(1) = 2.142(4), 2.137(4), Ir(1)-O(2) = 2.286(4), 2.288(4); P(1)-Ir(1)-P(2) = 164.99(6)°, 164.80(6)°, P(1)-Ir(1)-O(1) = 84.11(11)°, 84.15(10)°, P(2)-Ir(1)-O(1) = 84.24(11)°, 84.02(11)°, Cl(1)-Ir(1)-O(1) = 177.20(11)°, 177.28(11)°, H(01)-Ir(1)-O(2) = 174(2)°, 170(3)°.



Esquema 1.4

Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **9** son consistentes con la Figura 1.3. Así, en el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente se observa una resonancia hidruro, a -31.74 ppm, que aparece como un triplete con una constante de acoplamiento H-P de 13.2 Hz. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 23.9 ppm de acuerdo con la equivalencia de los grupos P^iPr_2 .

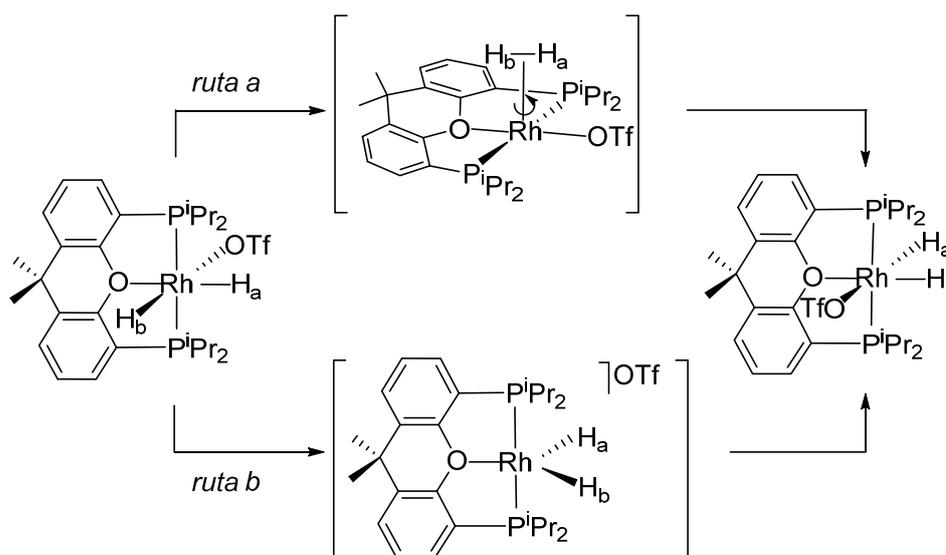
El compuesto monohidruro **4** también tiene cierto carácter básico, aunque no sea capaz de adicionar hidrógeno molecular ni de deshidrogenar 2-propanol. Así, y de acuerdo con el comportamiento de **2**, reacciona con ácido tríflico para dar el derivado de rodio(III) $\text{RhH}_2(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**10**) según la ec. 1.7. Aunque la reacción es cuantitativa el complejo **10** se aísla como un sólido amarillo con un rendimiento moderado (aproximadamente 55%), debido a su elevada solubilidad en los disolventes orgánicos usados habitualmente.



El derivado **10** es análogo a **7**, con el ligando trifluorometanosulfonato reemplazando al ligando cloruro. Sin embargo, ellos muestran marcadas diferencias de comportamiento en disolución. En contraste con **7**, que tiene un espectro de RMN de ^1H independiente de la temperatura, las resonancias asignadas a los ligandos hidruro de **10** varían con la temperatura en el intervalo comprendido entre 298 y 198 K. En diclorometano- d_2 , a 298 K, se observa una señal ancha centrada a -21.20 ppm. Entre

277 y 253 K tiene lugar la decoalescencia y a temperaturas inferiores a 248 K se observan dos resonancias centradas a -20.07 y -22.28 ppm, lo que está de acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruro inequivalentes en la molécula. A diferencia de lo que se observa en el espectro de RMN de ^1H , el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no varía con la temperatura entre 298 y 198 K, mostrando un doblete a 64.8 ppm en todo el rango. De acuerdo con lo descrito para el complejo **7**, las constantes de acoplamiento H-H, H-P, H-Rh y P-Rh son 10.4, 12.5 y 14.7, 30.6 y 31.4, y 114 Hz, respectivamente.

El comportamiento del espectro de RMN de ^1H de **10** con la temperatura indica que existe un cambio de la posición del anión trifluorometanosulfonato, respecto a los ligandos hidruro, activado térmicamente. Este fenómeno podría ocurrir mediante un intercambio de la posición de los ligandos hidruro a través de un intermedio o estado de transición dihidrógeno (*ruta a* en el Esquema 1.5), o bien por un proceso rápido de disociación-coordinación del grupo trifluorometanosulfonato al centro metálico (*ruta b* en el Esquema 1.5).



Esquema 1.5

La simulación de los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (Figura 1.4) en la región de campo alto entre 198 y 298 K ha permitido el cálculo de las constantes de velocidad para el proceso a cada temperatura. Los parámetros de activación obtenidos al aplicar la ecuación de Eyring son $\Delta H^\ddagger = 15.5 \pm 0.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = 15.7 \pm 1.9 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. El valor positivo y significativamente elevado de la entropía de activación es consistente con el mecanismo de disociación-coordinación mostrado en la *ruta b* del Esquema 1.5.

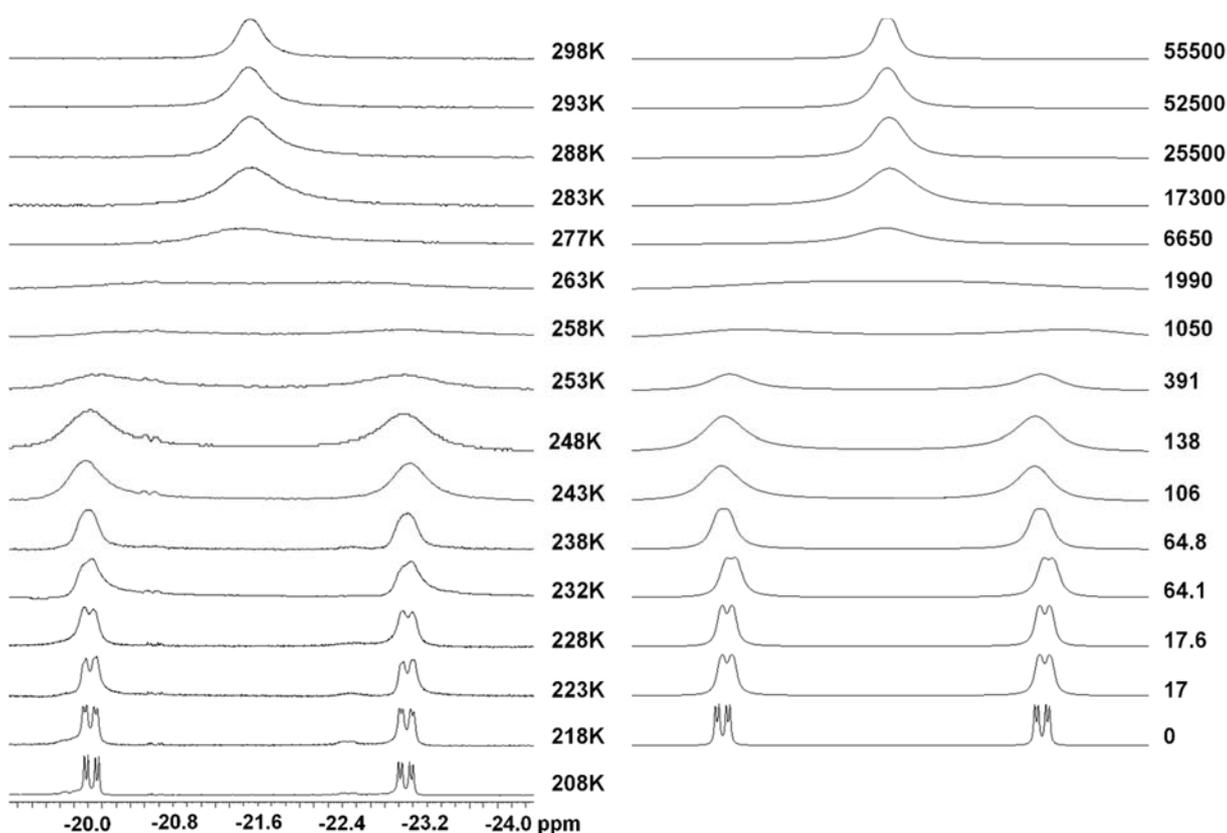
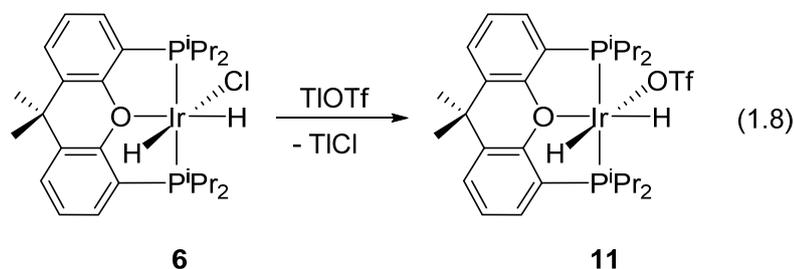


Figura 1.4. (Izquierda) Espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) del complejo **10** en la región de campo alto a distintas temperaturas. (Derecha) Espectros simulados. Se muestran además los valores de la constante de velocidad (s^{-1}) para el intercambio de los hidruros a cada temperatura.

El complejo **10** también puede obtenerse mediante la reacción de **7** con trifluorometanosulfonato de talio(I). Del mismo modo, el tratamiento del complejo **6** con 1.5 equiv de esta sal, en tetrahidrofurano, conduce al análogo de iridio $\text{IrH}_2(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**11**), como un sólido amarillo con un rendimiento del 82% (ec. 1.8). Como cabía esperar de la mayor tendencia del iridio a estabilizar especies saturadas, la estructura de **11** es rígida en disolución. Así, a diferencia del derivado **10**, el espectro de RMN de ^1H de **11**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestra dos resonancias asignadas a los ligandos hidruro a -23.15 y -28.17 ppm, que no varían con la temperatura y que se observan como dobles tripletes con una constante de acoplamiento H-H de 8.7 Hz y constantes de acoplamiento H-P de 16.5 y de 12.4 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 50.4 ppm.



1.6. Conclusiones

Este Capítulo describe la entrada a la química de rodio e iridio con el ligando POP 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno ($\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$) y pone de manifiesto las diferencias de comportamiento entre ambos metales, que son el resultado del mayor carácter reductor del iridio y de su preferencia por formar complejos saturados. El ligando $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ reacciona con los dímeros $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)

formando especies plano-cuadradas insaturadas d^8 $MCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$, que pueden ser transformadas en sus correspondientes monohidruros. A diferencia de lo que sucede con los complejos de rodio, que son estables en estado sólido, en alcanos y alcoholes, los complejos de iridio son capaces de activar enlaces $C(sp^3)-H$, lo que impide que sean aislados en estado sólido y su existencia en alcanos y alcoholes. Así, en lugar de obtener los complejos plano-cuadrados insaturados d^8 de iridio $IrX\{xant(P^iPr_2)_2\}$ ($X = Cl, H$) se aíslan los derivados octaédricos $\overline{IrHCl\{xant(P^iPr_2)_2\}[^iPrPCH(Me)CH_2]}$, $IrH_2Cl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ e $IrH_3\{xant(P^iPr_2)_2\}$. A pesar de esta notable diferencia, las especies plano-cuadradas insaturadas d^8 de ambos elementos son bases de Brønsted y reaccionan con ácido triflico para formar los correspondientes complejos saturados d^6 , resultado de la adición *trans* del ácido al centro metálico. En este contexto, se debe destacar que la mayor basicidad π del ligando cloruro con respecto a la del ligando hidruro incrementa la nucleofilia de los derivados $MX\{xant(P^iPr_2)_2\}$. En consecuencia y a diferencia de $RhH\{xant(P^iPr_2)_2\}$, el compuesto $RhCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ es capaz de reaccionar con hidrógeno molecular para formar un derivado dihidruro saturado d^6 .

En conclusión, mientras la química del rodio con 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno está gobernada por complejos plano-cuadrados insaturados d^8 , la del iridio lo está por derivados octaédricos saturados d^6

Capítulo 2

*Complejos sililo de rodio e iridio con ligandos
pinza POP*

2.1. Introducción

Las reacciones de complejos de metales de transición con silanos tienen en la actualidad un gran interés debido a la importancia de los intermedios $M-SiR_3$ ⁴⁸ en procesos catalíticos, tales como la hidrosilación de sustratos orgánicos insaturados,⁴⁹ la síntesis directa de clorosilanos^{45b,50} y el acoplamiento Si-H/OH.⁵¹ Los complejos sililo con un ligando pinza difosfina son poco habituales, en particular para rodio e iridio. Los ligandos pinza usados para estabilizar este tipo de complejos son aniónicos POCOP o PNP con un grupo arilo o una unidad amida metalada o trifosfinas neutras PP_2 (Gráfico 2.1). Brookhart⁵² ha estudiado el mecanismo de reducción de una variedad de amidas terciarias con H_2SiEt_2 empleando el derivado $IrH_2(POCOP)$ ($POCOP = 2,6-bis(di-tert-butilfosfinito)fenilo$) y ha demostrado que el complejo neutro trihidruro-sililo de Ir(V) $IrH_3(SiHEt_2)(POCOP)$ es la especie catalíticamente activa, mientras el derivado η^1 -silano $[IrH(\eta^1-HSiEt_3)(POCOP)]^+$, muy electrofílico, cataliza la hidrosilación de cetonas, aldehídos, ésteres, epóxidos, haluros de alilo y éteres. Tilley⁵³ ha descrito rutas sintéticas para una variedad de complejos sililo y silileno de iridio con el ligando PNP bis(*o*-diisopropilfosfinofenil)amida y ha estudiado la activación catalítica de complejos silileno en las alcoholisis y aminolisis de silanos y en la hidrosililación de cetonas y alquenos. Ozerov⁵⁴ ha estudiado la afinidad termodinámica relativa del esqueleto (PNP)Rh hacia la adición oxidante de diversos halosilanos y como compara ésta con la afinidad hacia la adición de otras especies. Milstein^{45a} ha publicado la síntesis de complejos de rodio e iridio que contienen el ligando trifosfina $^iPr_2P(CH_2)_3P(Ph)(CH_2)_3P^iPr_2$ (PP_2) y ha descrito su reactividad frente a $HSi(SET)_3$.

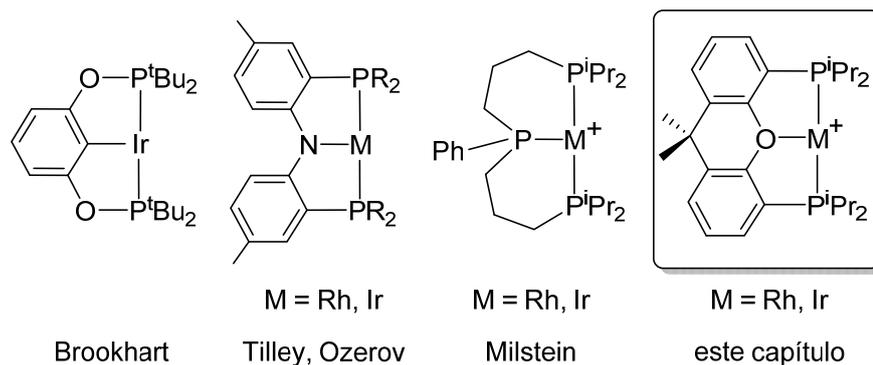
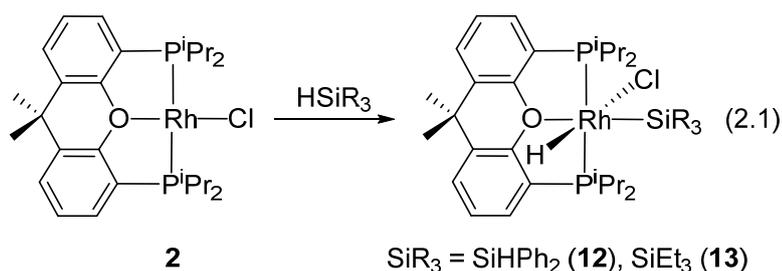


Gráfico 2.1

Este Capítulo muestra las similitudes y diferencias en el comportamiento frente a silanos de los fragmentos metálicos $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$ y $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Ir}$ y la actividad catalítica del complejo d^6 pentacoordinado $[\text{RhH}\{\text{Si}(\text{OH})\text{Ph}_2\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ en la reacción de monoalcoholisis de difenilsilano.

2.2. Complejos saturados d^6 hidruro-sililo

El complejo plano cuadrado de rodio(I) $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**2**) adiciona oxidativamente el enlace Si-H de silanos. Así, a temperatura ambiente, el tratamiento de disoluciones de este compuesto en tolueno con 1.1 equiv de difenilsilano y trietilsilano conduce a los derivados saturados d^6 hidruro-sililo $\text{RhH}(\text{SiR}_3)\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiHPh}_2$ (**12**), SiEt_3 (**13**)), que se aíslan como solidos blancos con rendimientos del 81% (**12**) y del 56% (**13**), de acuerdo con la ec. 2.1.



El complejo **12** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 2.1 muestra una vista de su estructura. Como cabe esperar para una coordinación pinza de la difosfina, el esqueleto $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$ tiene forma de T con el átomo de rodio situado en el vértice común, con ángulos P(1)-Rh-P(2), P(1)-Rh-O(1) y P(2)-Rh(1)-O(1) de $160.27(3)^\circ$, $80.83(6)^\circ$ y $79.58(6)^\circ$, respectivamente. La geometría alrededor del átomo de rodio puede describirse como un octaedro distorsionado con el grupo sililo situado en posición *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina (Si(1)-Rh-O(1) = $158.32(6)^\circ$) y el ligando hidruro en posición *trans* al ligando cloruro (Cl-Rh-H(01) = $173.2(14)^\circ$). Esta disposición está de acuerdo con una adición concertada *cis* del enlace Si-H sobre el eje O-Rh-Cl de **2** con el grupo sililo situado sobre el ligando cloruro.⁴³ La longitud del enlace rodio(III)-Si de $2.2660(10)$ Å concuerda con las distancias de enlace rodio(III)-Si publicadas con anterioridad.⁵⁵

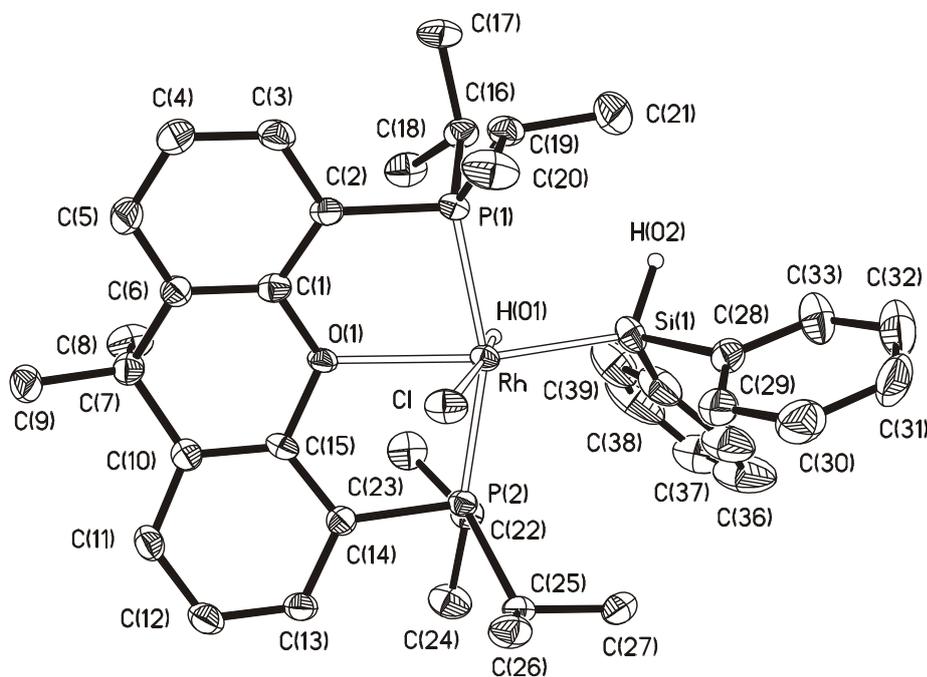


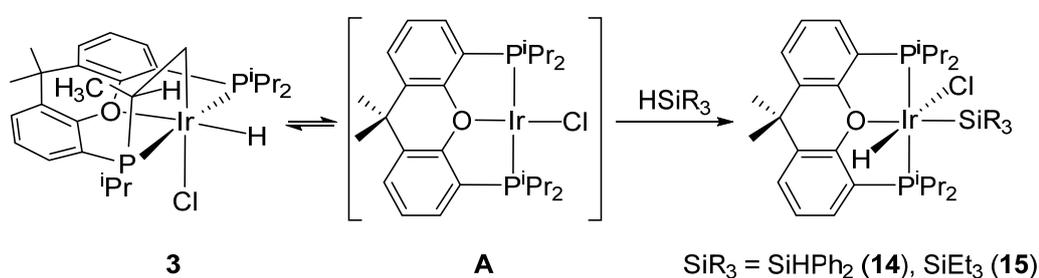
Figura 2.1. Diagrama molecular del complejo **12** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los enlazados a los átomos de rodio y silicio, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Rh-Cl = $2.4367(9)$, Rh-P(1) = $2.2885(9)$, Rh-P(2) = $2.3046(9)$, Rh-Si(1) = $2.2660(10)$, Rh-O(1) = $2.384(2)$; P(1)-Rh-P(2) = $160.27(3)$, P(1)-Rh-O(1) = $80.83(6)$, P(2)-Rh-O(1) = $79.58(6)$, Si(1)-Rh-O(1) = $158.32(6)$.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR de los derivados **12** y **13**, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente son consistentes con la Figura 2.1. Así, los espectros de RMN de ^1H muestran las resonancias asignadas a los ligandos hidruro a -15.90 (**12**) y -16.29 (**13**) ppm como dobles tripletes con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de alrededor de 24 y 15 Hz, respectivamente. De acuerdo con la equivalencia de los grupos P^iPr_2 , los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen a 42.9 (**12**) y 41.6 (**13**) ppm dobletes con constantes de acoplamiento P-Rh de 112 y 120 Hz, respectivamente. Los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestran a 4.1 (**12**) y 40.3 (**13**) dobles tripletes con constantes de acoplamiento Si-Rh y Si-P de 36 y 13 Hz (**12**) y de 32 y 11 Hz (**13**), correspondientes a los grupos sililo.

Como se ha comentado en el Capítulo anterior, el iridio es más reductor que el rodio y tiene una mayor tendencia a formar complejos coordinativamente saturados.⁴¹ Como consecuencia de esto, el dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**1b**) reacciona con $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ para formar la especie saturada d^6 **3**. Sin embargo, esta última sufre la desmetalación de la difosfina por eliminación reductora para actuar como un sintón de la especie insaturada d^8 $\text{IrCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**A**), el análogo de iridio(I) de **2**. Así, a temperatura ambiente, el tratamiento de disoluciones de **3** en tolueno con 1.1 equiv de difenilsilano y trietilsilano da lugar a los derivados saturados d^6 hidruro-sililo $\text{IrH}(\text{SiR}_3)\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiHPh}_2$ (**14**), SiEt_3 (**15**)), que se aíslan como sólidos blancos con rendimientos del 41% (**14**) y del 68% (**15**), de acuerdo con el Esquema 2.1.

El complejo **15** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 2.2 muestra una vista de su estructura. Como en el complejo **12**, el esqueleto $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Ir}$ tiene forma de T con el átomo de iridio situado en el vértice común.

En este caso los ángulos P(1)-Ir-P(2), P(1)-Ir-O y P(2)-Rh(1)-O son $155.00(4)^\circ$, $80.19(8)^\circ$ y $77.4(9)^\circ$, respectivamente. Así, el poliedro de coordinación alrededor del centro metálico es análogo al del rodio, con el grupo sililo situado en posición *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina (Si(1)-Ir-O = $179.66(9)^\circ$) y el ligando hidruro situado en posición *trans* al ligando cloruro (Cl-Ir-H(01) = $173.3(19)^\circ$). La longitud del enlace Ir-Si de $2.3402(14) \text{ \AA}$, está de acuerdo con las distancias de enlace iridio(III)-Si publicadas con anterioridad.⁵⁶



Esquema 2.1

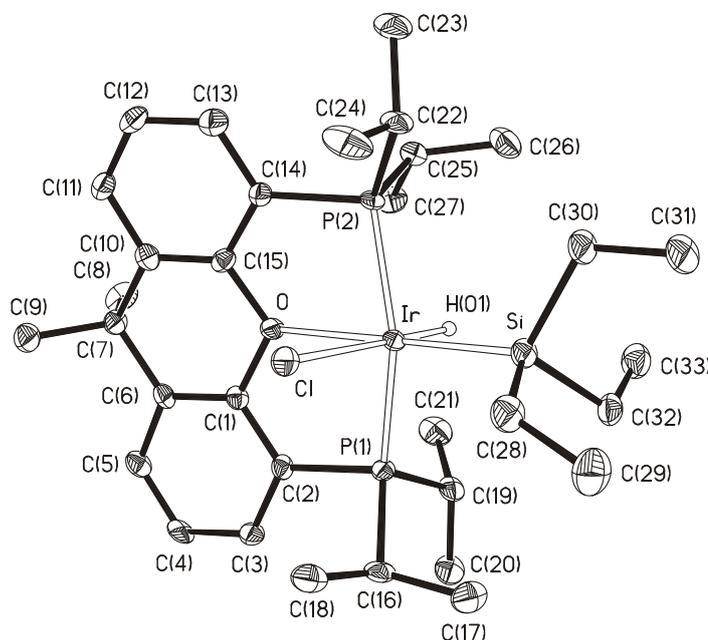


Figura 2.2. Diagrama ORTEP del complejo **15** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto el enlazado al átomo de iridio, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Ir-Cl = $2.4733(12)$, Ir-P(1) = $2.3012(12)$, Ir-P(2) = $2.2968(12)$, Ir-Si = $2.3402(14)$, Ir-O = $2.374(3)$; P(1)-Ir-P(2) = $155.00(4)$, P(1)-Ir-O = $80.19(8)$, P(2)-Ir-O = $77.45(9)$, Si-Ir-O = $179.66(9)$.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR de los derivados **14** y **15**, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente son consistentes con los de los derivados **12** y **13** y con la Figura 2.2. La presencia de los ligandos hidruro en estos derivados está apoyada por los espectros de RMN de ^1H , que muestran tripletes a -19.91 (**14**) y -20.06 (**15**) ppm con constantes de acoplamiento H-P de 14.5 y 16.0 Hz, respectivamente. De acuerdo con la equivalencia de los grupos P^iPr_2 , los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen singletes a 29.9 (**14**) y 29.0 (**15**) ppm. Los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestran a -36.3 (**14**) y 7.6 (**15**) tripletes con constantes de acoplamiento Si-P de 10 y 8 Hz, respectivamente, asignados a los grupos sililo.

2.3. Intercambio de la posición Cl/H

El complejo hidruro-cloruro-difenilsililo $\text{RhHCl}(\text{SiHPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**12**) es inestable en disolución. En tolueno a 50 °C pierde hidrógeno molecular para dar el derivado de rodio(I) $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**16**), que contiene un grupo clorodifenilsililo, resultado de la migración del ligando cloruro al átomo de silicio. En estas condiciones y sobre la base de los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la reacción es cuantitativa al cabo de cinco días.

El complejo **16** ha sido caracterizado mediante de difracción de rayos X. La Figura 2.3 muestra una vista de su estructura. La geometría alrededor del átomo del rodio es prácticamente plano-cuadrada⁵⁷ con la difosfina coordinada de modo pinza ($\text{P}(1)\text{-Rh-P}(2) = 161.97(3)^\circ$, $\text{P}(1)\text{-Rh-O} = 81.25(5)^\circ$, $\text{P}(2)\text{-Rh-O} = 81.19(5)^\circ$) y el grupo sililo dispuesto *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ($\text{Si-Rh-O} = 179.35(6)^\circ$). La máxima desviación encontrada en el plano formado por los átomos de Rh, Si, P(1), O y P(2) es 0.0506(4) Å e implica al átomo de rodio. La longitud de enlace Rh-Si de 2.2581(8) Å

es comparable con la publicada para los escasos complejos sililo de rodio(I) caracterizados mediante difracción de rayos-X.^{57,58} De acuerdo con la alta simetría de la molécula, los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran dos señales asignadas a los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo de la fosfina ($\delta_{1\text{H}}$, 1.19 y 1.01; $\delta_{13\text{C}}$, 20.3 y 17.9) y una única señal para los sustituyentes metilo del heterociclo central ($\delta_{1\text{H}}$, 1.24; $\delta_{13\text{C}}$, 31.0), mientras que el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene a 49.4 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh de 153 Hz. El espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestra a 49.2 ppm un doble triplete con constantes de acoplamiento Si-Rh y Si-P de 82 y 22 Hz, respectivamente, asignado al grupo sililo.

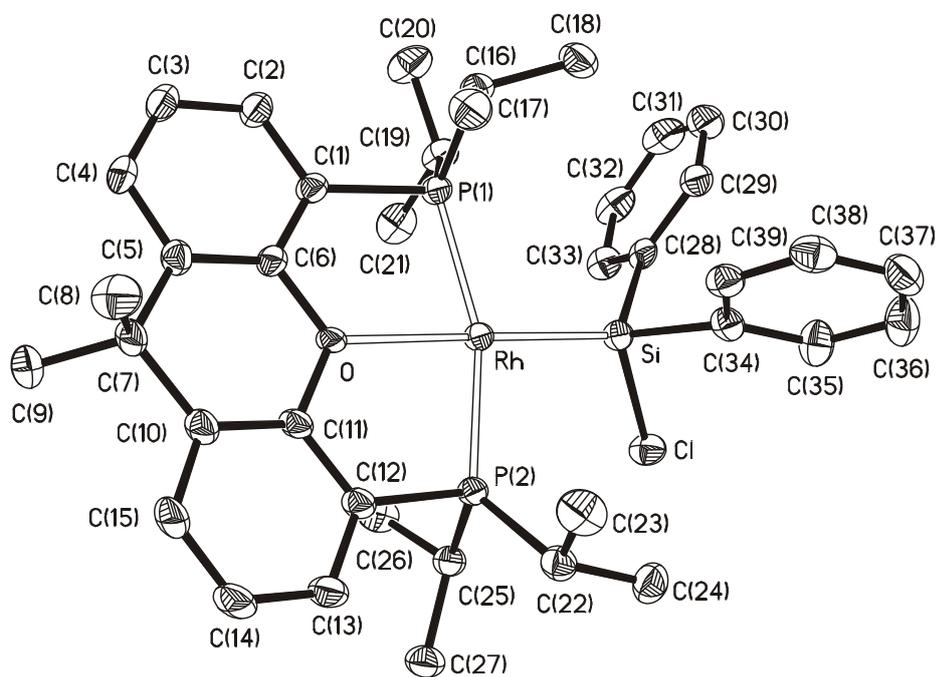
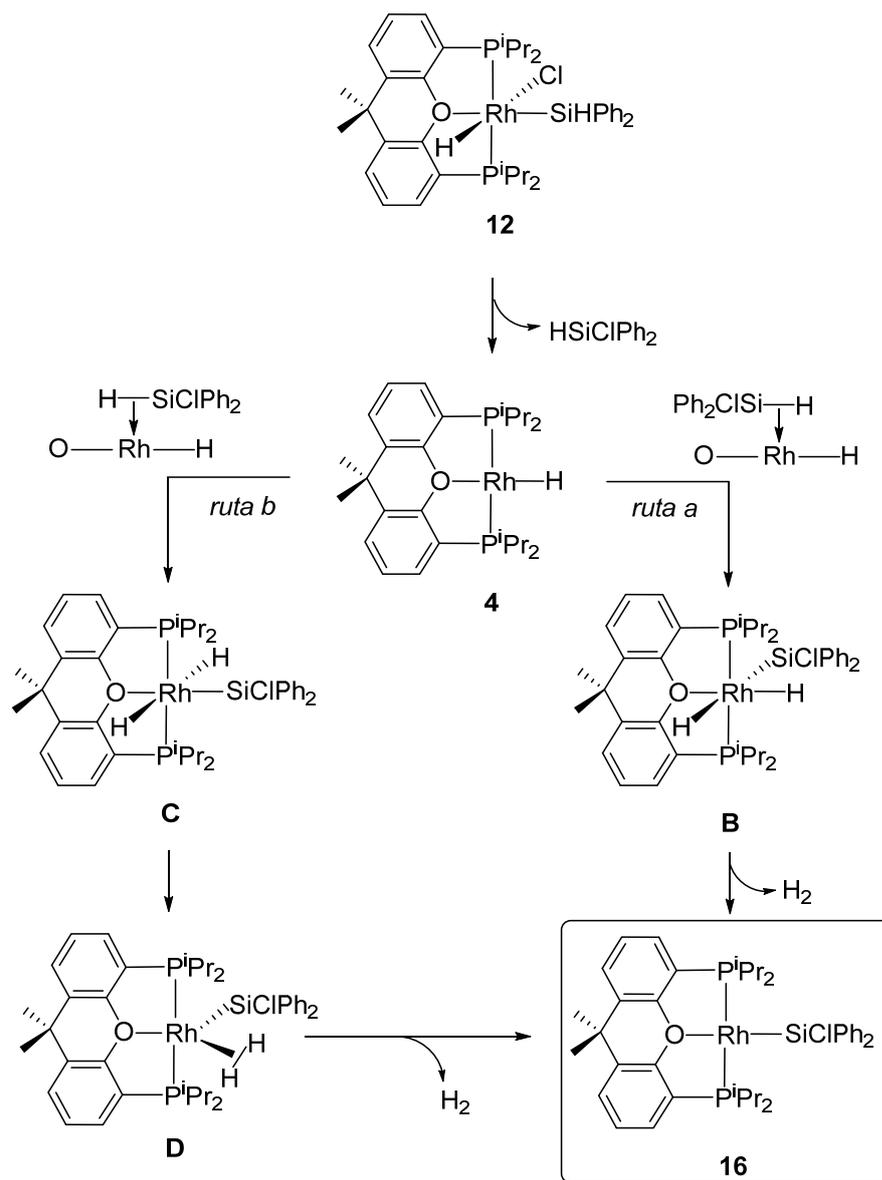


Figura 2.3. Diagrama ORTEP del complejo **16** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2664(8), Rh-P(2) = 2.2728(7), Rh-Si = 2.2581(8), Rh-O = 2.2609(18); P(1)-Rh-P(2) = 161.97(3), P(1)-Rh-O = 81.25(5), P(2)-Rh-O = 81.19(5), Si-Rh-O = 179.35(6).

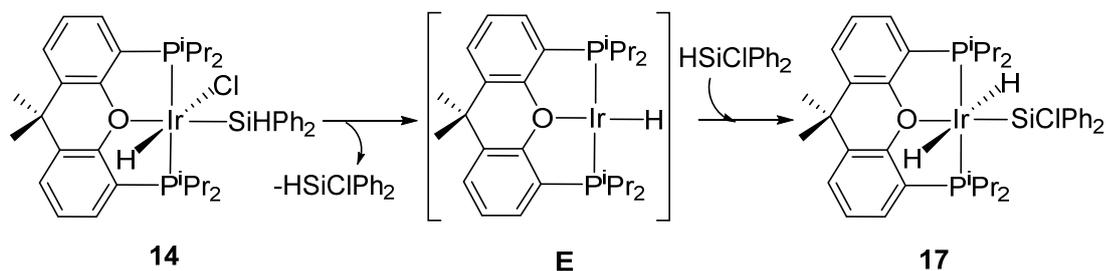
La formación de **16** se puede explicar mediante la secuencia de reacciones recogidas en las *rutas a* y *b* del Esquema 2.2. La eliminación reductora de HSiClPh₂ de **12** debería conducir inicialmente a la especie de rodio(I) RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (**4**). La adición oxidante del enlace H-Si de HSiClPh₂ sobre el eje O-Rh-H de **4**, con el grupo sililo sobre el átomo de oxígeno de la difosfina conduciría a un intermedio *cis*-dihidruro-sililo (**B**) (*ruta a* en el Esquema 2.2), mientras que la misma adición con el grupo sililo sobre el ligando hidruro daría el intermedio *trans*-dihidruro-sililo **C** (*ruta b* en el Esquema 2.2). La eliminación reductora de hidrógeno molecular en **B** sería una reacción rápida debido a la orientación *cis* de los ligandos hidruro y a la elevada preferencia del esqueleto {xant(PⁱPr₂)₂}Rh a formar especies insaturadas d⁸. Sin embargo, la disposición *trans* de los ligandos hidruro en **C** impide el estado de transición de tres centros necesario para su eliminación reductora. En consecuencia, la pérdida de hidrógeno molecular requiere de la disociación previa del átomo de oxígeno de la difosfina, que quedaría bidentada.^{25b,c,d,30a,35} Esta disociación permitiría la formación de un intermedio dihidrógeno o estado de transición **D**, que evolucionaría rápidamente a **16**.



Esquema 2.2

El complejo $\text{IrHCl}(\text{SiHPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**14**), análogo de iridio de **12**, es también inestable en disolución. En tolueno a $50\text{ }^\circ\text{C}$ evoluciona al complejo *trans*-dihidruro $\text{IrH}_2(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**17**), que es el análogo de iridio del intermedio **C** (Esquema 2.2). La transformación, de acuerdo con los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, es cuantitativa al cabo de dos días. La formación de **17** podría explicarse de manera análoga a la de **C**, a través del intermedio monohidruro $\text{IrH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**E**),

análogo a **4**, que se formaría por eliminación reductora de HSiClPh_2 . Así, la adición oxidante posterior del enlace H-Si del silano formado a lo largo del eje O-Ir-H de **A** con el grupo sililo situado sobre el ligando hidruro daría el complejo *trans*-dihidruro **17** (Esquema 2.3). En apoyo de esta propuesta, hemos observado que la adición de 2.0 equiv de difenilsilano a disoluciones de **15** en benceno- d_6 en un tubo de RMN, a 50 °C, conduce al derivado **17**, vía **14**, y HSiEt_3 . En este contexto, hay que señalar que el complejo **17** es más estable que **14** a pesar de la desestabilización producida por la fuerte influencia *trans* de los ligandos hidruro dispuestos mutuamente *trans*.^{44c} Esto está de acuerdo con los cálculos DFT llevados a cabo sobre los complejos modelo $\text{Os}(\text{SiR}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$ ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{Me}$), que muestran que una combinación lineal de orbitales σ^* Si-R es responsable cierta capacidad π aceptora del grupo sililo. Esta componente incrementa su contribución al enlace al aumentar la electronegatividad de los sustituyentes del átomo de silicio.⁵⁹ La diferencia de comportamiento entre rodio e iridio, en este proceso de intercambio de posición Cl/H, está de acuerdo con la mayor tendencia del iridio a estabilizar especies saturadas d^6 .⁴¹



Esquema 2.3

El complejo *trans*-dihidruro **17** se aísla como un sólido blanco con un rendimiento del 60% y ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 2.4 muestra el diagrama ORTEP del complejo. La estructura prueba el intercambio de posición

H/Cl y la disposición mutuamente *trans* de los ligandos hidruro (H(01)-Ir-H(02) = 173(3)°). La geometría alrededor del átomo de iridio puede describirse como un octaedro distorsionado con la difosfina coordinada de modo *mer* (P(1)-Ir-P(2) = 159.01(4)°, P(1)-Ir-O = 81.04(7)°, P(2)-Ir-O = 80.77(7)°) y el grupo sililo dispuesto en posición *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina (Si-Ir-O = 167.72(7)°). La distancia de enlace Ir-Si es 2.2655(11) Å, un valor similar al encontrado en el complejo **15**.

