



# Catalizadores enantioselectivos basados en compuestos de metales de los grupos 8 y 9:

Síntesis, caracterización y actividad catalítica



Trabajo Fin de Grado  
**Silvia Pallaruelo Lahoz**

# Universidad Zaragoza

Directora: Dra. Joaquina Ferrer

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Zaragoza, Septiembre 2018

## RESUMEN

El presente TFG es un trabajo de iniciación a la investigación en las áreas de química organometálica y catálisis homogénea. En él se estudian los modos de coordinación de un ligando aquiral de tipo piridin-guanidina (**H<sub>2</sub>L**) a fragmentos organometálicos de pentametilciclopentadienilo rodio (III) e iridio (III), preparándose complejos semi-sandwich con quiralidad centrada en el metal de diferentes estequiometrías. Por difracción de rayos-X se ha demostrado que los nuevos complejos preparados de formulación  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  [M = Rh (**3**), Ir (**4**)], con el ligando coordinado de forma bidentada, cristalizan en la inusual forma de conglomerado. Se han determinado, para ambos metales, las estructuras moleculares de los dos enantiómeros,  $R_M$  y  $S_M$ . Los complejos **3** y **4** son los productos de partida adecuados para acceder a especies dicatiónicas de formulación  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe}_3)_3\}]\text{[SbF}_6\text{]}_2$  (**5** y **6**) y también a los correspondientes complejos monodesprotonados  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N,N}',\text{N}''\text{-HL})]\text{[SbF}_6\text{]}$  (**7** y **8**), en este caso, con el ligando piridin-guanidato coordinado de forma tridentada al metal. Los compuestos **7** y **8** evolucionan, a RT, a los complejos ortometalados de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C,N,N}'\text{-HL})]\text{[SbF}_6\text{]}$  (**9** y **10**), que son las especies termodinámicamente estables. Los nuevos complejos se han ensayado como catalizadores en la reacción de Friedel-Crafts entre 1,2-dimetilindol y *trans*- $\beta$ -nitroestireno mostrando actividad moderada. Medidas de RMN apoyan la actuación de estos catalizadores metálicos como ácidos de Brønsted en la reacción anterior.

## ABSTRACT

The project studies the different coordination forms of the pyridin-guanidine ligand **H<sub>2</sub>L** by organometallic fragments of rhodium(III) and iridium (III)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}$ . Chiral-at-metal semisandwich complexes have been formed. X-ray diffraction proved that complexes of stoichiometry  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  [M = Rh (**3**), Ir (**4**)], with the ligand coordinated in a bidentate manner crystallise in the very rare form of conglomerate. The molecular structures of  $S_M$  and  $R_M$  enantiomers have been determined. The complexes **3** and **4** are the starting reagents to obtain dicationic complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe}_3)_3\}]\text{[SbF}_6\text{]}_2$  (**5**, **6**) and monodeprotonate complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N,N}',\text{N}''\text{-HL})]\text{[SbF}_6\text{]}$  (**7**, **8**), in which the ligand coordinate in a tridentate form to the metal. Compounds **7** and **8** evolved to complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C,N,N}'\text{-HL})]\text{[SbF}_6\text{]}$  (**9**, **10**), which are thermodynamically favored at RT. With the new complexes, catalytic tests have been carried out in the Friedel-Crafts reaction between 1,2-dimethylindole and *trans*- $\beta$ -nitrostyrene. RMN measurements have proved the efficiency of complexes acting as a Brønsted acid catalysts.

## Abreviaturas, acrónimos y símbolos utilizados

Å	Amstrong
Ar	aromático
Cat	catalizador
Cp *	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>
FC	reacción de Friedel-Crafts
H <sub>2</sub> L	<i>N</i> -piridin-2-ilmetil- <i>N</i> ', <i>N</i> ''-di- <i>p</i> -tolilguanidina
HRMS	espectrometría de masas de alta resolución
Me	metilo
MeOH	metanol
Ph	fenilo
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -tolilo
Rto.	Rendimiento
RT	temperatura ambiente
Solv	solvato
t	tiempo
T	temperatura
THF	tetrahidrofurano

### **Resonancia magnética nuclear (RMN)**

b	señal ancha
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de doblete de dobletes
J	constante de acoplamiento
m	multiplete
ppm	unidad de desplazamiento químico
s	singlete
t	triplete
td	triplete de dobletes
tt	triplete de tripletes
δ	desplazamiento químico
APT <sup>13</sup> C	test de <sup>13</sup> C sujeto a protón
COSY	espectroscopia de correlación
HMBC	correlación heteronuclear a múltiples enlaces
HSQC	coherencia heteronuclear de cuanto simple
NOE	efecto nuclear Overhauser
NOESY	espectroscopia por efecto nuclear Overhauser

### **Infrarrojo (IR)**

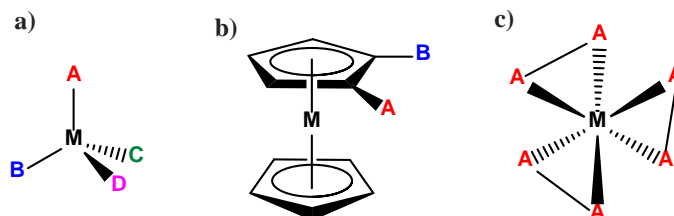
a	ancha
d	débil
f	fuerte
m	media

# Índice

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....</b>	<b>7</b>
<b>3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>7</b>
3.1 Preparación de nuevos complejos semi-sandwich de rodio (III) e iridio (III) de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$ .....	7
3.1.1 Síntesis del ligando guanidina $\text{H}_2\text{L}$ .....	7
3.1.2 Preparación y caracterización de los complejos de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$ [A = Cl; M = Rh (1), Ir (2). A = $\text{SbF}_6^-$ ; M = Rh (3), Ir (4)]. .....	8
3.1.3 Determinación de las estructuras moleculares de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$ [M = Rh (3), Ir (4)]. .....	12
3.2 Reactividad de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (3), Ir (4)] en medio básico. ....	14
3.2.1 Reacción de 3 y 4 con $\text{AgSbF}_6$ . Síntesis de los complejos dicatiónicos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$ [M = Rh (5), Ir (6)]. .....	14
3.2.2 Reacciones con bases. Formación de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ (M = Rh (7), Ir (8)) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ (M = Rh (9), Ir (10)).....	15
3.2.3 Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (7), Ir (8)]. .....	17
3.2.4 Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (9), Ir (10)]. .....	17
3.3 Empleo de los nuevos complejos como catalizadores en la reacción de Friedel-Crafts entre 1,2-dimetilindol y trans- $\beta$ -nitroestireno.....	18
<b>4. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>20</b>
4.1 Instrumentación .....	20
4.2 Información general .....	20
4.3 Síntesis y caracterización de nuevos complejos semi-sandwich de Rh (III) e Ir (III)....	20
4.3.1 Preparación del ligando $\text{H}_2\text{L}$ . ....	20
4.3.2 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{Cl}$ [M = Rh (1), Ir (2)]. .....	21
4.3.3 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (3), Ir (4)]. .....	22
4.3.4 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$ [M = Rh (5), Ir (6)]. .....	23
4.3.5 Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (7), Ir (8)]. .....	24
4.3.6 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (9), Ir (10)]. .....	24
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>25</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

La **quiralidad** es una propiedad geométrica que presenta una molécula cuando no es posible la superposición con su imagen especular, es decir, no tiene elementos de simetría de reflexión. En caso contrario, la molécula es aquiral. Todo compuesto quiral existe en dos formas u orientaciones espaciales, que reciben el nombre de enantiómeros. Si el compuesto contiene los dos enantiómeros en la misma proporción, se denomina racemato o mezcla racémica, y si está compuesto por un solo enantiómero, es homoquiral o enantioméricamente puro. El átomo de carbono tetraédrico unido a cuatro sustituyentes distintos ha dominado esta área de la estereoquímica desde su descubrimiento en 1874 por van't Hoff y Le Bel. Pero fue Alfred Werner quien, a comienzos del siglo XX, empezó a aplicar los conceptos de estereoquímica basados en el carbono a complejos metálicos octaédricos de cobalto,<sup>1</sup> demostrando que un átomo de carbono asimétrico no es un prerrequisito de quiralidad y sentando las bases para el desarrollo de la estereoquímica en compuestos **organometálicos**. La Figura 1 muestra los tipos principales de quiralidad encontrada en este tipo de complejos, en los que la interacción entre iones metálicos inorgánicos y moléculas orgánicas desempeña un papel crucial en síntesis orgánica asimétrica, así como en catálisis.



**Figura 1.** Ejemplos de complejos quirales en el metal con quiralidad a) centrada, b) planar, c) helicoidal.

En la naturaleza, muchas biomoléculas presentan quiralidad, por tanto muchas reacciones metabólicas se llevan a cabo en entornos quirales. En consecuencia, los dos enantiómeros de una sustancia, por ejemplo un medicamento, puede presentar comportamiento y reactividad diferentes en un organismo vivo. Es decir, solamente uno de ellos poseerá la distribución espacial adecuada para interactuar correctamente con el sitio activo de un receptor biológico y generar una respuesta.<sup>2</sup> Debido a esto, determinar la pureza enantiomérica, y evaluar las propiedades y toxicidad de cada uno de los enantiómeros de una especie quiral es fundamental en la industria farmacéutica, que actualmente debe obedecer estrictas legislaciones por parte de la Food and Drug Administration (FDA) o la European Medicines Agency (EMA). Controlar la quiralidad tiene, por tanto, una enorme importancia, y no sólo a la hora de desarrollar fármacos, sino también productos agroquímicos, alimentarios, aromas y fragancias, o polímeros, muchos de los cuales tienen alto valor añadido, empleándose en dosis pequeñas, con el consiguiente beneficio ecológico.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*; John Wiley & Sons, Ltd: Chippingham, 2008

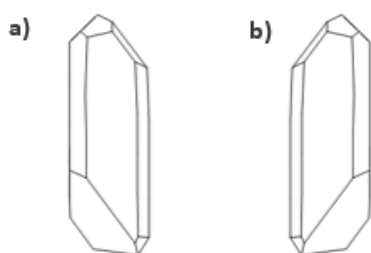
<sup>2</sup>Nelson, D.L; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5th ed.; Eds., W. H. Freeman: New York, 2008; pp 15-19.

<sup>3</sup>Blaser, H. U., Federsel, H. J. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale, Challenges, Approaches and Solutions*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011

La preparación de compuestos enantiopuros se consigue con métodos como la resolución de racematos, la transformación a partir de un material de partida natural enantioméricamente puro ("chiral pool") y, por último, la síntesis y catálisis asimétricas. Actualmente, son los procedimientos catalíticos los de mayor atractivo y peso en la síntesis de estos compuestos, puesto que pequeñas cantidades de catalizador pueden producir grandes cantidades de producto, logrando una mayor economía atómica.

Para lograr la **resolución de racematos** se recurre principalmente a métodos de diastereomerización o de cristalización. El primer grupo, más frecuente, consiste en transformar los compuestos en diastereoisómeros, que se podrán separar aprovechando sus diferentes propiedades. Así, la separación puede realizarse por cromatografía, extracción asimétrica selectiva, etc.

Respecto a los métodos de cristalización, en raras ocasiones, entre el 5 y el 10 % de los casos únicamente,<sup>4</sup> las mezclas racémicas cristalizan como **conglomerados**. Esto ocurre cuando los dos enantiómeros presentes en la disolución se separan y forman cristales distintos, es decir, se depositan en cantidades iguales como cristales enantiomorfos. Este fenómeno, llamado resolución espontánea es el que permitió a Pasteur, a finales del siglo XIX, separar mecánicamente los cristales levo-y dextro-rotatorios de tartrato de sodio y amonio tetrahidrato. En este caso, los cristales de cada enantiómero se pudieron distinguir



**Figura 2.** Cristales levo-rotatorios (a) y dextro-rotatorios (b) de  $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$

visualmente por su geometría. Posteriormente, Werner, hizo la misma observación en los cristales de  $[Rh^{III}(C_2O_4)_3]K_3$ , donde las forma levo y dextro-rotatorias eran imágenes especulares una de la otra (Figura 2). No obstante, en la mayor parte de los casos de resolución espontánea no es fácil reconocer las caras cristalinas y distinguir visualmente los cristales. Una vez separados éstos, para identificar el signo de la quiralidad, se emplean medidas de polarimetría o dicroísmo circular

aunque, en cualquier caso, la asignación inequívoca de la configuración absoluta a cada tipo se consigue a través de medidas de difracción de rayos-X.

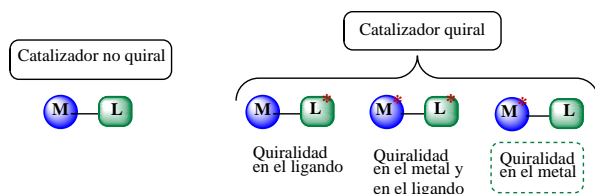
### Catálisis asimétrica

La catálisis enantioselectiva **metálica**, que emplea complejos de metales de transición como catalizadores, y en cuyos procesos se ven implicados intermedios organometálicos, constituye una de las áreas más importante de la Química en la actualidad, al permitir obtener compuestos enantiopuros con una gran selectividad y eficiencia.<sup>5</sup> Para llevar a cabo una síntesis enantioselectiva, es necesario que el catalizador utilizado sea quiral y enantiopuro. Esto puede conseguirse mediante la unión al centro metálico de un ligando orgánico quiral enantiopuro (**L\***), o bien por la conversión del propio metal en un centro estereogénico, como consecuencia de la estereoquímica asociada a la coordinación de distintos ligandos aquirales.

<sup>4</sup> Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of organic compounds*; Wiley: Chichester, 1994.

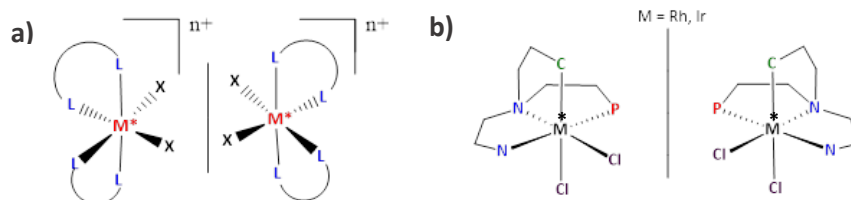
<sup>5</sup> a) Jacobsen E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*; Springer: New York, 1999; Suppl. 1 y 2, Springer: New York, 2004. (b) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, 2004.

Son también frecuentes los ejemplos de especies que contienen, a la vez, un centro metálico quiral ( $M^*$ ) y un ligando quiral ( $L^*$ ). En cualquier caso, en principio es deseable la presencia en los compuestos de enlaces lábiles, que favorezcan la creación de vacantes de coordinación y permitan la activación de sustratos por coordinación al metal, actuando así los complejos como ácidos de Lewis. Adicionalmente, se buscan sistemas con una buena capacidad de inducir un entorno quiral, que conduzcan a óptimas enantioselectividades.



**Figura 3.** Tipos de catalizadores organometálicos

En el caso de complejos con **quiralidad exclusivamente en el metal** ( $M^*-L$ ), se generará un contacto más estrecho entre el sustrato coordinado y el inductor de quiralidad, el propio metal. Esto podría conducir a una transferencia de asimetría más eficiente, dando como resultado enantioselectividades más altas. Sin embargo, hasta comienzos del siglo XXI, tan apenas se había investigado este tipo de catalizadores y actualmente los representantes todavía son escasos.<sup>6</sup> Ello puede ser debido a las dificultades de la obtención de un compuesto metálico enantiopuro, ya que la presencia de enlaces lábiles (deseables para generar vacantes de coordinación) en muchas ocasiones provocan procesos de racemización con el consecuente deterioro de la quiralidad del compuesto.