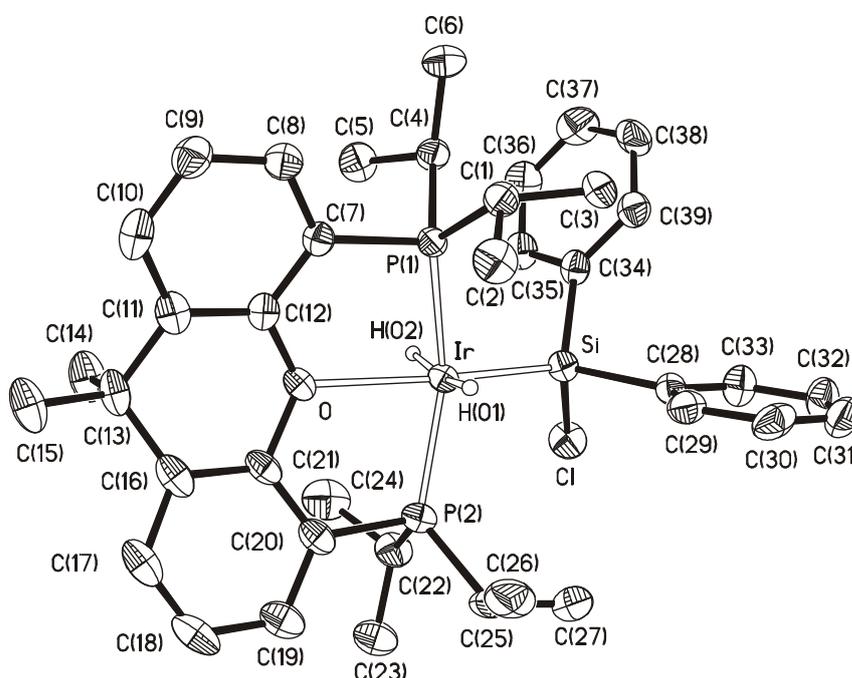


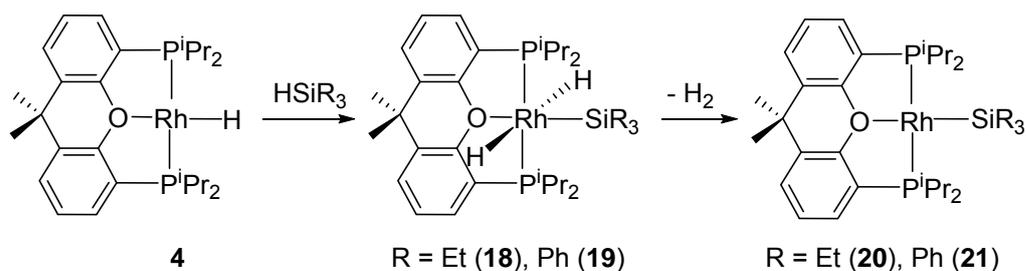
Figura 2.4. Diagrama molecular del complejo **17** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los enlazados al átomo de iridio, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Ir-P(1) = 2.2811(10), Ir-P(2) = 2.2704(10), Ir-Si = 2.2654(11); P(1)-Ir-P(2) = 159.01(4), P(1)-Ir-O = 81.04(7), P(2)-Ir-O = 80.77(7), Si-Ir-O = 167.72(7), H(01)-Ir-H(02) = 173(3).

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR del derivado **17**, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente son consistentes con la Figura 2.4. La presencia de los ligandos hidruro en posición mutuamente *trans* se apoya en el espectro de RMN de ^1H , donde se observa a -4.90 ppm un triplete con una constante de acoplamiento H-P

de 17 Hz. Como cabe esperar de la equivalencia de los grupos P^iPr_2 , el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene un singlete a 47.9 ppm. El espectro de RMN de $^{29}Si\{^1H\}$ muestra a -4.8 ppm un triplete con una constante de acoplamiento Si-P de 20 Hz debido al grupo sililo.

2.4. Complejos sililo de Rodio(I) plano-cuadrados

La formación de **16**, de acuerdo con el Esquema 2.2, sugería que el derivado monohidruro **4** podría ser un producto de partida adecuado para generalizar la síntesis de complejos sililo de rodio(I) plano-cuadrados. En efecto, la adición de 1.1 equiv de trietilsilano y trifenilsilano a disoluciones de **4** en tolueno conduce a los correspondientes complejos *trans*-dihidruro $RhH_2(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ ($SiR_3 = SiEt_3$ (**18**), $SiPh_3$ (**19**)), que pierden hidrógeno molecular para dar los derivados sililo de rodio(I) $Rh(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ ($SiR_3 = SiEt_3$ (**20**), $SiPh_3$ (**21**)) (Esquema 2.4). La eliminación reductora de hidrógeno molecular podría tener lugar de manera similar a la mostrada en el Esquema 2.2 o mediante un mecanismo de protonación-deshidrogenación, análogo al publicado por Brookhart para un sistema relacionado Ir-PNP,⁶⁰ catalizado por trazas de agua. La tendencia de **18** y **19** a perder hidrógeno molecular contrasta con el comportamiento de **13** y de **7** y es consistente con el descrito en el Capítulo 1 para **4**, que no adiciona hidrógeno molecular.



Esquema 2.4

Los intermedios *trans*-dihidruro **18** y **19** se detectaron y caracterizaron completamente mediante espectroscopía de RMN, cuando las reacciones fueron llevadas a cabo en un tubo de RMN a 258 K. Los espectros de RMN de ^1H muestran a -5.63 (**18**) y -5.02 (**19**) ppm dobles tripletes con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de 17.6 y 18.0 (**18**) Hz y de 19.3 y 16.1 (**19**) Hz correspondientes a los ligandos hidruro. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen a 61.6 (**18**) y a 59.3 (**19**) ppm dobletes con constantes de acoplamiento de 126 y 120 Hz, respectivamente. En los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, los grupos sililos generan, a 33.0 (**18**) y 9.4 (**19**) ppm, dobles tripletes, con constantes de acoplamiento Si-Rh y Si-P de 33 y 9 (**18**) Hz y 42 y 12 (**19**) Hz.

Los complejos plano-cuadrados **20** y **21** se aíslan como sólidos rojos con rendimientos del 58% y del 81%, respectivamente. El complejo **20** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 2.5 muestra el diagrama ORTEP de su estructura. Como hemos descrito para $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**16**), la geometría alrededor del átomo de rodio es prácticamente plano-cuadrada con el ligando difosfina coordinado de modo *mer* ($\text{P}(1)\text{-Rh-P}(2) = 158.51(3)^\circ$, $\text{P}(1)\text{-Rh-O} = 81.39(5)^\circ$, $\text{P}(2)\text{-Rh-O} = 81.57(5)^\circ$) y el grupo trietilsililo dispuesto en posición *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ($\text{Si-Rh-O} = 170.0(5)^\circ$). En este caso, la máxima desviación del plano formado por los átomos de Rh, Si, P(1), O y P(2) es 0.11986(4) Å para el átomo de rodio. La longitud de enlace Rh-Si de 2.3090(8) Å es similar a la encontrada en derivado **16**. De acuerdo con la Figura 2.5, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los derivados **20** y **21** contienen a 46.0 y 44.7 ppm dobletes con constantes de acoplamiento P-Rh de 171 y 159 Hz, respectivamente, mientras que los espectros

de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ muestran a 25.0 (**20**) y 14.4 (**21**) ppm dobles tripletes con constantes de acoplamiento Si-Rh y Si-P de 54 y 19 (**20**) Hz y de 66 y 21 (**21**) Hz.

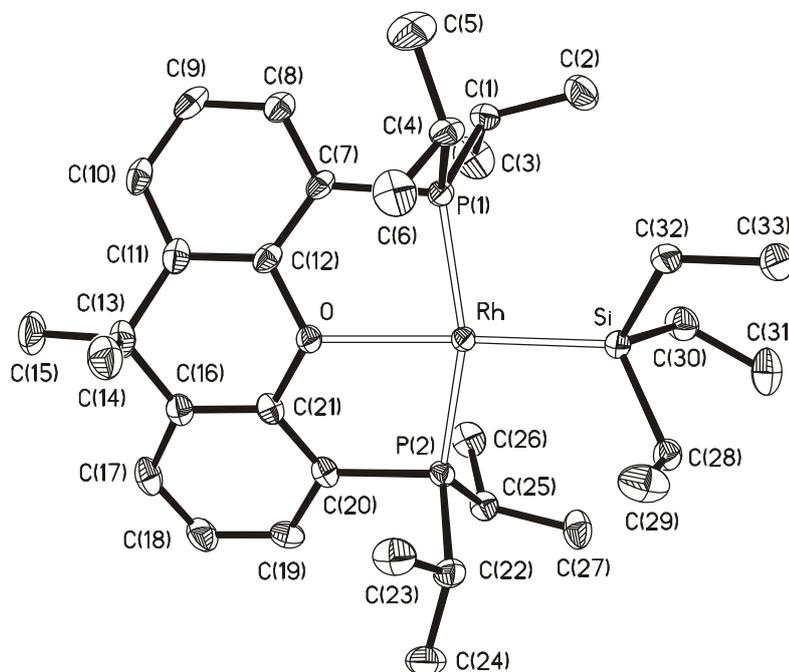
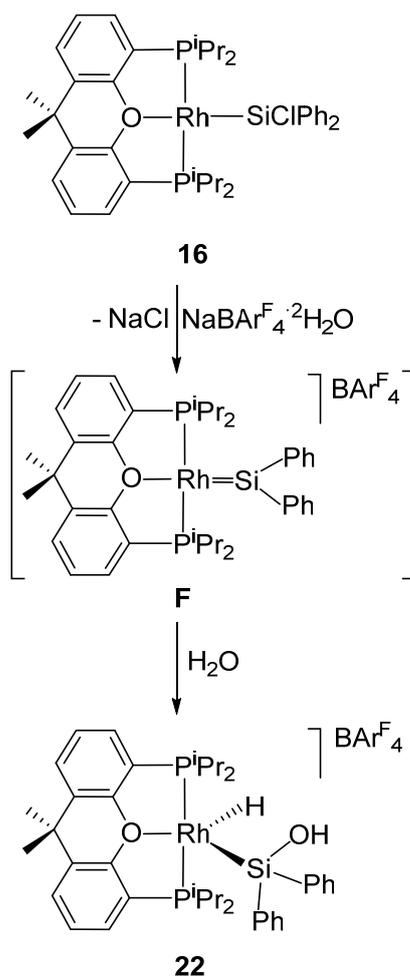


Figura 2.5. Diagrama ORTEP del complejo **20** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2541(8), Rh-P(2) = 2.2573(8), Rh-Si = 2.3090(8), Rh-O = 2.3149(18); P(1)-Rh-P(2) = 158.51(3), P(1)-Rh-O = 81.39(5), P(2)-Rh-O = 81.57(5), Si-Rh-O = 170.0(5).

2.5. Monoalcoholisis catalítica de Ph_2SiH_2

El complejo plano-cuadrado de rodio(I) $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**16**) es la entrada a un interesante derivado sililol de rodio(III). El tratamiento de las disoluciones de **16** en fluorobenceno, con 1.2 equiv de $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5$ -bis(trifluorometil)fenilo), a temperatura ambiente, durante una hora provoca la abstracción del átomo de cloro del grupo sililo y la formación del derivado pentacoordinado hidruro-sililol $[\text{RhH}\{\text{Si}(\text{OH})\text{Ph}_2\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ (**22**). La formación de este complejo se puede explicar de acuerdo con el Esquema 2.5. La

abstracción del átomo de cloro del grupo sililo debería conducir inicialmente al intermedio silileno **F**, que posteriormente sufriría la adición heterolítica de un enlace O-H del agua generando el derivado hidruro-sililol.



Esquema 2.5

El complejo **22** se aísla como un sólido blanco con un rendimiento del 76% y ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 2.6 muestra el diagrama molecular del catión de esta sal. La geometría alrededor del átomo de rodio se puede describir como una bipirámide trigonal distorsionada con los grupos P^iPr_2 de la difosfina situados en las posiciones apicales ($P(1)-Rh-P(2) = 157.16(3)^\circ$, $P(1)-Rh-O(1)$

= 83.47(5)°, P(2)-Rh-O(1) = 84.13(5)°) y con ángulos inequivalentes en la Y del plano ecuatorial (O(1)-Rh-Si = 138.62(5)°, O(1)-Rh-H(01) = 156.0(12)°, y Si-Rh-H(01) = 65.3(12)°). La longitud del enlace Rh-Si de 2.3000(8) Å es aproximadamente 0.03 Å más larga que la distancia Rh-Si en el derivado saturado de rodio(III) **12**. De acuerdo con la presencia de un ligando hidruro, el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a 233 K muestra a -17.43 ppm un doble triplete con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de 39.4 y 12.5 Hz, respectivamente, mientras que la resonancia asignada al grupo OH se observa a 3.25 ppm como un singlete ancho. De acuerdo con la equivalencia de los grupos P^iPr_2 coordinados al centro de rodio(III), el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 233 K contiene a 52.1 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh de 119 Hz. El espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ a 233 K muestra a 26.1 ppm un doble triplete con constantes de acoplamiento Si-Rh y Si-P de 32 y 7 Hz, respectivamente, debido al grupo sililol.

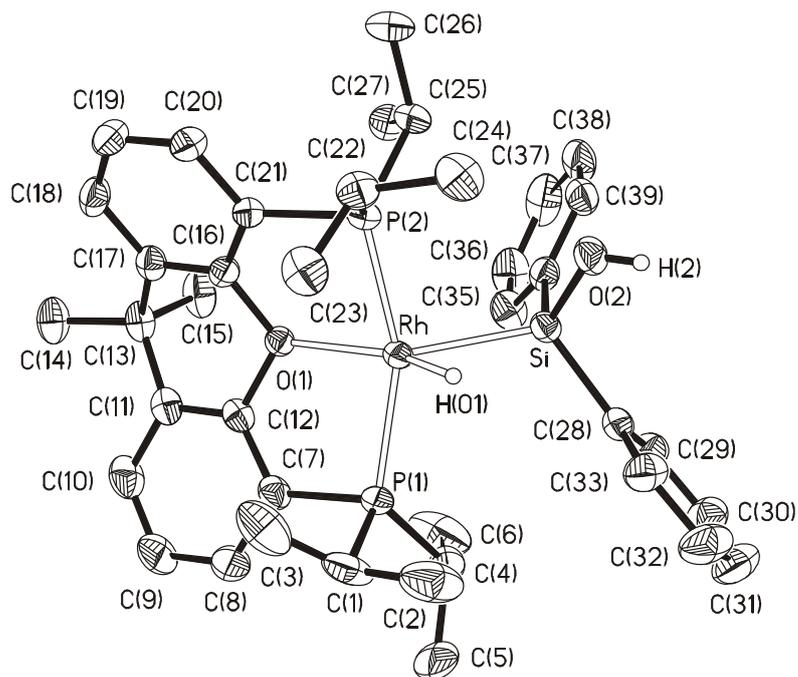


Figura 2.6. Diagrama molecular del complejo **22** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto el enlazado al átomo de rodio y el del grupo OH, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = 2.3165(7), Rh-P(2) = 2.2794(7), Rh-Si = 2.3000(8), Rh-O(1) = 2.1859(17); P(1)-Rh-P(2) = 157.16(3), P(1)-Rh-O(1) = 83.47(5), P(2)-Rh-O(1) = 84.13(5), O(1)-Rh-Si = 138.62(5), Si-Rh-H(01) = 65.3(12), O(1)-Rh-H(01) = 156.0(12).

Tilley ha demostrado que complejos silileno de iridio son catalizadores activos para la alcoholisis de silanos.^{53c} Este precedente nos animó a investigar la alcoholisis de difenilsilano promovida por el complejo **22** (ec. 2.2), dado que su formación parece tener lugar a través del intermedio silileno **F**. Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno a 32 °C, usando un 0.17% moles de catalizador y concentraciones 0.3 M de silano y alcohol. Bajo estas condiciones, los alcoxisilanos HSi(OR)Ph₂ se forman de manera selectiva y cuantitativa en unos pocos segundos, con valores espectaculares de frecuencia de ciclo (mol de H₂ por mol de catalizador por hora) al 50% de conversión (TOF_{50%}) que oscilan entre 4000 y 76500 h⁻¹, y se aíslan con rendimientos entre el 71% y 92 % (Tabla 2.1).

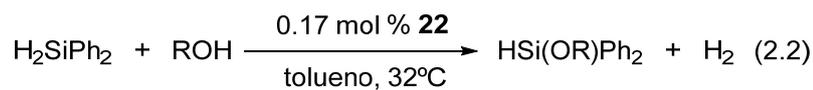
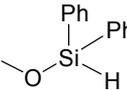
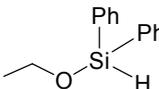
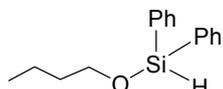
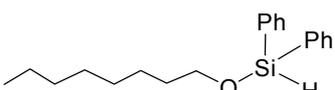
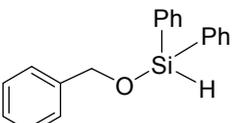
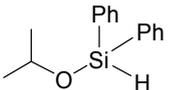
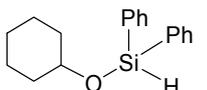
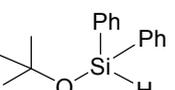
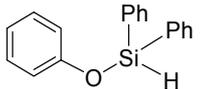


Tabla 2.1. Monoalcoholisis de H_2SiPh_2 catalizada por $[\text{RhH}\{\text{Si(OH)Ph}_2\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BAr}^{\text{F}_4}$ (**22**).^a

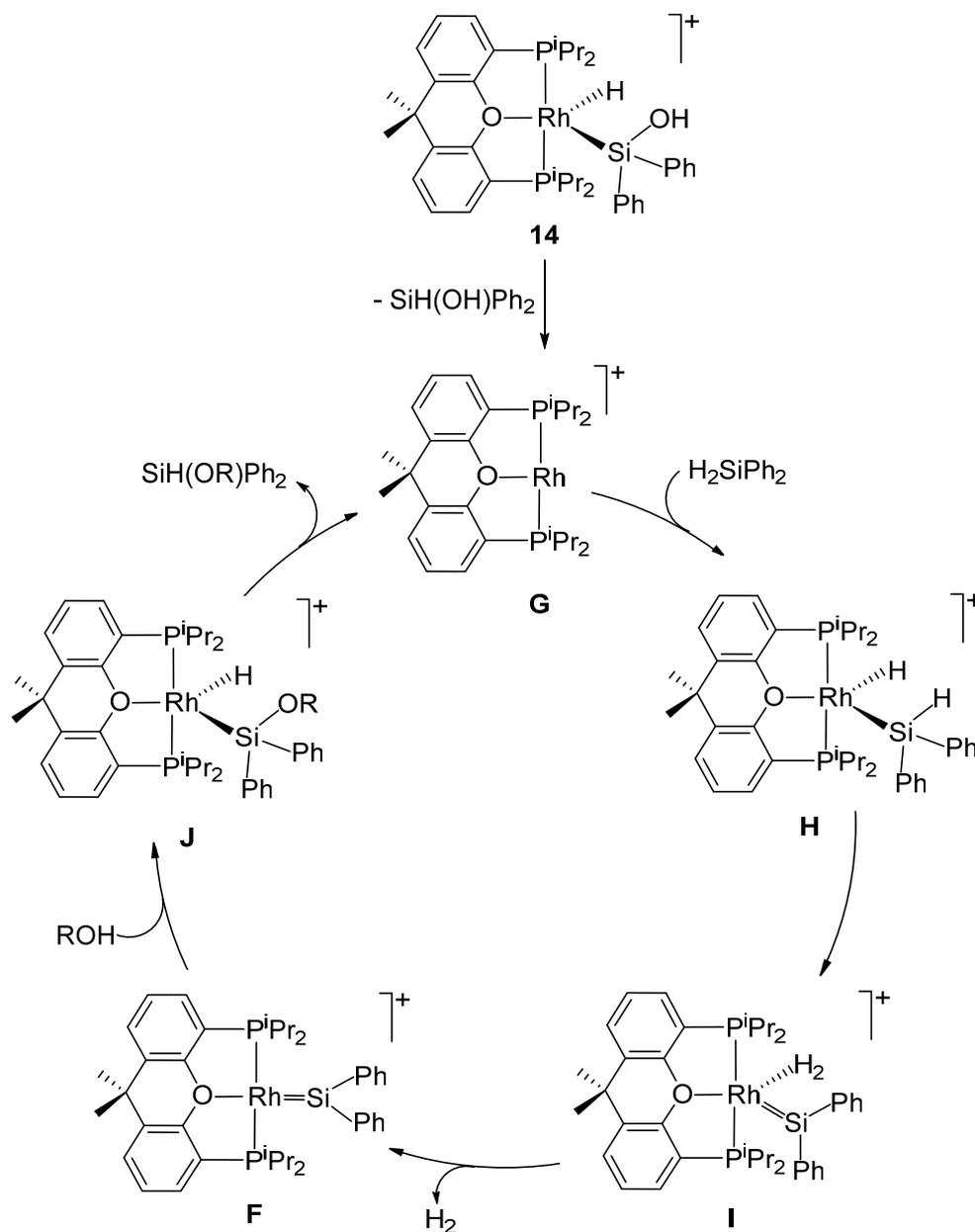
Entrada	Alcohol	Producto	TOF _{50%} (h ⁻¹)	Rto. aislado (%)
1	metanol		25300	89
2	etanol		44000	87
3	1-butanol		53000	83
4	1-octanol		63600	71
5	Alcohol bencílico		25000	71
6	2-propanol		76500	92
7	ciclohexanol		62800	75
8	<i>t</i> -butanol		18000	81
9	fenol		4000	72

^a 0.17 mol % **22**, 0.3 M H_2SiPh_2 , 0.3 M alcohol en tolueno (5 mL) a 32 °C. Valores de TOF al 50% de conversión [(mol de H_2 /mol de Rh)/tiempo].

Se emplearon con éxito alcoholes primarios, secundarios y terciarios, así como fenol. Para los alcoholes primarios, la velocidad de la reacción aumenta al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada, esto es, en la secuencia metanol (entrada 1) < etanol (entrada 2) < 1-butanol (entrada 3) < 1-octanol (entrada 4). Para los alcoholes secundarios 2-propanol (entrada 6) y ciclohexanol (entrada 7) los valores de TOF_{50%} son similares o mayores que el encontrado para 1-octanol. Aunque las reacciones con el alcohol terciario *t*-butanol (entrada 8) y con fenol (entrada 9) son también eficientes, tienen los valores de TOF_{50%} más bajos, de 18000 h⁻¹ y 4000 h⁻¹, respectivamente.

La monoalcoholisis del silano se produce de manera selectiva. Este es un hecho destacable y consistente con la participación de una especie silileno como intermedio clave del proceso. El ataque nucleófilo del alcohol a un complejo η^2 -silano M(η^2 -H-SiR₃) se ha propuesto como una manera alternativa de generar sililéteres.⁶¹ Sin embargo, en nuestro caso, esto no justificaría la selectividad observada. Además, esto conllevaría la ruptura heterolítica del enlace H-Si, que requeriría un centro metálico electrofílico, que no es el caso de rodio(I).⁴⁷ También hay que señalar que, en comparación con los métodos estándar de preparación de sililéteres, que implican el tratamiento de cloruros de sililo con un alcohol en presencia de una base que producen sales como subproductos,⁶² este proceso es medioambientalmente sostenible y tiene lugar con liberación de hidrógeno molecular.

La catálisis se puede explicar de acuerdo al Esquema 2.6. Inicialmente se produciría la eliminación reductora de HSi(OH)Ph₂ del complejo **22**, lo que generaría el intermedio de rodio(I) **G**, que adicionaría oxidativamente difenilsilano para formar **H**. Así, la pérdida de hidrógeno molecular de este último, a través de un intermedio dihidrógeno **I**, generaría la especie silileno **F**, que formaría **J** de la misma manera que se forma **22**. Finalmente, la eliminación reductora del alcoxilano de **J** regeneraría **G**.



Esquema 2.6

2.6. Conclusiones

Este Capítulo muestra que los complejos plano-cuadrados $MCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ ($M = Rh, Ir$) sufren la adición oxidante del enlace Si-H de silanos terciarios y secundarios a lo largo del eje O-M-Cl con el grupo sililo orientado hacia el ligando cloruro,

generando especies saturadas d^6 hidruro-cloruro-sililo $MHCl(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ y $MHCl(SiHR_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$. Los complejos que contienen un grupo sililo secundario sufren un intercambio de posición Cl/H formando compuestos dihidruro-clorosililo $MH_2(SiClR_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$. Este intercambio se produce mediante eliminación reductora Cl-SiHR₂ y posterior adición oxidante H-SiClR₂ al intermedio $MH\{xant(P^iPr_2)_2\}$ generado. De acuerdo con el mayor carácter oxidante de los metales 4d, la especie de rodio pierde hidrógeno molecular y, como consecuencia, la adición del enlace H-Si de silanos a la especie monohidruro de rodio $RhH\{xant(P^iPr_2)_2\}$ compuestos d^8 -sililo plano-cuadrados $Rh(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$, de manera general, a través de intermedios *trans*-dihidruro $MH_2(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$. Además, la abstracción del átomo de cloro de la especie $Rh(SiClPh_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$, en presencia de agua, genera el compuesto catiónico pentacoordinado d^6 $[RhH\{Si(OH)Ph_2\}\{xant(P^iPr_2)_2\}]^+$, resultado de la adición de un enlace O-H del agua al doble enlace Rh-Si de un intermedio silileno. De acuerdo con la participación de este intermedio silileno en la formación del derivado catiónico, este es un precursor de catalizador muy eficiente para la monoalcoholisis selectiva de difenilsilano, alcanzando frecuencias de ciclo al 50% de conversión ($TOF_{50\%}$) de hasta 76500 h^{-1} .

En conclusión, el fragmento metálico $\{xant(P^iPr_2)_2\}Rh$ favorece la formación de especies insaturadas d^8 plano-cuadradas $Rh(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ y d^6 pentacoordinadas $[RhH\{Si(OH)Ph_2\}\{xant(P^iPr_2)_2\}]^+$, mientras que el fragmento metálico $\{xant(P^iPr_2)_2\}Ir$ estabiliza derivados sililo saturados d^6 $IrHCl(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ y $IrH_2(SiR_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$. La estabilización de especies saturadas d^6 con el fragmento metálico $\{xant(P^iPr_2)_2\}Rh$ necesita la coordinación de un ligando con capacidad π -dadora como es el cloruro.

Capítulo 3

Activación de enlaces C–H y B–H y formación de enlaces C–B promovidas por un complejo de rodio con un ligando POP

3.1. Introducción

La funcionalización de enlaces C-H reduce la producción de subproductos tóxicos, contribuyendo de este modo al crecimiento del campo de las reacciones que disminuyen el impacto medioambiental.⁶³ Una de las reacciones más eficientes es la borilación directa de hidrocarburos, que representa una herramienta poderosa para la funcionalización de materias primas,⁶⁴ en combinación con las metodologías de acoplamiento cruzado o las transformaciones específicas desarrolladas para los organoboranos.⁶⁵

La borilación de arenos sin la necesidad de usar grupos directores es un reto en el campo de la funcionalización de enlaces C-H ya que conduce a productos con regioselectividad complementaria, que parece estar determinada por factores estéricos.⁶⁶ En este contexto se están haciendo avances significativos utilizando catalizadores de hierro,⁶⁷ cobalto,⁶⁸ rodio,^{5a,69} e iridio⁷⁰ con bispinacolborano (B₂pin₂) y pinacolborano (HBpin). El proceso tiene lugar a través de reacciones estequiométricas que implican la ruptura secuencial de enlaces C-H⁷¹ y B-H⁷² y la formación de enlaces B-C e H-H sobre el centro metálico de un complejo de un metal de transición. En consecuencia, el estudio de estas etapas elementales es de gran interés.

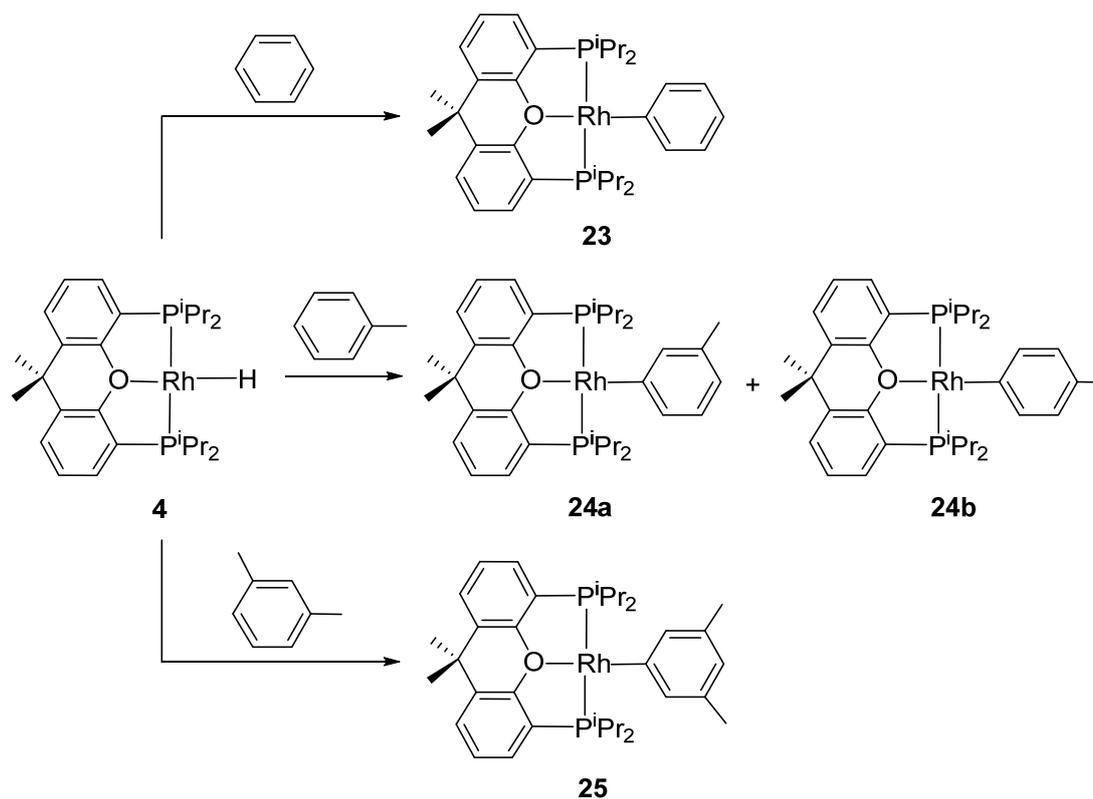
Como hemos descrito en el Capítulo 1, el complejo cloruro plano-cuadrado **2** se transforma en el derivado monohidruro **4** mediante reacción con KOⁱPr en 2-propanol. La basicidad π del ligando cloruro aumenta la nucleofilia de los fragmentos {xant(PⁱPr₂)₂}MX (M = Rh, Ir; X = Cl, H) con respecto al hidruro. Como resultado, existe una diferencia muy marcada en la estabilidad entre las especies de rodio(III) resultantes de procesos de adición oxidante a los correspondientes complejos plano-

cuadrados de rodio(I). Así, mientras la activación de enlaces Si-H de silanos promovida por el complejo cloruro **2** conduce a derivados estables de rodio(III), la adición oxidante de enlaces Si-H al complejo monohidruro **4** genera especies dihidruro-sililo, que son inestables y pierden hidrógeno para dar derivados sililo plano-cuadrados de rodio(I) (ver Capítulo 2); esto es, el ligando hidruro disminuye la nucleofilia de los compuestos $\text{RhX}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$), aumentando la labilidad de las especies saturadas de rodio(III). En consecuencia, la sustitución del ligando cloruro por hidruro debería aumentar el potencial catalítico del sistema. Este razonamiento nos ha llevado a elegir al complejo monohidruro **4** para el estudio de las etapas elementales implicadas en la borilación directa de enlaces C-H de arenos.

Este Capítulo muestra la activación de enlaces C-H de arenos, la activación del enlace B-H de boranos, y la formación estequiométrica y catalítica de ésteres arilborónicos promovida por el complejo monohidruro plano-cuadrado **4**.

3.2. Reacciones de activación de enlaces C-H

El complejo monohidruro **4** activa enlaces C-H aromáticos de benceno, tolueno y *m*-xileno. Las reacciones conducen a derivados arilo de rodio(I) y a hidrógeno molecular. La selectividad del proceso en arenos sustituidos depende de la posición de los sustituyentes (Esquema 3.1).



Esquema 3.1

El calentamiento de disoluciones de **4**, en benceno, a 80 °C, durante 48 h da el derivado fenilo $\text{RhPh}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**23**) de forma cuantitativa, aunque se aísla como un sólido rojo en rendimiento bajo (33%) debido a su elevada solubilidad en los disolventes orgánicos usuales. Este complejo ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La estructura tiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 3.1 muestra el diagrama ORTEP de una de ellas. Como era de esperar, el esqueleto $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$ tiene forma de T, con el átomo de rodio situado en el vértice común y ángulos P(1)-Rh-O, P(2)-Rh-O, y P(1)-Rh-P(2) de 82.15(8)° y 82.35(8)°, 83.38(8)° y 82.62(8)° y 164.28(5)° y 163.00(4)°, respectivamente. Así, la geometría alrededor del átomo del rodio se puede describir como plano-cuadrada, con el grupo fenilo situado en posición *trans* al átomo de oxígeno (O-Rh-C(1) = 179.14(14)° y

177.45(14)°). La máxima desviación encontrada en el plano formado por los átomos Rh, C(1), P(1), O y P(2) es 0.0716 Å en una molécula y 0.0874 Å en la otra e implica a P(2). El anillo aromático metalado se sitúa prácticamente perpendicular al plano de coordinación, con ángulos diedros de 85.93° y de 79.45°. Las longitudes de enlace Rh(1)-C(1) de 1.977(4) Å y 1.979(5) Å, son similares a las encontradas en los escasos complejos arilo plano-cuadrados de rodio(I) caracterizados estructuralmente (1.84 - 2.10 Å).⁷³ Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **23**, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 3.1. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia más destacable es la asignada al átomo de carbono metalado del ligando fenilo, que se observa a 162.0 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 41.2 y 12.2 Hz, respectivamente. De acuerdo con la equivalencia de los grupos PⁱPr₂, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene a 36.4 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh(I) de 177.1 Hz.

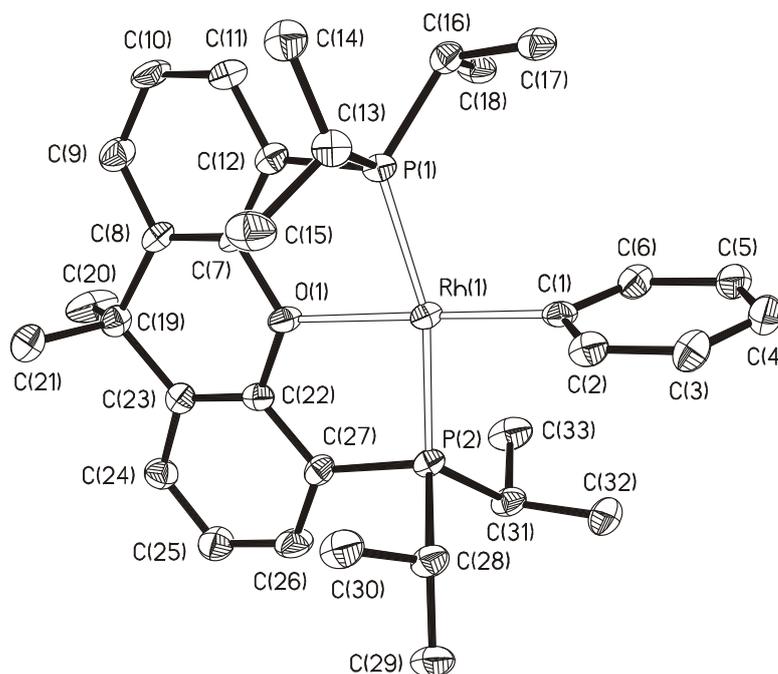


Figura 3.1. Diagrama molecular del complejo **23** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh(1)-P(1) = 2.2460(12), 2.2530(12), Rh(1)-P(2) = 2.2293(12), 2.2333(12); Rh(1)-O(1) = 2.214(3), 2.216(3), Rh(1)-C(1) = 1.977(4), 1.979(5); P(1)-Rh(1)-P(2) = 164.28(5), 163.00(4), P(1)-Rh(1)-O(1) = 82.15(8), 82.35(8), P(2)-Rh(1)-O(1) = 83.38(8), 82.62(8), O(1)-Rh(1)-C(1) = 179.14(14), 177.45(14).

La agitación de disoluciones de **4** en tolueno, a 80 °C, durante 24 h produce la transformación cuantitativa del monohidruro de partida en los derivados toluilo Rh(*m*-toluilo){xant(PⁱPr₂)₂} (**24a**) y Rh(*p*-toluilo){xant(PⁱPr₂)₂} (**24b**), que se forman en una relación molar aproximada de 78:22. La activación de un enlace bencílico no se observa, a pesar de que productos de este tipo han sido observados con anterioridad en reacciones relacionadas, usando bencenos sustituidos con grupos metilo.⁷⁴ La ruptura de los enlaces *meta*- y *para*-CH es preferida con respecto a la ruptura del enlace *orto*-CH, tanto desde un punto de vista termodinámico como cinético, mientras que la ruptura del enlace *meta*-CH está estadísticamente favorecida y es la observada para la

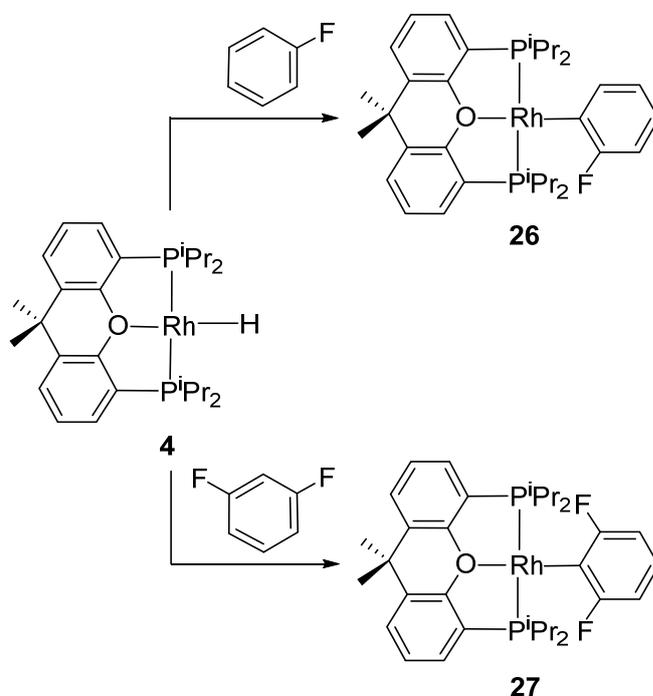
mayoría de precursores de metales de transición.⁷⁵ Solamente unos pocos sistemas “semi-sándwich” favorecen la formación de los productos *para* frente a los isómeros *meta*.⁷⁶ La mezcla de isómeros se aísla como cristales rojos en un rendimiento del 22%. La estructura de rayos-X de uno de los cristales revela la cocristalización de **24a** y **24b** en una proporción molar 71:29 y aunque los parámetros estructurales obtenidos carecen de la precisión necesaria, los datos demuestran la activación en ambas posiciones del sustrato. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del isómero *meta* **24a**, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente es consistente con la baja simetría del ligando tolilo. Así, este grupo muestra cinco resonancias, a 140.6, 136.9, 126.0, 125.2 y 119.5 ppm, además de la señal debida al carbono metalado que se observa a 161.6 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 40.5 y 12.6, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene a 35.9 un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh de 177.8 Hz. De acuerdo con su mayor simetría, el ligando tolilo del isómero *para* **24b** da lugar a tres resonancias a 139.5, 126.8 y 125.6 ppm, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, además de la señal asignada al átomo de carbono metalado que se solapa con la de **24a**. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este isómero se observa un doblete a 35.6 ppm con una constante de acoplamiento P-Rh de 178.2 Hz.

La termólisis de **4** en *m*-xileno, a 80 °C, durante 24 horas conduce de manera cuantitativa al derivado xililo $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-Me}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**25**), resultado de la ruptura del enlace C-H equidistante a los sustituyentes metilo. La formación exclusiva de **25** está de acuerdo con los resultados obtenidos por Brookhart y Templeton^{75a} y Puddephatt⁷⁷ en la activación C-H de *m*-xileno empleando precursores de platino(IV) y platino(II). El complejo **25** se aísla como cristales rojos con un rendimiento del 42%.

De acuerdo con las posiciones de los sustituyentes del anillo, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **25**, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente, el ligando xililo da lugar a tres resonancias a 138.6 , 126.2 y 120.8 ppm junto con un doble triplete a 161.1 ppm, con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 40.2 Hz y 12.4 Hz, asignado al átomo de carbono metalado. De manera similar a **23** y **24**, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **25** contiene a 35.6 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P- Rh de 178.3 Hz.