**Figura 4.** Ejemplos de complejos octaédricos con quiralidad exclusivamente en el metal.

Es frecuente que la quiralidad en el metal se obtenga como resultado de la coordinación de ligandos polidentados. Un ejemplo son los derivados octaédricos con al menos dos ligandos bidentados aquirales coordinados al metal central, originando una quiralidad de tipo helicoidal. Los catalizadores de este tipo suelen responder a una estequiometría  $[MX_2(LL)_2]^{n+}$ , siendo X una molécula fácilmente dissociable de disolvente (Figura 4, a).<sup>7</sup> Los primeros ensayos de catálisis asimétrica empleando catalizadores de este tipo con los metales rutenio<sup>8</sup> y cobalto<sup>9</sup> dieron lugar a bajas enantioselectividades. Sin embargo,

<sup>6</sup> Zhang, L.; Meggers, E. Steering Asymmetric Lewis Acid Catalysis Exclusively with Octahedral Metal-Centered Chirality. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (2), 320-330.

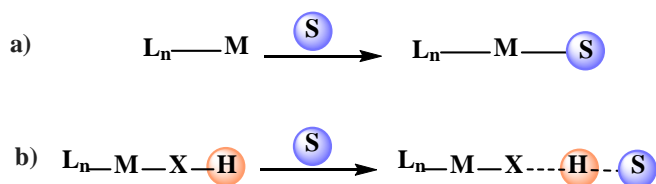
<sup>7</sup> Fontecave, M.; Hamelin, O.; Ménage, S. Chiral-at-Metal Complexes as Asymmetric Catalysts. *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *15*, 271-288.

<sup>8</sup> Chavarot, M.; Ménage, S.; Hamelin, O.; Charnay, F.; Pécaut, J.; Fontecave, M. "Chiral-at-Metal" Octahedral Ruthenium(II) Complexes with Achiral Ligands: A New Type of Enantioselective Catalyst. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42* (16), 4810-4816.

posteriormente se han sintetizado una serie de complejos octaédricos quirales en el metal de rodio e iridio muy selectivos en diferentes tipos de reacciones orgánicas, como transferencia de hidrógeno<sup>10</sup> o reacciones de Friedel-Crafts (FC).<sup>11</sup> Recientemente, el grupo de investigación *Catálisis Homogénea Enantioselectiva* de la UZ, donde se ha realizado el presente Trabajo Fin de Grado, a partir de ligandos tetradentados, ha sintetizado complejos de rodio e iridio con quiralidad centrada en el metal de estequiometría  $[MCl_2(\kappa^4-C,N,N',P-L)]$  (Figura 4, b), e investigado su reactividad asociada a procesos de reconocimiento quiral y catálisis asimétrica.<sup>12</sup>

### Metalorganocatalizadores

Habitualmente los catalizadores metálicos se comportan como ácidos de Lewis, provocando la activación del sustrato por coordinación o unión a vacantes de coordinación presentes en metal. En este caso, se dice que la catálisis tiene lugar por un mecanismo de esfera interna. Por otra parte, existen catalizadores que actúan sin necesidad de coordinación del sustrato al metal, mediante mecanismos de esfera externa. Dichos catalizadores contienen ligandos orgánicos coordinados que poseen grupos funcionales X-H (X = O, N, S), los cuales activan electrófilos hacia un ataque nucleófilo a través de enlaces de hidrógeno, o bien actuando como ácidos de Brønsted. Este tipo de especies, combinación de ácido de Lewis y ácido de Brønsted orgánico, se conocen como **metalorganocatalizadores** o **catalizadores metálicos ácidos de Brønsted** (Figura 5).



**Figura 5.** Estructura esquemática de un catalizador metálico a) ácido de Lewis, b) ácido de Brønsted y su interacción con un sustrato (S).

Trabajos recientes demuestran que los metalorganocatalizadores pueden ser altamente efectivos, puesto que la coordinación del ligando orgánico al metal provoca un acusado aumento de la acidez de los hidrógenos X-H, favoreciendo la activación del electrófilo, sin que éste interactúe directamente con el metal. De ahí que, en el caso de la

<sup>9</sup> Ganzmann, C.; Gladysz, J. A. Phase Transfer of Enantiopure Werner Cations into Organic Solvents: An Overlooked Family of Chiral Hydrogen Bond Donors for Enantioselective Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5397-5400.

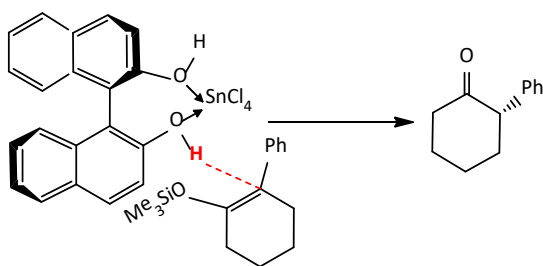
<sup>10</sup> Zhou, Z.; Li, Y.; Gong, L.; Meggers, E. Enantioselective 2-Alkylation of 3-Substituted Indoles with Dual Chiral Lewis Acid/Hydrogen-Bond-Mediated Catalyst. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 222-225.

<sup>11</sup> Huo, H. H.; Fu, C.; Harms, K.; Meggers, E. Asymmetric Catalysis with Substitutionally Labile yet Stereochemically Stable Chiral-at-Metal Iridium (III) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2990-2993.

<sup>12</sup> a) Carmona, M.; Rodríguez, R.; Passarelli, V.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Carmona, D. Metal as Source of Chirality in Octahedral Complexes with Tripodal Tetradentate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (3), 912-915 b) Carmona, M.; Tejedor, L.; Rodríguez, R.; Passarelli, V.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Carmona, D. The stepwise Reaction of Rhodium and Iridium Complexes of Formula  $[MCl_2(\eta^4-C,N,N',P-L)]$  with Silver Cations: A case of trans Influence and Chiral Self-Recognition. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14532-14546.



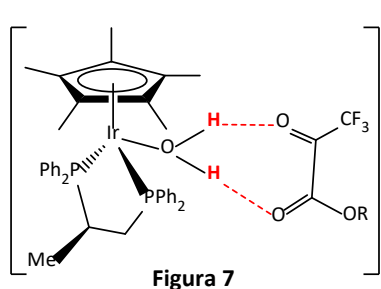
catálisis asimétrica, al no requerirse vacantes de coordinación para los sustratos, se reducen indeseables procesos de racemización. Los metalorganocatalizadores han sido escasamente estudiados hasta la fecha, por lo que los ejemplos de compuestos de este tipo son reducidos.



En la Figura 6 se muestra uno de los primeros metalorganocatalizadores descrito por Yamamoto y col., un complejo formado a partir de binol ópticamente puro y  $\text{SnCl}_4$ , que actúa como ácido de Brønsted en la protonación enantioselectiva de silil-enol éteres.<sup>13</sup>

**Figura 6.** Primer ejemplo de metalorganocatalizador.

En la última década, en nuestro laboratorio se han hecho aportaciones interesantes al área. En el primer artículo del grupo en este campo se demuestra que una molécula de agua coordinada al fragmento  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{R-Profos})$  actúa como ácido de Brønsted, activando trifluoropiruvatos en la reacción de FC con indoles (Figura 7).<sup>14</sup> Posteriormente se emplean el



**Figura 7**

ligando hidroximetilpiridina<sup>15</sup> y derivados hidroxilfosfanos,<sup>16</sup> que contienen un grupo O–H, para coordinarlos a especies semisandwich de Ru, Rh o Ir. La coordinación de los ligandos anteriores a los ácidos de Lewis metálicos acentúa la acidez de los grupos OH, dando lugar a metalorganocatalizadores que activan enlaces C=C y C=O en reacciones de Diels-Alder y FC.

Actualmente, el grupo está interesado en desarrollar nuevos ligandos orgánicos aquirales con grupos funcionales amínicos y estudiar su coordinación a iones metálicos de los grupos 8 y 9, con objeto de disponer de **metalorganocatalizadores** activos en procesos orgánicos de interés, por ejemplo reacciones de Friedel-Crafts. En concreto, se ha centrado en la familia de las **guanidinas**, de fórmula general  $\text{R}_1\text{-N}=\text{C}(\text{NR}_2\text{R}_3)(\text{NR}_4\text{R}_5)$ , especies de excelentes propiedades biomédicas, versátiles y con amplias posibilidades de modulación.<sup>17</sup> Hasta la fecha, se han publicado un importante

<sup>13</sup> Yamamoto, H.; Futatsugi, K. "Designer Acids": Combined Acid Catalysis for Asymmetric Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924-1942.