El complejo plano-cuadrado monohidruro **4** también activa un enlace C-H de fluorobenceno y de 1,3- difluorobenceno,⁷⁸ en este caso a temperatura ambiente. Las reacciones son incluso más rápidas que con tolueno y *m*-xileno. Además, hay marcadas diferencias en la selectividad. A diferencia de lo observado con sus homólogos metilados, las activaciones tienen lugar en las posiciones más cercanas a los sustituyentes flúor (Esquema 3.2). La agitación de **4** en fluorobenceno, a temperatura ambiente, durante 3 horas da lugar a la formación cuantitativa de $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**26**), como resultado de la ruptura del enlace C-H dispuesto en posición *orto* respecto al sustituyente, mientras que el complejo **4** en 1,3-difluorobenceno rápidamente evoluciona a $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**27**), como consecuencia de la ruptura del enlace C-H del anillo situado entre los átomos de flúor, es decir, *orto* a ambos sustituyentes. La razón de la selectividad observada parece ser de origen termodinámico. En este contexto, cabe señalar que la energía de enlace M-C aumenta con la sustitución *orto*-flúor, llegando a ser entre dos y tres veces más alta que la energía del enlace C-H, dependiendo del fragmento metálico.⁷⁹ El efecto *orto*-flúor se ha explicado en términos de un incremento de la componente iónica del enlace M-C a través del efecto inductivo del átomo de flúor en posición *orto*.^{71d} La reactividad de **4** con fluorobenceno y 1,3-difluorobenceno está de acuerdo con el estudio realizado

recientemente por Braun para el complejo $\text{RhH}(\text{PEt}_3)_3$, que contiene tres fosfinas monodentadas en lugar de una pinza POP.⁸⁰ Sin embargo, esta selectividad contrasta con el comportamiento observado para los compuestos saturados $\text{OsTp}\{\kappa^1\text{-C}[\text{NC}_5\text{H}_3\text{Me}]\}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)_2$ ⁸¹ y $[\text{OsTp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_3)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)_2]\text{BF}_4$ ⁸² (Tp = hidrurotris(pirazolil)borato) que activan fluorobenceno, 1,3-difluorobenceno y 1,3-clorobencenos sustituidos, vía metátesis de enlace σ , para dar productos resultado de la ruptura del enlace C-H más alejado de los sustituyentes.



Esquema 3.2

Los complejos **26** y **27** se aíslan como sólidos naranjas con rendimientos del 91% y del 73%, respectivamente, y han sido caracterizados mediante difracción de rayos X. Las estructuras demuestran la activación *orto* de ambos sustratos. La Figura 3.2 muestra la estructura de **26**. Como en **23**, la geometría alrededor del átomo de rodio es

prácticamente plano-cuadrada con el ligando difosfina coordinado en modo *mer* ($P(1)-Rh(1)-O(1) = P(1A)-Rh(1)-O(1) = 82.73(2)$, $P(1)-Rh(1)-P(1A) = 161.13(4)^\circ$) y el grupo arilo dispuesto en posición *trans* al átomo de oxígeno ($C(1)-Rh(1)-O = 179.90(14)^\circ$). La distancia $Rh(1)-C(1)$ de $1.994(4)$ Å, es estadísticamente idéntica con aquella de **23**. Los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ de este compuesto, en benceno- d_6 a temperatura ambiente son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 3.3. Así, como cabe esperar, el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ contiene seis resonancias entre 168 y 111 ppm correspondientes a los átomos de carbono inequivalentes del anillo metalado, mientras que el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene a 40.0 ppm un doble doblete ($J_{P-Rh} = 167.6$ Hz, $J_{P-F} = 4.2$ Hz), de acuerdo con la equivalencia de los grupos P^iPr_2 . La estructura de **27** (Figura 3.3) es semejante a la de los derivados **23** y **26**, con ángulos $P(1)-Rh(1)-O = P(1A)-Rh(1)-O$, $P(1)-Rh-P(1A)$ y $C(1)-Rh(1)-O$ de $82.782(10)^\circ$, $161.611(18)^\circ$ y $179.45(6)^\circ$, respectivamente. La distancia $Rh(1)-C(1)$ de $1.9898(19)$ Å es estadísticamente idéntica con aquellas de **23** y **26**. Aunque la resonancia correspondiente al carbono metalado del arilo no se observa en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, éste refleja la simetría de este grupo, mostrando una resonancia C-F a 167.4 ppm y dos resonancias C-H a 124.6 y 105.5 ppm. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene a 43.0 ppm un doble triplete con constantes de acoplamiento P-Rh y P-F de 159.8 y 3.7 Hz, respectivamente.

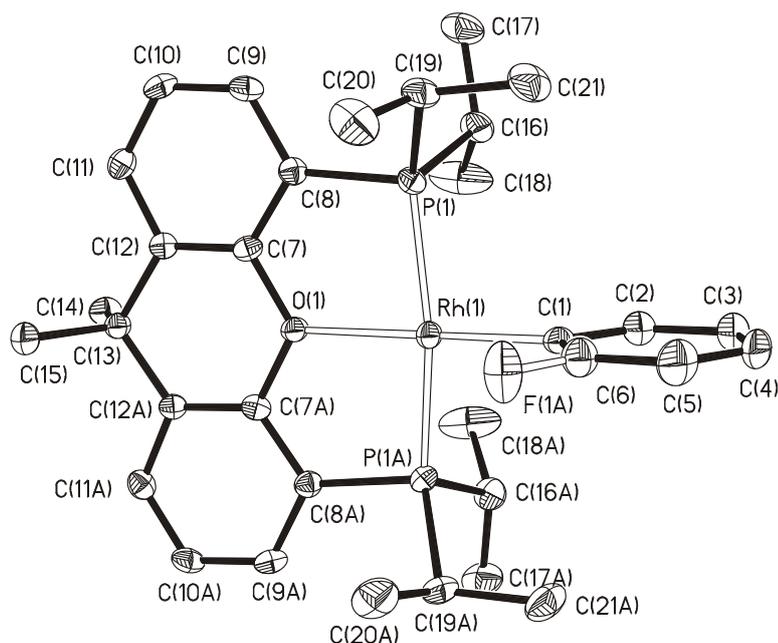


Figura 3.2. Diagrama ORTEP del complejo **26** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh(1)-P(1) = 2.2520(8), Rh(1)-O(1) = 2.193(3), Rh(1)-C(1) = 1.994(4); P(1)-Rh(1)-P(1A) = 161.13(4), P(1)-Rh(1)-O(1) = 82.73(2), P(1A)-Rh(1)-O(1) = 82.73(2), O(1)-Rh(1)-C(1) = 179.90(14).

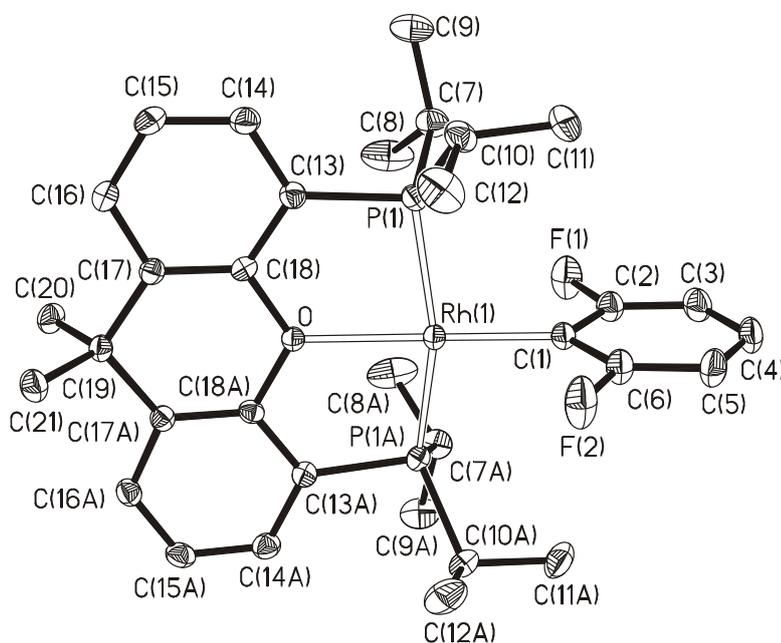
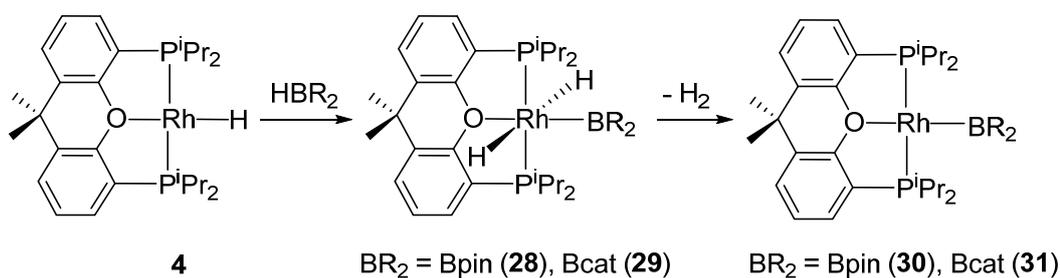


Figura 3.3. Diagrama ORTEP del complejo **27** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) Rh(1)-P(1) = 2.2521(3), Rh(1)-O = 2.1850(13), Rh(1)-C(1) = 1.9898(19); P(1)-Rh(1)-P(1A) = 161.611(18), P(1)-Rh(1)-O(1) = 82.782(10), P(1A)-Rh(1)-O(1) = 82.781(10), O(1)-Rh(1)-C(1) = 179.45(6).

3.3. Reacciones de activación de enlaces B-H

De acuerdo con la marcada relación diagonal entre el boro y el silicio, que es también evidente en la química de los metales del grupo del platino,⁸³ el complejo **4** reacciona con HBpin y HBcat (catecolborano) para dar derivados borilo (Esquema 3.3), que son homólogos diagonales de los complejos sililo mostrados en el Capítulo 2.



Esquema 3.3

La adición de 1.0 equiv de HBpin y HBcat, a $-15\text{ }^\circ\text{C}$, a disoluciones de **4** en tolueno conduce a los intermedios *trans*-dihidruo $\text{RhH}_2(\text{BR}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{BR}_2 = \text{Bpin}$ (**28**), Bcat (**29**)), en un proceso diastereoselectivo con orientación específica del enlace B-H.^{41,43} La adición oxidante tiene lugar a lo largo del eje O-Rh-H con el átomo de boro orientado hacia el ligando hidruro. La disposición mutuamente *trans* de los ligandos hidruro está fuertemente soportada por los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos, que muestran una única señal en la región de campo alto. Ella aparece a -6.0 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de alrededor de 23 Hz y entre $16\text{ y }13\text{ Hz}$, respectivamente. De acuerdo con el carácter sencillo del enlace Rh-B, los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ contienen una señal ancha a 33.3 ppm para **28** y a 34.7 ppm para **29**. En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, los

grupos P^iPr_2 equivalentes generan un doblete ($J_{P-Rh} \approx 130\text{Hz}$) a 68.3 ppm para **28** y a 63.8 ppm para **29**.

La fuerte influencia *trans* de los ligandos hidruro^{44d} desestabiliza los complejos *trans*-dihidruro **28** y **29**. Así, en disolución, a temperatura ambiente, pierden hidrógeno molecular para dar los derivados borilo de rodio(I) $Rh(BR_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ ($BR_2 = Bpin$ (**30**), Bcat (**31**)), que se aíslan como sólidos rojos con rendimientos del 93% (**30**) y del 70% (**31**). La disposición *trans* de los ligandos hidruro evita la formación de un estado de transición de tres centros necesario para la eliminación de la molécula de hidrógeno. Sin embargo, como se ha mencionado en el Capítulo 2, la hemilabilidad del átomo de oxígeno de la difosfina permite la isomerización *trans-cis* de los ligandos hidruro, lo que facilita la formación de un intermedio dihidrógeno como paso previo a la pérdida de hidrógeno.

El complejo **30**, más HBpin, se obtiene también de manera cuantitativa mediante reacción del monohidruro **4** con un equivalente de B_2pin_2 .

El complejo **30** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. En este contexto debe mencionarse que los complejos borilo de rodio(I) son poco comunes,⁸⁴ en particular especies tetracoordinadas. Únicamente los compuestos $Rh(BR_2)(PEt_3)_3$ ($BR_2 = Bpin, Bcat, BO_2C_5H_{10}$)^{45k,85} y $Rh(BR_2)(PPh_3)_3$ ⁸⁶ han sido caracterizados con anterioridad a este trabajo, pero ninguno de ellos mediante difracción de rayos X. La Figura 3.4 muestra una vista de la estructura de la molécula. La geometría alrededor del átomo de rodio es casi plano-cuadrada con la difosfina coordinada en modo *mer* ($P(1)-Rh-O(1) = 83.07(6)^\circ$, $P(2)-Rh-O(1) = 82.98(6)^\circ$, y $P(1)-Rh-P(2) = 161.98(3)^\circ$) y el grupo borilo dispuesto en posición *trans* al átomo de oxígeno ($B(1)-Rh-O(1) = 177.22(14)^\circ$). La longitud de enlace $Rh-B(1)$ es $1.981(4) \text{ \AA}$. Los espectros de RMN de

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ de **30** y **31** concuerdan con la reducción del centro metálico como resultado de la pérdida de hidrógeno molecular de **28** y **29**. Así, los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ contienen resonancias anchas a 42 (**30**) y 49 (**31**) ppm, desplazadas 9 y 14 ppm a campo más bajo que las resonancias de sus correspondientes precursores dihidruro borilo de rodio(III). Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ muestran, a 51.9 (**30**) y 55.1 (**31**) ppm, dobletes con constantes de acoplamiento P-Rh de 176.0 y 165.3 Hz, respectivamente, que son 46 y 35 Hz mayores que las observadas en sus correspondientes precursores **28** y **29**.

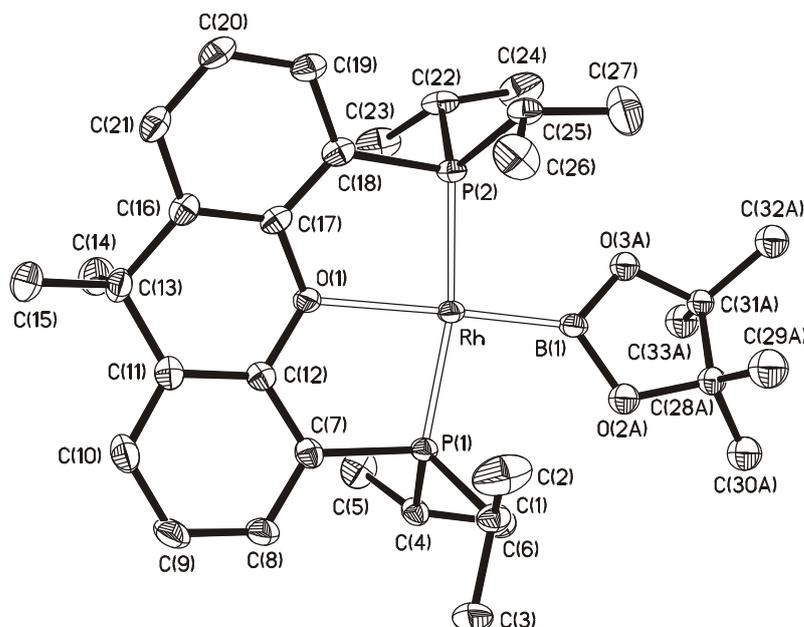


Figura 3.4. Diagrama ORTEP del complejo **30** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2255(9), Rh-P(2) = 2.2432(9), Rh(1)-O(1) = 2.268(2), Rh-B(1) = 1.981(4); P(1)-Rh(1)-P(2) = 161.98(3), P(1)-Rh-O(1) = 83.07(6), P(2)-Rh-O(1) = 82.98(6), O(1)-Rh(1)-C(1) = 177.22(14).

3.4. Formación estequiométrica de Ph-Bpin

La adición de 1.0 equiv de B_2pin_2 a disoluciones en tolueno del compuesto fenilo **23**, a 60 $^{\circ}\text{C}$, conduce a Ph-Bpin y al derivado borilo **30**. La formación de estas especies

esta fuertemente apoyada por los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ de las mezclas generadas durante las primeras 24 horas de reacción (Figura 3.5). En benceno, el complejo borilo **30** forma Ph-Bpin y el derivado monohidruro **4**, que regenera el derivado fenilo **23** desprendiendo hidrógeno molecular, de acuerdo con el Esquema 3.1. Estas reacciones elementales pueden ser combinadas en un ciclo (Esquema 3.4) para la borilación de benceno con B_2pin_2 promovida por el complejo monohidruro **4**, de acuerdo con la ec. 3.1, dónde el complejo arilo **23** y el derivado borilo **30** están implicados como intermedios.

El derivado fenilo **23** también reacciona con HBpin, en tolueno, a 55 °C. La reacción genera Ph-Bpin y el complejo monohidruro **4**. Esta transformación, que es más rápida que la reacción entre **23** y B_2pin_2 , y la activación del enlace C-H del benceno promovida por **4** para dar **23** constituyen un ciclo alternativo (*ciclo A* en el Esquema 3.5), en este caso, para la borilación de benceno con HBpin promovida por el complejo **4**, de acuerdo con el balance de materia que se muestra en la ec. 3.2. Porque el complejo **4** reacciona con HBpin para generar hidrógeno molecular y el derivado borilo **30** (Esquema 3.4), y este último conduce a Ph-Bpin y regenera **4**, en benceno, la reacción mostrada en la ec. 3.2 puede tener lugar también a través del *ciclo B* del Esquema 3.5. En otras palabras, el Esquema 3.5 sugiere que la borilación de arenos con HBpin para dar aril-Bpin e hidrógeno molecular promovida por el complejo **4** podría producirse a través de dos rutas: areno y borano. La primera de ellas, *ruta areno*, implicaría la activación inicial del enlace C-H del areno seguida de la reacción entre el complejo arilo resultante y el borano, mientras que la segunda, *ruta borano*, podría proceder a través de la activación inicial del enlace B-H del borano seguida de la reacción del intermedio borilo resultante con el areno.

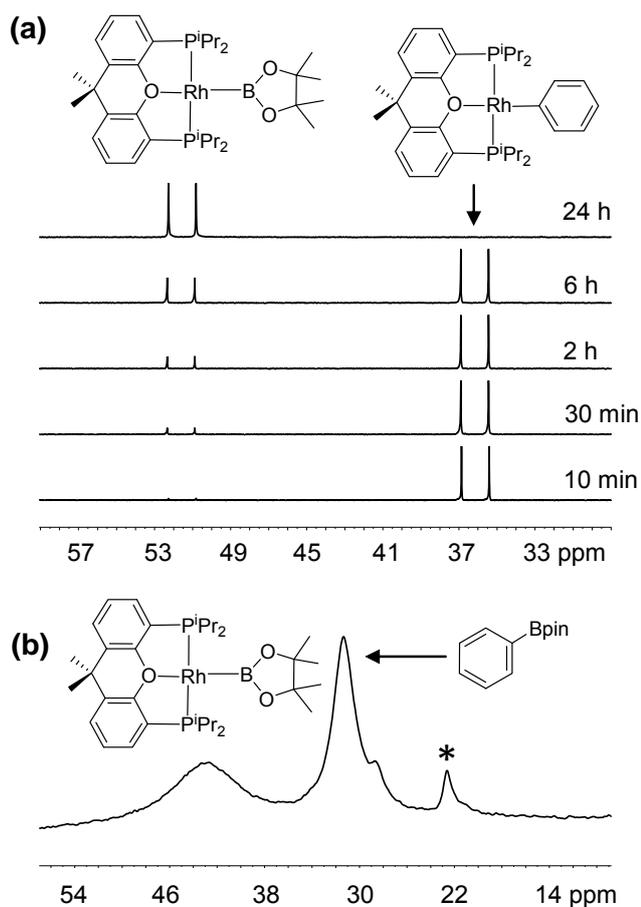
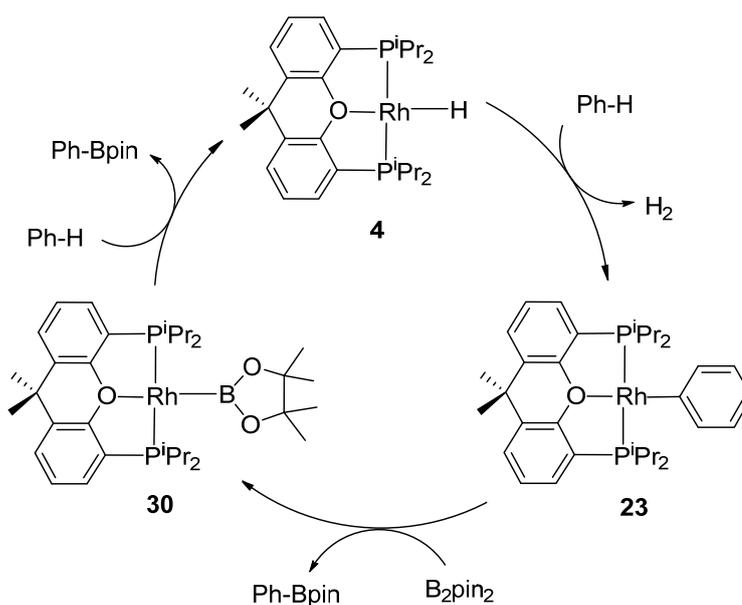
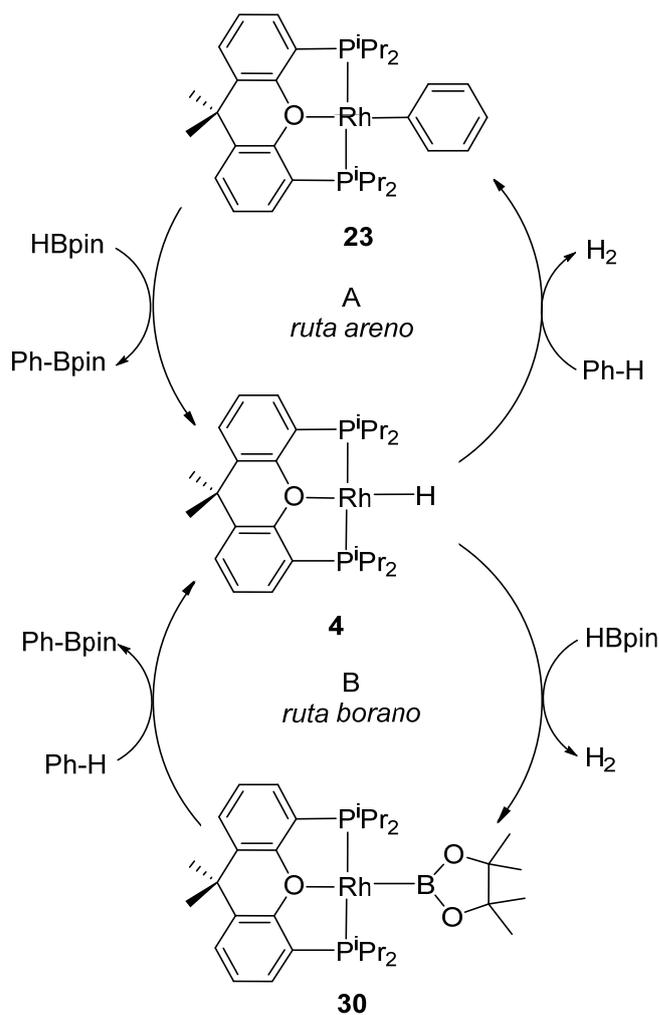


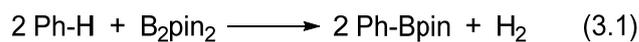
Figura 3.5. (a) Espectros apilados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrando la transformación de **23** en **30** mediante reacción con B_2pin_2 (tolueno, $60\text{ }^\circ\text{C}$). (b) Espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla después de 24 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$. * B_2pin_3 (producto de descomposición).



Esquema 3.4



Esquema 3.5

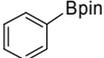
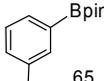
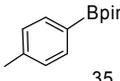
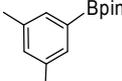
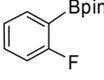
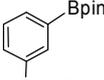
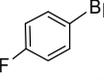
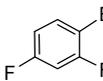
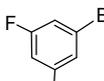
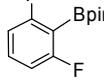
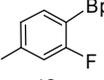
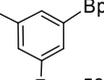
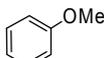
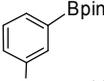
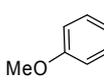


3.5. Borilación catalítica de arenos

Como cabía esperar de las reacciones resumidas en los Esquemas 3.4 y 3.5, el complejo monohidruro **4** es un catalizador eficiente para la borilación de benceno tanto con B_2pin_2 como con HBpin . Las reacciones se han llevado a cabo empleando el areno como disolvente, a 110°C , y usando una relación molar $\text{Rh}:\text{B}$ de 1:25. Al cabo de 24 horas, bajo estas condiciones, la borilación con B_2pin_2 (ec. 3.1) conduce a Ph-Bpin con un rendimiento de 68%, mientras que empleando HBpin (ec. 3.2), el producto

de borilación se obtiene en un 66% de rendimiento. La adición a la disolución catalítica de un equivalente de ciclohexeno, como aceptor de hidrógeno, por equivalente de boro incrementa el rendimiento de las reacciones hasta un 89% en el primer caso y hasta el 95% en el segundo caso. Debido a que la borilación con HBpin, en presencia de ciclohexeno, parece ser más eficiente que empleando B₂pin₂, hemos explorado el alcance de la funcionalización de arenos en estas condiciones. La Tabla 3.1 recoge los arenos estudiados y los resultados obtenidos.

Tabla 3.1. Borilación de arenos catalizada por RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (**4**).^a

Entrada	Areno	Productos ^b	Tiempo (h)	Rendimiento (%) ^c
1			24	100 (95)
2		 65  35	48	100 (98)
3			48	100 (99)
4		 43  38  19	24	100 (99)
5		 44  40  16	24	100 (99)
6		 42  58	24	74 (73)
7		 62  38	24	67 (65)

^a 4 mol % **4**, 2.06 mmol HBpin, 2.00 mmol ciclohexeno, 5 mL de areno, 110 °C.

^b Los números indican la proporción de productos. ^c Rendimiento aislado entre paréntesis.

El complejo **4** no sólo es eficiente en la borilación de benceno (entrada 1), sino que también lo es para bencenos sustituidos con grupos metilo (entradas 2 y 3). En contraste con el precursor relacionado $\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{N}_2)$,⁸⁷ que contiene triisopropilfosfina, la formación de ésteres bencilborónicos no se observa en nuestro caso. Este hecho es consistente con la rigidez y robustez de **4**, impuesta por la difosfina POP, que evita la formación de intermedios η^3 -bencilo, especies clave en la borilación bencílica. El tolueno (entrada 2) es transformado cuantitativamente en los ésteres *meta*- y *para*-tolilborónicos en una proporción molar 65:35, después de 48 h. Esta relación de isómeros es similar a la observada en la reacción estequiométrica de activación del enlace C-H del sustrato (Esquema 3.1), sugiriendo que bajo estas condiciones, tolueno como disolvente a 110 °C, la *ruta areno* es la predominante en la catálisis (A en el Esquema 3.5) y que las reacciones de los derivados toliolo **24a** y **24b** con HBpin son rápidas. Por lo tanto, la selectividad del proceso está gobernada por la cinética de la activación del enlace C-H del tolueno. También de acuerdo con el Esquema 3.1, la borilación de *m*-xileno (entrada 3) se produce cuantitativamente en la posición *meta* a ambos sustituyentes.

La borilación de los fluorarenos es más complicada. Para fluorobenceno (entrada 4) y 1,3-difluorobenceno (entrada 5) se observan mezclas de los tres posibles isómeros, en contraste con la selectividad observada en las reacciones de activación de enlace C-H de estos arenos (Esquema 3.2). Cabe señalar que incluso, para 1,3-difluorobenceno, la borilación del enlace C-H situado entre ambos átomos de flúor es la menos favorecida. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para metilbencenos, dado que también sugieren que la selectividad de la catálisis se rige por la cinética de las activaciones de los enlaces C-H del areno. La borilación de 3-fluorotolueno

(entrada 6) parece estar gobernada por el sustituyente metilo, que mantiene al fragmento borilo alejado de él.

El anisol (entrada 7) muestra un comportamiento similar al del tolueno, sugiriendo que el átomo de oxígeno del éter no juega ningún papel significativo en la selectividad del proceso.

3.6. Conclusiones

Este Capítulo muestra que el complejo monohidruro plano-cuadrado $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ promueve la activación C-H de arenos, la activación B-H de pinacolborano y catecolborano y la borilación estequiométrica y catalítica de arenos.

Los productos de activación C-H dependen de los sustituyentes del areno. Los grupos metilo mantienen alejado al fragmento metálico, mientras que los sustituyentes flúor lo acercan. Por lo tanto, la selectividad observada sugiere que la activación está controlada termodinámicamente.

La activación B-H de boranos es un proceso diastereoselectivo con orientación específica del enlace B-H. La adición oxidante tiene lugar a lo largo del eje O-Rh-H del monohidruro $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$, con el átomo de boro sobre el hidruro, y conduce de manera selectiva a los intermedios *trans*-dihidruro-borilo de rodio(III) $\text{RhH}_2(\text{BR}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{BR}_2 = \text{Bpin}, \text{Bcat}$), que pierden hidrógeno molecular para dar derivados borilo plano-cuadrados de rodio(I), $\text{Rh}(\text{BR}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{BR}_2 = \text{Bpin}, \text{Bcat}$). La caracterización por rayos X de uno de ellos nos ha permitido describir la primera estructura de un compuesto de este tipo.

El borilación estequiométrica de arenos con pinacolborano puede tener lugar a través de dos caminos: *la ruta areno* y *la ruta borano*. La primera de ellas, implica la activación inicial del enlace C-H del areno seguida de la reacción del intermedio arilo resultante con el borano, mientras que la *ruta borano* implica la activación inicial del enlace B-H del borano y la posterior reacción del intermedio borilo resultante con el areno. A pesar de esto, la comparación entre las selectividades observadas en la activación estequiométrica de enlaces C-H de arenos y la borilación catalítica del areno sugiere que bajo las condiciones empleadas experimentalmente en la catálisis, la *ruta areno* es la vía predominante para la formación de los productos borilados y que la selectividad del proceso se rige por la cinética de la activación del enlace C-H de los arenos.

En conclusión, la rigidez y robustez proporcionada por la difosfina 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno, junto con la hemilabilidad de su átomo de oxígeno, confieren al complejo monohidruro plano-cuadrado $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ la capacidad de borilar arenos, de servir como modelo para el estudio de las etapas estequiométricas del proceso, y de ser el producto de partida adecuado para aislar y caracterizar los intermedios clave del proceso.

Capítulo 4

Evidencias concluyentes sobre el mecanismo de borilación descianativa mediada por rodio

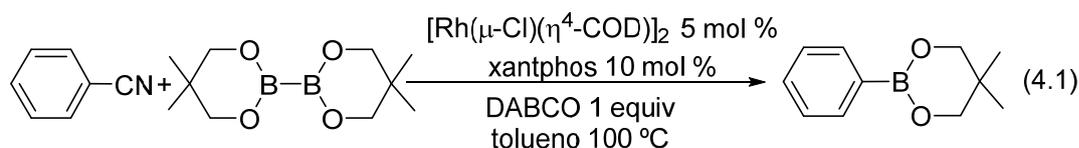
4.1. Introducción

Las reacciones de borilación catalizadas por metales de transición son de gran interés, ya que los ésteres organoborónicos y los ácidos borónicos son intermedios muy útiles en numerosos procesos que conducen a estructuras moleculares con aplicaciones que van desde las farmacéuticas y agroalimentarias hasta en ciencia de los materiales.^{64c,65,88} En este contexto, una de las herramientas más importantes en la preparación de estas estructuras es la borilación directa de hidrocarburos. Estas reacciones conducen a productos donde la selectividad de la ruptura del enlace C-H depende de factores estéricos.^{64a,b,66}

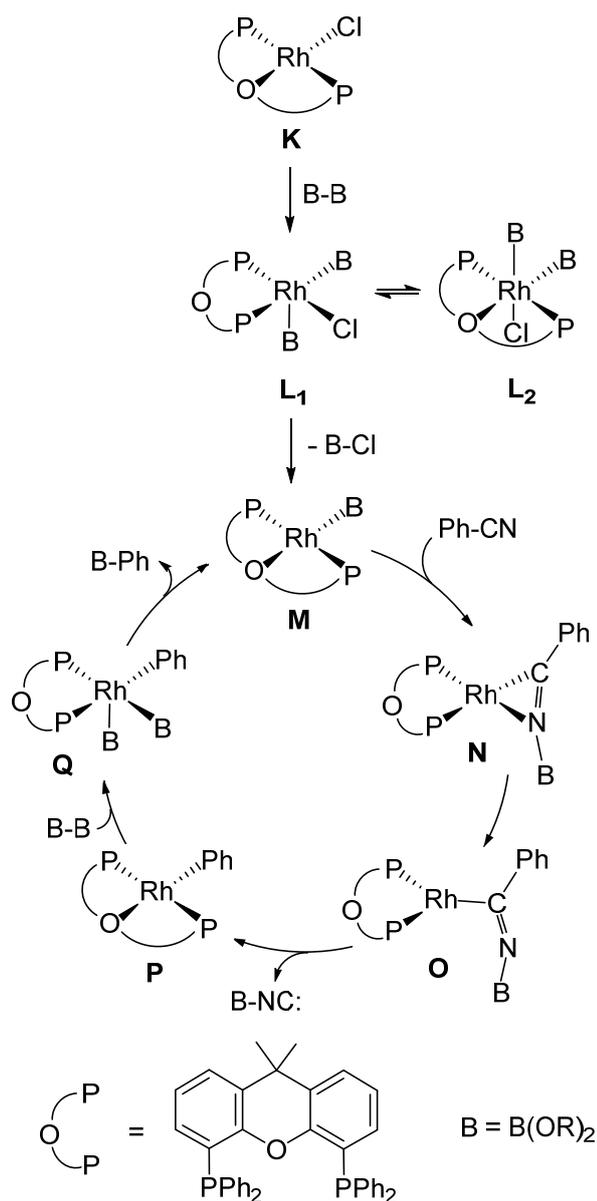
Un importante reto en la química de este siglo es el desarrollo de sistemas que permitan la funcionalización selectiva de una posición específica de un fragmento orgánico particular. Una alternativa prometedora a la borilación directa es el empleo de grupos directores que puedan ser reemplazados por un éster borónico. El grupo nitrilo es un destacado grupo director, común en numerosas moléculas orgánicas y abundante en la naturaleza. Por otro lado, el enlace C-CN es relativamente fuerte (120-135 kcal·mol⁻¹) y su ruptura selectiva es complicada.⁸⁹ Como consecuencia de todo esto, la descianación de nitrilos mediada por metales de transición es un reto de gran importancia.⁹⁰

Tobisu, Chatani y colaboradores⁹¹ descubrieron la borilación por descianación selectiva en 2012. Estos autores observaron que, en tolueno, a 100 °C, la reacción de un amplio grupo de cianoarilos con diboranos en presencia de 5 mol % de [Rh(μ -Cl)(η^4 -COD)]₂ (COD = 1,5-ciclooctadieno), 10 mol % de xantphos (xantphos = 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno), y 1.0 equiv de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO)⁹² genera ésteres arilborónicos (ec. 4.1).⁹³ La catálisis es compatible con una

amplia variedad de grupos funcionales. Aunque este descubrimiento es notable, la estructura del catalizador no está clara y no hay evidencias experimentales del mecanismo de reacción, debido principalmente a que no se ha llevado a cabo un trabajo experimental con este objetivo.



Los estudios teóricos DFT necesitan del apoyo experimental para contribuir a un desarrollo armónico del campo.⁹⁴ A pesar de esto, los grupos de Chatani⁹² y Yao Fu⁹⁵ únicamente han llevado a cabo cálculos, con el objetivo de conocer los detalles mecanísticos de este proceso, asumiendo la formación del complejo RhCl(xantphos), publicado recientemente,^{28b} como pre-catalizador. En ambos casos, los resultados apuntan a que el ciclo catalítico (Esquema 4.1) tiene lugar en cuatro pasos: i) formación de un complejo borilo de rodio(I) resultado de la reacción entre RhCl(xantphos) y el diborano (de **K** a **M**), ii) inserción del nitrilo en el enlace rodio-boro generando un intermedio iminoacilo (de **M** a **O**), iii) extrusión de borilisocianuro para dar un derivado arilo de rodio(I) (de **O** a **P**) y iv) reacción de este último derivado con el diborano para dar el éster arilborónico y regenerar la especie borilo de rodio(I) (de **P** a **M**).



Esquema 4.1

El último paso que se propone en este ciclo se ha discutido en el Capítulo 3 de esta memoria. Además a lo largo de la memoria y como parte de la investigación de compuestos del grupo 8 y 9 con ligandos pinza POP,¹⁷⁻²¹ se ha descrito la preparación y las estructuras de rayos X de los complejos $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**2**), $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**30**) y $\text{RhPh}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**23**) (Gráfico 4.1). Estos derivados bis(diisopropilfosfino)xanteno son los análogos con sustituyentes isopropilo de los

intermedios **K**, **M** y **P** del ciclo mostrado en el Esquema 4.1. A la vista de estos precedentes, decidimos estudiar las reacciones estequiométricas involucradas en las etapas i, ii y iii, usando nuestros complejos como modelo.

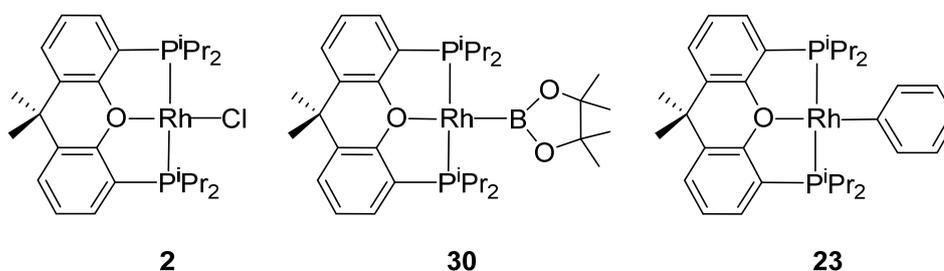


Gráfico 4.1

Este Capítulo muestra el primer estudio experimental del mecanismo de la reacción de borilación con descianación, descubierta por Tobisu, Chatani y colaboradores en 2012 y describe la formación de los intermedios catalíticos, que han sido aislados y caracterizados mediante difracción de rayos X, incluyendo complejos η^1 -iminoacilo *N*-boril sustituidos y los productos resultantes de sus rupturas C-C vía eliminación de borilisocianuro.

4.2. Formación de la especie activa: rodio(I)-borilo versus rodio(III)-hidruro-cloruro-borilo

De acuerdo con los cálculos DFT llevados a cabo por el grupo de Chatani,⁹² la adición oxidante del diborano a **K** debería conducir a una especie clorobis(borilo) de rodio(III) (**L** en el Esquema 4.1), que es alrededor de 25 kcal·mol⁻¹ más estable que los reactivos. La adición tiene una pequeña barrera de activación de 2.6 kcal·mol⁻¹. Este intermedio de rodio(III) evoluciona, a través de una eliminación reductora de *B*-cloropinacolborano (Cl-Bpin), con una barrera de activación de aproximadamente 20 kcal·mol⁻¹, a la especie borilo plano-cuadrada de rodio(I) **M**, que se cree que es el

auténtico catalizador de la reacción. La eliminación reductora desestabiliza el sistema en aproximadamente $17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Existen notables diferencias entre lo esperado de acuerdo con lo calculado teóricamente y lo observado experimentalmente. En contraste con los resultados DFT, el tratamiento de disoluciones de **2** en benceno con 1.0 equiv de bispinacolborano (B_2pin_2), a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 horas conduce al derivado hidruro-cloruro-borilo de rodio(III) $\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**32** en el Esquema 4.2), que se aísla como un sólido blanco con un 78% de rendimiento, y a Ph-Bpin. El complejo **32** ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X. La Figura 4.1 muestra una vista de su estructura. Como es esperado para una coordinación pinza de la difosfina, el esqueleto $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$ tiene forma de T con el centro metálico situado en el vértice común y ángulos P(1)-Rh-P(2), P(1)-Rh-O(1) y P(2)-Rh-O(1) de $157.30(3)$, $81.62(5)$ y $81.98(5)^\circ$, respectivamente. Así, la geometría alrededor del átomo del rodio se puede describir como un octaedro distorsionado con el grupo borilo situado en posición *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ($\text{B}(1)\text{-Rh-O}(01) = 176.06(12)^\circ$), y con el ligando hidruro situado *trans* al ligando cloruro ($\text{H}(01)\text{-Rh-Cl}(1) = 176.06(12)^\circ$). La distancia del enlace Rh-B de $1.990(4)\text{Å}$ es similar a las distancias de enlace Rh(III)-B ya publicadas.^{87,96}

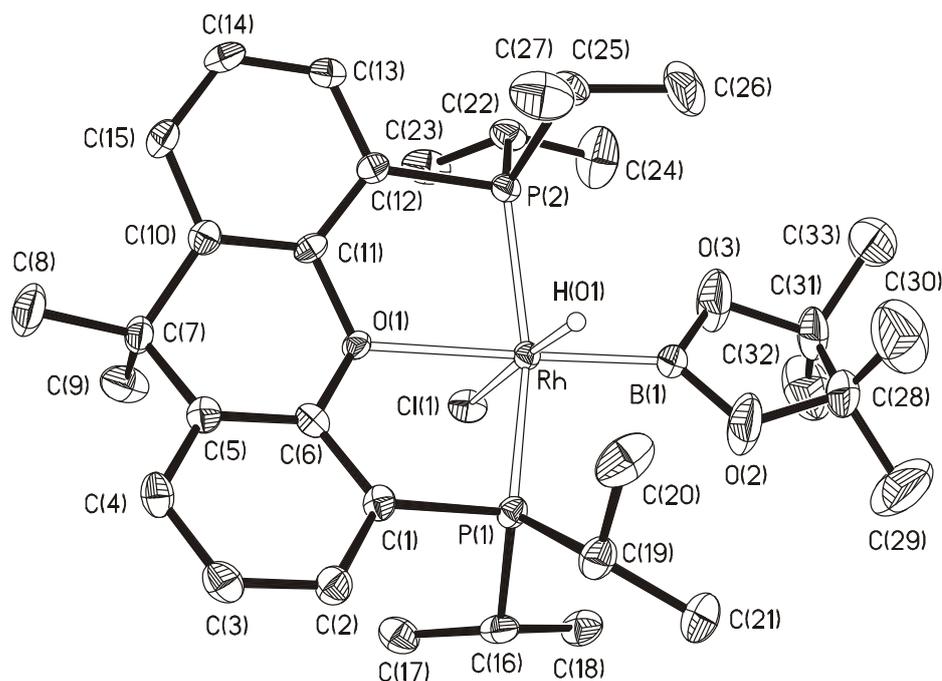


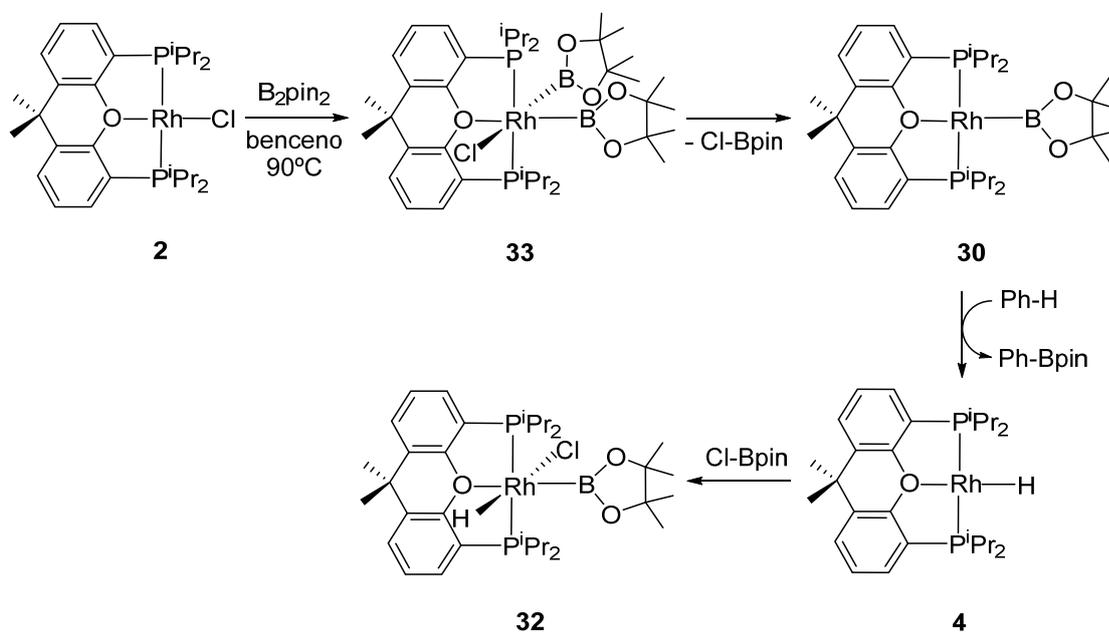
Figura 4.1. Diagrama ORTEP del complejo **32** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto el ligando hidruro) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°): Rh-P(1) = 2.2789(8), Rh-P(2) = 2.2893(8), Rh-Cl(1) = 2.4595(8), Rh-O(1) = 2.3019(19), Rh-B(1) = 1.990(4); P(1)-Rh-P(2) = 157.30(3), P(1)-Rh-O(1) = 81.62(5), P(2)-Rh-O(1) = 81.98(5), P(1)-Rh-Cl(1) = 97.57(3), P(2)-Rh-Cl(1) = 96.51(3), P(1)-Rh-B(1) = 97.78(11), P(2)-Rh-B(1) = 97.51(11), O(1)-Rh-Cl(1) = 84.98(5), Cl(1)-Rh-B(1) = 98.97(11), B(1)-Rh-H(01) = 77.7(12), O(1)-Rh-B(1) = 176.06(12), O(1)-Rh-H(01) = 98.3(12), H(01)-Rh-Cl(1) = 176.5(12).

Esta estructura es como la de los derivados de sililo relacionados $\text{RhHCl}(\text{SiR}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiHPh}_2$ (**12**), SiEt_3 (**13**)), descritos en el Capítulo 2, con el ligando Bpin ocupando la posición del grupo sililo, de acuerdo con la marcada relación diagonal existente entre el boro y el silicio, que es también evidente en la química de los metales del grupo del platino.⁸³ Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **32**, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente, son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 4.1. El espectro de RMN de ^1H muestra la resonancia hidruro a -15.66 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento Rh-H y H-P de 26.6 y 15.4 Hz, respectivamente. Como cabe esperar de la equivalencia de los

grupos P^iPr_2 , el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene a 52.8 ppm un doblete con una constante de acoplamiento P-Rh(III) típica de 118.4 Hz. En el espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$, el grupo Bpin muestra a 36.0 ppm un señal ancha.

El Esquema 4.2 recoge las reacciones implicadas en la formación de **32**. De acuerdo con los resultados teóricos, inicialmente el complejo **2** adiciona B_2pin_2 formando el intermedio bis(borilo) $RhCl(Bpin)_2\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**33**), análogo con sustituyentes iPr a **L**. Este intermedio, a través de la eliminación reductora de Cl-Bpin, genera el complejo borilo plano-cuadrado de rodio(I) **30** que, como se ha descrito en el Capítulo 3, promueve la borilación directa de arenos. De acuerdo con esto, la rápida reacción de **30** con el disolvente forma PhBpin (producto orgánico de la reacción) y el derivado monohidruro **4**, que como se ha visto en el Capítulo 3, es también un catalizador activo para la borilación directa de arenos con B_2pin_2 y HBpin. La adición oxidante de Cl-Bpin, generado anteriormente, al complejo **4** conduce al derivado **32**. Con el objetivo de confirmar esta secuencia de reacciones y de detectar algunos intermedios de la reacción, ésta se siguió por espectroscopía de RMN de $^{31}P\{^1H\}$. La Figura 4.2 muestra el espectro al cabo de 2.5 h de reacción. Éste contiene una resonancia a 41.4 ppm, además de las asignadas a los complejos **2** y **32**, que de acuerdo con el valor de la constante de acoplamiento Rh-P de 125 Hz, podría corresponder a una especie de Rh(III). Pensando que esta resonancia podría ser debida al intermedio bis(borilo) **33** (δ_{11B} , 32-42), añadimos 1.0 equiv de Cl-Bpin a un tubo de RMN conteniendo **30** en benceno- d_6 . Los espectros resultantes confirmaron esta suposición, mostrando la formación de **33**. La presencia de cuatro resonancias para los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo de la fosfina, a 1.78, 1.73, 1.01 y 0.90 ppm, y de dos señales asignadas a los sustituyentes metilo del heterociclo central, a 1.16 y 1.06 ppm, en el

espectro de RMN de ^1H confirman la disposición mutuamente *cis* de los ligandos borilo. En presencia de 1 equiv de DABCO el complejo **32** también se forma. Sin embargo, en lugar del derivado **33**, se detecta como intermedio el derivado borilo plano-cuadrado de rodio(I) **30** (Figura 4.3). Para confirmar la participación del derivado monohidruro **4**, añadimos Cl-Bpin a un tubo de RMN conteniendo una disolución de **4** en benceno- d_6 , formándose inmediatamente el complejo **32**. La participación de **4** en la formación de **32**, está también soportada por la presencia de alrededor de 0.5 átomos de deuterio en la posición hidruro en el producto resultante de la adición de B_2pin_2 a **2** en benceno- d_6 . Los restantes 0.5 átomos de hidrógeno son el resultado de un proceso de intercambio D/H entre el intermedio $\text{RhD}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**4-d₁**) y los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo de la fosfina.



Esquema 4.2

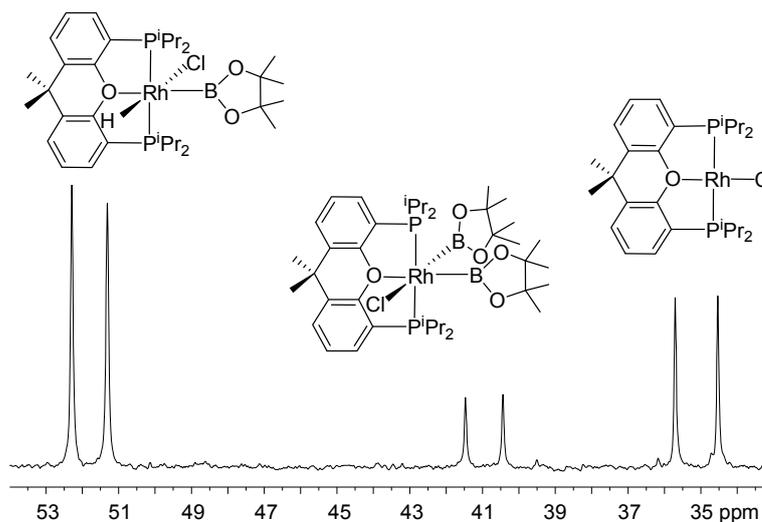


Figura 4.2. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de **2** con B_2pin_2 , a 90°C en benceno, después de 2.5 h, mostrando la formación de **32** a través del intermedio bis(borilo) **33**.

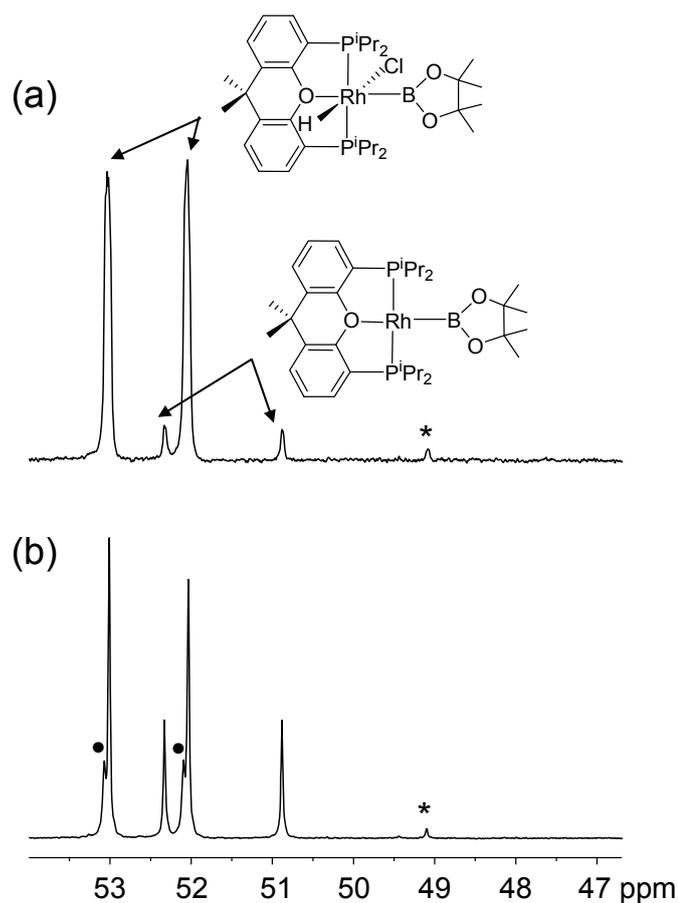
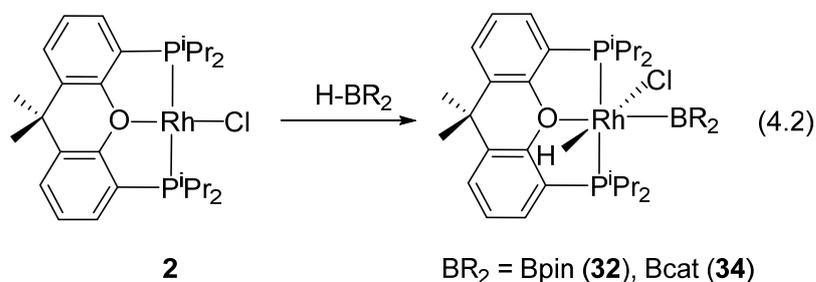


Figura 4.3. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de **2** con B_2pin_2 en presencia de un equiv de DABCO, a 90°C , en benceno (a) y en benceno- d_6 (b), después de 5.5 h, mostrando la formación de **32** a través del derivado **30**. (●) Isotópomo $\text{RhDCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$. (*) óxido de difosfina.

Estos resultados demuestran que, de hecho, la adición de $B_2(OR)_4$ a **K** conduce a **M** vía los intermedios de rodio(III) $RhCl\{B(OR)_2\}_2(POP)$ (**L**) aunque, en ausencia de nitrilo, los compuestos de rodio(III) $RhHCl\{B(OR)_2\}(POP)$ se forman como resultado de una reacción lateral de **K** con el disolvente y posterior adición de $Cl-B(OR)_2$ al complejo monohidruro plano-cuadrado de rodio(I) resultante. Con el fin de demostrar que la especie **L** es ciertamente el catalizador en la reacción de borilación con descianación hemos llevado a cabo la catalisis en las mismas condiciones que las empleadas por Tobisu, Chatani y colaboradores partiendo del complejo **30**, 4-(trifluorometil)-benzonitrilo y B_2pin_2 . Al cabo de 15 h, el producto de la borilación con descianación 4-trifluorometilfenilboronato de pinacol se formó cuantitativamente.

El complejo **32** también se preparó y aisló con un 80% de rendimiento por adición oxidante de HBpin al derivado plano-cuadrado de rodio(I) **2**. De manera similar, la adición de catecolborano (HBcat) a **2** conduce al análogo catecolborilo $RhHCl(Bcat)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**34**), que se aísla como un sólido blanco con un rendimiento del 78% (ec. 4.2). De acuerdo con **32**, el espectro de RMN de 1H del complejo **34**, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente, muestra una resonancia hidruro a -14.96 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de 26.5 y 14.4 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene un doblete ($J_{P-Rh} = 110$ Hz) a 57.7 Hz, debido a la equivalencia de los grupos P^iPr_2 , mientras que en el espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$ se observa una señal ancha a 40.9 ppm. Hay que destacar la alta estabilidad de estas especies de rodio(III) hacia la reducción del centro metálico. En contraste a **32** y **34**, y como hemos visto en el Capítulo 3, los homólogos dihidruro $RhH_2(BR_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ ($BR_2 = Bpin$ (**28**), Bcat (**29**)) eliminan hidrógeno molecular para producir los derivados borilo de rodio(I) correspondientes. Esta

diferencia de comportamiento apunta de nuevo a que las especies saturadas d^6 $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$ que contienen el ligando cloruro π -donor son más reacias a sufrir eliminación reductora que las que no contienen ningún ligando π -donor.

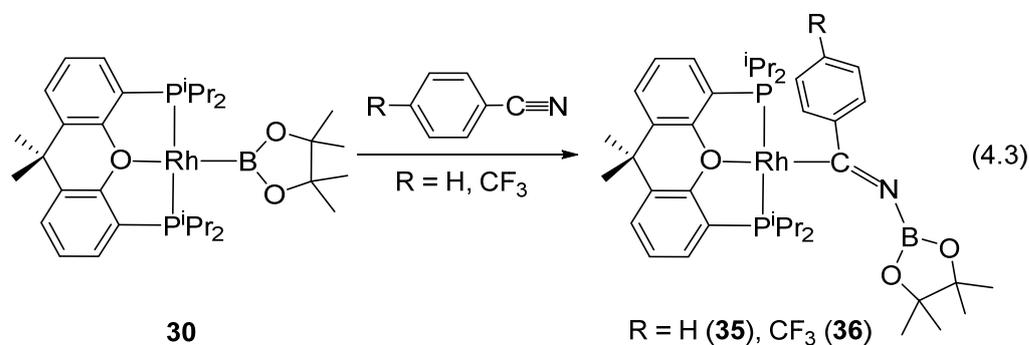


4.3. Inserción del nitrilo: Naturaleza del intermedio iminoacilo

En la publicación original,^{91a} Tobisu, Chatani y colaboradores propusieron que una vez formada la especie borilo de rodio(I) **M**, la inserción del triple enlace C-N del nitrilo en el enlace Rh-B del complejo debería conducir a un derivado “*rodioiminilo*” resultado de la migración del grupo borilo al átomo de carbono electrófilo del nitrilo, en contraste con la típica regioquímica de la borilación de enlaces múltiples insaturados polares,⁹⁷ asumiendo un boro nucleofílico.⁹⁸ Posteriormente, sobre la base de los cálculos DFT se propuso la formación de un intermedio plano-cuadrado η^2 -iminoacilo **N** que evolucionaría a una especie η^1 -iminoacilo **O**, con una geometría en forma de T.^{92,95}

Llegados a este punto, nos interesaba saber si los intermedios η^1 -iminoacilo *N*-boril sustituidos podían formarse y su naturaleza. Existen unos pocos complejos de metales de transición con ligandos η^2 -iminoacilo *N*-boril sustituidos que hayan sido aislados⁹⁹ y se ha demostrado que intermedios η^2 -iminoacilo *N*-silil sustituidos juegan un papel fundamental en reacciones de activación C-C de nitrilos alquílicos y arílicos.¹⁰⁰ Por

ello, decidimos estudiar las reacciones de inserción empleando como producto de partida el derivado **30**. A temperatura ambiente, el tratamiento de disoluciones de este complejo plano-cuadrado borilo de rodio(I) con 1.0 equiv de benzonitrilo y 4-(trifluorometil)benzonitrilo conduce, de forma inmediata, a la formación de los derivados plano-cuadrados η^1 -iminoacilo *N*-boril sustituidos $\text{Rh}\{\text{C}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)=\text{NBpin}\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**35**), *p*- CF_3 (**36**)) sin precedentes, y que han sido aislados como sólidos naranjas con un 91% (**35**) y un 74% (**36**) de rendimiento.



Ambos compuestos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X. Las estructuras demuestran su formación y revelan notables diferencias con las estructuras resultantes de la optimización por cálculos DFT. La estructura de **35** tiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 4.4 muestra un dibujo de una de ellas. A diferencia de las estructuras optimizadas **N** y **O**, la fosfina actúa como un ligando tridentado con ángulos $\text{P}(1)\text{-Rh}(1)\text{-P}(2)$, $\text{P}(1)\text{-Rh}(1)\text{-O}(3)$, y $\text{P}(2)\text{-Rh}(1)\text{-O}(3)$ de $162.42(6)^\circ$ y $162.34(6)^\circ$, $81.84(11)^\circ$ y $80.74(11)^\circ$, y $81.49(11)^\circ$ y $81.61(11)^\circ$, respectivamente. Así, La geometría alrededor del átomo del rodio es prácticamente plano-cuadrada con el ligando donador $\eta^1\text{-C}$ dispuesto *trans* al átomo de oxígeno ($\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-O}(3) = 175.6(2)^\circ$ y $174.8(2)^\circ$). La máxima desviación en el plano formado por los átomos $\text{Rh}(1)$, $\text{C}(1)$, $\text{P}(1)$, $\text{O}(3)$ y $\text{P}(2)$ es $0.0868(16) \text{ \AA}$ en una molécula y $-0.0488(18) \text{ \AA}$ en la otra,

implicando a los átomos P(2) y Rh(1), respectivamente. Las longitudes de enlace Rh(1)-C(1) de 1.943(6) y 1.955(6) Å y las distancias C(1)-N(1) de 1.298(7) y 1.279(7) Å, son consistentes con enlaces simple y doble, respectivamente, mientras los ángulos alrededor de C(1), entre 125° y 114°, están de acuerdo con una hibridación sp^2 de este átomo. Las longitudes de enlace N(1)-B(1) de 1.388(8) y 1.377(8) Å, junto con los ángulos formados por los átomos C(1)-N(1)-B(1) de 143.3(6)° y 142.7(6)°, sugieren un carácter notable de doble enlace para el enlace N(1)-B(1) y, en consecuencia, un carácter alénico significativo del ligando donador η^1 -C. Esto es resultado de la donación π adicional del átomo de nitrógeno al orbital p vacío del átomo de boro.

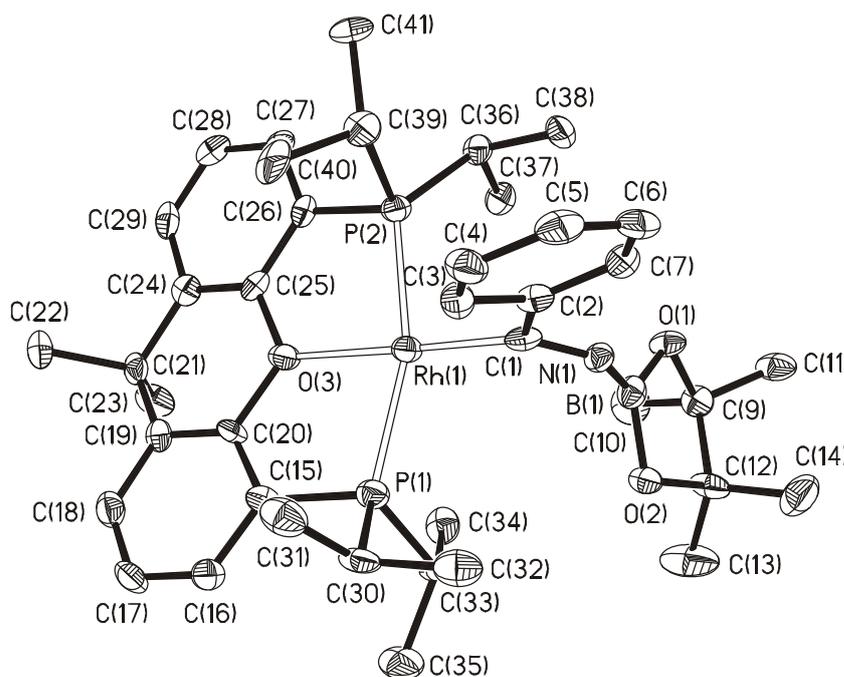


Figura 4.4. Diagrama ORTEP del complejo **35** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh(1)-P(1) = 2.2693(17), 2.2489(18), Rh(1)-P(2) = 2.2460(17), 2.2583(18), Rh(1)-C(1) = 1.943(6), 1.955(6), Rh(1)-O(3) = 2.249(4), 2.287(4), C(1)-N(1) = 1.298(7), 1.279(7), N(1)-B(1) = 1.388(8), 1.377(8); P(1)-Rh(1)-P(2) = 162.42(6), 162.34(6), P(1)-Rh(1)-O(3) = 81.84(11), 80.74(11), P(2)-Rh(1)-O(3) = 81.49(11), 81.61(11), P(1)-Rh(1)-C(1) = 100.97(18), 99.99(18), P(2)-Rh(1)-C(1) = 96.01(18), 97.52(18), O(3)-Rh(1)-C(1) = 175.6(2), 174.8(2), Rh(1)-C(1)-N(1) = 124.1(5), 125.2(5), C(1)-N(1)-B(1) = 143.3(6), 142.7(6), Rh(1)-C(1)-C(2) = 121.8(4), 119.9(4), C(2)-C(1)-N(1) = 114.1(5), 114.9(5).

La estructura de **36** (Figura 4.5) es similar a la de **35** con ángulos P(1)-Rh-P(2), P(1)-Rh-O(1), P(2)-Rh-O(1), y C(1)-Rh-O(1) de 160.30(6)°, 82.44(12)°, 82.72(11)°, y 178.5(2)°, respectivamente. Las distancias Rh-C(1), C(1)-N(1), y N(1)-B(1) de 1.946(6), 1.274(8), y 1.399(9) Å son estadísticamente idénticas a las longitudes de enlace encontradas en **35**. El ángulo C(1)-N(1)-B(1) de 155.5(6)° apoya la naturaleza alénica del ligando C(*p*-CF₃-Ph)-N-Bpin y su comparación con la de **35** revela una influencia marcada del sustituyente de C(1) en el enlace N-B.

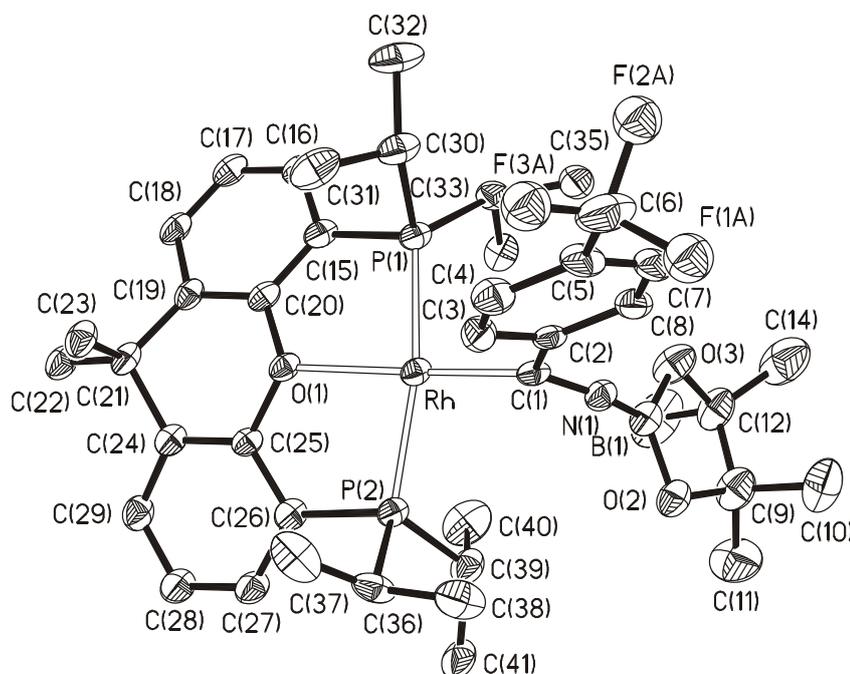
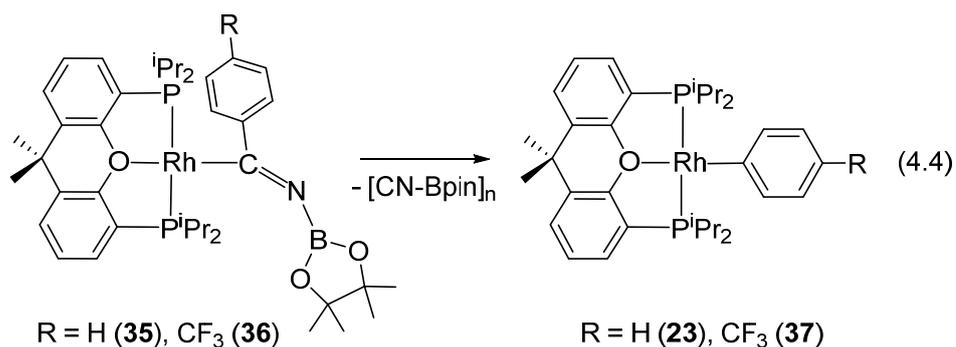


Figura 4.5. Diagrama ORTEP del complejo **36** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2606(18), Rh-P(2) = 2.2450(18), Rh-C(1) = 1.946(6), Rh-O(1) = 2.246(4), C(1)-N(1) = 1.274(8), N(1)-B(1) = 1.399(9); P(1)-Rh-P(2) = 160.30(6), P(1)-Rh-O(1) = 82.44(12), P(2)-Rh-O(1) = 82.72(11), P(1)-Rh-C(1) = 96.39(18), P(2)-Rh-C(1) = 98.65(18), O(1)-Rh-C(1) = 178.5(2), Rh-C(1)-N(1) = 129.2(5), Rh-C(1)-C(2) = 116.1(5), C(1)-N(1)-B(1) = 155.5(6), C(2)-C(1)-N(1) = 114.6(6).

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **35** y **36** en benceno- d_6 , a temperatura ambiente son consistentes con las estructuras mostradas en las Figura 4.4 y 4.5. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la resonancia debida al átomo de carbono metalado C(1) se observa alrededor de 209 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de alrededor de 43 Hz y 10 Hz, respectivamente. El grupo Bpin muestra una resonancia ancha alrededor de 27 ppm en los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, mientras que la equivalencia de los grupos $^i\text{Pr}_2$ da lugar a un doblete ($J_{\text{P-Rh}} \approx 187\text{-}191$ Hz) alrededor de 37 ppm en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

4.4. Migración del grupo fenilo

A pesar de que los resultados DFT indican que la formación de **P** desde **N** y **O** es un proceso endergónico de 21.0 y 14.0 kcal·mol⁻¹,⁹² respectivamente, el calentamiento de disoluciones de **35** y **36**, a 50 °C, durante 72 h conduce a los derivados arilo Rh(C₆H₅){xant(P^{*i*}Pr₂)₂} (**23**) y Rh(*p*-CF₃-C₆H₄){xant(P^{*i*}Pr₂)₂} (**37**), respectivamente. Su formación es el resultado de extrusión de “borilisocianuro”, que polimeriza formando un sólido amarillo, sensible al aire e insoluble que contiene una banda en el espectro de IR a 2116 cm⁻¹ (ec. 4.4). De acuerdo con la participación de estos derivados arilo en el proceso catalítico, la reacción de **23** y **37** con B₂pin₂ conduce al correspondiente éster borónico y regenera el complejo borilo de rodio(I) **30**.



El complejo **37** se aísla como un sólido rojo con un 72% de rendimiento y fue caracterizado por difracción de rayos X. La estructura (Figura 4.6) demuestra su formación. Como era esperado, la geometría de coordinación alrededor del átomo de rodio es casi plano-cuadrada con la difosfina coordinada en modo *mer* ($\text{P}(1)\text{-Rh-P}(1\text{A}) = 164.09(5)^\circ$) y $\text{P}(1)\text{-Rh-O}(1) = 82.24(2)^\circ$) y el grupo arilo situado en posición *trans* al átomo de oxígeno ($\text{C}(1)\text{-Rh-O}(1) = 178.6(2)^\circ$). La máxima desviación encontrada en el plano formado por los átomos Rh, C(1), O(1), P(1) y P(1A) es 0.0174(24) Å para Rh. El anillo aromático metalado se sitúa perpendicular al plano de coordinación con un ángulo diedro de 90° . La distancia Rh-C(1) de 1.983(6) Å compara bien con la encontrada en el complejo **23** y en otros complejos arilo plano-cuadrados de rodio(I) (1.84 – 2.10).⁷³ En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente la resonancia más destacable es la correspondiente a C(1), que aparece a 173.8 ppm como un doble triplete con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 40.9 y 11.8 Hz, respectivamente. De acuerdo con la equivalencia de los grupos P^iPr_2 , el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene a 37.5 ppm un doblete con una constante de acoplamiento típica P-Rh(I) de 173.5 Hz.

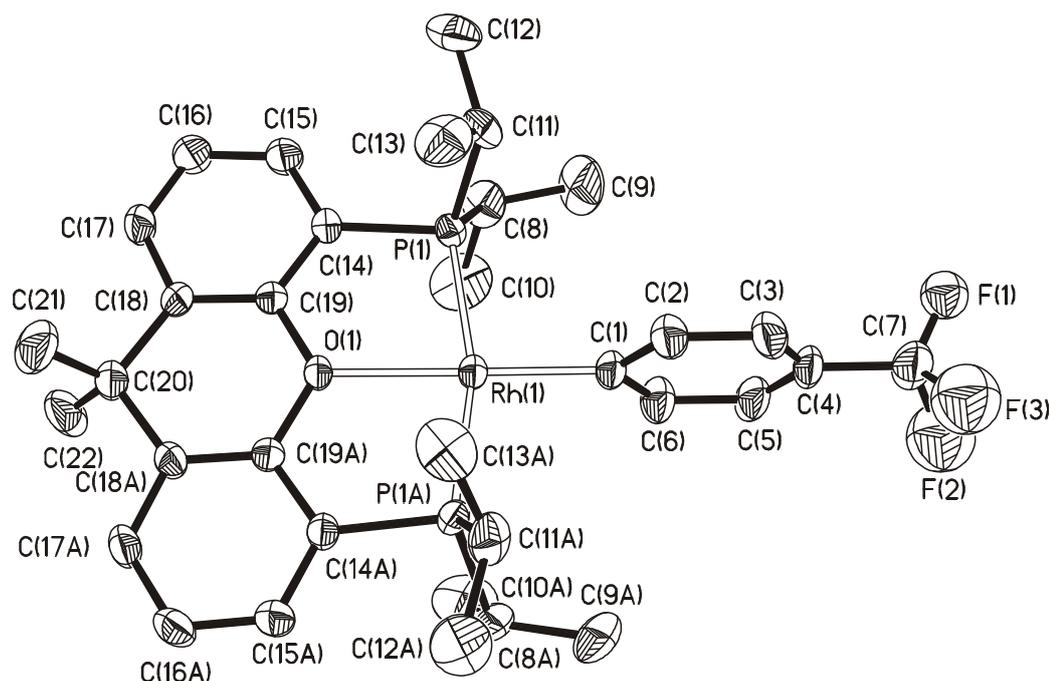


Figura 4.6. Diagrama ORTEP del complejo **37** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh(1)-P(1) = 2.2434(10), Rh-C(1) = 1.983(6), Rh(1)-O(1) = 2.221(4); P(1)-Rh(1)-P(1A) = 164.09(5), P(1)-Rh(1)-O(1) = 82.24(2), P(1)-Rh(1)-C(1) = 97.71(2), O(1)-Rh-C(1) = 178.6(2).

4.5. Conclusiones

Este estudio muestra las reacciones estequiométricas que forman el ciclo catalítico de la borilación con descianación de nitrilos mediada por rodio y las estructuras de rayos X de los principales intermedios de la catálisis.

El verdadero catalizador del proceso es el derivado plano-cuadrado $\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{POP})$ que se forma a través de un intermedio de rodio(III) bis(borilo), generado por adición oxidante de $\text{B}_2(\text{OR})_4$ al precursor catalítico $\text{RhCl}(\text{POP})$ y posterior eliminación reductora de $\text{Cl-B}(\text{OR})_2$. En ausencia de sustrato el catalizador evoluciona a un derivado de rodio(III) $\text{RhHCl}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{POP})$, como consecuencia de

la borilación del disolvente (tolueno) y la adición oxidante del Cl-B(OR)₂, eliminado, al monohidruro resultante.

Una vez generado el catalizador, la inserción del triple enlace C-N de los sustratos RCN en el enlace Rh-B conduce a las especies plano-cuadradas η^1 -iminoacilo *N*-boril sustituidas de rodio(I) Rh[C(R)=N{B(OR)₂}](POP), con la difosfina tridentada en modo *mer* y el ligando donador η^1 -C formado, que tiene un carácter alénico significativo. No se han encontrado evidencias de la participación de intermedios plano-cuadrados η^2 -iminoacilo, ni de intermedios η^1 -iminoacilos con geometría en forma de T. Los complejos η^1 -iminoacilo Rh[C(R)=N{B(OR)₂}](POP) evolucionan a derivados arilo de rodio(I) como resultado de la extrusión de borilisocianuro, que polimeriza en el medio de reacción. Las reacciones de los compuestos arilo de rodio(I) con B₂(OR)₄ conducen a los productos de la catálisis, cerrando el ciclo.

Demasiados ciclos catalíticos de reacciones orgánicas relevantes se postulan sobre la base de simples especulaciones, incluso algunos de ellos sin tener en cuenta conceptos básicos de la química organometálica. Otras veces, cálculos DFT reemplazan a evidencias experimentales, que pueden obtenerse con facilidad. En contraste con estos usos, en este Capítulo, presentamos el mecanismo de una reacción importante descubierta recientemente sobre la base del estudio experimental de cada una de las etapas elementales del proceso, el aislamiento y caracterización espectroscópica y estructural de todos los intermedios relevantes involucrados, incluyendo sus estructuras de rayos X.

Conclusiones Generales

Este estudio muestra las diferencias de comportamiento entre los fragmentos $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{M}$ de rodio e iridio, debido al mayor carácter reductor del iridio y su preferencia por formar compuestos saturados. Así, en el caso del iridio se aíslan complejos saturados d^6 octaédricos, mientras que con rodio se obtienen los derivados insaturados d^8 plano-cuadrados y d^6 pentacoordinados.

La rigidez y robustez proporcionada por la fosfina y la hemilabilidad del átomo de oxígeno permite estabilizar una gran variedad de compuestos insaturados con el fragmento $\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\text{Rh}$, siendo el complejo de rodio $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ el de mayor relevancia, ya que a partir de este derivado monohidruro hemos desarrollado un procedimiento sencillo para la síntesis de derivados plano-cuadrado insaturados de rodio(I) con ligandos sililo y borilo, mediante reacciones de activación de enlace Si-H y B-H, respectivamente.

Este complejo monohidruro promueve la activación C-H de arenos. Los productos dependen de los sustituyentes del areno. Los grupos metilo alejan al fragmento metálico, mientras que los sustituyentes flúor lo acercan. Por lo tanto, la selectividad observada sugiere que la activación C-H está controlada termodinámicamente.

La activación B-H de boranos y C-H de arenos promovida por el complejo monohidruro hace posible la borilación estequiométrica y catalítica de arenos. El estudio etapa por etapa de la reacción, permite aislar y caracterizar los intermedios clave del proceso.

Durante el estudio experimental el mecanismo de la reacción de borilación por descianación mediada por rodio hemos aislado los intermedios implicados, siendo uno

de ellos una especie plano-cuadrada η^1 -iminoacilo *N*-boril sustituida de rodio(I) sin precedentes en la bibliografía.

Parte Experimental

PE.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O.

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron entre 400 y 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflection).

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron en espectrómetros BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300, BRUKER Avance 400, BRUKER Avance 500 y VARIAN GEMINI 2000. A lo largo de esta parte experimental las constante de acoplamiento J y N ($N = J_{\text{P-H}} + J_{\text{P'-H}}$ para ^1H ; $N = J_{\text{P-C}} + J_{\text{P'-C}}$ para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) se expresan en hercios (Hz), y los desplazamientos químicos (δ) relativos a la señal residual del disolvente deuterado en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a la señal de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%) en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a la señal de SiMe_4 en los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, a la señal de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en los espectros de ^{11}B y a la señal de CFCl_3 en los espectros de ^{19}F , se expresan en partes por millón (ppm). La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de ^1H - ^1H COSY, ^2H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, ^{19}F , $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC y NOE.

Los espectros de ionización de masas se registraron en un espectrómetro Bruker MicroTof-Q con analizador híbrido Q-TOF de alta resolución.

PE.2. Materiales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire, usando técnicas de schlenk o caja seca.

Los disolventes se secaron mediante los procedimientos habituales y se destilaron bajo argón antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un aparato de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Para las reacciones llevadas a cabo con boranos, que requieren condiciones más anhidras, se procedió a un secado posterior de los disolventes (P_2O_5 para el pentano, Na en el caso del tolueno o Na + benzofenona para el THF).

Previamente al estudio de reactividad de los boranos, el material de vidrio fue sililado con una disolución al 5% de Me_3SiCl en diclorometano.

Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron sin posterior purificación, con las excepciones de los alcoholes y los arenos empleados en las reacciones de catálisis que se secaron por procedimientos estándares y se destilaron en atmosfera de argón, y del catecolborano que se sublimó en un horno de bolas a presión reducida. El reactivo ClBpin,¹⁰¹ la sal $NaBArF_4 \cdot 2H_2O$,¹⁰² la difosfina 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno¹⁷ y los productos de partida $[Rh(\mu-Cl)(C_8H_{14})_2]_2$ (**1a**) y $[Ir(\mu-Cl)(C_8H_{14})_2]_2$ (**1b**)¹⁰³ se sintetizaron siguiendo las metodologías descritas en la bibliografía.

PE.3. Análisis de Rayos X

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros Bruker Smart Apex CCD o Bruker Smart Apex 2 CCD, dotados con un detector de área. Los aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de 2.4 kW (radiación de molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y que opera a 50 kV entre 30 y 40 mA. Las tomas de datos se extendieron, en general, sobre toda la esfera de Ewald. Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización y, también, para

corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando el programa SADABS (basado en el método de Blessing).¹⁰⁴ Las estructuras se resolvieron por Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXTL¹⁰⁵ que optimiza $\omega(F_o^2 - F_c^2)^2$. Para los átomos diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento anisótropos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a los centros metálicos de rodio e iridio se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. En los casos en los que se detectó la presencia de desorden estático en alguna parte de la molécula, ésta se refinó empleando posiciones alternativas para un determinado átomo o para un grupo de ellos con ocupaciones complementarias. Los parámetros de acuerdo R_w y “goodness of fit (S)” están basados en F^2 , mientras que los factores convencionales R lo están en F . Los parámetros de refinamiento de cada cristal se pueden consultar en la web www.acs.org (Capítulo 1: DOI:10.1021/ic4002658; Capítulo 2: DOI:10.1021/ic401931; Capítulo 3: DOI:10.1021/acs.organomet.5b00176; Capítulo 4: DOI:10.1021/jacs.5b07357).