<sup>14</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Sánchez, A.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Liu, C.; Díez-González, S.; Maseras, F. Chiral transition-metal complexes as Brønsted-catalysts for the asymmetric Friedel-Crafts hydroxyalkylation of indoles. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (29), 11260–11268.

<sup>15</sup> Carmona, D.; Lamata, P.; Sánchez, A.; Pardo, P.; Rodríguez, R.; Ramírez, P.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. Chiral Brønsted Acid Catalysts. Activation of Methyl 3,3,3-Trifluoropyruvate by Hydroxymethylpyridine-Containing Half-Sandwich Complexes. *Organometallics.* **2014**, *33* (15), 4016–4026.

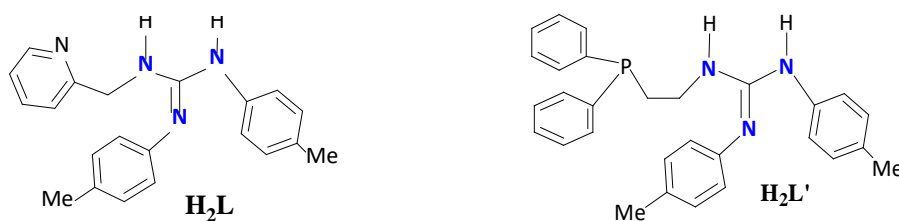
<sup>16</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Pardo, P.; Rodríguez, R.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Oro, L. A. Arene–Ruthenium Chemistry and Brønsted Acid Catalysis of a Chiral Phosphane-Hydroxyl Ligand. *Organometallics.* **2014**, *33* (3), 616–619.

<sup>17</sup> a) Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Otero, A. Guanidines; from classical approaches to efficient catalytic syntheses. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3406-3425.

número de complejos de metales de transición con derivados de tipo guanidina, siendo numerosos los de rutenio y hierro, pero mucho más escasos los de osmio, rodio e iridio.

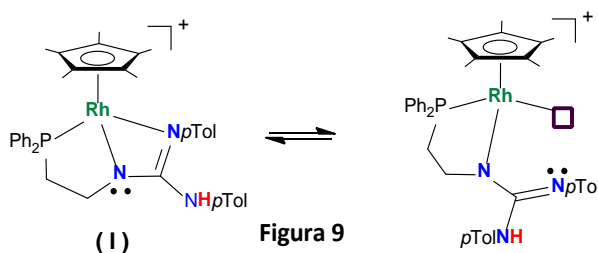
## PRECEDENTES

En concreto, en el laboratorio se han preparado los ligandos de tipo piridin- y fosfano-guanidina representados en la figura 8, que contienen dos grupos **N-H** y capacidad para coordinarse de forma quelato. Con el ligando fosfano-guanidina **H<sub>2</sub>L'**, se han sintetizado los complejos semisandwich de rodio (III) e iridio (III) de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L}')][\text{SbF}_6]$ . Este tipo de derivados, en los que el metal es un centro estereogénico, han mostrado una cristalización espontánea en la muy poco frecuente forma de **conglomerado**.<sup>18</sup>



**Figura 8.** Ligandos de tipo piridin (**H<sub>2</sub>L**) y fosfano-guanidina (**H<sub>2</sub>L'**).

De otro lado, el complejo de Rh (III) de 18 e<sup>-</sup> con el ligando fosfano-guanidina monodesprotonado mostrado en la Figura 9, presenta un comportamiento de “par de Lewis frustrado” (FLP). Este término se refiere a una nueva clase de sistemas con un ácido de Lewis y una base de Lewis los cuales no forman el clásico aducto ácido-base, ya sea por factores estéricos, electrónicos o por ambos. La coexistencia de los pares ácido/base de Lewis próximos en los complejos, acentúa, sin embargo, su mutua cooperación, y da lugar a importantes resultados en los campos de activación de moléculas pequeñas o la catálisis.<sup>19</sup> Así, el complejo de rodio anterior, actuando como FLP, activa reversiblemente H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. En este último caso, como consecuencia de dicho comportamiento, se produce un intercambio H/D entre los grupos metilo del anillo C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> y D<sub>2</sub>O.



**Figura 9**

<sup>17</sup>b) Wen-Xiong, Z.; Ling, X.; Zhenfeng, X. Recent development of synthetic preparation methods for guanidines via transition metal catalysis. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 254-265.

<sup>18</sup> Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Carmona, M.; Rodríguez, R.; Carmona, D. Structural differences in enantiopure and racemate organometallic complexes. Application to  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\text{PN})]^{+n}$  complexes. *Acta Cryst.* **2016**, A72, S122.

<sup>19</sup> (a) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis pair chemistry: development and perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400-6441. (b) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis-Pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46-76.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

En línea con lo comentado en la Introducción, y teniendo en cuenta los trabajos precedentes del grupo de investigación, se ha elaborado el siguiente **PLAN DE TRABAJO** concreto.

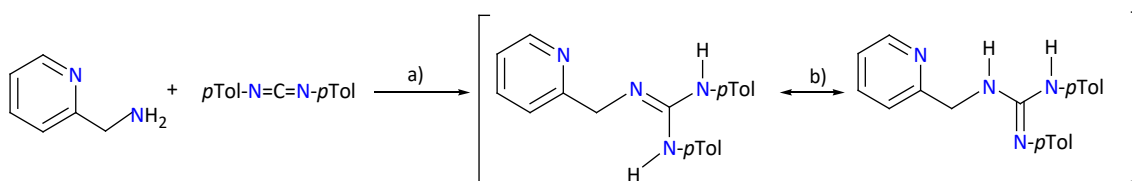
- Preparar nuevos complejos semisandwich de pentametilciclopentadienilo Rh (III) e Ir (III) con el ligando piridin-guanidina H<sub>2</sub>L. En particular, se llevarán a cabo reacciones que conduzcan a distintas formas de coordinación del ligando, con especial interés en complejos de la estequiometría mostrada por el complejo de rodio I. (Figura 9)
- Caracterizar completamente los derivados sintetizados a través de técnicas analíticas y espectroscópicas de IR y RMN. En los casos que sea posible, se llevarán a cabo estudios por difracción de Rayos-X.
- Ensayar los complejos preparados como catalizadores en reacciones de Friedel-Crafts entre indoles y nitroestirenos. Buscar evidencias, a través de RMN, que demuestren que la activación del electrófilo se debe a la actuación como ácidos de Brønsted de los metalorganocatalizadores empleados.

## 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 Preparación de nuevos complejos semi-sandwich de rodio (III) e iridio (III) de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$ .

#### 3.1.1 Síntesis del ligando guanidina H<sub>2</sub>L.

Previa a la obtención de los complejos, se llevó a cabo la preparación del ligando de tipo piridin-guanidina H<sub>2</sub>L, no comercial, por tratamiento de 2-(aminometil)piridina con 1,3-di-(*p*-Tolil)carbodiimida en THF seco, a RT, sin necesidad de catalizador.<sup>20</sup> Este tipo de ligandos presentan en disolución un equilibrio tautomérico imina-amina, tal como se muestra en el Esquema 1.

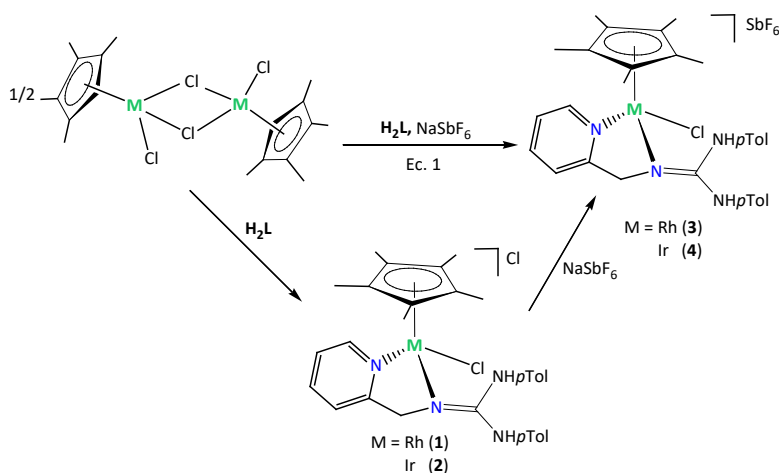


**Esquema 1.** a) Síntesis del ligando *N*-piridin-2-ilmetil-*N*',*N*''-di-*p*-tolilguanidina (H<sub>2</sub>L). b) Tautomería prototrópica imina-amina.