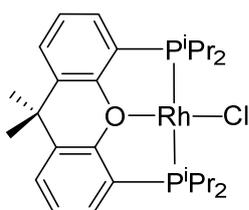
PE.4. Análisis cinéticos

Para el estudio de intercambio entre poblaciones iguales de ligandos hidruro localizados en la región de campo alto de los espectros de RMN de ^1H , los datos cinéticos del intercambio se obtuvieron por simulación de los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ a distintas temperaturas utilizando el programa gNMR¹⁰⁶ v4.01 para Windows, Cherwell Scientific Publishing Limited. Las constantes de velocidad (k) a

distintas temperaturas se obtuvieron por comparación de los espectros calculados con los experimentales.

Los parámetros de activación ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger fueron obtenidos a través del análisis por mínimos cuadrados de la representación $\ln(k/T)$ frente al inverso de la temperatura ($1/T$). Los errores se calcularon mediante las fórmulas de propagación de errores estándar,¹⁰⁷ estimado un 10% de error para constante de velocidad y 1 K para la temperatura.

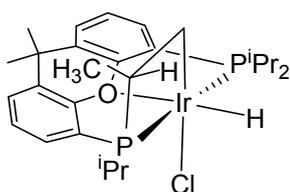
PE.5.Síntesis y caracterización de nuevos compuestos



Preparación de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2). A una suspensión amarilla de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ (**1a**) (550 mg, 0.70 mmol) en *n*-octano (6 mL) se le agrega $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ (630 mg, 1.42 mmol).

La suspensión resultante se calienta a 60°C durante 8 h y se obtiene una suspensión rojiza oscura. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se decanta y se retira la fase líquida. El sólido marrón-anaranjado resultante se lava con pentano (6 x 4 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 823 mg (93%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{ClOP}_2\text{Rh}$: calculado: C, 55.82; H, 6.94; encontrado: C, 55.66; H, 6.92. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{Rh}$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): calculado: 547.1775; encontrado: 547.1760. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1099 (m). **RMN de ^1H** (500.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.24 (ddvt, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, $N = 5.9$, 2H, CH-arom POP), 6.95 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, 2H, CH-arom POP), 6.80 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.48 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 16.1$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 14.3$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (s, 6H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 158.4 (vt, $N = 16.7$, C-arom POP), 131.2 (s, C-arom POP), 130.8 (s, CH-

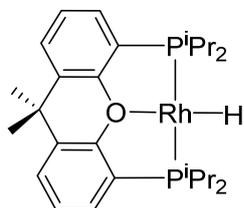
arom POP), 127.5 (s, CH-arom POP), 125.4 (dvt, $N = 15.6$, $J_{C-Rh} = 1.5$, C-arom POP), 124.7 (vt, $N = 4.2$, CH-arom POP), 33.8 (s, $C(CH_3)_2$), 32.7 (s, $C(CH_3)_2$), 26.4 (dvt, $J_{C-Rh} = 1.0$, $N = 19.2$, $PCH(CH_3)_2$), 19.4 (vt, $N = 7.9$, $PCH(CH_3)_2$), 19.1 (vt, $N = 3.6$, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (161.98 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 36.1 (d, $J_{P-Rh} = 142.4$).



Preparación de $\overline{IrHCl\{xant(P^iPr_2)[^iPrPCH(Me)CH_2]\}}$

(3). A una suspensión amarilla de $[Ir(\mu-Cl)(C_8H_{14})_2]_2$ (**1b**) (300 mg, 0.33 mmol) en *n*-octano (5 mL) se le agrega $xant(P^iPr_2)_2$ (296 mg, 0.67 mmol). La suspensión amarilla resultante se calienta a 45 °C durante 6 h y se obtiene una disolución oscura con un precipitado blanco. La mezcla se enfría a temperatura ambiente, se decanta y se retira la fase líquida. El sólido blanco resultante se lava con pentano (6 x 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 269 mg (60%). **Anál. Elem.** para $C_{27}H_{40}ClIrOP_2$: calculado: C, 48.39; H, 6.02; encontrado: C, 48.07; H, 6.24. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{27}H_{41}ClIrOP_2$ ($[M + H]^+$): calculado: 671.1938; encontrado: 671.1933. **IR** (cm^{-1}): $\nu(Ir-H)$ 2221 (d); $\nu(C-O-C)$ 1091 (m). **RMN de 1H** (500.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.21 (ddd, $J_{H-P} = 7.0$, $J_{H-H} = 7.0$, $J_{H-H} = 1.6$, 1H, CH-arom POP), 7.13 (ddd, $J_{H-P} = 7.7$, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.7$, 1H, CH-arom POP), 7.10 (dd, $J_{H-H} = 7.2$, $J_{H-H} = 1.7$, 1H, CH-arom POP), 7.06 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.1$, 1H, CH-arom POP), 6.96 (dd, 1H, $J_{H-H} = 7.3$, $J_{H-H} = 7.3$, CH-arom POP), 6.91 (dd, 1H, $J_{H-H} = 7.4$, $J_{H-H} = 7.4$, CH-arom POP), 3.22 (m, 1H, $PCH(CH_3)CH_2Ir$), 3.09 (m, 1H, $PCH(CH_3)_2$), 2.56 (ddd, $J_{H-P} = 27.0$, $J_{H-H} = 9.0$, $J_{H-H} = 3.2$, 1H, $PCH(CH_3)CH_2Ir$), 2.39 (m, 1H, $PCH(CH_3)_2$), 2.31 (m, 1H, $PCH(CH_3)_2$), 1.59 (dd, $J_{H-P} = 16.2$, $J_{H-H} = 7.8$, 3H, $PCH(CH_3)_2$), 1.48 (dd, $J_{H-P} = 15.5$, $J_{H-H} = 7.0$, 3H, $PCH(CH_3)_2$), 1.44 (dd, $J_{H-P} = 17.8$, $J_{H-H} = 7.6$, 3H, $PCH(CH_3)_2$), 1.40 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 1.36 (dd, $J_{H-P} = 16.2$, $J_{H-H} =$

6.9, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.33 (dd, $J_{H-P} = 15.8$, $J_{H-H} = 6.7$, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.11 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.89 (dd, $J_{H-P} = 15.8$, $J_{H-H} = 7.3$, 3H, PCH(CH₃)₂), 0.54 (dd, $J_{H-P} = 15.7$, $J_{H-H} = 7.1$, 3H, PCH(CH₃)CH₂Ir), 0.22 (m, 1H, PCH(CH₃)CH₂Ir), -25.70 (dd, $J_{H-P} = 12.0$, $J_{H-P} = 12.0$, 1H, Ir-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (125.76 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 157.1 (dd, $J_{C-P} = 9.2$, $J_{C-P} = 2.6$, C-arom POP), 156.7 (dd, $J_{C-P} = 9.7$, $J_{C-P} = 2.4$, C-arom POP), 133.4 (d, $J_{C-P} = 5.7$, C-arom POP), 132.9 (d, $J_{C-P} = 5.3$, C-arom POP), 132.7 (d, $J_{C-P} = 1.7$, CH-arom POP), 132.6 (d, $J_{C-P} = 1.7$, CH-arom POP), 128.3 (s, CH-arom POP), 127.7 (s, CH-arom POP), 125.3 (d, $J_{C-P} = 5.0$, CH-arom POP), 124.9 (d, $J_{C-P} = 4.6$, CH-arom POP), 122.9 (s, C-arom POP), 122.7 (s, C-arom POP), 47.3 (dd, $J_{C-P} = 30.5$, $J_{C-P} = 2.5$, PCH(CH₃)CH₂-Ir), 35.6 (s, C(CH₃)₂), 35.1 (s, C(CH₃)₂), 27.2 (dd, $J_{C-P} = 22.2$, $J_{C-P} = 3.7$, PCH(CH₃)₂), 26.1 (s, C(CH₃)₂), 25.8 (dd, $J_{C-P} = 27.6$, $J_{C-P} = 2.7$, PCH(CH₃)₂), 22.7 (dd, $J_{C-P} = 22.2$, $J_{C-P} = 3.7$, PCH(CH₃)₂), 22.6 (vt, $N = 20$, PCH(CH₃)CH₂-Ir), 22.3 (d, $J_{C-P} = 2.7$, PCH(CH₃)₂), 20.9 (s, PCH(CH₃)₂), 20.4 (d, $J_{C-P} = 5.5$, PCH(CH₃)₂), 19.5 (s, PCH(CH₃)₂), 19.1 (d, $J_{C-P} = 4.7$, PCH(CH₃)₂), 19.0 (d, $J_{C-P} = 2.6$, PCH(CH₃)₂), -22.7 (dd, $J_{C-P} = 26.0$, $J_{C-P} = 4.2$, Ir-CH₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (202.46 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 11.1 (sistema de spin AB, Δv = 6000 Hz, $J_{A-B} = 363$ Hz).



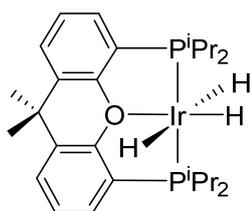
Preparación de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4). Este complejo se

puede preparar empleando dos métodos diferentes. Método a:

El complejo **2** (127.2 mg, 0.22 mmol) se trata con una disolución

de KOH en 2-propanol (2 mL, 0.5 M). Tras agitar dos horas a temperatura ambiente, la mezcla se lleva a sequedad y se obtiene un residuo marrón. Se adiciona tolueno y la suspensión resultante se filtra a través de Celite para retirar las sales de potasio. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo marrón. La adición de 2-propanol

provoca la aparición de un sólido verde oscuro que se lava con 2-propanol (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 82.0 mg (69%). **Método b:** A una suspensión de **7** (1000 mg, 1.71 mmol) en pentano (30 mL) se le agrega K^tBuO (250 mg, 2.23 mmol), observándose el oscurecimiento paulatino de la mezcla resultante. Transcurridas 12 horas de reacción, la suspensión resultante se filtra a través de una placa porosa a un matraz de 500 mL de dos bocas. El filtrado recogido en el matraz se lleva a sequedad y se obtiene un sólido de color muy oscuro. **Rendimiento:** 850 mg (91%). **HRMS** (electrospray, *m/z*) para C₂₇H₄₂OP₂Rh ([M + H]⁺): calculado: 547.1760; encontrado: 547.1759. **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.32 (ddvt, *J*_{H-H} = 7.1, *J*_{H-H} = 2.6, *N* = 10.1, 2H, CH-arom POP), 7.10 (dd, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 2H, CH-arom POP), 6.92 (t, *J*_{H-H} = 7.5, 2H, CH-arom POP), 2.22 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.44 (dvt, *J*_{H-H} = 7.1, *N* = 16.5, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.29 (s, 6H, CH₃), 1.12 (dvt, *J*_{H-H} = 7.0, *N* = 14.2, 12H, PCH(CH₃)₂), -19.28 (dt, *J*_{H-Rh} = 34.4, *J*_{H-P} = 21.5, 1H, Rh-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 157.3 (vt, *N* = 17.0, C-arom POP), 131.6 (vt, *N* = 5.2, C-arom POP), 130.8 (s, CH-arom POP), 128.5 (s, C-arom POP), 126.8 (s, CH-arom POP), 124.9 (s, CH-arom POP), 34.5 (s, C(CH₃)₂), 31.6 (s, C(CH₃)₂), 27.0 (dvt, *J*_{C-Rh} = 3.1, *N* = 18.8, PCH(CH₃)₂), 21.3 (vt, *N* = 12.2, PCH(CH₃)₂), 20.0 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 59.6 (d, *J*_{P-Rh} = 168.7).



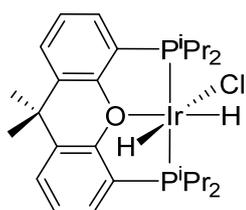
Reacción de IrHCl{xant(PⁱPr₂)[ⁱPrPCH(Me)CH₂]} (3) con

KOH en 2-propanol: Preparación de IrH₃{xant(PⁱPr₂)₂}

(5). El complejo **3** (200 mg, 0.29 mmol) se trata con una disolución de KOH en 2-propanol (2 mL, 0.5 M). Tras agitar

durante cuatro horas a temperatura ambiente, la mezcla resultante se lleva a sequedad

y se obtiene un residuo amarillento. Se adiciona tolueno y la suspensión resultante se filtra a través de Celite para retirar las sales de potasio. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo amarillento claro. La adición de metanol frío provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con metanol frío (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran que la reacción es cuantitativa, pero el rendimiento obtenido es muy bajo debido a la alta solubilidad de este compuesto en metanol frío. **Rendimiento:** 60 mg (31%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{OP}_2\text{Ir}$: calculado: C, 50.85; H, 6.80; encontrado: C, 50.90; H, 6.85. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{Ir}$ ($[\text{M} - \text{H}]^+$): calculado: 637.2336; encontrado: 637.2399. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2059 (d), 1713 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1091 (s). **RMN de ^1H** (500.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.22 (ddvt, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.7$, $N = 8.7$, 2H, CH-arom POP), 6.90 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.7$, 2H, CH-arom POP), 6.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 2H, CH-arom POP), 2.08 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 16.9$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 13.7$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14 (s, 6H, CH_3), -8.67 (dt, $J_{\text{H-H}} = 5.7$, $J_{\text{H-P}} = 17.9$, 2H, Ir-H), -28.45 (dt, $J_{\text{H-H}} = 5.7$, $J_{\text{H-P}} = 13.5$, 1H, Ir-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (125.76 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 156.7 (vt, $N = 12.6$, C-arom POP), 131.0 (vt, $N = 5.2$, C-arom POP), 130.4 (s, CH-arom POP), 129.3 (vt, $N = 29.4$, C-arom POP), 127.3 (s, CH-arom POP), 124.8 (vt, $N = 5.0$, CH-arom POP), 34.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 (vt, $N = 31.7$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.5 (vt, $N = 9.9$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.8 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 67.9 (s).



Preparación de $\text{IrH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (6). Este complejo se

puede preparar empleando dos métodos diferentes. Método a:

Una suspensión amarillenta de **3** (50 mg, 0.07 mmol) en *n*-octano

(0.5 mL) se calienta a 90 °C durante 8 horas y se obtiene una

disolución amarillenta con un precipitado blanco. La mezcla se enfría a temperatura

ambiente y se decanta. La fase líquida se retira con cánula, y se registra su espectro de

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Además de las señales correspondientes a *n*-octano, se observan

resonancias asignadas a 4-octeno (s, 130.1, =CH) y 3-octeno (s, 132.5 y 130.9, =CH).

El sólido blanco se lava con pentano (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 45

mg (95%). Método b: Un schlenk con llave de teflón se carga con una disolución de **3**

(100 mg, 0.15 mmol) en tolueno (3 mL) y se reemplaza la atmósfera de argón por una

atmósfera de hidrógeno. La disolución se agita durante una hora a temperatura

ambiente y se filtra a través de Celite. El filtrado resultante se lleva a sequedad y se

obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido

blanco que se lava con pentano (1 x 2 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 95 mg

(94%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{ClIrOP}_2$: calculado: C, 48.24; H, 6.30; encontrado: C,

48.34; H, 6.65. **HRMS** (electrospray, *m/z*) para $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{IrOP}_2$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): calculado:

637.2336; encontrado: 637.2487. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Ir-H})$ 2180 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1099 (m).

RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.19 (ddvtd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, $N =$

7.0, 2H, CH-arom POP), 7.02 (dd, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, CH-arom POP), 6.91 (t,

$J_{\text{H-H}} = 7.8$, 2H, CH-arom POP), 2.94 (m, 2H, PCH(CH_3)₂), 2.03 (m, 2H, PCH(CH_3)₂),

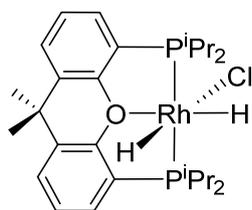
1.62 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $N = 15.8$, 6H, PCH(CH_3)₂), 1.53 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 15.2$, 6H,

PCH(CH_3)₂), 1.32 (s, 3H, CH_3), 1.24 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, $N = 16.0$, 12H, PCH(CH_3)₂),

1.13 (s, 3H, CH_3), 0.77 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, $N = 15.1$, 3H, PCH(CH_3)₂), -21.69 (dt, $J_{\text{H-H}} =$

8.9, $J_{\text{H-P}} = 16.3$, 1H, Ir-H), -27.64 (dt, $J_{\text{H-H}} = 8.9$, $J_{\text{H-P}} = 12.5$, 1H, Ir-H). **RMN de**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 157.3 (vt, $N = 12.2$, C-arom POP), 132.5 (vt, $N = 5.2$, C-arom POP), 131.3 (s, CH-arom POP), 127.7 (s, CH-arom POP), 127.5 (vt, $N = 31.6$, C-arom POP), 125.2 (vt, $N = 5.0$, CH-arom POP), 34.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 (vt, $N = 26.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (vt, $N = 34$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 22.4 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.2 (vt, $N = 9.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.9 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 (vt, $N = 4.2$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 51.3 (s).



Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con hidrógeno:

Preparación de $\text{RhH}_2\text{Cl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (7). Un schlenk con

llave de teflón se carga con una disolución de **2** (100 mg, 0.17

mmol) en tolueno (3 mL) y se reemplaza la atmósfera de argón por atmósfera de

hidrógeno. La disolución se agita durante una hora a temperatura ambiente y se filtra

a través de Celite. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo marrón claro.

La adición de pentano provoca la aparición de un sólido beige que se lava con pentano

(1 x 2 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 95 mg (95%). **Anál. Elem.** para

$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{ClOP}_2\text{Rh}$: calculado: C, 55.63; H, 7.26; encontrado: C, 55.25; H, 7.18. **HRMS**

(electrospray, m/z) para $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{Rh}$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): calculado: 547.1760; encontrado:

547.1757. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Rh-H})$ 2063 (d), $\nu(\text{C-O-C})$ 1096 (m). **RMN de ^1H** (400.16

MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.15 (ddvt, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, $N = 7.1$, CH-arom POP), 7.07

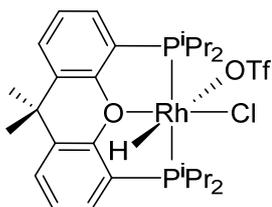
(dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, 2H, CH-arom POP), 6.92 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH-arom POP),

2.78 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, $N = 16.1$,

6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.55 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 15.8$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (s, 3H, CH_3),

1.21 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $N = 16.4$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (s, 3H, CH_3), 0.79 (dvt, $J_{\text{H-H}} =$

7.1, $N = 15.6$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -17.43 (ddt, $J_{\text{H-Rh}} = 24.5$, $J_{\text{H-H}} = 9.6$, $J_{\text{H-P}} = 15.0$, 1H, Rh-H), -20.02 (ddt, $J_{\text{H-Rh}} = 23.8$, $J_{\text{H-H}} = 9.6$, $J_{\text{H-P}} = 14.0$, 1H, Rh-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 156.1 (vt, $N = 13.6$, C-arom POP), 132.6 (vt, $N = 5.3$, C-arom POP), 131.0 (s, CH-arom POP), 127.6 (s, CH-arom POP), 125.8 (vt, $N = 24.1$, C-arom POP), 124.8 (s, CH-arom POP), 35.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (vt, $N = 22.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (dvt, $J_{\text{Rh-C}} = 3$, $N = 27.9$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.8 (vt, $N = 10.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.0 (vt, $N = 4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.9 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.99 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 67.2 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 113.8$).



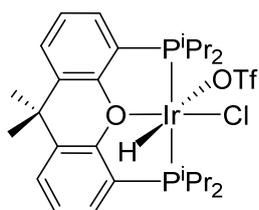
Protonación de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con HOTf:

Preparación de $\text{RhHCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (8). Una

suspensión naranja de **2** (213.6 mg, 0.37 mmol) en dietiléter (5 mL) enfriada a -78°C se trata con ácido trifílico (32.5 μL , 0.37 mmol). Inmediatamente se forma un sólido blanco, que se lava con dietiléter (2 x 2.5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 240 mg (89%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{ClF}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{RhS}$: calculado: C, 46.01; H, 5.65; S, 4.39; encontrado: C, 46.23; H, 5.41; S, 4.63. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ ($[\text{M} - \text{SO}_3\text{CF}_3]^+$): calculado: 581.1371; encontrado: 581.1336. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Rh-H})$ 2172 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1086 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.67 (ddvt, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, $N = 10.9$, 2H, CH-arom POP), 7.63 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 2H, CH-arom POP), 7.39 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2H, CH-arom POP), 3.16 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.94 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.83 (s, 3H, CH_3), 1.65 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 8.6$, $N = 17.1$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $N = 14.1$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $N = 15.9$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (s, 3H, CH_3), 1.10

(dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, $N = 16.3$, 6H, PCH(CH₃)₂), -21.91(dt, $J_{\text{H-Rh}} = 26.1$, $J_{\text{H-P}} = 11.4$, 1H, Rh-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 158.0 (vt, $N = 13.7$, C-arom POP), 133.3 (vt, $N = 5.6$, C-arom POP), 130.9 (s, CH-arom POP), 129.7 (s, CH-arom POP), 126.8 (s, CH-arom POP), 122.3 (vt, $N = 29.3$, C-arom POP), 35.3 (s, C(CH₃)₂), 35.0 (s, C(CH₃)₂), 29.0 (vt, $N = 21.1$, PCH(CH₃)₂), 27.1 (s, C(CH₃)₂), 26.2 (vt, $N = 27.6$, PCH(CH₃)₂), 20.8, 20.1, 18.8, 18.2 (todos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 42.4 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 99.0$). **RMN de ¹⁹F** (282.34 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -78.7.



Protonación de $\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[{}^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2\}$ (3)

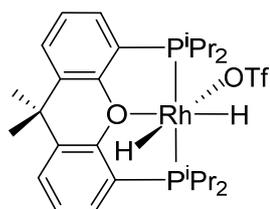
con HOTf: Preparación de $\text{IrHCl}(\text{OTf})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (9).

Una disolución de **3** (120 mg, 0.18 mmol) en diclorometano (2 mL) a temperatura ambiente se trata con ácido triflico (16 μL , 0.18 mmol). Al cabo de 10 minutos a temperatura ambiente, se evapora el disolvente hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido amarillo claro que se lava con pentano (2 x 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 109 mg (74%). **Anál. Elem.** para C₂₈H₄₁ClF₃IrO₄P₂S: calculado: C, 41.00; H, 5.04; S, 3.91; encontrado: C, 41.00; H, 4.89, S, 4.00. **HRMS** (electrospray, m/z) para C₂₇H₄₁ClOP₂Ir ([M - SO₃CF₃]⁺): calculado: 671.1938; encontrado: 671.2016. **IR** (cm⁻¹): $\nu(\text{Ir-H})$ 2297 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1086 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.68 (ddvt, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, $J_{\text{H-H}} = 3.9$, $N = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 7.57 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 2H, CH-arom POP), 7.38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 2H, CH-arom POP), 3.14 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.09 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.62 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 17.3$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.58 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 14.2$, 6H, PCH(CH₃)₂),

1.49 (dvt, $J_{H-H} = 7.2$, $N = 16.1$, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 1.43 (s, 3H, CH_3), 0.97 (dvt, $J_{H-H} = 7.2$, $N = 16.4$, 6H, $PCH(CH_3)_2$), -31.74 (t, $J_{H-P} = 13.2$, 1H, Ir-H). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 160.6 (vt, $N = 12.5$, C-arom POP), 133.1 (vt, $N = 5.6$, C-arom POP), 131.0 (s, CH-arom POP), 129.5 (s, CH-arom POP), 127.3 (vt, $N = 5.9$, CH-arom POP), 124.4 (vt, $N = 36.6$, C-arom POP), 35.4 (s, $C(CH_3)_2$), 35.1 (s, $C(CH_3)_2$), 29.2 (vt, $N = 25.4$, $PCH(CH_3)_2$), 26.7 (s, $C(CH_3)_2$), 25.9 (vt, $N = 33.1$, $PCH(CH_3)_2$), 20.0, 19.7, 18.5, 18.2 (todos s, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 23.9 (s). **RMN de ^{19}F** (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -78.7 (s).

Protonación de $\overline{IrHCl\{xant(P^iPr_2)[^iPrPCH(Me)CH_2]\}}$ (3) con DOTf:

Preparación de 9-d₁. Dos tubos de RMN se cargan con **3** (30 mg, 0.045 mmol). Al primero de ellos se le añaden 0.4 mL de diclorometano y al segundo 0.4 mL de diclorometano-*d*₂. A continuación, ambos tubos se tratan con DOTf (4 μ L, 0.045 mmol). **RMN de 2H** (61.42 MHz, CH_2Cl_2 , 298 K): δ 1.49 (s, 0.2D, $PCH(CH_3)(CH_2D)$), -31.40 (ancho, 0.8D, Ir-D). **RMN de 1H** (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -31.76 (ancho, 0.2H, Ir-H).

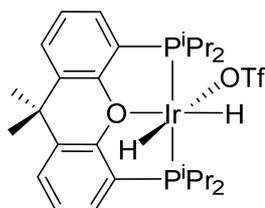


Preparación de $RhH_2(OTf)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (10). Este complejo se puede preparar empleando dos métodos diferentes.

Método a: Una disolución de **4** (60 mg, 0.11 mmol) en tolueno (2 mL) a temperatura ambiente se trata con ácido triflico (9.7 μ L, 0.11 mmol). Inmediatamente la disolución cambia de color negro a amarillo claro. Transcurridos

cinco minutos, la disolución se lleva a sequedad y se obtiene un residuo amarillo claro. La adición de pentano provoca la aparición un sólido amarillo pálido que se lava con pentano (1 x 2 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 40 mg (53%). Método b: A una disolución de **7** (140 mg, 0.24 mmol) en THF (5 mL) se le agrega trifluorometanosulfonato de talio(I) (110 mg, 0.31 mmol). Tras 18 horas agitando a temperatura ambiente y protegida de la luz, la suspensión resultante se lleva a sequedad y se obtiene un residuo gris. Se añade tolueno y la suspensión resultante se filtra a través de Celite para retirar las sales de talio. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo amarillo claro. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido amarillo claro que se lava con pentano (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 92.0 mg (55%). **Anál. Elem.** para $C_{28}H_{42}F_3O_4P_2RhS$: calculado: C, 48.28; H, 6.08; S, 4.60; encontrado: C, 48.32; H, 6.20; S, 4.60. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{27}H_{42}RhOP_2$ ($[M - SO_3CF_3]^+$): calculado: 547.1760; encontrado: 547.1882. **IR** (cm^{-1}): $\nu(Rh-H)$ 2160(d), 2020 (d); $\nu(C-O-C)$ 1097 (m). **RMN de 1H** (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.62 (d, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 7.53 (m, 2H, CH-arom POP), 7.35 (t, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 2.72 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.66 (s, 3H, CH₃), 1.32 (dvt, $J_{H-H} = 7.2$, $N = 16.1$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.07 (dvt, $J_{H-H} = 7.3$, $N = 15.2$, 12H, PCH(CH₃)₂), -21.20 (ancho, 2H, Rh-H). 1H NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 198 K, región de campo alto): δ -20.07 (ddt, $J_{H-Rh} = 30.6$, $J_{H-H} = 10.4$, $J_{H-P} = 12.5$, 1H, Rh-H), -22.28 (ddt, $J_{H-Rh} = 31.4$, $J_{H-H} = 10.4$, $J_{H-P} = 14.7$, 1H, Rh-H). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 157.4 (vt, $N = 13.9$, C-arom POP), 133.8 (vt, $N = 4.8$, C-arom POP), 130.4 (s, CH-arom POP), 128.6 (s, CH-arom POP), 125.4 (vt, $N = 4.1$, CH-arom POP), 123.8 (vt, $N = 26.6$, C-arom POP), 35.4 (s, C(CH₃)₂), 34.4 (s, C(CH₃)₂), 27.3, 24.3 (señales anchas, PCH(CH₃)₂), 22.7 (s, C(CH₃)₂), 22.0, 20.4, 19.6,

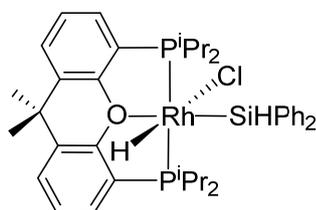
18.0 (señales anchas, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.99 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 64.8 (d, *J*_{P-Rh} = 114). **RMN de ¹⁹F** (282.40 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -77.8 (s).



Reacción de IrH₂Cl{xant(PⁱPr₂)₂} (6) con trifluorometanosulfonato de talio(I): Preparación de IrH₂(OTf){xant(PⁱPr₂)₂} (11). A una disolución de **6** (47.2 mg, 0.07 mmol) en THF (5 mL) se le agrega

trifluorometanosulfonato de talio(I) (110 mg, 0.31 mmol). Tras 4 horas agitando a temperatura ambiente y protegida de la luz, la suspensión resultante se lleva sequedad y se obtiene un residuo gris. Se añade diclorometano y la suspensión resultante se filtra a través de Celite para retirar las sales de talio. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo amarillo claro. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido amarillo que se lava con pentano (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 45 mg (82%). **Anál. Elem.** para C₂₈H₄₂F₃IrO₄P₂S: calculado: C, 42.79; H, 5.39; S, 4.08; encontrado: C, 42.80; H, 5.30 S, 3.98. **HRMS** (electrospray, *m/z*) para C₂₇H₄₂IrOP₂ ([M - SO₃CF₃]⁺): calculado: 637.2336; encontrado: 637.2394. **IR** (cm⁻¹): ν(Ir-H) 2236 (d); ν(C-O-C) 1092 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.52 (d, *J*_{H-H} = 7.7, 2H, CH-arom POP), 7.51 (m, 2H, CH-arom POP), 7.29 (dd, *J*_{H-H} = 7.6, *J*_{H-H} = 7.6, 2H, CH-arom), 2.88 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.38 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.82 (s, 3H, CH₃), 1.48 (dvt, *J*_{H-H} = 7.1, *N* = 15.4, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.43 (s, 3H, CH₃), 1.36 (dvt, *J*_{H-H} = 7.4, *N* = 15.8, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.24 (dvt, *J*_{H-H} = 6.8, *N* = 17.4, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.73 (dvt, *J*_{H-H} = 7.0, *N* = 15.4, 6H, PCH(CH₃)₂), -23.15 (dt, *J*_{H-H} = 8.7, *J*_{H-P} = 16.3, 1H, Ir-H), -28.17 (dt, *J*_{H-H} = 8.7, *J*_{H-P} = 12.4, 1H, Ir-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 157.7 (vt, *N* = 12.2, C-arom POP), 133.0 (vt, *N* = 5.5,

C-arom POP), 131.3 (s, CH-arom POP), 127.9 (s, CH-arom POP), 126.8 (vt, $N = 32.6$, C-arom POP), 125.7 (vt, $N = 5.7$, CH-arom POP), 35.3 (s, $C(CH_3)_2$), 34.6 (s, $C(CH_3)_2$), 28.4 (vt, $N = 26.4$, $PCH(CH_3)_2$), 27.0 (s, $C(CH_3)_2$), 26.6 (vt, $N = 34.7$, $PCH(CH_3)_2$), 21.7 (s, $PCH(CH_3)_2$), 21.2 (vt, $N = 9.3$, $PCH(CH_3)_2$), 19.7, 19.6 (ambos s, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 50.4 (s). **RMN de ^{19}F** (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -81.3 (s).

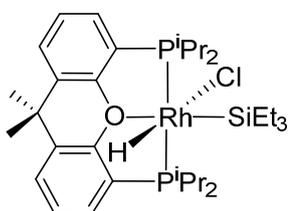


Reacción de $RhCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**2**) con H_2SiPh_2 :

Preparación $RhHCl(SiHPh_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**12**).

Una disolución de **2** (300 mg, 0.52 mmol) en tolueno (3 mL) se trata con difenilsilano (109 μ L, 0.57 mmol). La disolución resultante se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente y transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición un sólido blanco que se lava con pentano (2 x 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 320.0 mg (81%). **Anál. Elem.** para $C_{39}H_{52}ClOP_2RhSi$: calculado: C, 61.21; H, 6.85; encontrado: C, 60.75; H, 6.72. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{39}H_{52}OP_2RhSi$ ($[M - Cl]^+$): calculado: 729.2312; encontrado 729.2352. **IR** (cm^{-1}): $\nu(Rh-H)$ 2097 (d); $\nu(Si-H)$ 2054 (m); $\nu(C-O-C)$ 1093 (m). **RMN de 1H** (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.35 (d, $J_{H-H} = 7.4$, 4H, *o*-CH-arom $SiHPh_2$), 7.33 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 4H, *m*-CH-arom $SiHPh_2$), 7.21 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 2H, *p*-CH-arom $SiHPh_2$), 7.13 (d, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 7.07 (m, 2H, CH-arom POP), 6.88 (t, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 6.13 (t, $J_{H-P} = 11.2$, 1H, Si-H), 2.40 (m, 2H, $PCH(CH_3)_2$), 1.96 (m, 2H, $PCH(CH_3)_2$), 1.51 (dvt, $J_{H-H} = 7.2$, $N = 14.4$, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 1.32 (s, 3H, CH_3), 1.24 (dvt, $J_{H-H} = 7.9$, $N = 16.4$, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 1.20 (s, 3H, CH_3), 1.11 (dvt, $J_{H-H} = 7.6$, N

= 15.8, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.78 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.5$, $N = 12.9$, 6H, PCH(CH₃)₂), -15.90 (dt, $J_{\text{H-Rh}} = 24.5$, $J_{\text{H-P}} = 14.2$, 1H, Rh-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.61 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 154.1 (vt, $N = 11.1$, C-arom POP), 142.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 1.5$, C-arom, SiHPh₂), 137.2 (s, CH-arom SiHPh₂), 132.2 (vt, $N = 5.0$, C-arom POP), 131.1 (s, CH-arom SiHPh₂), 128.3 (s, CH-arom POP), 128.0 (s, CH-arom POP), 127.4 (s, CH-arom SiHPh₂), 124.0 (vt, $N = 5.2$, CH-arom POP), 123.1 (vt, $N = 26.5$, C-arom POP), 34.6 (s, C(CH₃)₂), 34.0, 28.7 (ambas s, C(CH₃)₂), 27.1 (vt, $N = 22.5$, PCH(CH₃)₂), 26.6 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 2.3$, $N = 26.7$, PCH(CH₃)₂), 22.5 (s, PCH(CH₃)₂), 19.6 (s, PCH(CH₃)₂), 19.3 (vt, $N = 6.3$, PCH(CH₃)₂), 17.0 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.98 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 42.9 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 112$). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 4.1 (dt, $J_{\text{Si-Rh}} = 36$, $J_{\text{Si-P}} = 13$).



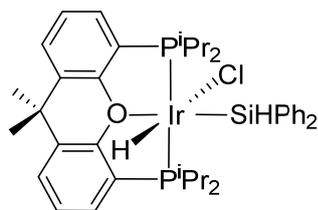
Reacción de RhCl{xant(PⁱPr₂)₂} (2) con HSiEt₃:

Preparación de RhHCl(SiEt₃){xant(PⁱPr₂)₂} (13). Una

disolución de **2** (134 mg, 0.23 mmol) en tolueno (3 mL) se trata con trietilsilano (42 μ L, 0.25 mmol). La disolución

resultante se agita durante diez minutos a temperatura ambiente y transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición un sólido blanco que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 90.0 mg (56%). **Anál. Elem.** para C₃₃H₅₆ClOP₂RhSi: calculado: C, 56.85; H, 8.10; encontrado: C, 56.80; H, 8.10. **HRMS** (electrospray, m/z) para C₃₃H₅₆OP₂RhSi ([M - Cl]⁺): calculado: 661.2625; encontrado: 661.2750. **IR** (cm⁻¹): $\nu(\text{Rh-H})$ 2094 (d). **RMN de ¹H** (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.20 (m, 2H, CH-arom POP), 7.11 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 6.89 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH-arom POP),

2.86 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.20 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.57 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, $N = 15.6$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.45 (m, 6H PCH(CH₃)₂ + 6H Si(CH₂CH₃)₃), 1.37 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 9H, Si(CH₂CH₃)₃), 1.31 (s, 3H, CH₃), 1.20 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, $N = 16.8$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.18 (s, 3H, CH₃), 0.85 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.6$, $N = 13.0$, 6H, PCH(CH₃)₂), -16.29 (dt, $J_{\text{H-Rh}} = 23.9$, $J_{\text{H-P}} = 15.7$, 1H, Rh-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.61 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 154.4 (vt, $N = 10.5$, C-arom POP), 132.2 (vt, $N = 4.2$, C-arom POP), 130.4 (s, CH-arom POP), 127.2 (s, CH-arom POP), 123.8 (s, CH-arom POP), 123.6 (vt, $N = 27.2$, C-arom POP), 34.6 (s, C(CH₃)₂), 32.7 (s, C(CH₃)₂), 28.0 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 3.4$, $N = 26.0$, PCH(CH₃)₂), 27.9 (s, C(CH₃)₂), 27.6 (vt, $N = 19.6$, PCH(CH₃)₂), 20.3 (vt, $N = 4.4$, PCH(CH₃)₂), 20.1, 20.0, 17.7 (todos s, PCH(CH₃)₂), 14.6 (s, Si(CH₂CH₃)₃), 10.1 (s, Si(CH₂CH₃)₃). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.98 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 41.6 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 120$). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 40.3 (dt, $J_{\text{Si-Rh}} = 32$, $J_{\text{Si-P}} = 11$).



Reacción de $\overline{\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)[^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2\}}$ (3)

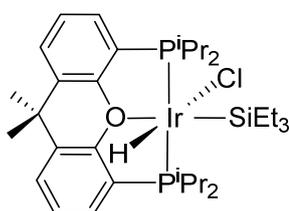
con H_2SiPh_2 : Preparación de

$\text{IrHCl}(\text{SiHPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (14). Una disolución de 3

(123 mg, 0.18 mmol) en tolueno (1 mL) se trata con

difenilsilano (37 μL , 0.20 mmol). Tras agitar la disolución resultante durante 10 minutos a temperatura ambiente, ésta se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición un sólido blanco que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 65.0 mg (41%). **Anál. Elem.** para C₃₉H₅₂ClIrOP₂Si: calculado: C, 54.82; H, 6.13; encontrado: C, 54.47; H, 5.98. **HRMS** (electrospray, m/z) para C₃₉H₅₁ClOP₂IrSi ($[\text{M} - \text{H}]^+$): calculado: 853.2490; encontrado: 853.2422. **IR** (cm⁻¹): $\nu(\text{Ir-H})$ 2223 (d); $\nu(\text{Si-H})$ 2035 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1093

(m). **RMN de ^1H** (300.08 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.32 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, 4H, *o*-CH-arom SiHPh₂), 7.32 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, 4H, *m*-CH-arom SiHPh₂), 7.19 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, 2H, *p*-CH-arom SiHPh₂), 7.07 (m, 4H, CH-arom POP), 6.86 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 6.02 (t, $J_{\text{H-P}} = 8.1$, 1H, Si-H), 2.59 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.07 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.43 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 14.3$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.32 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, $N = 16.3$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.27 (s, 3H, CH₃), 1.22 (s, 3H, CH₃), 1.09 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $N = 16.2$, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.80 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, $N = 13.5$, 6H, PCH(CH₃)₂), -19.91 (t, $J_{\text{H-P}} = 14.5$, 1H, Ir-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75.46 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 154.5 (vt, $N = 9.7$, C-arom POP), 142.7 (s, C-arom, SiHPh₂), 137.2 (s, CH-arom SiHPh₂), 132.1 (vt, $N = 4.8$, C-arom POP), 131.4 (s, CH-arom SiHPh₂), 128.0 (s, CH-arom POP), 127.4 (s, CH-arom SiHPh₂), 125.1 (vt, $N = 32.6$, C-arom), 124.5 (vt, $N = 5.3$, CH-arom POP), 34.4 (s, C(CH₃)₂), 33.0, 30.8 (ambos s, C(CH₃)₂), 27.1 (vt, $N = 22.5$, PCH(CH₃)₂), 26.6 (vt, $N = 26.7$, PCH(CH₃)₂), 20.4, 19.5, 19.3, 17.6 (todos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 29.9 (s). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -36.3 (t, $J_{\text{Si-P}} = 10$).



Reacción de $\text{IrHCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)\{^i\text{PrPCH}(\text{Me})\text{CH}_2\}$ (3)

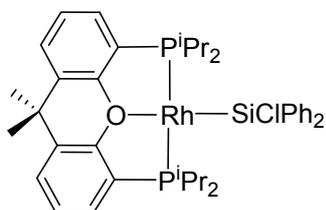
con HSiEt_3 : Preparación de $\text{IrHCl}(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$

(15). Una disolución de **3** (100 mg, 0.15 mmol) en tolueno (3 mL) se trata con trietilsilano (27 μL , 0.16 mmol). Tras agitar

la disolución resultante durante una hora a temperatura ambiente, ésta se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con pentano (3 x 2 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 80 mg (68%). Anál. Elem. para $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{ClIrOP}_2\text{Si}$: calculado: C, 50.39;

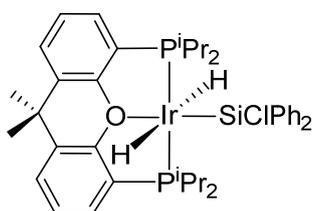
H, 7.18; encontrado: C, 50.13; H, 7.36. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{33}H_{56}IrOP_2Si$ ($[M - Cl]^+$): calculado: 751.3200; encontrado: 751.3231. **IR** (cm^{-1}): ν (Ir-H) 2227 (d). **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.20 (m, 2H, CH-arom POP), 7.07 (dd, $J_{H-H} = 7.6$, $J_{H-H} = 1.5$, 2H, CH-arom POP), 6.87 (t, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 3.09 (m, 2H, PCH(CH $_3$) $_2$), 2.28 (m, 2H, PCH(CH $_3$) $_2$), 1.59 (dvt, $J_{H-H} = 7.3$, $N = 15.7$, 6H, PCH(CH $_3$) $_2$), 1.46-1.38 (m, 21H, 6H PCH(CH $_3$) $_2$ + 15H Si(CH $_2$ CH $_3$) $_3$), 1.25 (s, 3H, CH $_3$), 1.21 (s, 3H, CH $_3$), 1.19 (dvt, $J_{H-H} = 7.4$, $N = 15.6$, 6H, PCH(CH $_3$) $_2$), 0.84 (dvt, $J_{H-H} = 6.9$, $N = 13.8$, 6H, PCH(CH $_3$) $_2$), -20.06 (t, $J_{H-P} = 16.0$, 1H, Ir-H). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 154.9 (vt, $N = 9.0$, C-arom POP), 132.5 (vt, $N = 4.8$, C-arom POP), 130.6 (s, CH-arom POP), 127.5 (s, CH-arom POP), 125.6 (vt, $N = 33.9$, C-arom POP), 124.4 (vt, $N = 4.5$, CH-arom POP), 34.5 (s, C(CH $_3$) $_2$), 31.3, 29.9 (ambos s, C(CH $_3$) $_2$), 28.8 (vt, $N = 32.3$, PCH(CH $_3$) $_2$), 28.3 (vt, $N = 22.9$, PCH(CH $_3$) $_2$), 20.5, 19.8, 19.7, 18.4 (todos s, PCH(CH $_3$) $_2$), 13.2 (s, Si(CH $_2$ CH $_3$) $_3$), 10.4 (s, Si(CH $_2$ CH $_3$) $_3$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 29.0 (s). **RMN de $^{29}Si\{^1H\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -7.6 (t, $J_{Si-P} = 8$).



Preparación de $Rh(SiClPh_2)\{xant(PiPr_2)_2\}$ (16**).** Un

schlenk con llave de teflón se carga con una disolución **12** (300 mg, 0.39 mmol) en tolueno (3 mL) y se agita durante cinco días a 50 °C. Transcurrido ese tiempo (la reacción se chequea periódicamente por espectroscopía de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$), la disolución roja resultante se lleva sequedad. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido naranja que se lava con pentano (2 x 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 284 mg (95%). **Anál. Elem.** para $C_{39}H_{50}ClOP_2RhSi$: calculado: C, 61.38; H, 6.60; encontrado:

C, 61.52; H, 6.55. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{39}H_{51}ClOP_2RhSi$ ($[M + H]^+$): calculado: 763.1922; encontrado: 763.1936. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C-O-C)$ 1091 (d). **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6H_6 , 298 K): δ 8.40 (d, $J_{H-H} = 7.3$, 4H, *o*-CH-arom SiClPh₂), 7.33 (t, $J_{H-H} = 7.3$, 4H, *m*-CH-arom SiClPh₂), 7.22 (t, $J_{H-H} = 7.3$, 2H, *p*-CH-arom SiClPh₂), 7.16 (m, 2H, CH-arom POP), 7.08 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 6.87 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.27 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.24 (s, 6H, CH₃), 1.19 (dvt, $J_{H-H} = 7.7$, $N = 15.4$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.01 (dvt, $J_{H-H} = 7.2$, $N = 13.4$, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.46 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 155.7 (vt, $N = 13.6$, C-arom POP), 149.1 (dt, $J_{C-Rh} = 4.3$, $J_{C-P} = 1.6$, C-arom SiClPh₂), 137.2 (s, CH-arom SiClPh₂), 131.5 (vt, $N = 5.4$, C-arom POP), 131.4 (s, CH-arom POP), 127.4 (s, CH-arom POP), 127.3 (s, CH-arom SiClPh₂), 126.8 (s, CH-arom SiClPh₂), 124.5 (vt, $N = 15.0$, C-arom), 124.4 (vt, $N = 4.0$, CH-arom), 34.2 (s, C(CH₃)₂), 31.0 (s, C(CH₃)₂), 25.5 (dvt, $J_{Rh-C} = 2.9$, $N = 21.2$, PCH(CH₃)₂), 20.3 (vt, $N = 8.1$, PCH(CH₃)₂), 17.9 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 49.4 (d, $J_{P-Rh} = 153.1$). **RMN de $^{29}Si\{^1H\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 49.2 (dt, $J_{Si-Rh} = 82$, $J_{Si-P} = 22$).

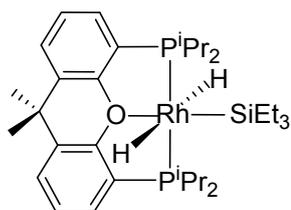


Isomerización de $IrClH(SiHPh_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (14) a $IrH_2(SiClPh_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (17). Una disolución de **14** (100 mg, 0.11 mmol) en tolueno (3 mL) se calienta a 50

$^{\circ}C$ durante 48 h. Transcurrido este tiempo (la reacción se chequea periódicamente por RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$) se evapora hasta un volumen aproximado de 0.2 mL y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano produce la aparición de un sólido blanco que se lava con pentano (1 x 1mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 60 mg (60%). **Anál. Elem.** para $C_{39}H_{52}ClIrOP_2Si$: calculado: C, 54.82; H, 6.13; encontrado:

C, 54.85; H, 6.12. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{39}H_{51}ClIrOP_2Si$ ($[M - H]^+$): calculado: 853.2490; encontrado: 853.2421. **IR** (cm^{-1}): ν (Ir-H) 2035 (d); ν (C-O-C) 1093 (m). **RMN de 1H** (300.08 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.37 (d, $J_{H-H} = 7.0$, 4H, *o*-CH-arom SiClPh₂), 7.29 (t, $J_{H-H} = 7.0$, 4H, *m*-CH-arom SiClPh₂), 7.18 (t, $J_{H-H} = 7.0$, 2H, *p*-CH-arom SiClPh₂), 7.11 (m, 2H, CH-arom POP), 6.92 (dd, $J_{H-H} = 7.4$, $J_{H-H} = 1.3$, 2H, CH-arom POP), 6.86 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 2H, CH-arom POP), 2.32 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.15 (dvt, $J_{H-H} = 7.3$, $N = 15.8$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.13 (s, 6H, CH₃), 1.08 (dvt, $J_{H-H} = 6.8$, $N = 14.2$, 12H, PCH(CH₃)₂), -4.90 (t, $J_{H-P} = 16.6$, 2H, Ir-H). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.46 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 156.9 (vt, $N = 10.4$, C-arom POP), 145.1 (s, C-arom SiClPh₂), 137.3 (s, CH-arom SiClPh₂), 132.4 (vt, $N = 5.1$, C-arom POP), 130.1 (s, CH-arom SiClPh₂), 128.2 (s, CH-arom POP), 126.6 (s, CH-arom POP), 126.5 (s, CH-arom SiClPh₂), 124.7 (vt, $N = 2.8$, CH-arom POP), 124.5 (vt, $N = 31.2$, C-arom POP), 34.4 (s, C(CH₃)₂), 29.4 (s, C(CH₃)₂), 24.6 (vt, $N = 31.2$, PCH(CH₃)₂), 18.9 (vt, $N = 4.5$, PCH(CH₃)₂), 17.7 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 47.9 (s). **RMN de $^{29}Si\{^1H\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -4.8 (t, $J_{Si-P} = 20$).

Reacción de $IrClH(SiEt_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (15**) con 2.0 equiv de H_2SiPh_2 .** Un tubo de RMN se carga con una disolución de **15** (23.5 mg, 0.03 mmol) en benceno-*d*₆ (0.4 mL) y se le añade H_2SiPh_2 (11.5 μ L, 0.06 mmol). El tubo se sumerge en un baño de aceite a 50 °C. La reacción se chequea periódicamente por RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$. Transcurridas 26 horas las señales observadas en los espectros corresponden a $IrClH(SiHPh_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**14**), $IrHCl(SiEt_3)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**15**) y $IrH_2(SiClPh_2)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**17**) en una proporción molar 50 : 26 : 24.



Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4**) con HSiEt_3 a baja temperatura: Detección espectroscópica de**

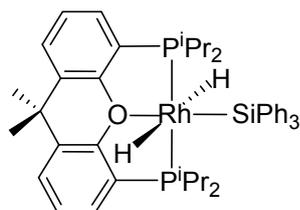
$\text{RhH}_2(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (18**).** Un tubo de RMN con cierre roscado provisto de un septum se carga con una disolución de

4 (26.7 mg, 0.05 mmol) en tolueno- d_8 (0.4 mL), se enfría a 195 K y se trata con HSiEt_3 (7.8 μL , 0.05 mmol). Inmediatamente el tubo de RMN se introduce en la sonda del aparato de RMN, previamente enfriada a 258 K. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran la conversión inmediata y cuantitativa a $\text{RhH}_2(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**18**) (este compuesto, en disolución, a esta temperatura evoluciona lentamente a **20**).

RMN de ^1H (400.13 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 7.06 (m, 2H, CH-arom POP), 6.93 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.2$, 2H, CH-arom POP), 6.85 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.44 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.46 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.32 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, $N = 15.9$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (m, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.16 (s, 6H, CH_3), 1.10 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, $N = 13.5$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -5.63 (dt, $J_{\text{H-Rh}} = 17.6$, $J_{\text{H-P}} = 18.0$, 2H, RhH_2).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 156.8 (vt, $N = 11.5$, C-arom POP), 133.7 (vt, $N = 4.7$, C-arom POP), 129.0 (s, CH-arom POP), 125.0 (s, CH-arom POP), 123.5 (vt, $N = 3.9$, CH-arom POP), 122.7 (vt, $N = 26.2$, C-arom POP), 34.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 (ancho, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (vt, $N = 7.9$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.2 (ancho, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 16.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 10.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 61.6 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 126$). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (79.49 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 33.0 (dt, $J_{\text{Si-Rh}} = 33$, $J_{\text{Si-P}} = 9$).



Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4**) con HSiPh_3 a baja**

temperatura: Detección espectroscópica de $\text{RhH}_2(\text{SiPh}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (19**).** Un tubo de RMN con

cierre roscado provisto de un septum se carga con **4** (27 mg,

0.05 mmol) y se le adiciona una disolución de HSiPh_3 (12.9 mg, 0.05 mmol) en 0.5

mL de tolueno- d_8 enfriada previamente a 195 K. Inmediatamente el tubo de RMN se

introduce la sonda del aparato de RMN previamente enfriada a 258 K. Los espectros

de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran la conversión inmediata y cuantitativa a

$\text{RhH}_2(\text{SiPh}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**19**). (Este compuesto, en disolución a esta temperatura

evoluciona lentamente a **21**). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 7.53 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.8$, 6H, *o*-CH-arom SiPh_3), 7.27 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 6H, *m*-CH-arom SiPh_3), 7.22 (m, ,

2H, CH-arom POP), 7.19 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.9$, 3H, *p*-CH-arom SiPh_3), 6.95 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5$,

2H, CH-arom POP), 6.84 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.08 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$),

1.24 (s, 6H, CH_3), 1.01 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $N = 15.4$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (dvt, $J_{\text{H-H}} =$

6.3, $N = 14.1$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -5.02 (dt, 2H, $J_{\text{H-Rh}} = 19.3$, $J_{\text{H-P}} = 16.1$, RhH_2). **RMN**

de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 157.1 (vt, $N = 11.4$, C-arom POP), 148.9

(s, C-arom SiPh_3), 138.4 (s, CH-arom SiPh_3), 136.1 (s, CH-arom POP), 133.8 (vt, $N =$

4.3, C-arom POP), 130.0 (s, CH-arom POP), 129.3 (s, CH-arom SiPh_3), 128.3 (s, CH-

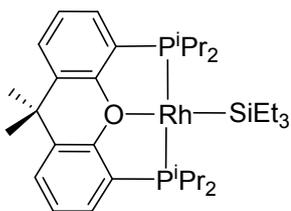
arom SiPh_3), 123.9 (vt, $N = 6.6$, CH-arom POP), 122.9 (vt, $N = 26.0$, C-arom POP),

35.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (vt, $N = 19.7$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.5, 17.7

(ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.98 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 59.3 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 120$).

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79.49 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 9.4 (dt, $J_{\text{Si-Rh}} = 42$, $J_{\text{Si-P}} =$

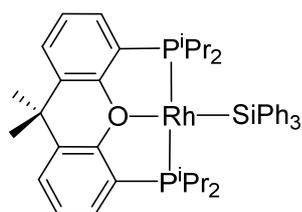
12).



Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con HSiEt_3 a temperatura ambiente: Preparación de

$\text{Rh}(\text{SiEt}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (20). Una disolución de 4 (100.0 mg, 0.18 mmol) en tolueno (3 mL) se trata con trietilsilano (33 μL ,

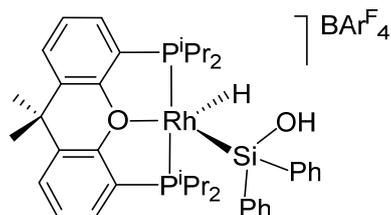
0.20 mmol). Tras agitar durante cinco minutos a temperatura ambiente la disolución resultante se lleva sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido rojo que se lava con pentano (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 70.0 mg (58%). **Anál. Elem.** $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{OP}_2\text{RhSi}$: calculado: C, 59.99; H, 8.39; encontrado: C, 59.90; H, 8.20. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{OP}_2\text{RhSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): calculado: 661.2625; encontrado: 661.2612. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C-O-C})$ 1102 (m). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.33 (m, 2H, CH-arom), 7.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom), 6.92 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom), 2.52 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.39 (m, 12H $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ + 6H $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 6H, CH_3), 1.10 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, $N = 13.2$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.62 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 155.9 (vt, $N = 13.6$, C-arom POP), 131.8 (vt, $N = 4.0$, C-arom POP), 130.9 (s, CH-arom POP), 126.5 (s, CH-arom POP), 126.7 (vt, $N = 12.5$, C-arom POP), 123.9 (s, CH-arom POP), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.6 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 3.3$, $N = 20.7$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 (vt, $N = 4.2$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.5 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 13.7 (dt, $J_{\text{C-Rh}} = 5.6$, $J_{\text{C-P}} = 3.2$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 11.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.98 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 46.0 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 171.3$). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 25.0 (dt, $J_{\text{Si-Rh}} = 54$, $J_{\text{Si-P}} = 19$).



Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4) con HSiPh_3 a temperatura ambiente: Preparación de

$\text{Rh}(\text{SiPh}_3)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (21). Una disolución de 4 (100.0 mg, 0.18 mmol) en tolueno (3 mL) se trata con trifenilsilano

(54.0 mg, 0.20 mmol). Tras agitar durante una hora a temperatura ambiente, la disolución resultante se lleva sequedad y se obtiene un residuo oscuro. La adición de pentano provoca la aparición un sólido rojo que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 120.0 mg (81%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{OP}_2\text{RhSi}$: calculado: C, 67.15; H, 6.89; encontrado: C, 66.76; H, 6.62. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{OP}_2\text{RhSi}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): calculado: 805.2625; encontrado: 805.2616. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C-O-C})$ 1103 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6H_6 , 298 K): δ 8.38 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, 6H, *o-CH*-arom SiPh_3), 7.30 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 6H, *m-CH*-arom SiPh_3), 7.21 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 3H, *p-CH*-arom SiPh_3), 7.20 (m, 2H, *CH*-arom POP), 7.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, *CH*-arom POP), 6.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, *CH*-arom POP), 1.63 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (s, 6H, CH_3), 1.06 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 16.6$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 13.0$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75.46 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 155.9 (vt, $N = 13.8$, *C*-arom POP), 149.1 (dt, $J_{\text{C-Rh}} = 2.7$, $J_{\text{C-P}} = 2.3$, *C*-arom SiPh_3), 138.5 (s, *CH*-arom SiPh_3), 131.7 (vt, $N = 5.1$, *C*-arom POP), 131.2 (s, *CH*-arom POP), 126.8 (s, *CH*-arom SiPh_3), 126.7 (s, *CH*-arom POP), 126.6 (s, *CH*-arom SiPh_3), 125.6 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 1.8$, $N = 14.5$, *C*-arom POP), 124.1 (vt, $N = 3.5$, *CH*-arom POP), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 3.0$, $N = 19.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.5 (vt, $N = 8.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.9 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 44.7 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 159$). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 14.4 (dt, $J_{\text{Si-Rh}} = 66$, $J_{\text{Si-P}} = 21$).



Reacción de $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (16**) con**

$\text{NaBAR}^{\text{F}_4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Preparación de

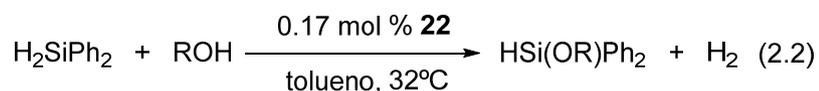
$[\text{RhH}\{\text{Si}(\text{OH})\text{Ph}_2\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BAR}^{\text{F}_4}$ (22**).** A una

disolución roja de **16** (100 mg, 0.13 mmol) en

fluorobenceno (3 mL) se le agrega $\text{NaBAR}^{\text{F}_4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (150 mg, 0.17 mmol). Tras agitar durante una hora a temperatura ambiente, la disolución amarillenta resultante se lleva a sequedad y se obtiene un residuo amarillento. Se añade diclorometano y la suspensión resultante se filtra a través de Celite para retirar las sales de sodio. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanquecino. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con pentano (3 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 160.0 mg (76%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{71}\text{H}_{64}\text{BF}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSi}$: calculado: C, 53.00; H, 4.00; encontrado: C, 53.40; H, 4.42. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{RhSi}$ ($[\text{M}]^+$): calculado: 745.2261; encontrado: 745.2294. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3643 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1090 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 7.80-7.30 (m, 28H, CH- arom), 3.25 (s, 1H, OH), 2.49 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.91 (s, 3H, CH_3), 1.75 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (m, 3H CH_3 + 6H $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.21 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -17.43 (dt, $J_{\text{H-Rh}} = 39.4$, $J_{\text{H-P}} = 12.5$, 1H, Rh-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 162.2 (q, $J_{\text{C-B}} = 49.9$, C-B Ar^{F_4}), 157.8 (vt, $N = 12.7$, C- arom POP), 140.2 (dt, $J_{\text{C-Rh}} = 1.3$, $J_{\text{P-C}} = 2.7$, C- $\text{arom Si}(\text{OH})\text{Ph}_2$), 135.2 (s, $\text{CH- arom Ar}_4^{\text{F}}$), 134.3 (vt, $N = 5.7$, C- arom POP), 131.4 (s, $\text{CH- arom Si}(\text{OH})\text{Ph}_2$), 130.9 (s, $\text{CH- arom Si}(\text{OH})\text{Ph}$), 130.4 (s, C- $\text{arom Ar}_4^{\text{F}}$), 129.7 (s, CH- arom POP), 129.3 (qq, $J_{\text{C-F}} = 31.4$, $J_{\text{C-B}} = 2.9$, C- $\text{CF}_3 \text{Ar}^{\text{F}_4}$), 128.3 (s, $\text{CH- arom Si}(\text{OH})\text{Ph}_2$), 127.8 (vt, $N = 5.5$, CH- arom POP), 125.0 (q $J_{\text{C-F}} = 272$, $\text{CF}_3 \text{Ar}^{\text{F}_4}$), 119.2 (vt, $N = 25.6$, C- arom POP), 117.9 (spt, $J_{\text{C-F}} = 3.7$, $\text{CH- arom Ar}^{\text{F}_4}$), 35.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.8 (vt, $N = 27.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 (s,

C(CH₃)₂, 23.5 (vt, *N* = 18.8, PCH(CH₃)₂), 20.33 (s, PCH(CH₃)₂), 20.0 (s, PCH(CH₃)₂), 18.2 (s, PCH(CH₃)₂), 17.0 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.50 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 52.1 (d, *J*_{P-Rh} = 119). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 26.1 (dt, *J*_{Si-Rh} = 32, *J*_{Si-P} = 7).

Procedimiento general de las reacciones de monoalcoholisis de difenilsilano catalizadas por RhH{Si(OH)Ph₂}{xant(PⁱPr₂)₂][BAr^F₄ (22**).**



Bajo atmósfera de argón, una disolución de **22** ($2.6 \cdot 10^{-3}$ mmol), H₂SiPh₂ (1.57 mmol) en tolueno (5 mL) se introduce en un matraz de 25 mL conectado a una bureta de gases. El matraz se sumerge en un baño de agua a 32 °C y se agita mecánicamente (500 rpm). Una vez que se alcanza presión de vapor del disolvente, se inyecta a través de un septum de silicona el alcohol (excepto PhOH, que se disuelve 200 μL de tolueno) (1.57 mmol). Las reacciones se siguen midiendo el volumen de hidrógeno desprendido en función del tiempo hasta su cese (Figura E.1). Posteriormente, la disolución se pasa a través de una columna (gel de sílice) para eliminar el catalizador. La eliminación del disolvente conduce al sililéter. Los productos se analizan por espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ²⁹Si{¹H}.

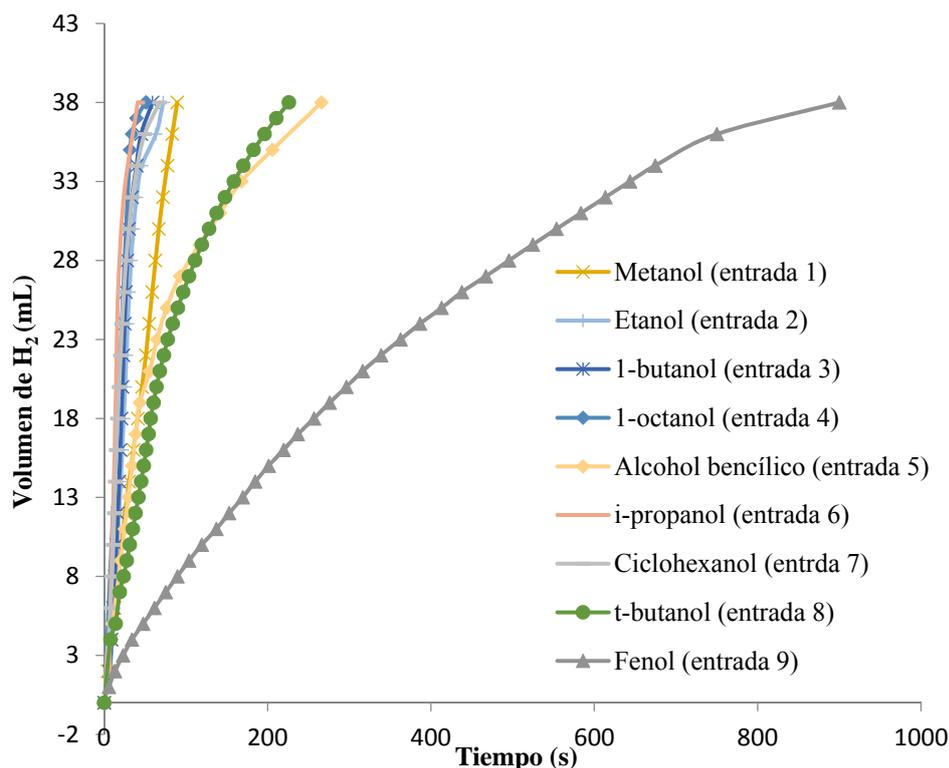
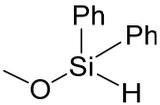
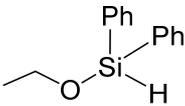


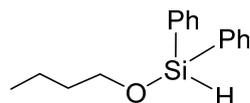
Figura E.1. Representación de la evolución de hidrógeno con respecto al tiempo en las reacciones de monoalcohólisis de difenilsilano.

Datos espectroscópicos de los productos de monoalcohólisis de difenilsilano.

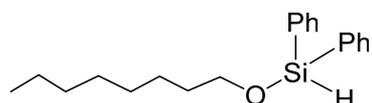

HSi(OMe)Ph₂. RMN de ¹H (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.58 (dd, $J_{H-H} = 7.6$, $J_{H-H} = 1.9$, 4H, CH-arom), 7.42-7.24 (m, 6H, CH-arom), 5.37 (s, 1H, Si-H), 3.54 (s, 3H, CH₃). RMN de ¹³C{¹H} (75.47 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 134.8 (s, CH-arom), 133.8 (s, C-arom), 130.5 (s, CH-arom), 128.2 (s, CH-arom), 52.5 (s, O-CH₃). RMN de ²⁹Si{¹H} (59.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -14.5 (s).


HSi(OEt)Ph₂. RMN de ¹H (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.62 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.8$, 4H, CH-arom), 7.42-7.34 (m, 6H, CH-arom), 5.41 (s, 1H, Si-H), 3.84 (q, $J_{H-H} = 7.0$, 2H, CH₂), 1.24 (t, $J_{H-H} = 7.0$, 3H, CH₃).

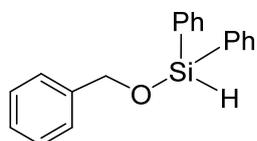
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.47 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 134.8 (s, CH-arom), 134.3 (s, C-arom), 130.4 (s, CH-arom), 128.1 (s, CH-arom), 60.7 (s, O- CH_2), 18.3 (s, CH_3). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -17.6 (s).



HSi(OⁿBu)Ph₂. RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.60 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.7$, 4H, CH-arom), 7.39-7.32 (m, 6H, 2H, CH-arom), 5.40 (s, 1H, Si-H), 2.19 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.5$, 2H, CH_2), 1.57 (m, 2H, CH_2), 1.36 (m, 2H, CH_2), 0.86 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, 3H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.61 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 134.8 (s, CH-arom), 134.3 (s, C-arom), 130.4 (s, CH-arom), 128.1 (s, CH-arom), 64.7 (s, O- CH_2), 34.7 (s, CH_2), 19.1 (s, CH_2), 13.9 (s, CH_3). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -17.4 (s).

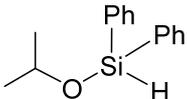


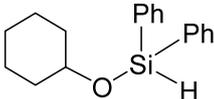
HSi(OⁿOctyl)Ph₂. RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.61 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 4H, CH-arom), 7.40-7.33 (m, 6H, CH-arom), 5.40 (s, 1H, Si-H), 3.75 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.4$, 2H, CH_2), 1.58 (m, 2H, CH_2), 1.35-1.15 (m, 10H, CH_2), 0.86 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 3H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.61 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 134.8 (s, CH-arom), 134.3 (s, C-arom), 130.4 (s, CH-arom), 128.1 (s, CH-arom), 65.1 (s, O- CH_2), 32.5, 32.0, 29.4, 25.9, 22.8 (todos s, CH_2), 14.3 (s, CH_3). **RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$** (59.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -17.4 (s).

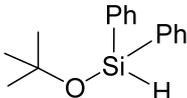


HSi(OCH₂Ph)Ph₂. RMN de ^1H (400.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.62 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, 4H, CH-arom), 7.41-7.28 (m,

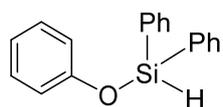
11H, *CH*-arom), 5.47 (s, 1H, *Si-H*), 4.83 (s, 2H, *CH*₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.61 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 140.2 (s, *C*-arom), 134.8 (s, *CH*-arom), 133.8 (s, *C*-arom), 130.6, 128.4, 128.2, 127.4, 126.9 (todos s, *CH*-arom), 66.7 (s, *CH*₂). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -16.1 (s).

 **HSi(OⁱPr)Ph₂. RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.60 (dd, *J*_{H-H} = 7.6, *J*_{H-H} = 1.9, 4H, *CH*-arom), 7.43-7.29 (m, 6H, *CH*-arom), 5.44 (s, 1H, *SiH*), 4.15 (sept, *J*_{H-H} = 6.1, 1H, *CH*), 1.21 (d, *J*_{H-H} = 6.1, 6H, *CH*₃). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 135.0 (s, *C*-arom), 134.8 (s, *CH*-arom), 130.3 (s, *CH*-arom), 128.1 (s, *CH*-arom), 67.5 (s, O-*CH*), 25.4 (s, *CH*₃). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -20.5 (s).

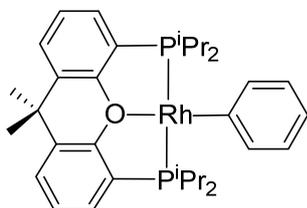
 **HSi(OCy)Ph₂. RMN de ¹H** (400.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.61 (dd, *J*_{H-H} = 7.8, *J*_{H-H} = 1.7, 4H, *CH*-arom), 7.39-7.31 (m, 6H, *CH*-arom), 5.38 (s, 1H, *Si-H*), 3.72 (m, 1H, *CH*), 1.57, 1.77-1.11 (m, 10H, *CH*₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.61 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 135.0 (s, *C*-arom), 134.7 (s, *CH*-arom), 130.3 (s, *CH*-arom), 128.1 (s, *CH*-arom), 73.1 (s, O-*CH*), 35.4, 25.7, 24.2 (todos s, *CH*₂). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -20.9 (s).

 **HSi(O^tBu)Ph₂. RMN de ¹H** (400.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.60 (dd, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.8, 4H, *CH*-arom), 7.40-7.30 (m, 6H, *CH*-arom), 5.55 (s, 1H, *Si-H*), 1.31 (s, 9H, *CH*₃). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.61 MHz, CDCl₃,

298 K): δ 136.2 (s, C-arom), 134.6, 130.0, 128.0 (todos s, CH-arom), 73.8 (s, O-C), 31.7 (s, CH₃). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -29.5 (s).



HSi(OPh)Ph₂. **RMN de ¹H** (400.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.65 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.4$, 4H, CH-arom), 7.41-7.28 (m, 7H, CH-arom), 7.18-7.12 (m, 2H, CH-arom), 6.92 (m, 2H, CH-arom), 5.72 (s, 1H, Si-H). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.61 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 155.5 (s, C-arom), 134.8 (s, CH-arom), 133.0 (s, C-arom), 130.8 (s, C-arom), 129.8 (s, CH-arom), 128.3 (s, CH-arom), 122.0 (s, CH-arom), 119.4 (s, CH-arom). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -19.8 (s).



Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con benceno:

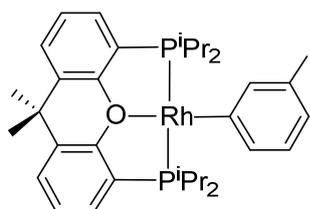
Preparación de RhPh{xant(PⁱPr₂)₂} (23). El complejo 4 (200 mg, 0.37 mmol) se disuelve en benceno (5 mL) y la disolución resultante se agita durante 48 horas a 80 °C.

Transcurrido este tiempo, se lleva a sequedad y se obtiene un aceite rojo. La continua adición y evaporación de pentano provoca la aparición de un sólido rojo, que se lava con pentano (6 x 1 mL) y se seca a vacío. El espectro de ³¹P{¹H} muestra que la reacción es cuantitativa, pero el rendimiento obtenido es muy bajo debido a la alta solubilidad de este compuesto en pentano. **Rendimiento:** 82 mg (33%). **Anál. Elem.** para C₃₃H₄₅OP₂Rh: calculado: C, 63.66; H, 7.28; encontrado: C, 64.03; H, 7.47. **HRMS** (electrospray, m/z) para C₃₃H₄₅OP₂Rh ([M]⁺): calculado: 622.1995; encontrado 622.2037. **IR** (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1559 (d), $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1099 (m). **RMN de ¹H** (300.13

MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.06 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2H, *o*-CH-arom Ph), 7.27 (m, 2H, CH-arom POP), 7.21 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H, *m*-CH-arom Ph), 7.04 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 2H, CH-arom POP), 6.97 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H, *p*-CH-arom Ph), 6.86 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.40 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.24 (s, 6H, CH₃), 1.23 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 15.7$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.18 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 13.3$, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 162.0 (dt, $J_{\text{C-Rh}} = 41.2$, $J_{\text{C-P}} = 12.2$, Rh-C Ph), 156.2 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 0.9$, $N = 16.0$, C-arom POP), 139.9 (t, $J_{\text{C-P}} = 3.1$, *o*-CH-arom Ph), 131.3 (s, CH-arom POP), 130.7 (vt, $N = 6$, C-arom POP) 127.7 (s, CH-arom POP), 126.0 (vt, $N = 21.7$, C-arom POP), 125.6 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 2.3$, $J_{\text{C-P}} = 1.0$, *m*-CH-arom Ph), 124.0 (vt, $N = 4.0$, CH-arom POP), 118.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 1.6$, *p*-CH-arom Ph), 34.1 (s, C(CH₃)₂), 33.0 (s, C(CH₃)₂), 25.3 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 2.9$, $N = 17.5$, PCH(CH₃)₂), 19.4 (vt, $N = 8.4$, PCH(CH₃)₂), 18.7 (vt, $N = 3.0$, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 36.4 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 177.1$).

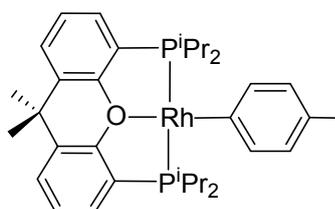
Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con tolueno: Preparación de Rh(*m*-tolilo){xant(PⁱPr₂)₂} (24a) y Rh(*p*-tolilo){xant(PⁱPr₂)₂} (24b). El complejo **4** (200 mg, 0.37 mmol) se disuelve en tolueno (5 mL). La disolución resultante se agita durante 48 horas a 80 °C. Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición pentano (5mL) provoca la aparición de un sólido rojo, que se lava con pentano (15 x 1 mL) y se seca a vacío. El espectro de ³¹P{¹H} muestra que la reacción es cuantitativa, pero el rendimiento obtenido es muy bajo debido a la alta solubilidad de esta mezcla en pentano. Los espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} muestran una mezcla de **24a** y **24b** en proporción 78 : 22. **Rendimiento:** 52 mg (22%).

Anál. Elem. para $C_{34}H_{47}OP_2Rh$: calculado: C, 64.15; H, 7.44; encontrado: C, 63.80; H, 7.08. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C=C)$ 1556 (d), $\nu(C-O-C)$ 1098 (m).



Datos espectroscópicos para Rh(m-tolilo){xant(PⁱPr₂)₂}

(24a): RMN de ¹H (500.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.94 (s, 1H, *o*-CH-arom Ph), 7.88 (d, 1H, $J_{H-H} = 7.3$, *o*-CH-arom Ph), 7.29 (m, 2H, CH-arom POP), 7.16 (t, $J_{H-H} = 7.3$, 1H, *m*-CH-arom Ph), 7.05 (dd, $J_{H-H} = 6.5$, $J_{H-H} = 1.5$, 2H, CH-arom POP), 6.86 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 6.78 (d, $J_{H-H} = 7.3$, 1H, *p*-CH-arom Ph), 2.46 (s, 3H, CH₃Ph), 2.42 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.26 (dvt, $J_{H-H} = 7.0$, $N = 16.1$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.24 (s, 6H, CH₃), 1.20 (dvt, $J_{H-H} = 6.8$, $N = 13.7$, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 161.6 (dt, $J_{C-Rh} = 40.5$, $J_{C-P} = 12.6$, Rh-C), 156.2 (vt, $N = 16.3$, C-arom POP), 140.6 (t, $J_{C-P} = 2.9$, *o*-CH-arom Ph), 136.9 (t, $J_{C-P} = 2.9$, *o*-CH-arom Ph), 131.3 (s, CH-arom POP), 130.8 (vt, $N = 5.4$, C-arom POP), 128.0 (solapados con C₆D₆, C-arom POP), 127.6 (s, CH-arom POP), 126.0 (t, $J_{C-P} = 7.1$, *m*-C-arom Ph), 125.2 (s, *m*-CH-arom Ph), 124.0 (s, CH-arom POP), 119.5 (s, *p*-CH-arom Ph), 34.1 (s, C(CH₃)₂), 33.0 (s, C(CH₃)₂), 25.3 (dvt, $J_{C-Rh} = 2.8$, $N = 17.4$, PCH(CH₃)₂), 22.4 (s, Ph-CH₃), 19.5 (vt, $N = 8.5$, PCH(CH₃)₂), 18.7 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 35.9 (d, $J_{P-Rh} = 177.8$).



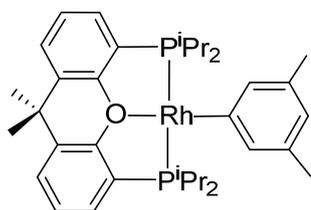
Datos espectroscópicos para Rh(p-tolilo){xant(PⁱPr₂)₂}

(24b): RMN de ¹H (500.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.96 (dd, $J_{H-H} = 8.0$, $J_{H-Rh} = 2.3$, 2H, *o*-CH-arom Ph), 7.24 (m, 2H, CH-arom POP), 7.09 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, *m*-CH-arom

Ph), 7.05 (d, $J_{H-H} = 6.5$, 2H, CH-arom POP), 6.85 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.42 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 2.38 (s, 3H, CH₃Ph), 1.27 (dvt, $J_{H-H} = 7.7$, $N = 18.2$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.24 (s, 6H, CH₃), 1.20 (dvt, $J_{H-H} = 7.0$, $N = 14.1$, 12H, PCH(CH₃)₂).

RMN de ¹³C{¹H} (75.47 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 161.6 (dt, $J_{C-Rh} = 40.5$, $J_{C-P} = 12.6$, Rh-C), 156.7 (vt, $N = 25.8$, C-arom POP), 139.5 (t, $J_{C-P} = 2.9$, *o*-CH-arom Ph), 131.0 (s, CH-arom POP), 130.7 (vt, $N = 5.4$, C-arom POP), 128.0 (solapado con C₆D₆, C-arom POP), 127.4 (s, CH-arom POP), 126.8 (s, *m*-CH-arom Ph), 125.6 (t, $J_{C-P} = 7.2$, *p*-C-arom Ph), 124.0 (s, CH-arom POP), 34.1 (s, C(CH₃)₂), 33.0 (s, C(CH₃)₂), 24.5 (dvt, $J_{C-Rh} = 3.6$, $N = 18.0$, PCH(CH₃)₂), 21.5 (s, Ph-CH₃), 19.4 (vt, $N = 8.6$, PCH(CH₃)₂), 18.0 (s, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 35.6 (d, $J_{P-Rh} = 178.2$).

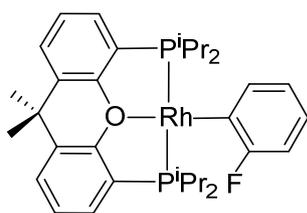


Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con *m*-xileno:

Preparación de Rh(C₆H₃-3,5-Me₂){xant(PⁱPr₂)₂} (25). El complejo 4 (200 mg, 0.37 mmol) se disuelve en xileno (5 mL). La disolución resultante se agita durante 24 horas a 80

°C. Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición pentano (5 mL) provoca la aparición de un sólido rojo, que se lava con pentano (8 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 102.3 mg (42%). **Anál. Elem.** para C₃₅H₄₉OP₂Rh: calculado: C, 64.61; H, 7.65; encontrado: C, 64.30; H, 7.35. **IR** (cm⁻¹): ν (C=C) 1556 (d), ν (C-O-C) 1099 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.73 (s, 2H, *o*-CH-arom Ph), 7.29 (m, 2H, CH-arom POP), 7.05 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.6$, 2H, CH-arom POP), 6.86 (t, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH-arom POP), 6.55 (s, 1H, *p*-CH-arom Ph), 2.45 (s, 6H, CH₃Ph), 2.42 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.24 (s, 6H, CH₃), 1.28 (dvt, J_{H-H}

$\delta_{\text{H}} = 7.2, N = 16.0, 12\text{H}, \text{PCH}(\text{CH}_3)_2, 1.20$ (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1, N = 13.2, 12\text{H}, \text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 161.1 (dt, $J_{\text{C-Rh}} = 40.2, J_{\text{C-P}} = 12.4$, Rh-C), 156.3 (vt, $N = 15.9, \text{C- arom POP}$), 138.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 2.8, o\text{-CH- arom Ph}$), 131.3 (s, CH- arom POP), 130.8 (vt, $N = 5.2, \text{C- arom POP}$), 128.0 (solapado con $\text{C}_6\text{D}_6, \text{C- arom POP}$), 127.4 (s, CH- arom POP), 126.2 (td, $J_{\text{C-P}} = 7.2, J_{\text{C-Rh}} = 1.6 m\text{-C- arom Ph}$), 123.9 (s, CH- arom POP), 120.8 (s, $p\text{-CH- arom Ph}$), 34.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 3.0, N = 17.2, \text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.5 (vt, $N = 8.5, \text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 14.3 (s, Ph- CH_3). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 35.6 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 178.3$).