<sup>20</sup> La síntesis de guanidinas tiene lugar por hidroaminación de diimidias; en el caso de aminas aromáticas, menos nucleófilas, se precisa de catalizador. a) Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Otero, A. Guanidines; from classical approaches to efficient catalytic syntheses. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3406-3425. b) Wen-Xiong, Z.; Ling, X.; Zhenfeng, X. Recent development of synthetic preparation methods for guanidines via transition metal catalysis. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 254-265.

### 3.1.2 Preparación y caracterización de los complejos de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$ [A = Cl; M = Rh (1), Ir (2). A = SbF<sub>6</sub>; M = Rh (3), Ir (4)].

Los complejos organometálicos se prepararon a partir de los dímeros de Rh (III) ó Ir (III)  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$ , que contienen el anillo pentametilciclopentadienilo coordinado de forma pentahapto.<sup>21</sup> La adición del ligando piridin-guanidina H<sub>2</sub>L a disoluciones en metanol de dichos dímeros (relación molar dímero/H<sub>2</sub>L, aprox. 1:2) conduce a la obtención, con rendimientos superiores al 90%, de los nuevos complejos de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  (M = Rh (1), Ir (2)). El tratamiento de disoluciones de 1 ó 2 en metanol con ligero exceso de NaSbF<sub>6</sub> desplaza el anión cloruro por hexafluoroantimoniato, más voluminoso, provocando la precipitación en el medio de los correspondientes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  (M = Rh (3), Ir (4)). Los derivados 3 y 4 pueden prepararse, igualmente, con buenos rendimientos, en un único paso, a partir de los dímeros de rodio o iridio, H<sub>2</sub>L y NaSbF<sub>6</sub>, en relación molar aprox. 1:2:2, respectivamente, tal como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis de los complejos 1-4.

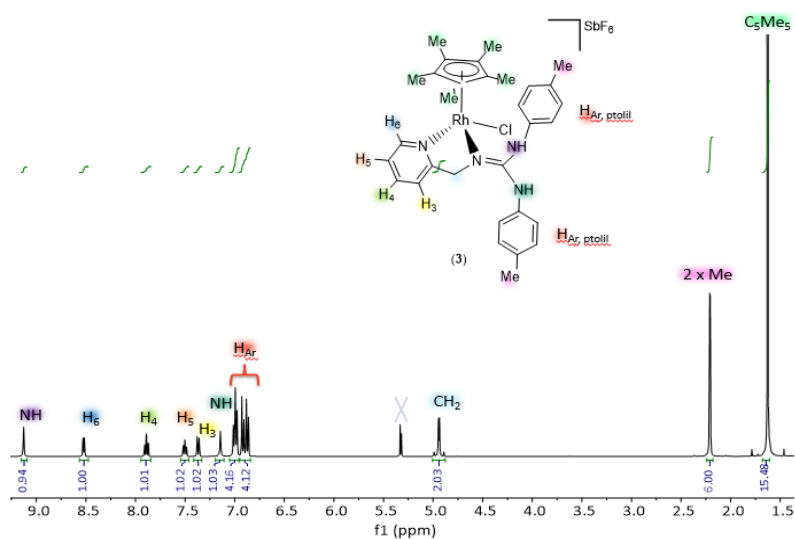
Los compuestos 1-4 contienen un catión complejo de tipo semi-sandwich, con un anillo C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> coordinado de forma pentahapto, ocupando formalmente tres posiciones de coordinación, y el ligando H<sub>2</sub>L enlazado como quelato, a través del nitrógeno piridínico y un átomo de nitrógeno del grupo guanidina. A pesar de que el ligando empleado es aquiral, los complejos obtenidos sí presentan quiralidad. Ello es debido a que los átomos de Rh ó Ir, pseudotetraédricos, poseen cuatro sustituyentes diferentes, por lo que son centros estereogénicos y dotan a los complejos de quiralidad centrada exclusivamente en el metal. Las preparaciones descritas conducen, no obstante, a sólidos racémicos, que contienen cantidades iguales del par de enantiómeros con configuraciones opuestas en el metal. Son estables al aire, y se han caracterizado por microanálisis de C, H y N, espectrometría de masas y espectroscopias de IR y RMN de protón y carbono-13. Además, para los complejos 3 y 4, se han determinado sus estructuras moleculares por difracción de rayos-X. En la Parte Experimental se incluye la caracterización completa de todos compuestos, discutiéndose a continuación los resultados más relevantes.

<sup>21</sup> Kang, J.W.; Moseley, K.; Maitlis, P.M. Pentamethylcyclopentadienylrhodium and iridium halides. I. Synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.

En primer lugar, en los espectros de infrarrojo de los compuestos **1-4**, se observan bandas débiles y anchas en la región de 3400-2800  $\text{cm}^{-1}$  propias de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{NH})$  del ligando  $\text{H}_2\text{L}$ . Por otra parte, aparecen dos señales fuertes, muy próximas entre sí, en torno a 1630 y 1610  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de los grupos piridínico y guanidínico del ligando. Además, los complejos **3** y **4** presentan una banda intensa en torno a 655  $\text{cm}^{-1}$ , propia del anión  $\text{SbF}_6^-$  bajo simetría octaédrica, lo que apunta que este grupo se encuentra posicionado fuera de la esfera de coordinación del metal, actuando como contraanión.<sup>22</sup>

En los espectros de masas aparece, en todos los casos, un pico con una relación  $m/z$  correspondiente al ion molecular  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]^+$ , para el que se ha obtenido su masa exacta.

Las integraciones relativas de las señales de RMN de protón en los espectros de **1-4** indican la existencia de una molécula de ligando  $\text{H}_2\text{L}$  por grupo  $\text{C}_5\text{Me}_5$   $\pi$ -coordinado en los complejos. La realización y el análisis de experimentos bidimensionales, homo- $(^1\text{H}\text{-}^1\text{H})$  y hetero- $(^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C})$  nucleares, permiten complementar la información y asignar de manera inequívoca todas las señales. Algunos de los espectros más representativos se muestran en esta Discusión, incluyéndose el resto en los Anexos de la Memoria. La Figura 10 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo de rodio **3**.



**Figura 10.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})\text{SbF}_6]$  (**3**).

Como consecuencia de la coordinación al metal, los dos protones metilénicos  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática del ligando guanidina, constitucionalmente equivalentes, se transforman en magnéticamente inequivalentes; es decir, son diastereotópicos. De ahí que dichos núcleos, anisocronos, resuenen en forma de sistema AB, ligeramente desapantallados en relación al ligando libre, donde dan una única señal singlete. Además, los cuatro protones aromáticos y el grupo metilo del par de anillos *p*-Tolilo del ligando guanidina pasan a ser químicamente inequivalentes en los complejos, originando dos sistemas AB (en realidad  $\text{AA}'\text{BB}'$ ) y dos señales singlete, respectivamente. Esta característica se observa, igualmente, en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -

<sup>22</sup> Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, Theory and applications in inorganic chemistry. Part B, Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, 6<sup>th</sup> ed.; John Wiley and Sons: Hoboken, 2009.

RMN, afectando a los átomos de carbono correspondientes. En la Tabla 1 se recogen los desplazamientos químicos de los núcleos comentados para los complejos **3** y **4**, así como las señales correspondientes, químicamente equivalentes, del ligando H<sub>2</sub>L libre.

	<sup>1</sup> H-RMN			<sup>13</sup> C-RMN	
	δ Me	δ p-Tol	δ CH <sub>2</sub>	δ Me	δ p-Tol
<b>H<sub>2</sub>L</b>	2.31 s	7.11, 6.99 sist. AB, J = 8.0 Hz	4.57 bs	21.29	130.65, 123.47
<b>Comp. 3 (Rh)</b>	2.22 s	7.01, 6.91 sist. AB, J = 8.3 Hz	5.05, 4.98 sist. AB, J = 17.7 Hz	20.78, 20.76	130.32, 130.16, 120.04, 119.10
	2.21 s	6.99, 6.87 sist. AB, J = 8.3 Hz			
<b>Comp. 4 (Ir)</b>	2.22 s	7.00, 6.89 sist. AB, J = 8.5 Hz	5.17, 4.88 sist. AB, J = 17.5 Hz	20.76, 20.73	130.29, 130.13, 120.08, 119.28
	2.20 s	6.97, 6.83 sist. AB, J = 8.5 Hz			

**Tabla 1.** Desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) de los anillos p-Tol y grupo CH<sub>2</sub> en el ligando libre H<sub>2</sub>L y complejos **3** y **4**.

En la misma línea, se aprecia que, una vez formados los complejos **1-4**, los dos grupos NH no son químicamente equivalentes, ya que en disolventes apróticos como CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> resuenan como dos singletes finos, a desplazamientos químicos diferentes, sugiriendo entornos químicos distintos. En el ligando libre H<sub>2</sub>L, el par de protones NH da lugar a una señal muy ancha (en ocasiones, no observable), debido muy probablemente a procesos de intercambio rápido entre ellos (asociados al equilibrio tautomérico amino-imina) y, también, con trazas de agua del disolvente.

	δ NH <i>trans</i> CH <sub>2</sub>	δ NH <i>trans</i> M
<b>H<sub>2</sub>L</b>	5.4 - 6 ( muy ancha)	
<b>1</b>	9.02 s	11.13 s
<b>2</b>	8.90 s	11.14 s
<b>3</b>	9.12 s	7.12 s
<b>4</b>	8.97 s	7.13 s

**Tabla 2.** Desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H -RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT) de los NH en **1-4**.

Las medidas de espectros NOESY permiten la asignación de dichas señales, recogiendo la Tabla 2 los desplazamientos químicos observados. Así, el NH en posición *transoide* al grupo CH<sub>2</sub> muestra interacción NOE débil con el anillo C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, mientras que el NH *transoide* al metal da NOE intenso con los protones del grupo CH<sub>2</sub>. Como ejemplo, La Figura 11 muestra un fragmento del NOESY del complejo de iridio **4**, donde se observa que mientras que el NH que resuena a 7.13 ppm (*trans* a Ir) da contacto NOE con el par de protones CH<sub>2</sub> (algo más intenso con el H *pro S*), el NH a 8.97 ppm (*trans* a CH<sub>2</sub>) no muestra interacción con dicho grupo. El empleo de esta técnica también nos permite confirmar la asignación del resto de protones de los cationes de los complejos **1-4**. En la estructura mostrada en la Figura 12, las flechas indican los contactos NOE más representativos observados.

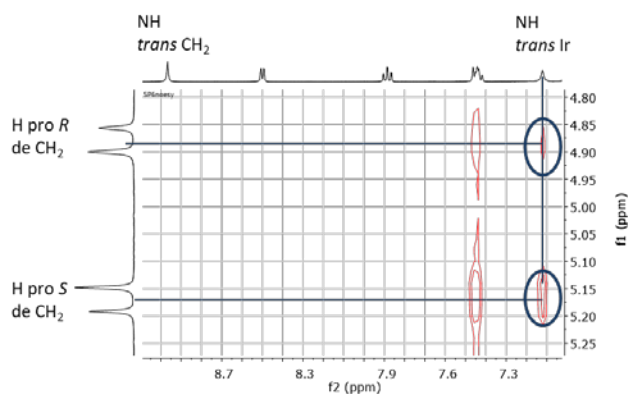


Figura 11. Fragmento de NOESY de **4** que permite la asignación de los NH

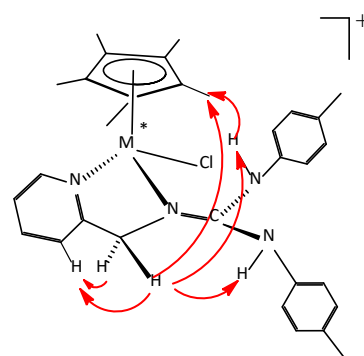


Figura 12. Contactos NOE más representativos en los cationes de **1-4**.

Por otro lado, el importante desapantallamiento observado para el NH *trans* a metal en los derivados con cloruro como **1** y **2**, en relación a **3** y **4** ( $\Delta\delta$  aprox. 4 ppm), sugiere una interacción significativa con el anión cloruro no coordinado.<sup>23</sup> Como cabe esperar, el resto de datos de RMN de los complejos **1** y **2** son semejantes a sus homólogos **3** y **4**.

En los espectros de <sup>13</sup>C-RMN de los complejos **1-4** se observan las resonancias características de los grupos piridin-guanidina y C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>. Una de las señales del ligando más afectada por la coordinación al metal es la del carbono metilénico, CH<sub>2</sub>, que se desapantalla del orden de 12 (Rh) ó 13 (Ir) ppm, en relación al ligando libre ( $\delta$  47.95 en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Los carbonos aromáticos del anillo C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> resuenan como doblete, alrededor de 96 ppm, con una constante de acoplamiento  $J_{\text{RHC}}$  de 8.2 Hz, en los complejos de rodio **1** y **3**, mientras que dan un singlete sobre 88 ppm en los de iridio **2** y **4**. Las medidas de experimentos bidimensionales <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC permiten la asignación inequívoca de todos los carbonos de las moléculas, a excepción de los cuaternarios. Como ejemplo, en la figura 13 (a) se presenta un fragmento de este espectro para el complejo **3**, que muestra las correlaciones entre protones y carbonos de los anillos piridina (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) y *p*-Tolilo. Finalmente, la asignación de los carbonos cuaternarios se consigue con experimentos de heterocorrelación múltiple a varios enlaces, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC. En la Figura 13 (b) se incluye fragmento de este espectro, demostrando la asignación de los carbonos de los grupos C=N piridínico (C<sub>2</sub>) y guanidínico.

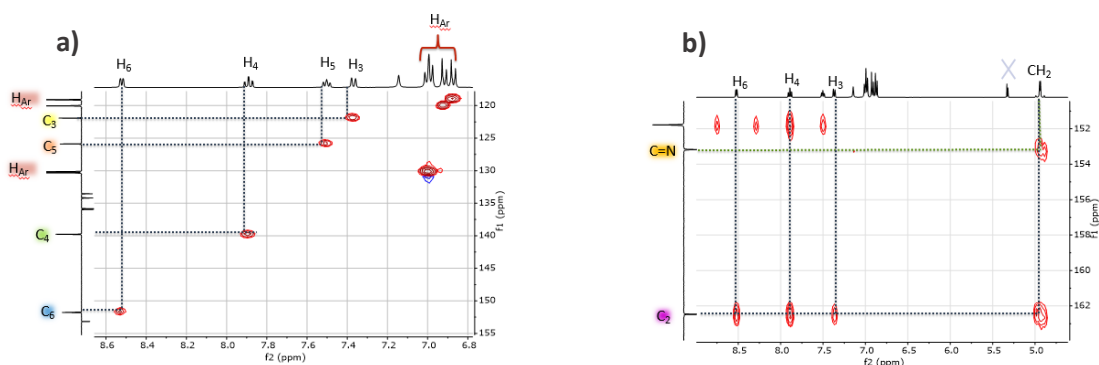


Figura 13. a) Fragmento de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HSQC de **3** b) Fragmento de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC de **3**

<sup>23</sup> Soriano, M. L.; Lenthall, J. T.; Anderson, K. M.; Smith, S. J.; Steed, J. W. Enhanced Anion Binding from Unusual Coordination Modes of Bis(thiourea) Ligands in Platinum Group Metal Complexes. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10818-10831.

La Figura 14 recoge el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (APT) completo y asignado del complejo **3**.