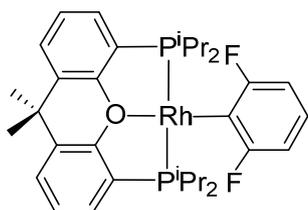
Reacción de $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4**) con fluorobenceno:**

Preparación de $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (26**).** Una

disolución de **4** (200 mg, 0.37 mmol) en fluorobenceno (2 mL) se agita durante 3 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se obtiene un residuo naranja. La adición pentano (2 mL) provoca la aparición de un sólido naranja, que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 210.2 mg (91%). **Anál. Elem.** para $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FOP}_2\text{Rh}\cdot\text{C}_5\text{H}_{12}$: calculado: C, 61.88; H, 6.92; encontrado: C, 61.30; H, 6.65. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1573 (d), $\nu(\text{C-O-C})$ 1101 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.08 (m, 1H, CH- arom $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F}$), 7.24 (m, 2H, CH- arom POP), 7.05 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.9, J_{\text{H-H}} = 1.5, 2\text{H}, \text{CH- arom POP}$), 7.03-6.91 (m, 3H, CH- arom $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F}$), 6.85 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5, 2\text{H}, \text{CH- arom POP}$), 2.38 (m, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35-1.10 (m, 30H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 167.4 (ddt, $J_{\text{C-F}} = 222.8, J_{\text{C-Rh}} = 2.5, J_{\text{C-P}} = 2.5, \text{C-F } \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 156.4 (vt, $N = 15.8, \text{C- arom}$

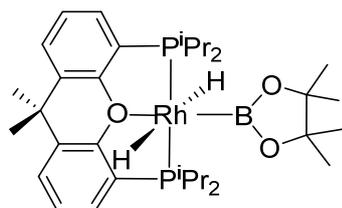
POP), 143.1 (ddt, $J_{C-Rh} = 44.3$, $J_{C-F} = 42.6$, $J_{C-P} = 13.5$, Rh-C C₆H₄F), 141.5 (dt, $J_{C-F} = 21.4$, $J_{C-P} = 2.6$, CH-arom C₆H₄F), 131.2 (s, CH-arom POP), 130.8 (vt, $N = 5.5$, C-arom POP), 127.9 (s, CH-arom POP), 125.7 (dvt, $J_{C-Rh} = 1.8$, $N = 14.6$, C-arom POP), 124.1 (vt, $N = 4.0$, CH-arom POP), 122.0 (m, CH-arom C₆H₄F), 120.1 (dt, $J_{C-F} = 7.1$, $J_{C-P} = 1.5$, CH C₆H₄F), 111.9 (ddt, $J_{C-F} = 30.6$, $J_{C-Rh} = 1.3$, $J_{C-P} = 1.3$, CH-arom C₆H₄F), 34.0 (s, C(CH₃)₂), 33.5, 32.6 (señales anchas, C(CH₃)₂), 26.5, 25.0 (señales anchas, PCH(CH₃)₂), 19.3 (vt, $N = 8.4$, PCH(CH₃)₂), 18.6 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 40.0 (dd, $J_{P-Rh} = 167.6$, $J_{P-F} = 4.2$). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (282.33 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -85.4 (dt, $J_{F-Rh} = 19.8$, $J_{F-P} = 4.1$).



Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con 1,3-difluorobenceno: Preparación de Rh(C₆H₃-2,6-F₂){xant(PⁱPr₂)₂} (27). El complejo 4 (200 mg, 0.37 mmol) se disuelve en 1,3-difluorobenceno (5 mL). La

disolución resultante se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se lleva a sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición pentano (3 mL) provoca la aparición de un sólido naranja, que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 175.2 mg (73%). **Anál. Elem.** para C₃₃H₄₃F₂OP₂RhC₅H₁₂: calculado: C, 62.29; H, 7.56; encontrado: C, 62.01; H, 7.74. **IR** (cm⁻¹): ν (C=C) 1573 (d), ν (C-O-C) 1036 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.21 (m, 2H, CH-arom POP), 7.08 (d, $J_{H-H} = 7.1$, 2H, CH-arom POP), 6.78-6.68 (m, 5H, CH-arom POP + C₆H₃F₂), 2.36 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.30-1.10 (m, 30H, C(CH₃)₂ + PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (75.47 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 167.4 (ddt, $J_{C-F} = 224.4$, $J_{C-Rh} = 24.2$, $J_{C-P} = 2.4$, C-F C₆H₃F₂), 156.4 (vt, $N = 16.4$, C-arom POP),

131.1 (s, CH-arom POP), 130.7 (vt, $N = 5.6$, C-arom POP), 128.0 (s, CH-arom POP, asignado por HSQC), 125.4 (dvt, $J_{C-Rh} = 1.9$, $N = 15.2$, C-arom POP), 124.2 (vt, $N = 3.9$, CH-arom POP), 121.6 (t, $J_{C-F} = 8.2$, CH-arom $C_6H_3F_2$), 108.5 (d, $J_{C-F} = 31.2$, CH-arom $C_6H_3F_2$), 33.9 (s, $C(CH_3)_2$), 33.2 (s, $C(CH_3)_2$), 26.0 (dvt, $J_{C-Rh} = 2.7$, $N = 18.7$, $PCH(CH_3)_2$), 19.1 (vt, $N = 8.3$, $PCH(CH_3)_2$), 18.4 (s, $PCH(CH_3)_2$), la señal correspondiente al carbono unido al rodio Rh-C no se observa. **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 43.0 (dt, $J_{P-Rh} = 159.8$, $J_{P-F} = 3.6$). **RMN de $^{19}F\{^1H\}$** (282.33 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -80.8 (dt, $J_{F-Rh} = 22.1$, $J_{F-P} = 3.7$).



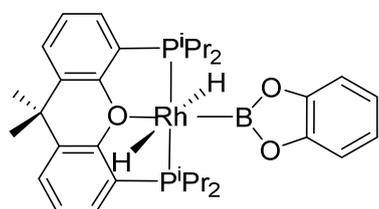
Reacción de $RhH\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**4**) con pinacolborano

a baja temperatura: Detección espectroscópica de $RhH_2(Bpin)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**28**). En un tubo de RMN con

cierre roscado provisto de un septum que contiene una

disolución de **4** (23.2 mg, 0.04 mmol) en tolueno- d_8 (0.4 mL) enfriada a 195 K, se trata con HBpin (6.2 μ L, 0.04 mmol). Inmediatamente el tubo de RMN se introduce en la sonda del aparato de RMN previamente enfriada a 258 K. Los espectros de de RMN 1H y $^{31}P\{^1H\}$ muestran la conversión inmediata y cuantitativa a $RhH_2(Bpin)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**28**). (Este compuesto en disolución a esta temperatura evoluciona lentamente a **30**). **RMN de 1H** (400.13 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 7.21 (m, 2H, CH-arom POP), 6.97 (dd, $J_{H-H} = 7.5$, $J_{H-H} = 1.3$, 2H, CH-arom POP), 6.89 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 2.61 (m, 4H, $PCH(CH_3)_2$), 1.56 (dvt, $J_{H-H} = 7.8$, $N = 15.9$, 12H, $PCH(CH_3)_2$), 1.23 (s, 12H, CH_3 Bpin), 1.22 (dvt, $J_{H-H} = 7.3$, $N = 14.2$, 12H, $PCH(CH_3)_2$), 1.16 (s, 6H, CH_3), -5.94 (dt, $J_{H-Rh} = 23.4$, $J_{H-P} = 15.9$, 2H, RhH_2). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.47 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 155.7 (vt, $N = 12.4$, C-arom POP), 132.3 (vt,

$N = 4.5$, C -arom POP), 130.2 (s, CH -arom POP), 126.3 (vt, $N = 23.0$, C -arom POP), 126.1 (s, CH -arom POP), 123.7 (vt, $N = 4.2$, CH -arom POP), 80.7 (s, C Bpin), 34.8 (s, $C(CH_3)_2$), 29.7 (s, $C(CH_3)_2$), 26.6 (vt, $N = 24.0$, $PCH(CH_3)_2$), 25.1 (s, CH_3 Bpin), 20.1 (vt, $N = 8.3$, $PCH(CH_3)_2$), 19.0 (s, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (161.98 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 68.3 (d, $J_{P-Rh} = 131.0$). **RMN de $^{11}B\{^1H\}$** (128.38 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 33.3 (ancho).

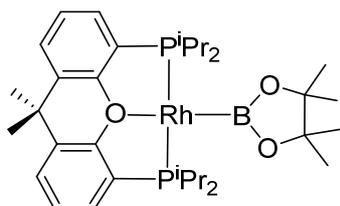


Reacción de $RhH\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (4) con catecolborano a baja temperatura: Detección espectroscópica de $RhH_2(Bcat)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (29).

Un tubo de RMN con cierre roscado provisto de un septum que contiene una disolución **4** (23.0 mg, 0.04 mmol) en tolueno- d_8 (0.4 mL) enfriada a 195 K, se trata con $HBcat$ (4.5 μ L, 0.04 mmol). Inmediatamente el tubo de RMN se introduce en la sonda del aparato de RMN previamente enfriada a 258 K. Los espectros de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$ muestran la conversión inmediata y cuantitativa en $RhH_2(Bcat)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (**29**). (Este compuesto en disolución a esta temperatura evoluciona lentamente a **31**).

RMN de 1H (400.13 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 7.11 (m, 2H, CH -arom POP), 7.06 (m, 2H, CH -arom Bcat), 6.98 (m, 2H, CH -arom POP), 6.89 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH -arom POP), 6.85 (m, 2H, CH -arom Bcat), 2.67 (m, 4H, $PCH(CH_3)_2$), 1.42 (dvt, $J_{H-H} = 7.9$, $N = 16.1$, 12H, $PCH(CH_3)_2$), 1.17 (s, 6H, CH_3), 1.13 (dvt, $J_{H-H} = 6.8$, $N = 13.9$, 12H, $PCH(CH_3)_2$), -6.04 (dt, $J_{H-Rh} = 23.9$, $J_{H-P} = 13.5$, 2H, RhH_2). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (100.62 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 156.6 (vt, $N = 12.3$, C -arom POP), 151.7 (s, C Bcat), 133.4 (vt, $N = 4.7$, C -arom POP), 130.0 (s, CH -arom POP), 125.9 (s, CH -arom POP), 123.7 (ancho, CH -arom POP), 120.2, 110.2 (ambos s, CH Bcat), 35.1 (s, $C(CH_3)_2$), 28.3 (s,

$C(CH_3)_2$, 25.7 (vt, $N = 24.5$, $PCH(CH_3)_2$), 19.4 (vt, $N = 8.1$, $PCH(CH_3)_2$), 18.4 (s, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (161.98 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 63.8 (d, $J_{P-Rh} = 132.0$). **RMN de $^{11}B\{^1H\}$** (128.8 MHz, C_7D_8 , 258 K): δ 34.7 (ancho).



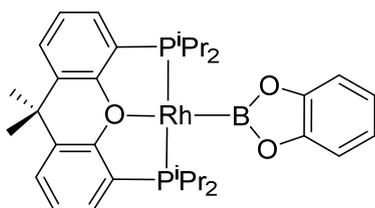
Reacción de $RhH\{xant(PiPr_2)_2\}$ (4) con pinacolborano a temperatura ambiente:

Preparación de $Rh(Bpin)\{xant(PiPr_2)_2\}$ (30). Una

disolución de **4** (400 mg, 0.73 mmol) en pentano (10

mL) se trata con HBpin (110 μ L, 0.76 mmol). Tras agitar durante tres minutos, a temperatura ambiente, disolución roja resultante se lleva a sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición de pentano provoca la aparición de un precipitado rojo que se lava con pentano (3 x 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 458.2 mg (93%). **Anál. Elem.** para $C_{33}H_{52}BO_3P_2Rh$: calculado: C, 58.94; H, 7.79; encontrado: C, 58.90; H, 8.20. HRMS (electrospray, m/z) para $C_{33}H_{53}BO_3P_2Rh$ ($[M + H]^+$): calculado: 673.2618; encontrado: 673.2629. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C-O-C)$ 1102 (m). **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.36 (m, 2H, CH -arom POP), 7.10 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.6$, 2H, CH -arom POP), 6.91 (t, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH -arom POP), 2.47 (m, 2H, $PCH(CH_3)_2$), 1.59 (dvt, $J_{H-H} = 7.1$, $N = 16.5$, 12H, $PCH(CH_3)_2$), 1.38 (s, 12H, CH_3 Bpin), 1.28 (s, 6H, CH_3), 1.20 (dvt, $J_{H-H} = 7.1$, $N = 14.2$, 12H, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (100.62 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 155.5 (dvt, $J_{C-Rh} = 0.9$, $N = 16.3$, C -arom POP), 131.2 (s, CH -arom POP), 131.1 (vt, $N = 5.2$, C -arom POP), 127.7 (vt, $N = 25.0$, C -arom POP), 127.2 (s, CH -arom POP), 124.0 (vt, $N = 3.7$, CH -arom POP), 79.5 (d, $J_{C-Rh} = 1.4$, C Bpin), 34.4 (s, $C(CH_3)_2$), 32.2 (s, $C(CH_3)_2$), 27.6 (dvt, $J_{C-Rh} = 3.8$, $N = 19.3$, $PCH(CH_3)_2$), 26.5 (s, CH_3 Bpin), 20.8 (dvt, $J_{C-Rh} = 0.8$, $N = 10.5$, $PCH(CH_3)_2$), 19.8 (dvt, $J_{C-Rh} = 2.1$, N

= 3.6, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 51.9 (d, *J*_{P-Rh} = 176.0). **RMN de ¹¹B** (96.29 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 41.9 (ancho).



Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con catecolborano a temperatura ambiente:

Preparación de Rh(Bcat){xant(PⁱPr₂)₂} (31). Una

disolución de **4** (59.0 mg, 0.11 mmol) en tolueno (3

mL) enfriada a 195 K, se trata con HBcat (11.5 μL, 0.11 mmol). Tras agitar agitación

durante cinco minutos a esa temperatura, se deja que alcance lentamente la temperatura

ambiente lentamente. Una vez alcanzada, la disolución roja resultante se lleva a

sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición de pentano provoca la aparición de

un sólido rojo que se lava con pentano (2 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:**

50 mg (70%). **Anál. Elem.** para C₃₃H₄₄BO₃P₂Rh: calculado: C, 59.66; H, 6.68;

encontrado: C, 59.90; H, 6.20. **HRMS** (electrospray, *m/z*) para C₃₃H₄₄BO₃P₂Rh

([M]⁺): calculado: 661.2601; encontrado: 661.2612. **IR** (cm⁻¹): ν(C-O-C) 1102 (m).

RMN de ¹H (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.32 (m, 2H, CH-arom Bcat), 7.22 (m,

2H, CH-arom POP), 7.09 (dd, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.4, 2H, CH-arom POP), 6.92-6.85

(m, 4H, 2H CH-arom POP + 2H CH-arom Bcat), 2.35 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 1.33 (dvt,

*J*_{H-H} = 7.5, *N* = 16.9, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.27 (s, 6H, CH₃), 1.10 (dvt, *J*_{H-H} = 7.1, *N* =

14.3, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.62 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 155.7 (vt,

N = 12.3, C-arom POP), 151.6 (s, C Bcat), 131.3 (s, CH-arom POP), 131.2 (vt, *N* =

5.4, C-arom POP), 127.6 (s, CH-arom POP), 128.3 (vt, *N* = 25.0, C-arom POP), 124.2

(vt, *N* = 3.9, CH-arom POP), 120.3, 110.5 (ambos s, CH-arom Bcat), 34.5 (s, C(CH₃)₂),

32.2 (s, C(CH₃)₂), 26.7 (dvt, *J*_{C-Rh} = 3.7, *N* = 21.2, PCH(CH₃)₂), 20.3 (dvt, *J*_{C-Rh} = 1.0,

$N = 9.9$, PCH(CH₃)₂), 19.3 (vt, $N = 4.2$, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 55.1 (d, $J_{P-Rh} = 165.3$). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 48.7 (ancho).

Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con bispinacolborano. Un tubo de RMN que contiene una disolución de **4** (20 mg, 0.036 mmol) en C₆D₆ (0.5 mL) en un tubo de RMN se trata con la cantidad estequiométrica de B₂pin₂ (9.3 mg, 0.036 mmol) a temperatura ambiente. Los espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹¹B NMR muestran la formación inmediata y cuantitativa de Rh(Bpin){xant(PⁱPr₂)₂} (**30**) y HBpin.

Reacción de RhPh{xant(PⁱPr₂)₂} (23) con bispinacolborano. Un tubo de RMN que contiene una disolución de **23** (20 mg, 0.032 mmol) en tolueno (0.5 mL) se trata con la cantidad estequiométrica de B₂pin₂ (8.1 mg, 0.032 mmol). La disolución resultante se calienta a 60 °C en un baño de aceite y se realiza un seguimiento periódico por espectroscopía de RMN de ³¹P{¹H}. Trascurridas 24 horas, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra la conversión de **23** y la formación de Rh(Bpin){xant(PⁱPr₂)₂} (**30**). Además de la formación de **30** (señal ancha, δ 42.9), el espectro de RMN de ¹¹B{¹H} NMR muestra la formación de Ph-Bpin (s, δ 31.4)

Reacción de RhPh{xant(PⁱPr₂)₂} (23) con HBpin. Un tubo de RMN que contiene una disolución de **23** (21.4 mg, 0.034 mmol) en tolueno (0.5 mL) se trata con HBpin (5.0 μ L, 0.034 mmol) y la disolución resultante se calienta a 55 °C en un baño de aceite

y se realiza un seguimiento periódico de la reacción por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Reacción de $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (30**) con benceno.** Un tubo de RMN se carga con una disolución de **30** (20 mg, 0.030 mmol) en benceno (0.5 mL) y se calienta a 65 °C en un baño de aceite. Se realiza un seguimiento periódico de la reacción por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Tras 2.5 horas el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra señales correspondientes a los complejos $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**30**), $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**4**) y $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**23**) en proporción 28 : 28 : 44, junto con una pequeña señal de una especie no identificada.

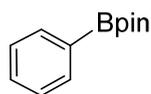
Borilación de benceno con B_2pin_2 catalizada por $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4**).** En la caja seca, se carga un tubo de presión Ace con **4** (43.7 mg, 0.08 mmol), B_2pin_2 (254 mg, 1 mmol) y 5 mL de benceno. La mezcla resultante se agita durante 24 h a 110 °C. Transcurrido este tiempo, se lleva sequedad y se obtiene el crudo de reacción. El crudo se purifica mediante una cromatografía flash (gel de sílice) usando dietiléter como eluyente. El fenilboronato de pinacol se aísla con un 68% de rendimiento.

Borilación de benceno con HBpin catalizada por $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (4**).** Esta reacción se realiza de manera análoga a la descrita con anterioridad para la borilación de benceno con B_2pin_2 , pero empleando **4** (43.7 mg, 0.08 mmol), HBpin (300 μL , 2.06 mmol) y 5 mL de benceno. Rendimiento aislado: 66%.

Borilación de benceno con B₂pin₂ catalizada por RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) en presencia de ciclohexeno. Esta reacción se realiza de manera análoga a la descrita con anterioridad para la borilación de benceno con B₂pin₂, pero añadiendo ciclohexeno (200 μL, 2.00 mmol). Rendimiento aislado: 89%.

Borilación de benceno con HBpin catalizada por RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) en presencia de ciclohexeno. Esta reacción se realiza de manera análoga a la descrita con anterioridad para la borilación de benceno con HBpin, pero añadiendo ciclohexeno (200 μL, 2.00 mmol). Rendimiento aislado: 95%.

Procedimiento general para las reacciones de borilación catalizadas por RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) .En la caja seca, se carga un tubo de presión Ace con RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) (43.7 mg, 0.08 mmol), HBpin (300 μL, 2.06 mmol), ciclohexeno (200 μL, 2.00 mmol) y 5 mL de areno. La mezcla resultante se agita a 110 °C durante 24 o 48 horas. Trascurrido este tiempo, se lleva a sequedad y se obtiene el crudo de reacción. El rendimiento de la reacción de borilación se determina por espectroscopía de RMN de ¹H, disolviendo el crudo de reacción en CDCl₃ y añadiendo 50 μL de 1,2-dicloroetano, que se usa como estándar. Para asegurar una integración correcta de las señales, los espectros de RMN de ¹H se registran con 8 scans y se emplea un tiempo de relajación de 5 segundos para cada scan. El rendimiento aislado se calcula mediante pesada tras realizar una columna flash (gel de sílice) empleando dietiléter como eluyente y la evaporación hasta sequedad de la fase móvil.



Borilación de benceno: preparación de fenilboronato de pinacol. La

reacción se lleva a cabo empleando el método general. El producto de la

borilación se obtiene con un rendimiento del 100% (95% aislado) al cabo de 24 horas.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.78 (m, 1H, CH), 7.37 (m, 1H, CH), 7.30

(m, 1H, CH), 1.27 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ

134.8 (s, CH), 131.2 (s, CH), 127.7 (s, CH), 83.7 (s, C), 24.9 (s, CH_3). Los datos

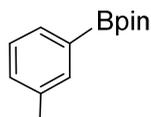
concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹⁰⁸

Borilación de tolueno: preparación de 3- y 4-metilfenilboronato de pinacol. La

reacción se lleva a cabo empleando el método general. Al cabo de 48 h de reacción se

aísla una mezcla de 3- y 4-metilfenilboronato de pinacol en proporciones 65 : 35.

Rendimiento 100% (95% aislado).



Datos espectroscópicos de 3-metilfenilboronato de pinacol: **RMN de**

^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.63 (d, $J_{\text{H-H}} = 0.8$, 1H, CH), 7.60 (t,

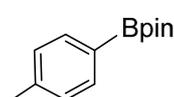
$J_{\text{H-H}} = 4.6$, 1H, CH), 7.25 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.1$, 1H, CH), 7.25 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.0$, $J_{\text{H-H}}$

$= 1.1$, 1H, CH), 2.34 (s, 3H, CH_3), 1.33 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5

MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 137.2 (s, C- CH_3), 135.5 (s, CH), 132.2 (s, CH), 131.9 (s, CH),

127.8 (s, CH), 83.8 (s, C), 25.0 (s, CH_3), 21.4 (s, CH_3). Los datos concuerdan con datos

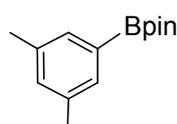
previamente publicados para este compuesto.¹⁰⁸



Datos espectroscópicos de 4-metilfenilboronato de pinacol: **RMN**

de ^1H (400MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.70 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 2H, CH), 7.17

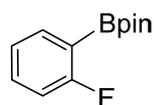
(d, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH), 2.35 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 12H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 141.5 (s, C-CH₃), 134.9 (s, CH), 128.6 (s, CH), 83.7 (s, C), 25.0 (s, CH₃), 21.8 (s, CH₃). Los datos concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹⁰⁸



Borilación de 1,3-dimetilbenceno: preparación del 3,5-dimetilfenilboronato de pinacol.

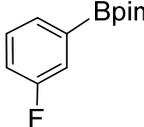
La reacción se lleva a cabo empleando el método general. El producto borilado se obtiene con un rendimiento del 100% (99% aislado) al cabo de 48 horas. **RMN de ¹H** (400MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.44 (s, 2H, CH), 7.10 (s, 1H, CH), 2.32 (s, 6H, CH₃), 1.34 (s, 12H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 137.3 (s, C), 133.1 (s, CH), 132.5 (s, CH), 83.8 (s, C), 25.0 (s, CH₃), 21.3 (s, CH₃). Los datos concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹⁰⁹

Borilación de fluorobenceno: preparación de 2-, 3- y 4-fluorofenilboronato de pinacol. La reacción se lleva a cabo empleando el método general. Al cabo de 24 h de reacción se aísla una mezcla de 2-, 3- y 4-fluorofenilboronato de pinacol en proporciones 43 : 38 : 19. Rendimiento 100% (99% aislado).

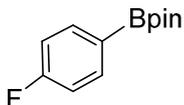


Datos espectroscópicos de 2-fluorofenilboronato de pinacol: **RMN de ¹H** (400MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.77 (dd, $J_{H-F} = 6.1$, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.9$, 1H, CH), 7.40 (dddd, $J_{H-F} = 6.0$, $J_{H-H} = 8.3$, $J_{H-H} = 7.3$, $J_{H-H} = 1.9$, 1H, CH), 7.11 (m, 1H, CH), 7.01 (ddd, $J_{H-F} = 9.0$, $J_{H-H} = 8.3$, $J_{H-H} = 0.9$, 1H, CH), 1.35 (s, 12H, CH₃).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 167.2 (d, $J_{\text{C-F}} = 249.4$, C-F), 136.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 7.9$, CH), 133.3 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.7$, CH), 123.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.3$, CH), 114.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.1$, CH), 83.8 (s, C), 24.8 (s, CH_3). **RMN de ^{19}F** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -102.3 (dtd, $J_{\text{F-H}} = 9.0$, $J_{\text{F-H}} = 5.8$, $J_{\text{F-H}} = 2.5$). Los datos de RMN de ^1H concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹¹⁰

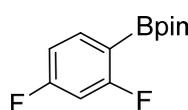
 *Datos espectroscópicos de 3-fluorofenilboronato de pinacol:* **RMN de ^1H** (400MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.59 (d, $J_{\text{H-F}} = 7.3$, 1H, CH), 7.51 (dd, $J_{\text{H-H}} = 9.1$, $J_{\text{H-F}} = 2.5$, 2H, CH), 7.32 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $J_{\text{H-F}} = 5.4$, 1H, CH), 7.13 (m, 1H, CH), 1.32 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 162.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 256.5$, C-F), 130.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.0$, CH), 129.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 7.1$, CH), 121.0 (d, $J_{\text{C-F}} = 19.2$, CH), 118.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 21.1$, CH), 83.8 (s, C), 24.8 (s, CH_3). **RMN de ^{19}F** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -114.00 (td, $J_{\text{F-H}} = 9.0$, $J_{\text{F-H}} = 5.4$). Los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.

111

 *Datos espectroscópicos de 4-fluorofenilboronato de pinacol:* **RMN de ^1H** : **RMN de ^1H** (400MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.82 (dd, $J_{\text{H-F}} = 6.3$, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, 1H, CH), 7.04 (dd, $J_{\text{H-F}} = 6.7$, $J_{\text{H-H}} = 8.5$, 1H, CH), 1.33 (s, 6H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 165.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 260.4$, C-F), 137.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.1$, CH), 115.2 (d, $J_{\text{C-F}} = 23.8$, CH), 83.8 (s, C), 24.8 (s, CH_3). **RMN de ^{19}F** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -108.2 (tt, $J_{\text{F-H}} = 9.0$, $J_{\text{F-H}} = 6.2$). Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹¹²

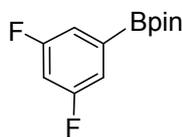
Borilación de 1,3-difluorobenceno: preparación de 2,4-, 3,5- y 2,6-difluorofenilboronato de pinacol. La reacción se lleva a cabo empleando el método general.

Al cabo de 24 h de reacción se aísla una mezcla de 2,4-, 3,5- y 2,6-difluorofenilboronato de pinacol en proporciones 44 : 40 : 16. Rendimiento 100% (95% aislado).



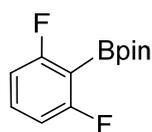
Datos espectroscópicos de 2,4- difluoro-fenilboronato de pinacol:

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.62 (dt, $J_{\text{H-F}} = 8.4$, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 1H, CH), 6.75 (m, 1H, CH), 6.64 (td, $J_{\text{H-F}} = 9.4$, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, CH), 1.29 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 168.0 (dd, $J_{\text{C-F}} = 234.7$, $J_{\text{C-F}} = 12.2$, C-F), 165.5 (dd, $J_{\text{C-F}} = 233.5$, $J_{\text{C-F}} = 12.1$, C-F), 138.3 (t, $J_{\text{C-F}} = 10.0$, CH), 111.1 (dd, $J_{\text{C-F}} = 20.1$, $J_{\text{C-F}} = 3.6$, CH), 103.6 (dd, $J_{\text{C-F}} = 27.9$, $J_{\text{C-F}} = 24.3$, CH), 84.0 (s, C), 24.8 (s, CH_3). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -105.2 (d, $J_{\text{F-F}} = 10.8$), -98.8 (d, $J_{\text{F-F}} = 10.8$). Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹¹³



Datos espectroscópicos de 3,5- difluoro-fenilboronato de pinacol:

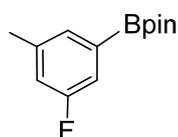
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.25 (m, 2H, CH), 6.85 (m, 1H, CH), 1.30 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 162.8 (dd, $J_{\text{C-F}} = 249.7$, $J_{\text{C-F}} = 11.0$, C-F), 116.8 (m, CH), 106.5 (t, $J_{\text{C-F}} = 25.1$, CH), 84.5 (s, C), 24.8 (s, CH_3). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -110.7 (s). Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹¹³



Datos espectroscópicos de 2,6- difluoro-fenilboronato de pinacol:

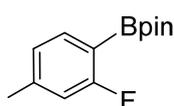
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.30 (m, 1H, CH), 6.82 (m, 2H, CH), 1.34 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 166.6 (dd, $J_{\text{C-F}} = 250.5$, $J_{\text{C-F}} = 12.8$, C-F), 133.1 (t, $J_{\text{C-F}} = 10.6$, CH), 111.0 (m, CH), 84.2 (s, C), 24.7 (s, CH_3). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -100.5 (s). Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹¹³

Borilación de 1-fluoro-3-metilbenceno: preparación de 3-fluoro-5-metilfenilboronato de pinacol y 2-fluoro-4-metilfenilboronato de pinacol. La reacción se lleva a cabo empleando el método general. Al cabo de 24 h de reacción se aísla una mezcla de 3-fluoro-5-metilfenilboronato de pinacol y 2-fluoro-4-metilfenilboronato de pinacol en proporciones 58 : 42. Rendimiento 74% (73% aislado).



Datos espectroscópicos de 3-fluoro-5-metilfenilboronato de pinacol:

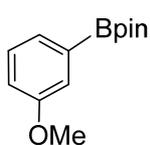
RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.37 (s, 1H, CH), 7.26 (dd, $J_{\text{H-F}} = 8.8$, $J_{\text{H-H}} = 2.5$, 1H, CH), 6.92 (m, 1H, CH), 2.32 (s, 3H, CH_3), 1.32 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 162.7(d, $J_{\text{C-F}} = 246.0$, C-F), 139.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 7.0$, C- CH_3), 131.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 2.5$, CH), 118.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.9$, CH), 117.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 19.3$, CH), 84.1 (s, C), 24.9 (s, CH_3), 21.1 (d, $J_{\text{C-F}} = 1.7$, CH_3). **RMN de ^{19}F** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -115.2 (t, $J_{\text{F-H}} = 9.3$).



Datos espectroscópicos de 2-fluoro-4-metilfenilboronato de pinacol:

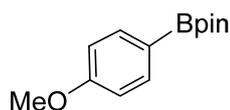
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.59 (dd, $J_{\text{H-F}} = 7.6$, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H, CH), 6.91 (m, 1H, CH), 6.82 (d, $J_{\text{H-F}} = 10.3$, 1H, CH), 2.32 (s, 3H, CH_3), 1.33 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 167.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 250.5$, C-F), 144.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.7$, C- CH_3), 136.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.6$, CH), 124.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 2.7$, CH), 115.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 23.7$, CH), 83.8 (s, C), 24.9 (s, CH_3), 21.5 (d, $J_{\text{C-F}} = 1.7$, CH_3). **RMN de ^{19}F** (376.49 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -103.7 (dd, $J_{\text{F-H}} = 10.3$, $J_{\text{F-H}} = 6.5$). Los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹¹⁴

Borilación de anisol: preparación de 3- y 4-metoxifenilboronato de pinacol. La reacción se lleva a cabo empleando el método general. Al cabo de 24 h de reacción se aísla una mezcla de 3- y 4-metoxifenilboronato de pinacol en proporciones 62 : 38. Rendimiento 67% (65% aislado).



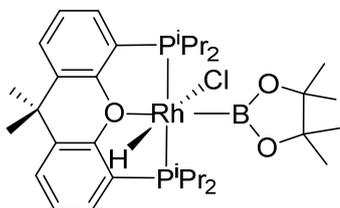
Datos espectroscópicos de 3-metoxifenilboronato de pinacol: **RMN de**

^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.38 (dt, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, CH), 7.30 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, CH), 7.24 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H, CH), 6.96 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, $J_{\text{H-H}} = 2.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.1$, 1H, CH), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 1.29 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 159.0 (s, C- OCH_3), 128.8 (s, CH), 127.1 (s, CH), 118.8 (s, CH), 117.7 (s, CH), 83.7 (s, C), 55.3 (s, OCH_3), 24.9 (s, CH_3). Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.⁶⁷



Datos espectroscópicos de 4-metoxifenilboronato de pinacol:

RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.72 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6$, 2H, CH), 6.85 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6$, 2H, CH), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 1.28 (s, 12H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 162.1 (s, C- OCH_3), 136.4 (s, CH), 113.2 (s, CH), 83.5 (s, C), 54.9 (s, OCH_3), 24.9 (s, CH_3). Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.¹⁰⁸



Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2) con

bispinacolborano: Preparación de

$\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (32). Una disolución de 2

(230.1 mg, 0.40 mmol) en tolueno se trata con la cantidad

estequiométrica de B_2pin_2 (100.7 mg, 0.40 mmol) y se calienta a 90 °C en un baño de aceite durante 20 horas. Tras este tiempo, se lleva a sequedad y se obtiene un residuo marrón claro. La adición de pentano (4 mL) provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 219.0 mg (78%).

Anál. Elem. para $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{BClO}_3\text{P}_2\text{Rh}$: calculado: C, 55.91; H, 7.54; encontrado: C,

56.32; H, 7.25. **HRMS** (electrospray, m/z) para $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Rh}$ ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$): calculado:

673.2618; encontrado: 673.2647. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Rh-H})$ 2094 (d), $\nu(\text{C-O-C})$ 1109 (m).

RMN de ^1H (400.16 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.22 (m, 2H, CH-arom POP), 7.10 (dd,

$J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 2H, CH-arom POP), 6.92 (dd, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, CH-

arom POP), 2.85 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.38 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.79 (dvt, $J_{\text{H-H}} =$

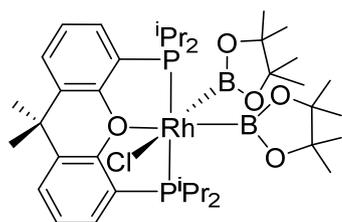
7.3, $N = 16.2$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $N = 15.1$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40

(dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 15.8$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (s, 3H, CH_3), 1.26 (s, 12H, Bpin),

1.16 (s, 3H, CH_3), 0.95 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 14.9$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -15.66 (dt, $J_{\text{H-Rh}}$

= 26.6, $J_{\text{H-P}} = 15.4$, 1H, Rh-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (100.62 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 154.8 (vt, $N = 12.3$, C-arom POP), 132.2 (vt, $N = 5.0$, C-arom POP), 130.8 (s, CH-arom POP), 127.4 (s, CH-arom POP), 126.1 (vt, $N = 24.1$, C-arom POP), 124.3 (vt, $N = 4.8$, CH-arom POP), 82.0 (s, C Bpin), 34.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 (vt, $N = 21.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2 (dvt, $J_{\text{Rh-C}} = 3.0$, $N = 30.0$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 27.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 (s, CH_3 Bpin), 21.5 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (vt, $N = 5.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.0 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.8 (vt, $N = 5.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.98 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 52.8 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 118.4$). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (128.38 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 36.0 (ancho).

Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (2**) con bispinacolborano en un tubo de RMN: Detección de $\text{RhCl}(\text{Bpin})_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**33**).** En un tubo de RMN, una disolución de **2** (40 mg, 0.069 mmol) en benceno (0.5 mL) se trata con la cantidad estequiométrica de B_2pin_2 (17.6 mg, 0.069 mmol) y se calienta en un baño de aceite a 90 °C. Se realiza un seguimiento periódico de la reacción por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR. Al cabo de 2.5 h, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales correspondientes a los complejos $\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**32**), $\text{RhCl}(\text{Bpin})_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**33**) y $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**2**) en una proporción 53 : 15 : 32, y el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ muestra picos asignados a PhBpin (ancho, δ 30.9) y a ClBpin (ancho, δ 27.5), además de las señales asignadas a **32** y **33**. Transcurridas 20 horas se observa la conversión cuantitativa a $\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**4**).



Reacción de $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**30**) con ClBpin .

Detección espectroscópica de

$\text{RhCl}(\text{Bpin})_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**33**). En un tubo de RMN,

una disolución de **30** (20 mg, 0.030 mmol) en benceno- d_6

(0.4 mL) se trata con ClBpin (4.8 μL , 0.030 mmol). La conversión inmediata y cuantitativa a **33** se observa por espectroscopías de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.20 (m, 2H, CH -arom POP), 7.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH -arom POP), 6.96 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, CH -arom POP), 3.09 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.79 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, $N = 14.9$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $N = 16.0$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 12H, Bpin), 1.16 (s, 3H, CH_3), 1.11 (s, 12H, Bpin), 1.06 (s, 3H, CH_3), 1.01 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, $N = 14.0$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.90 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 13.4$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 41.0 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 125.4$). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 32-42 (señal muy ancha).

Reacción de $\text{RhCl}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**2**) con bispinacolborano en presencia de 1,4-

diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). Dos tubos de RMN se cargan con **2** (40 mg,

0.047 mmol), B_2pin_2 (11.3 mg, 0.047 mmol) y DABCO (5.0 mg, 0.069 mmol). Al

primero de los tubos se le añade 0.5 mL de benceno, y al segundo 0.5 mL de benceno-

d_6 . A continuación, ambos tubos se introducen en un baño de aceite a 90 $^\circ\text{C}$. Se realiza

un seguimiento periódico de las reacciones por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

NMR. Trascurridas 5.5 h, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ambos tubos muestran

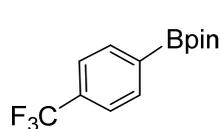
la formación de $\text{RhHCl}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**32**) y $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (**30**).

Además, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción llevada a cabo en benceno- d_6

muestra la presencia del isotopómero de **32** RhDCl(Bpin){xant(PⁱPr₂)₂}. Relación **32** : **30** en benceno 94 : 6. Relación **32** (con su isotopómero) : **30** en benceno-*d*₆ 77 : 23.

Reacción de RhH{xant(PⁱPr₂)₂} (4) con ClBpin. Una disolución de **4** (37.0 mg, 0.067 mmol) en benceno-*d*₆ (0.5 mL) en un tubo de RMN se trata con ClBpin (70 μL, 0.070 mmol). Inmediatamente se observa, por espectroscopías de RMN de ¹H y ³¹P{¹H}, la conversión cuantitativa a RhHCl(Bpin){xant(PⁱPr₂)₂} (**32**).

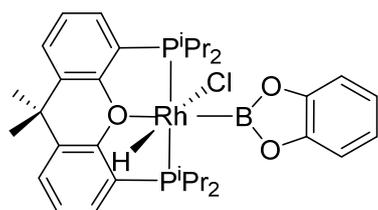
Borilación descianativa de 4-(trifluorometil)benzonitrilo con bispinacolborano catalizada por Rh(Bpin){xant(PⁱPr₂)₂} (30). En la caja seca, un tubo de presión Ace se carga con 4-trifluorometilbenzonitrilo (85.6 mg, 0.5 mmol), B₂pin₂ (254 mg, 1.0 mmol), **4** (67.2 mg, 0.1 mmol), DABCO (56.1 mg, 0.5 mmol) y tolueno (0.5 mL). La mezcla resultante se agita a 100 °C durante 15 horas. Tras este tiempo, el tubo de presión se enfría a temperatura ambiente y la suspensión resultante se filtra. El filtrado se lleva a sequedad y el residuo se analiza por espectroscopía de RMN de ¹H, ¹¹B{¹H}, ¹⁹F y ¹³C{¹H}. En los espectros se observa únicamente 4-(trifluorometil)fenilboronato de pinacol, resultado de la borilación descianativa cuantitativa de 4-(trifluorometil)benzonitrilo.



Datos espectroscópicos de 4-(trifluorometil)fenilboronato de pinacol. **RMN de ¹H** (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.90 (d, *J*_{H-H} = 7.7, 2H, CH), 7.58 (d, *J*_{H-H} = 7.7, 2H, CH), 1.33 (s, 12H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** (100.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 134.9 (s, CH), 132.5 (q, *J*_{C-F} = 32.1, C-CF₃), 125.3 (q,

$J_{C-F} = 271.2$, CF_3), 124.0 (q, $J_{C-F} = 3.8$, CH), 84.1 (s, C), 24.8 (s, CH_3). **RMN de $^{11}B\{^1H\}$** (128.30 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ 30.7 (s). **RMN de ^{19}F** (376.49 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ -63.5. Estos datos espectroscópicos concuerdan con los publicados anteriormente.^{70b,115}

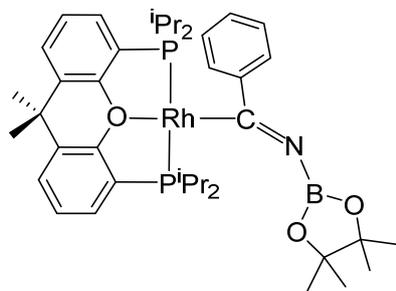
Reacción de $RhCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (2) con pinacolborano: Preparación de $RhHCl(Bpin)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (32). Una disolución de **2** (121.4 mg, 0.21mmol) en tolueno (0.5mL) se trata con HBpin (47 μ L, 0.31mmol). Transcurridos diez minutos, se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 116 mg (78%). Los datos espectroscópicos de RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{11}B\{^1H\}$ son los mismos que los obtenidos para este complejo en la reacción descrita con anterioridad partiendo del complejo $RhCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (2) y B_2pin_2 .