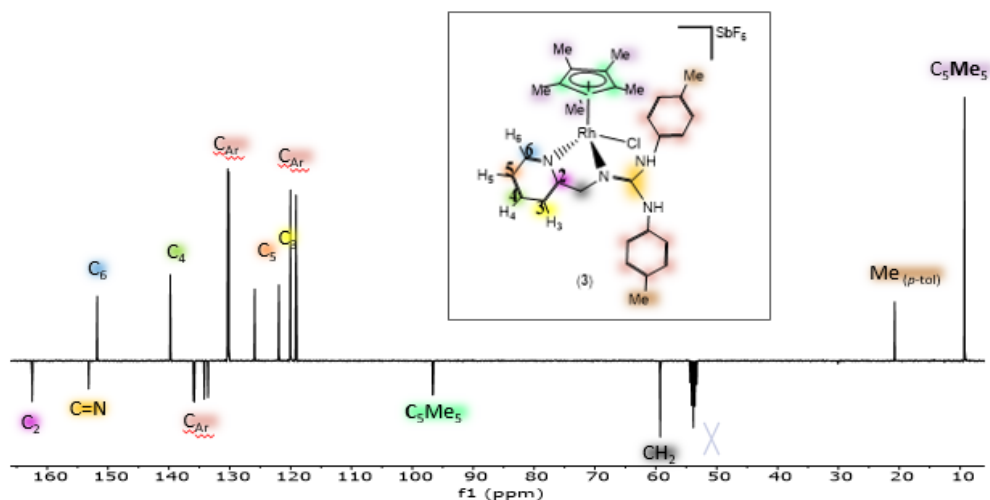


Figura 14. Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (APT) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT) del compuesto **3**.

### 3.1.3 Determinación de las estructuras moleculares de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$ [M = Rh (**3**), Ir (**4**)].

Se obtuvieron monocristales de los complejos de Rh **3** e Ir **4** con calidad adecuada para medidas de difracción de rayos X, a partir de disoluciones saturadas en mezclas de acetona/*n*-pentano (**3**) o diclorometano/metanol/*n*-pentano (**4**). Al determinar la estructura molecular de un monocristal prismático amarillo intenso de **3** se encontró en la celda unidad moléculas exclusivamente del enantiómero de configuración absoluta *S* en el metal,  $S_{\text{Rh-3}}$ , según la secuencia de prioridad<sup>24</sup>  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5 > \text{Cl} > \text{N}_{\text{imin}} > \text{N}_{\text{py}}$ . Otro cristal de morfología muy similar, mostró estar formado únicamente por moléculas del enantiómero  $R_{\text{Rh-3}}$  (Figura 15). Para el derivado de iridio **4** los resultados fueron similares. En este caso se obtuvieron cristales prismáticos de color amarillo pálido, todos ellos de formas parecidas, y se determinaron las estructuras moleculares, tanto del enantiómero  $R_{\text{Ir-4}}$  como del  $S_{\text{Ir-4}}$ . Es decir, en ambos casos, para rodio e iridio, los complejos de la estequiometría anterior cristalizan en la inusual forma de **conglomerado**, resultado que también se ha encontrado en los derivados relacionados con el ligando fosfano-guanidina  $\text{H}_2\text{L}'$ .

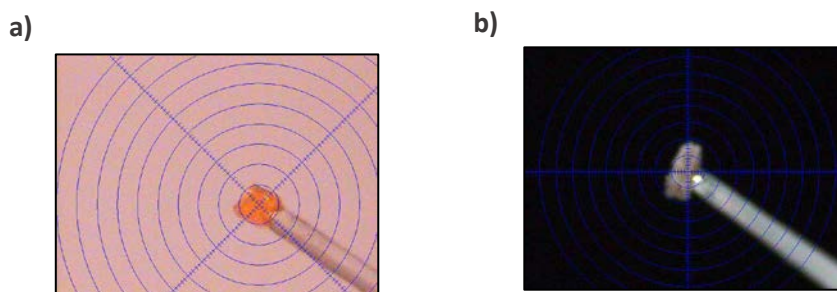
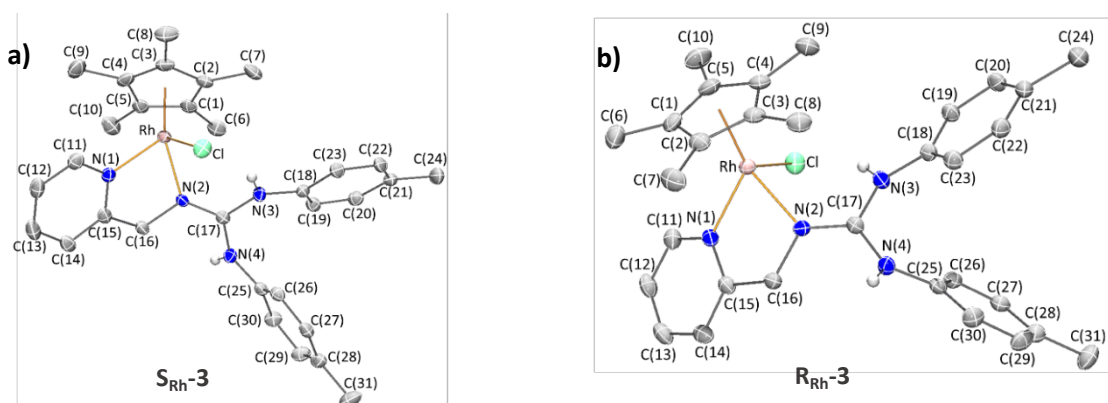


Figura 15. Vista a través del microscopio de los cristales enantiopuros a)  $R_{\text{Rh-3}}$  b)  $S_{\text{Rh-3}}$

<sup>24</sup> (a) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *5*, 385. (b) Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567. (c) Sloan, T. E. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1.



En la figura 16 se presentan las estructuras moleculares de los cationes del par de enantiómeros  $R_{Rh-3}$  y  $S_{Rh-3}$ . A continuación, en la tabla 3 se adjunta una selección de las distancias y ángulos más relevantes de dicha estructura de todas las especies de Rh e Ir.

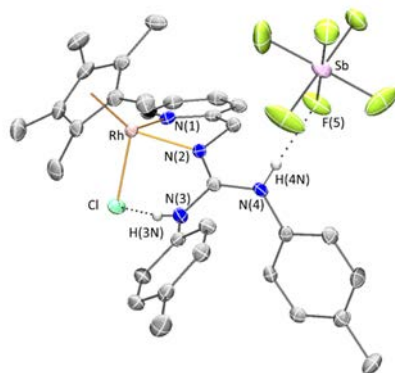


**Figura 16.** Estructuras moleculares de los dos enantiómeros del complejo **3**. Los átomos de H se han omitido (excepto los NH) para obtener una mejor visualización. Configuración a)  $S_{Rh-3}$  b)  $R_{Rh-3}$ .

	$S_{Rh-3}$	$R_{Rh-3}$	$S_{Ir-4}$	$R_{Ir-4}$
<b>Distancia de enlace (Å)</b>				
<b>Rh-Cl</b>	2.4073(9)	2.4068(8)	2.4110(14)	2.4100(9)
<b>Rh-N(1)</b>	2.091(3)	2.093(2)	2.091(4)	2.088(3)
<b>Rh-N(2)</b>	2.087(2)	2.091(2)	2.087(4)	2.088(3)
<b>Rh-C<sub>t</sub><sup>*</sup></b>	1.7736(1)	1.7751(1)	1.7771(1)	1.7801(1)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>				
<b>Cl-Rh-N(1)</b>	88.31(8)	88.24(7)	85.94(12)	86.10(8)
<b>Cl-Rh-N(2)</b>	89.30(7)	89.33(7)	87.37(12)	87.28(8)
<b>Cl-Rh-C<sub>t</sub><sup>*</sup></b>	126.37(2)	126.43(1)	127.73(12)	127.59(1)
<b>N(1)-Rh-N(2)</b>	77.24(10)	77.27(9)	76.67(17)	76.61(11)
<b>N(1)-Rh-C<sub>t</sub><sup>*</sup></b>	130.50(2)	130.45(1)	131.59(16)	131.43(1)
<b>N(2)-Rh-C<sub>t</sub><sup>*</sup></b>	129.27(2)	129.25(1)	130.17(16)	130.46(1)

**Tabla 3.** Distancias de enlace y ángulos representativos de los enantiómeros de los complejos de rodio **3** e iridio **4**. <sup>\*</sup>C<sub>t</sub> hace referencia al centroide del anillo Cp<sup>\*</sup>.