Reacción de $RhCl\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (2) con catecolborano: Preparación de $RhHCl(Bcat)\{xant(P^iPr_2)_2\}$ (34). Una disolución de **2** (146.0 mg, 0.25 mmol) en tolueno (0.5 mL) se trata

con HBcat (109.4 μ L, 1.02 mmol). Transcurridos diez minutos, se lleva a sequedad y se obtiene un residuo blanco. La adición de pentano provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 150 mg (78%). **Anál. Elem.** para $C_{33}H_{45}BClRhO_3P_2$: calculado: C, 56.56; H, 6.47; encontrado: C, 56.80; H, 6.52. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{33}H_{45}BO_3P_2Rh$ ($[M - Cl]^+$):

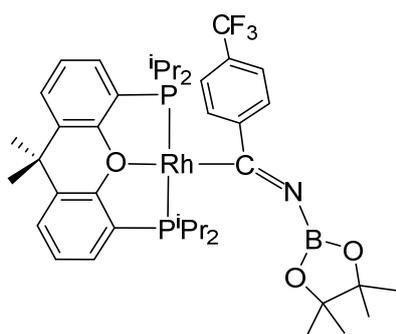
calculado: 665.1992; encontrado: 665.2122. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{Rh-H})$ 2108 (d); $\nu(\text{C-O-C})$ 1092 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.23 (m, 2H, CH-arom Bcat), 7.10 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 2H, CH-arom POP), 6.91 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom POP), 6.89 (m, 2H, CH-arom Bcat), 6.74 (m, 2H, CH-arom POP), 2.72 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, $N = 15.9$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, $N = 16.4$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 3H, CH_3), 1.16 (s, 3H, CH_3), 1.14 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $N = 16.1$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 15.5$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -14.96 (dt, $J_{\text{H-Rh}} = 26.5$, $J_{\text{H-P}} = 14.4$, 1H, Rh-H). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 154.5 (vt, $N = 12.7$, C-arom POP), 150.5 (s, C Bcat), 132.2 (vt, $N = 5.4$, C-arom POP), 130.9 (s, CH-arom POP), 128.1 (s, CH-arom POP), 125.0 (vt, $N = 25.8$, C-arom POP), 124.6 (vt, $N = 5.3$, CH-arom POP), 121.4 (s, CH-arom Bcat), 111.3 (s, CH-arom Bcat), 34.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (vt, $N = 23.7$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.9 (dvt, $J_{\text{C-Rh}} = 2.3$, $N = 28.5$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 21.7 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.8 (vt, $N = 5.2$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.1 (vt, $N = 6.7$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 57.7 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 109.9$). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 40.9 (ancho).



Reacción de $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (30) con benzonitrilo: Preparación de $\text{Rh}\{\text{C}(\text{Ph})=\text{NBpin}\}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ (35). Una disolución de **30** (300 mg, 0.45 mmol) en tolueno se trata con benzonitrilo (46 μL , 0.45 mmol).

Trascurridos cinco minutos, la mezcla resultante se lleva a sequedad y se obtiene un

residuo naranja. La adición de pentano (1 mL) provoca la aparición de un sólido naranja que se lava con pentano (1 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 315 mg (91%). **Anál. Elem.** para $C_{40}H_{57}BNO_3P_2Rh$: calculado: C, 61.95; H, 7.41; N, 1.81; encontrado: C, 61.63; H, 7.73; N, 1.98. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{34}H_{45}NOP_2Rh$ ($[M - Bpin]^+$): calculado: 648.2026; encontrado: 648.1990. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C=N)$ 1649 (m). **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.90 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, *o*-CH-arom Ph), 7.31 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, *m*-CH-arom Ph), 7.23-7.14 (m, 3H, *p*-CH-arom Ph + 2 CH-arom POP), 7.06 (d, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH-arom POP), 6.86 (t, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH-arom POP), 2.56 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.37 (s, 12H, CH₃ Bpin), 1.30-1.22 (m, 18H, PCH(CH₃)₂ + C(CH₃)₂), 1.16 (dvt, $J_{H-H} = 6.9$, $N = 14.0$, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (125.78 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 209.7 (dt, $J_{C-Rh} = 42.3$, $J_{C-P} = 9.6$, Rh-C), 155.2 (vt, $N = 15.0$, C-arom POP), 148.7 (dt, $J_{C-Rh} = 3.2$, $J_{C-P} = 3.2$, C-*ipso* Ph), 131.2 (s, CH-arom Ph), 131.0 (s, CH-arom POP), 130.8 (vt, $N = 4.9$, C-arom POP), 127.9, 127.6 (ambos s, CH-arom Ph), 126.9 (s, CH-arom POP), 125.3 (vt, $N = 16.0$, C-arom POP), 123.9 (s, CH-arom POP), 80.8 (s, C Bpin), 34.2 (s, C(CH₃)₂), 32.8 (s, C(CH₃)₂), 25.6 (s, CH₃ Bpin), 25.2 (dvt, $J_{C-Rh} = 2.9$, $N = 17.8$, PCH(CH₃)₂), 19.6 (ancho, PCH(CH₃)₂), 18.1 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 36.5 (d, $J_{P-Rh} = 190.8$). **RMN de ^{11}B** (92.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 26.7 (ancho).

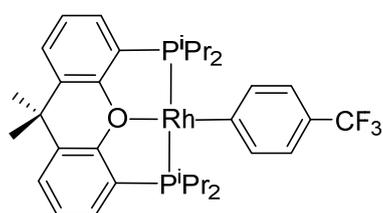


Reacción de Rh(Bpin){xant(PⁱPr₂)₂} (30) con 4-(trifluorometil)benzonitrilo: Preparación de Rh{C(*p*-CF₃-C₆H₄)=NBpin}{xant(PⁱPr₂)₂} (36).

Una disolución de **30** (250 mg, 0.37 mmol) en tolueno (2 mL) se trata con 4-(trifluorometil)benzonitrilo (63.6 mg, 0.37 mmol). Transcurridos 5 minutos, la mezcla resultante se lleva a sequedad y se obtiene un residuo naranja. La adición de pentano (1 mL) provoca la aparición de un sólido naranja que se lava con pentano (1 x 0.5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 231 mg (74%). **Anál. Elem.** para C₄₁H₅₆BF₃NO₃P₂Rh: calculado: C, 58.38; H, 6.69; encontrado: C, 58.64; H, 6.31. **HRMS** (electrospray, *m/z*) para C₃₅H₄₄ONF₃P₂Rh ([M - Bpin]⁺): calculado: 716.1900; encontrado: 716.1897. **IR** (cm⁻¹): ν(C=N) 1606 (d), ν(C-O-C) 1061 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.86 (d, *J*_{H-H} = 7.9, 2H, *p*-CF₃-C₆H₄), 7.59 (d, *J*_{H-H} = 7.9, 2H, *p*-CF₃-C₆H₄), 7.23 (m, 2H, *CH*-arom POP), 7.04 (d, *J*_{H-H} = 7.7, 2H, *CH*-arom POP), 6.84 (t, *J*_{H-H} = 7.6, 2H, *CH*-arom POP), 2.50 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.36 (s, 12H, CH₃), 1.23 (m, 18H, PCH(CH₃)₂ + C(CH₃)₂), 1.11 (dvt, *J*_{H-H} = 6.8, *N* = 14.7, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}** (125.78 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 209.3 (dt, *J*_{C-Rh} = 43.6, *J*_{C-P} = 9.9, Rh-C), 155.2 (vt, *N* = 16.0, C-arom POP), 151.1 (m, C-*ipso* Ph), 139.7 (t, *J*_{C-F} = 2.5, CH-arom, Ph), 131.2 (s, CH-arom POP), 130.9 (s, CH-arom POP), 130.7 (s, C-arom POP), 129.9 (q, *J*_{C-F} = 31.4, C-CF₃), 127.9 (q, *J*_{C-F} = 271.9, CF₃), 124.8 (vt, *N* = 16.8, C-arom POP), 124.1 (s, CH-arom POP), 123.8 (q, *J*_{C-F} = 3.7, CH-arom, Ph), 81.1 (s, C Bpin), 34.2 (s, C(CH₃)₂), 32.8 (s, C(CH₃)₂), 25.6 (s, CH₃ Bpin), 25.2 (vt, *N* = 18.4, PCH(CH₃)₂), 19.3 (vt, *N* = 8.2, PCH(CH₃)₂), 18.6 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 37.0 (d, *J*_{P-Rh} = 187.6). **RMN de ¹⁹F{¹H}**

(282.33 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -61.4 (s). **RMN de ¹¹B** (92.29 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 26.5 (ancho).

Preparación de RhPh{xant(PⁱPr₂)₂} (**23**). El complejo Rh{C(Ph)=NBpin}{xant(PⁱPr₂)₂} (**35**) (200 mg, 0.26 mmol) se disuelve en tolueno (3 mL) y la disolución resultante se calienta a 50 °C durante 72 horas. El progreso de la reacción se sigue periódicamente mediante RMN de ³¹P{¹H}. Durante el transcurso de la reacción se forma un precipitado amarillo. La reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición de pentano (5 mL) provoca la aparición de un sólido rojo que se lava con pentano (6 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 53.0 mg (33%). El espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra que la reacción es cuantitativa, pero el rendimiento es bajo debido a la alta solubilidad del complejo en pentano. Los datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} coinciden con los descritos para este complejo.



Preparación de Rh(*p*-CF₃-C₆H₄){xant(PⁱPr₂)₂} (**37**).

Una disolución de Rh{C(*p*-CF₃-C₆H₄)=NBpin}{xant(PⁱPr₂)₂} (**36**) (200 mg, 0.24 mmol) en tolueno (3 mL) se calienta a 50 °C durante 72 horas. El progreso de la reacción se sigue periódicamente mediante RMN ³¹P{¹H}. Durante el transcurso de la reacción se forma un precipitado amarillo. La reacción se enfría a temperatura ambiente y se filtra. El filtrado se lleva a sequedad y se obtiene un residuo rojo. La adición de pentano (2 mL) provoca la aparición de un sólido rojo

que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 68 mg (72%).

Anál. Elem. para $C_{34}H_{44}F_3OP_2Rh$: calculado: C, 59.14; H, 6.42; encontrado: C, 59.43; H, 6.18. **HRMS** (electrospray, m/z) para $C_{34}H_{45}F_3OP_2Rh$ ($[M + H]^+$): calculado: 691.1962; encontrado: 691.1947. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C-O-C)$ 1093 (m). **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.07 (d, $J_{H-H} = 8.0$, 2H, p - CF_3 -Ph), 7.39 (d, $J_{H-H} = 8.0$, 2H, p - CF_3 -Ph), 7.22 (m, 2H, CH-arom POP), 7.03 (dd, $J_{H-H} = 7.6$, $J_{H-H} = 1.6$, 2H, CH-arom POP), 6.84 (t, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom POP), 2.28 (m, 4H, PCH(CH_3) $_2$), 1.21 (s, 6H, CH_3), 1.11 (m, 24H, PCH(CH_3) $_2$). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 173.8 (dt, $J_{C-Rh} = 40.9$, $J_{C-P} = 11.8$, Rh-C), 155.7 (vt, $N = 16.0$, C-arom POP), 139.4 (t, $J_{C-P} = 2.8$, o -CH-arom p - CF_3 -Ph), 131.0 (s, C-arom POP), 127.7 (s, CH-arom POP), 127.5 (q, $J_{C-F} = 270.0$, CF_3), 124.9 (vt, $N = 15.5$, C-arom), 123.9 (vt, $N = 3.7$, CH-arom POP), 120.6 (m, m -CH-arom p - CF_3 -Ph), 119.9 (q, $J_{C-F} = 31.1$, C- CF_3), 33.7 (s, C(CH_3) $_2$), 32.7 (s, C(CH_3) $_2$), 25.0 (dvt, $J_{C-Rh} = 2.9$, $N = 18.2$, PCH(CH_3) $_2$), 19.0 (vt, $N = 8.3$, PCH(CH_3) $_2$), 18.2 (s, PCH(CH_3) $_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 37.5 (d, $J_{P-Rh} = 173.5$). **RMN de ^{19}F** (282.33 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -60.2 (t, $J_{F-H} = 2.0$).

Referencias

- (1) Evans, P.A. *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania 2005, pp 473.
- (2) Oro, L. A.; Claver, C. *Iridium complexes in Organic Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania 2009, pp 396.
- (3) (a) Jones, J. H. *Platinum Metals Rev.* **2000**, *44*, 94-105. (b) Sunley, G. J.; Watson, D. J. *Catal. Today* **2000**, *58*, 293-307.
- (4) (a) Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711-1732. (b) Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G. *Chem. Commun. (London)* **1965**, 131-132. (d) Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134-2143. (e) Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143-2147. (f) Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450-4455. (g) Crabtree, R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337.
- (5) (a) Chen, H.; Schlecht, S.; Semple, T. C.; Hartwig, J. F. *Science* **2000**, *287*, 1995-1997. (b) Lawrence, J. D.; Takahashi, M.; Bae, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15334-15335. (c) Murphy, J. M.; Lawrence, J. D.; Kawamura, K.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13684-13685.
- (6) (a) Burk, M. J.; Crabtree, R. H.; Parnell, C. P.; Uriarte, R. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 816-817. (b) Felkin, H.; Fillebeenkhan, T.; Holmessmith, R.; Yingrui, L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1999-2000. (c) Burk, M. J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8025-8032. (d) Gupta, M.; Hagen, C.; Flesher, R. J.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2083-2084. (e) Xu, W.; Rosini, G.,P.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W.,C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Chem. Commun.* **1997**, 2273-2274. (f) Gupta, M.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1997**, 461-462. (g) Lee, D. W.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 1-3. (h) Liu, F. C.; Pak, E. B.; Singh, B.; Jensen, C. M.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086-4087.
- (7) (a) Lee, D. W.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 4744-4749. (b) Eisenberg, R. *Science* **2009**, *324*, 44-45.
- (8) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- (9) Alesso, G.; Cinellu, M. A.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Minghetti, G.; Manassero, C.; Rizzato, S.; Swang, O.; Ghosh, M. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10293-10304.
- (10) Kozlov, V. A.; Aleksanyan, D. V.; Nelyubina, Y. V.; Lyssenko, K. A.; Vasil'ev, A. A.; Petrovskii, P. V.; Odinets, I. L. *Organometallics* **2010**, *29*, 2054-2062.
- (11) (a) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792. (b) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857. (c) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201-213.
- (12) (a) Ashkenazi, N.; Vigalok, A.; Parthiban, S.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8797-8798. (b) Conner, D.; Jayaprakash, K. N.; Cundari, T. R.; Gunnoe, T. B. *Organometallics* **2004**, *23*,

2724-2733. (c) Ingleson, M. J.; Pink, M.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4248-4249. (d) Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2007**, 978-980. (e) Ingleson, M. J.; Pink, M.; Fan, H.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4262-4276. (f) Hebden, T. J.; Denney, M. C.; Pons, V.; Piccoli, P. M. B.; Koetzle, T. F.; Schultz, A. J.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10812-10820. (g) van der Vulgt, J. I.; Pidko, E. A.; Vogt, D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Meetsma, A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4442-4444. (h) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201-9203.

(13) Ledger, A. E. W.; Moreno, A.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7244-7256.

(14) (a) Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519-1530. (b) Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895-904. (c) van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2770. (d) Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Dalton Trans.* **2003**, 1890-1901. (e) Birkholz (nee Gensow), M. N.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099-1118.

(15) (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M. en *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Holanda, 2001; pp 189-248. (b) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 1-59. (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795-840. (d) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3911-3923.

(16) Los ligandos pinza están teniendo un gran impacto en la química organometálica y en la catálisis homogénea. Ello se debe a la disposición de sus átomos dadores, que permite estabilizar complejos organometálicos en estados de oxidación poco frecuentes y les confieren a dichos complejos la capacidad de activar enlaces inertes. Ver: (a) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. *The Chemistry of Pincer Compounds*; Elsevier Science: Amsterdam, Holanda, 2007; pp 466. (b) Whited, M. T.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1607-1616. (c) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779. (d) Haibach, M. C.; Kundu, S.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 947-958.

(17) Asensio, G.; Cuenca, A. B.; Esteruelas, M. A.; Medio-Simón, M.; Oliván, M.; Valencia, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8665-8667.

(18) Esteruelas, M. A.; Honczek, N.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 2468-2471.

(19) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199-6213.

(20) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. *Organometallics* **2015**, *34*, 4908-4921.

(21) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1195-1209.

(22) Para ejemplos de algunos complejos de Rh e Ir con ligandos PCP, ver: (a) Nemeh, S.; Jensen, C.; Binamira-Soriaga, E.; Kaska, W. C. *Organometallics* **1983**, *2*, 1442-1447 (b) van der Boom, M. E.; Liou, S. Y.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531-6541. (c) Frech, C. M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1730-1739. (d) Denney, M. C.; Pons, V.; Hebden, T. J.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048-12049. (e) Montag, M.; Schwartsburd, L.; Cohen, R.; Leitius, G.; Ben-David, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1901-1904. (f) Salem, H.; Shimon, L. J. W.; Leitius, G.; Weiner, L.; Milstein, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 2293-2299. (g) Dietrich, B. L.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M.; Autrey, T.; Linehan, J. C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8583-8585. (h) Frech, C. M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2009**, *28*, 1900-1908. (i) Kundu, S.; Choliy, Y.; Zhuo, G.; Ahuja, R.; Emge, T. J.; Warmuth, R.; Brookhart, M.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 5432-5444. (j) Montag, M.; Efremenko, I.; Cohen, R.; Shimon, L. J. W.; Leitius, G.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Salem, H.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Chem. Eur. J* **2010**, *16*, 328-353. (k) Hebden, T. J.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Krogh-Jespersen, K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1733-1742. (l) Ahuja, R.; Punji, B.; Findlater, M.; Supplee, C.; Schinski, W.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 167-171. (m) Park, S.; Bézier, D.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404-11407. (n) Findlater, M.; Schultz, K. M.; Bernskoetter, W. H.; Cartwright-Sykes, A.; Heinekey, D. M.; Brookhart, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4672-4678.

(23) Para ejemplos de algunos complejos de Rh e Ir con ligandos PNP, ver: (a) Gatard, S.; Çelenligil-Çetin, R.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2808-2809. (b) Ben-Ari, E.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390-15391. (c) Feller, M.; Ben-Ari, E.; Gupta, T.; Shimon, L. J. W.; Leitius, G.; Diskin-Posner, Y.; Weiner, L.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10479-10490. (d) Gatard, S.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2007**, *26*, 6066-6075. (e) Hanson, S. K.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2008**, *27*, 1454-1463. (f) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168-14169. (g) Iron, M. A.; Ben-Ari, E.; Cohen, R.; Milstein, D. *Dalton Trans.* **2009**, 9433-9439. (h) Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Organometallics* **2011**, *30*, 4466-4469. (i) Schwartsburd, L.; Iron, M. A.; Konstantinovski, L.; Ben-Ari, E.; Milstein, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 2721-2729. (j) Puri, M.; Gatard, S.; Smith, D. A.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2011**, *30*, 2472-2482. (k) Zhu, Y.; Smith, D. A.; Herbert, D. E.; Gatard, S.; Ozerov, O. V. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 218-220. (l) Feller, M.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-Ari, E.; Milstein, D. *Organometallics* **2012**, *31*, 4083-4101. (m) Iluc, V. M.; Fedorov, A.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 39-41.

(24) Alcock, N. W.; Brown, J. M.; Jeffery, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 583-588.

(25) (a) Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goutbitz, K.; Fraanje, J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3081-3089 (b) van der Veen, L. A.; Boele, M. D. K.; Bregman, F. R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goutbitz, K.; Fraanje, J.; Schenk, H.; Bo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616-11626. (c) van der Veen, L. A.; Keeven, P. H.; Schoemaker, G. C.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Organometallics*

2000, *19*, 872-883. (d) van der Vlugt, J. I.; Sablong, R.; Magusin, P. C. M. M.; Mills, A. M.; Spek, A. L.; Vogt, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3177-3183.

(26) Sandee, A. J.; van der Veen, L. A.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3231-3235.

(27) (a) Moxham, G. L.; Randell-Sly, H. E.; Brayshaw, S. K.; Woodward, R. L.; Weller, A. S.; Willis, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7618-7622 (b) Moxham, G. L.; Randell-Sly, H.; Brayshaw, S. K.; Weller, A. S.; Willis, M. C. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8383-8397. (c) Pawley, R. J.; Moxham, G. L.; Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Brayshaw, S. K.; Weller, A. S.; Willis, M. C. *Organometallics* **2010**, *29*, 1717-1728. (d) Pike, S. D.; Pawley, R. J.; Chaplin, A. B.; Thompson, A. L.; Hooper, J. A.; Willis, M. C.; Weller, A. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5558-5565. (e) Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Organometallics* **2012**, *31*, 2720-2728. (f) Pawley, R. J.; Huertos, M. A.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S.; Willis, M. C. *Organometallics* **2012**, *31*, 5650-5659.

(28) Arambasic, M.; Hooper, J. F.; Will, M. C. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5162-5165. (b) Ren, P.; Pike, S. D.; Pernik, I.; Weller, A. S.; Willis, M. C. *Organometallics* **2015**, *34*, 711-723.

(29) Williams, G. L.; Parks, C. M.; Smith, C. R.; Adams, H.; Haynes, A.; Meijer, A. J. H. M.; Sunley, G. J.; Gaemers, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 6166-6179.

(30) Complejos bidentados en modo κ^2 -P,P con el átomo de oxígeno no enlace, son también frecuentes para este tipo de ligandos. Para ejemplos de complejos de este tipo ver referencias 25, 27, 28 y (a) van der Vlugt, J. I.; Sablong, R.; Mills, A. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meetsma, A.; Vogt, D. *Dalton Trans.* **2003**, 4690-4699. (b) Zuideveld, M. A.; Swennenhuis, B. H. G.; Boele, M. D. K.; Guari, Y.; van Strijdonck, G. P. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2308-2317. (c) Grushin, V. V.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12644-12645. (d) Deb, B.; Borah, B. J.; Sarmah, B. J.; Das, B.; Dutta, D. K. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 868-871. (e) Ledger, A. E. W.; Slatford, P. A.; Lowe, J. P.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Dalton Trans.* **2009**, 716-722. (f) Guard, L. M.; Ledger, A. E. W.; Reade, S. P.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 780-786.

(31) Julian, L. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13813-13822.

(32) Haibach, M. C.; Wang, D. Y.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3683-3692.

(33) Johnson, H. C.; Torry-Harris, R.; Ortega, L.; Theron, R.; McIndoe, J. S.; Weller, A. S. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3486-3494.

(34) Johnson, H. C.; Leitao, E. M.; Whittell, G. R.; Manners, I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. *J. Am. Soc.* **2014**, *136*, 9078-9093.

(35) (a) Pontiggia, A. J.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2870-2876. (b) Marimuthu, T.; Bala, M. D.; Friedrich, H. B. *J. Coord. Chem.* **2009**,

62, 1407-1414. (c) Jian, Y.; Peng, S.; Li, X.; Wen, X.; He, J.; Jiang, L.; Dang, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *368*, 37-43. (d) Fox, D. J.; Duckett, S. B.; Flaschenriem, C.; Brennessel, W. W.; Schneider, J.; Gunay, A.; Eisenberg, R. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7197-7209.

(36) (a) Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 45-55. (b) 59. Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336. (c) Werner, H. *Chem. Commun.* **1997**, 903-904. (d) Werner, H.; Ilg, K.; Lass, R.; Wolf, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 137-147. (e) Werner, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1693-1702.

(37) (a) Busetto, C.; D'Alfonso, A.; Maspero, F.; Perego, G.; Zazzetta, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828-1834. (b) Werner, H.; Wolf, J.; Höhn, A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395-407.

(38) Schneider, D.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 700-702.

(39) Binger, P.; Haas, J.; Glaser, G.; Goddard, R.; Krüger, C. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927-1929.

(40) Durante el transcurso de este trabajo, Goldman y colaboradores han preparado de forma independiente los complejos **2** y **7** y caracterizado por análisis de difracción de rayos X el compuesto $\text{RhH}\{\text{xant}(\text{P}^t\text{Bu})_2\}$, análogo a **4**. Ver referencia 32.

(41) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 557-618

(42) Ver por ejemplo: (a) Mohammad, H. A. Y.; Grimm, J. C.; Eichele, K.; Mack, H.; Speiser, B.; Novak, F.; Quintanilla, M. G.; Kaska, W. C.; Mayer, H. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 5775-5784. (b) Weng, W.; Guo, C.; Moura, C.; Yang, L.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2005**, *24*, 3487-3499. (c) Tsvetkov, N. P.; Laird, M. F.; Fan, H.; Pink, M.; Caulton, K. G. S. *Chem. Commun.* **2009**, 4578-4580. (d) Lokare, K. S.; Nielsen, R. J.; Yousufuddin, M.; Goddard III, W. A.; Periana, R. A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9094-9097.

(43) (a) Johnson, C. E.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6531-6540. (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 3486-3496. (c) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oro, L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 814-822.

(44) Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento son similares a las observadas en complejos donde el grupo isopropilo del ligando triisopropilfosfina está metalado. Por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Ruiz, N.; Tolosa, J. I. *Organometallics* **1997**, *16*, 4657-4667. (b) Wen, T. B.; Cheung, Y. K.; Yao, J.; Wong, W.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3803-3809. (c) 76. Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Royo, E. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 5780-5783. (d) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8850-8859. (e) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 2276-2284.

(45) Complejos hidruros de metales del final de las series de transición tetracoordinados son poco comunes. Ver: (a) Goikhman, R.; Aizenberg, M.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5060-5065. (b)

Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3891-3897. (c) Boro, B. J.; Duesler, E. N.; Goldberg, K. I.; Kemp, R. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5081-5087. (d) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 582-586. (e) Millard, M. D.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Figueroa, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8921-8923. (f) Shaw, B. K.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2012**, *31*, 783-786. (g) Strauss, S. H.; Diamond, S. E.; Mares, F.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3064-3068. (h) Yoshida, T.; Thorn, D. L.; Okano, T.; Otsuka, S.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6451-6457. (i) Burgess, K.; van der Donk, W. A.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350-9359. (j) Teltewskoi, M.; Panetier, J. A.; Mcgregor, S. A.; Braun, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947-3951. (k) Segarra, C.; Mas-Marzá, E.; Lowe, J. P.; Mahon, M. F.; Poulten, R. C.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2012**, *31*, 8584-8590.

(46) (a) Hlatky, G. G.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 1-48. (b) Esteruelas, M. A.; Sola, E.; Oro, L. A.; Werner, H.; Meyer, U. *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 1-5. (c) Esteruelas, M. A.; García, M. P.; Martín, M.; Oro, L. A. *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 151-160.

(47) Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 927-949.

(48) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071.

(49) (a) Roy, A. K. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1-59. (b) Normand, A. T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781-2800. (c) Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440-1459.

(50) Ver por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, F. M.; Martín, M.; Oro, L. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 1110-1112. (b) Díaz, J.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Moralejo, L.; Oliván, M. *J. Catal.* **2000**, *195*, 187-192. (c) Yang, J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656-12657. (d) Yang, J.; Brookhart, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 175-187.

(51) (a) Goikhman, R.; Aizenberg, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10894-10895. (b) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Rehr, M.; Soler, L. P.; Hambley, T. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 2387-2395. (c) Chandrasekhar, V.; Boomishankar, R.; Nagendran, S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847-5910. (d) Muraoka, T.; Abe, K.; Haga, Y.; Nakamura, T.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15365-15367.

(52) (a) Yang, J.; White, P.; Schauer, C.; Brookhart, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4141-4143. (b) Yang, J.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509-17518. (c) Park, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640-653.

(53) (a) Calimano, E.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9226-9227. (b) Calimano, E.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11161-11173. (c) Calimano, E.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2010**, *29*, 1680-1692. (d) Calimano, E.; Tilley, T. D. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9250-9263.

- (54) Gatard, S.; Chen, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2008**, *27*, 6257-6263.
- (55) (c) Turculet, L.; Feldman, J. D.; Tilley, T. D. *Organometallics*, **2004**, *23*, 2488-2502. (d) McBee, J. L.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 5072-5081. (e) Hoffmann, F.; Wagler, J.; Böhme, U.; Roewer, G. T. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *705*, 59-69.
- (56) (a) Fernández, M. J.; Esteruelas, M. A.; Covarrubias, M.; Oro, L. A.; Apreada, M. C.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. *Organometallics* **1989**, *8*, 1158-1162. (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L. *Organometallics* **1996**, *15*, 823-834. (c) Vicent, C.; Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3713-3720. (d) Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2007**, *26*, 5557-5568. (e) Bleeke, J. R.; Thananathanachon, T.; Rath, N. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 2436-2446.
- (57) Los complejos sililo de Rh(I) son poco comunes: (a) Thorn, D. L.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2017-2019. (b) Aizenberg, M.; Milstein, D. *Science* **1994**, *265*, 359-361. (c) Hofmann, P.; Meier, C.; Hiller, W.; Heckel, M.; Riede, J.; Schmidt, M. U. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 51-70. (d) Mitchell, G. P.; Tilley, T. D.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1995**, *14*, 5472-5474. (e) Aizenberg, M.; Ott, J.; Elsevier, C. J.; Milstein, D. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 81-92.
- (58) Hendriksen, D. E.; Oswald, A. A.; Ansell, G. B.; Leta, S.; Kastrup, R. V. *Organometallics* **1989**, *8*, 1153-1157.
- (59) Hübler, K.; Hunt, P. A.; Maddock, S. M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Salter, D. M.; Schwerdtfeger, P.; Wright, L. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5076-5083.
- (60) Findlater, M.; Bernskoetter, W. H.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4534-4535.
- (61) Ver por ejemplo: (a) Luo, X. L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527-2535. (b) Doyle, M. P.; High, K. G.; Bagheri, V.; Pieters, R. J.; Lewis, P. J.; Pearson, M. M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6082-6086. (c) Barber, D. E.; Lu, Z.; Richardson, T.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4709-4711. (d) Chang, S.; Scharrer, E.; Brookhart, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 107-119.
- (62) (a) Kim, S.; Chang, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 3669-3670. (b) D'Sa, B. A.; McLeod, D.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5057-5061.
- (63) (a) Davies, H. M. L.; Morton, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1857-1869. (b) Borovik, A. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1870-1874. (c) Zhou, M.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1875-1884. (d) Lu, H.; Zhang, X. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1899-1909. (e) Lewis, J. C.; Coelho, P. S.; Arnold, F. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2003-2021. (f) Webb, J. R.; Bolaño, T.; Gunnoe, T. B. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 37-49.
- (64) (a) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931. (b) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864-873. (c) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229-3243.

- (65) Hall, D. G. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, 2nd ed.; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, 2011, pp. 701.
- (66) Hartwig, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992-2002.
- (67) Yan, G.; Jiang, Y.; Kuang, C.; Wang, S.; Liu, H.; Zhang, Y.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3170-3172.
- (68) Obligacion, J. V.; Semproni, S. P.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133-4136.
- (69) (a) Cho, J.-Y.; Iverson, C. N.; Smith, M. R., III *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12868-12869. (b) Tse, M. K.; Cho, J.-Y.; Smith, M. R., III *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2831-2833.
- (70) (a) Cho, J.-Y.; Tse, M. K.; Holmes, D.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III *Science* **2002**, *295*, 305-308. (b) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391. (c) Boller, T. M.; Murphy, J. M.; Hapke, M.; Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263-14278. (d) Nguyen, D. H.; Pérez-Torrente, J.; Lomba, L.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8429-8435. (e) Nguyen, D. H.; Pérez-Torrente, J.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Gómez-Bautista, D.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2013**, *32*, 6918-6930. (f) Preshlock, S. M.; Ghaffari, B.; Maligres, P. E.; Krska, S. W.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7572-7582.
- (71) (a) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932. (b) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507-514. (c) Lersch, M.; Tilset, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471-2526. (d) Balccells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749-823.
- (72) (a) Irvine, G. J.; Lesley, M. J. G.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Rice, C. R.; Robins, E. G.; Roper, W. R.; Whittell, G. R.; Wright, L. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685-2722. (b) Braunschweig, H.; Colling, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1-51. (c) Braunschweig, H.; Kollann, C.; Rais, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254-5274. (d) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Schneider, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924-3957.
- (73) (a) Darensbourg, D. J.; Grötsch, G.; Wiegrefe, P.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3827-3830. (b) Boyd, S. E.; Field, L. D.; Hambley, T. W.; Partridge, M. G. *Organometallics* **1993**, *12*, 1720-1724. (c) Krug, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1674-1679. (d) Krug, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2694-2695. (e) Mcgregor, S. A.; Roe, D. C.; Marshall, W. J.; Bloch, K. M.; Bakhmutov, V. I.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15304-15321. (f) Sun, Z.-M.; Zhao, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6726-6730. (g) Truscott, B. J.; Fortman, G. C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7038-7041.

- (74) (a) Adams, C. S.; Legzdins, P.; Tran, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 612-624. (b) Adams, C. S.; Legzdins, P.; Tran, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 1474-1486. (c) Butschke, B.; Schwarz, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 1588-1598.
- (75) (a) Reinartz, S.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *Organometallics* **2001**, *20*, 1709-1712. (b) Johansson, L.; Ryan, O. B.; Rømming, C.; Tilsted, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6579-6590. (c) Ito, J.; Nishiyama, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1114-1119. (d) Ito, J.; Kaneda, T.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4442-4449. (e) Rivada-Wheelaghan; Ortuño, M. A.; Díez, J.; Lledós, A.; Conejero, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3936-3939.
- (76) (a) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462-10463. (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 3844-3852.
- (77) Zhang, F.; Kirby, C. W.; Hairsine, D. W.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14196-14197.
- (78) Los productos de activación C-H están particularmente favorecidos para fluoruros de arilo que rara vez sufren la ruptura de un enlace C-F. Para algunos ejemplos relevantes de esta última, ver: (a) Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oñate, E.; Tomàs, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 442-452. (b) Liu, W.; Welch, K.; Trindle, C. O.; Sabat, M.; Myers, W. H.; Harman, W. D. *Organometallics* **2007**, *26*, 2589-2597. (c) Schaub, T.; Fischer, P.; Steffen, A.; Braun, T.; Radius, U.; Mix, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9304-9317. (d) Johnson, S. A.; Huff, C. W.; Mustafa, F.; Saliba, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17278-17280. (e) Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183. (f) Clot, E.; Eisenstein, O.; Jasim, N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333-348. (g) Johnson, S. A.; Mroz, N. M.; Valdizon, R.; Murray, S. *Organometallics* **2011**, *30*, 441-457. (h) Li, B. Z.; Qian, Y. Y.; Liu, J.; Chan, K. S. *Organometallics* **2014**, *33*, 7059-7068.
- (79) (a) Evans, M. E.; Burke, C. L.; Yaibuathes, S.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13464-13473. (b) Clot, E.; Mégret, C.; Eisenstein, O.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7817-7827. (c) Tanabe, T.; Brennessel, W. W.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Jones, W. D. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10495-10509.
- (80) Kalläne, S. I.; Teltewskoi, M.; Braun, T.; Braun, B. *Organometallics* **2015**, *34*, 1156-1169.
- (81) Bajo, S.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2014**, *33*, 1851-1858.
- (82) Bajo, S.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2011**, *30*, 5710-5715.
- (83) Ver por ejemplo: Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Izquierdo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 2744-2752.
- (84) (a) Dai, C.; Stringer, G.; Marder, T. B.; Scott, A. J.; Clegg, W.; Norman, N. C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272-273. (b) Hasegawa, M.; Segawa, Y.; Yamashita, M.;

- Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6956-6960. (c) Masuda, Y.; Hasegawa, M.; Yamashita, M.; Nozaki, K.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142-7145.
- (85) (a) Teltewskoi, M.; Källäne, S. I.; Braun, T.; Herrmann, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5762-5768 (b) Källäne, S. I.; Braun, T.; Braun, B.; Mebs, S. *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 6786-6801.
- (86) Schmid, G. *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 191-195.
- (87) Shimada, S.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168-2171.
- (88) Dang, L.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Chem. Commun.* **2009**, 3987-3995.
- (89) (a) Wen, Q.; Lu, P.; Wang, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 47806-47826. (b) Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8613-8861.
- (90) (a) Evans, M. E.; Li, T.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16278-16284. (b) Grochowski, M. R.; Morris, J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 5604-5610. (c) Tanabe, T.; Evans, M. E.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2011**, *30*, 834-843. (d) Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 1588-1590.
- (91) (a) Tosibu, M.; Kinuta, H.; Kita, Y.; Rémond, E.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 115-118. (b) Kinuta, H.; Kita, Y.; Rémond, E.; Tosibu, M.; Chatani, N. *Synthesis* **2012**, *44*, 2999-3002.
- (92) Los cálculos sugieren que esta base captura el borilisocianuro coproducido formando aductos estables. Ver: Kinuta, H.; Takahashi, H.; Tobisu, M.; Mori, S.; Chatani, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 655-669.
- (93) Por otro lado, Nikonov ha publicado que el complejo hidruro-imido (ArN)MoHCl(PMe₃)₃ cataliza la adición de catecolborano (HBcat) a nitrilos para formar aminas bisboriladas RCH₂N(Bcat)₂. Ver: Khalimon, A. Y.; Farha, P.; Kuzmina, L. G.; Nikonov, G. I. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 455-457.
- (94) Ver por ejemplo: Plata, R. E.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3811-3826.
- (95) Jiang, Y.-Y.; Yu, H. -Z.; Fu, Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 926-936.
- (96) Ver por ejemplo: (a) Lam, W. H.; Shimada, S.; Batsanov, A. S.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Cowan, J. A.; Howard, J. A. K.; Mason, S. A.; McIntyre, G. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4557-4568. (b) Câmpian, M. V.; Harris, J. L.; Jasim, N.; Perutz, R. N.; Marder, T. B.; Whitwood, A. C. *Organometallics* **2006**, *25*, 5093-5104. (c) Fritschi, C. B.; Wernitz, S. M.; Vogels, C. M.; Shaver, M. P.; Decken, A.; Bell, A.; Westcott, S. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 779-785.
- (97) Ver por ejemplo: (a) Koren-Selfridge, L.; Londino, H. N.; Velluci, J. K.; Simmons, B. J.; Casey, C. P.; Clark, T. B. *Organometallics* **2009**, *28*, 2085-2090. (b)

Arrowsmith, M.; Hadlington, T. J.; Hill, M. S.; Kociok-Köhn, G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4567-4569. (c) Hadlington, T. J.; Hermann, M.; Frenking, G.; Cameron, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3028-3031.

(98) Braunschweig, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1946-1948.

(99) (a) Choukroun, R.; Lorber, C.; Donnadiou, B. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2700-2704. (b) García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, 23, 3997-4002. (c) Choukroun, R.; Lorber, C.; Vendier, L.; Donnadiou, B. *Organometallics* **2004**, 23, 5488-5492. (d) Choukroun, R.; Lorber, C.; Vendier, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 317-321. (e) Ateşin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7562-7569.

(100) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9808-9813.

(101) Bettinger, H. F.; Filthaus, M.; Bornemann, H.; Opperl, I. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4744-4747.

(102) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. *Organometallics* **1992**, 11, 3920-3922.

(103) van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L. *Inorg. Synth.* **1997**, 28, 90.

(104) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33-38. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.

(105) SHELXTL Package v. 6.10; Bruker-AXS, Madison, WI, 2000. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.

(106) P. H. M. Budzelaar, gNMR, version 4.1; Ivory Soft: Englewood, CO, 1999 (Published by Cherwell Scientific Publishing Limited, Oxford, U.K.).

(107) Morse, P. M.; Spencer, M. D.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1994**, 13, 1646.

(108) Clary, J. W.; Rettenmaier, T. J.; Snelling, R.; Bryks, W.; Banwell, J.; Wipke, W. T.; Singaram, B. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 9602-9610.

(109) Harisson, P.; Morris, J.; Marder, T. B.; Steel, P. G. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3586-3589.

(110) Zhu, W.; Ma, D. *Org. Lett.* **2006**, 8, 261-263.

(111) Kianmehr, E.; Yahyae, M.; Tabatabai, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 2713-2715.

(112) Browne, D. L.; Baumann, M.; Harji, B. H.; Baxendale, I. R.; Ley, S. V. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3312-3315.

- (113) Chotana, G. A.; Rak, M. A.; Smith, M.R., III *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539-10544.
- (114) Jayasundara, C. R. K.; Unold, J. M.; Oppenheimer, J.; Smith, M. R., III; Maleczka, R. E., Jr. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6072-6075.
- (115) Kleeberg, C.; Dang, L.; Lin, Z.; Marder, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350-5354.