En todos los casos, en las estructuras obtenidas se puede apreciar la geometría pseudotetraédrica adoptada por los iones metálicos, en la que el ligando guanidínico se encuentra coordinado al átomo central mediante los átomos de nitrógeno piridínico e imínico, formando un anillo de cinco miembros M-N(1)-C(15)-C(16)-N(2) con un ángulo N(1)-M-N(2) del orden de 77°(Rh), 76°(Ir). Adicionalmente, el centro metálico se encuentra coordinado al fragmento pentametilciclopentadienilo y a un átomo de cloro.



**Figura 17**

Cabe destacar tanto para rodio como para iridio la aparición de interacciones intramoleculares entre el grupo N(3)-H (*trans* a CH<sub>2</sub>) y el átomo de cloro

coordinado, así como interacciones entre el grupo N(4)-H (*trans* a metal) y el contraión  $\text{SbF}_6$  (Figura 17).

### 3.2 Reactividad de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (3), Ir (4)] en medio básico.

Se ha estudiado el comportamiento de los complejos **3** y **4** en medio básico. Uno de los objetivos es desprotonar uno de los grupos NH del ligando guanidina y preparar complejos de

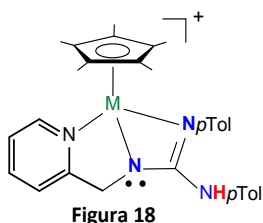


Figura 18

la estequiometría mostrada al margen, con el ligando guanidinato coordinado de forma tridentada. Como hemos comentado en los Antecedentes, en nuestro laboratorio, se ha demostrado que un complejo de Rh de la estequiometría anterior, con el ligando fosfano-guanidina  $\text{H}_2\text{L}'$  (compuesto **1**) activa, en condiciones suaves, moléculas como  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , actuando como “par de Lewis frustrado”, por lo que se desea investigar este comportamiento en otros compuestos relacionados.

En nuestro caso, para favorecer la formación de los complejos monodesprotonados, previa a la adición de la base, se desplazó el cloruro de la esfera de coordinación metálica de los derivados de rodio **3** e iridio **4** empleando la sal de plata  $\text{AgSbF}_6$ .

#### 3.2.1 Reacción de **3** y **4** con $\text{AgSbF}_6$ . Síntesis de los complejos dicatiónicos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$ [M = Rh (**5**), Ir (**6**)].

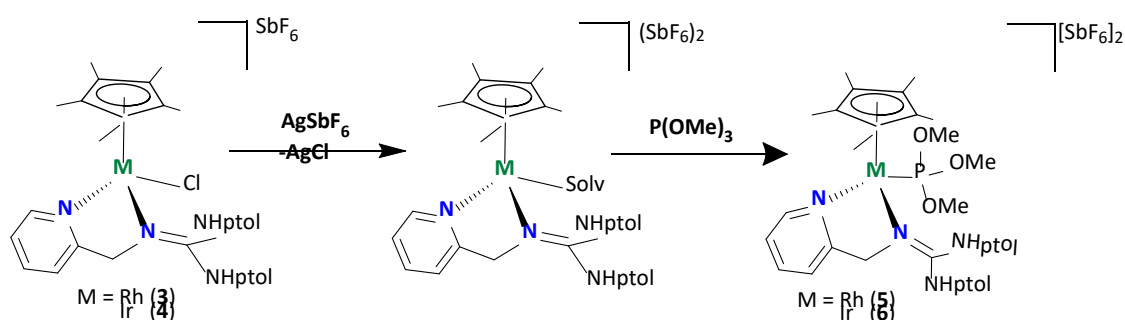
La adición de  $\text{AgSbF}_6$  sobre disoluciones en acetona de los derivados  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$  [M = Rh (**3**), Ir (**4**)] (relación molar complejo/sal de 1/1.1), provoca el desplazamiento del cloruro de la esfera metálica por precipitación de  $\text{AgCl}$  en el medio. El seguimiento de la reacción a través de RMN, a RT, muestra la desaparición progresiva de las señales finas del complejo de partida, a la vez que emergen varias señales muy anchas y complejas, que sugieren equilibrios rápidos entre distintas especies dicatiónicas de tipo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{Solv})(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]_2$ , donde Solv es una molécula de disolvente, de baja capacidad coordinante, probablemente acetona, medio de reacción ó agua, presente, en trazas, en este disolvente.<sup>25</sup>

Para corroborar la preparación de los solvatos, una vez hubo reaccionado todo el cloruro de partida con la sal de plata, en un tubo de RMN se añadió al medio un equivalente de un ligando fuerte fósforo dador,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , con objeto de desplazar por completo las moléculas de disolvente de la esfera metálica y sustituirlas por el nuevo ligando. Como cabía esperar, tanto para Rh como Ir, se produjo inmediatamente un aclaramiento del color de las disoluciones, y la simplificación de los espectros, que mostraron un nuevo grupo de señales

<sup>25</sup> Completada la reacción y eliminado el  $\text{AgCl}$  por filtración, tanto para Rh como Ir, del medio de reacción se aíslan sólidos cuya caracterización espectroscópica por RMN es complicada, al ser muy poco solubles en disolventes clorados habituales, y cuyos espectros en acetona- $d_6$ , a RT, similares a los obtenidos en el seguimiento de la reacción, apuntan a equilibrios entre distintas especies.

finas, correspondientes a los derivados dicatiónicos de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$  [M = Rh (**5**), Ir (**6**)].<sup>26</sup>

Independientemente, los complejos **5** y **6** se aislaron, con rendimientos del orden del 86% (**5**) y 76% (**6**) respectivamente, por reacción en acetona de **3** (Rh) ó **4** (Ir),  $\text{AgSbF}_6$  y  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , en relación molar 1:1.1:1.1, respectivamente (Esquema 3). Se han caracterizado por los métodos analíticos y espectroscópicos habituales (véase la Parte Experimental). Como consecuencia del spin  $\frac{1}{2}$  que presenta el núcleo de rodio, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complejo **5** consiste en una señal doblete sobre 113 ppm con una constante de acoplamiento fósforo-rodio,  $J_{\text{RhP}}$ , de 226.5 Hz, mientras que para el derivado de iridio **6** aparece un singlete alrededor de 76 ppm. Por otra parte, en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia una señal de tipo doblete, en torno de 57 ppm, con una constante  $J_{\text{PC}}$  de unos 10 Hz, correspondiente a los carbonos de los grupos metilo del ligando  $\text{P}(\text{OMe})_3$ .



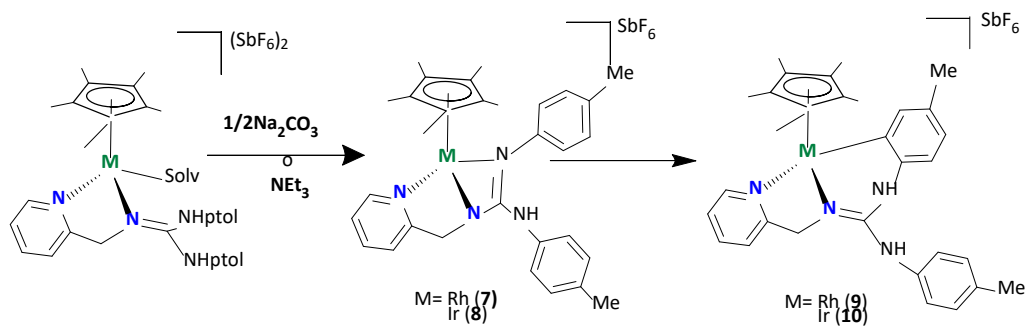
Esquema 3. Preparación de los compuestos dicatiónicos **5** y **6**.

### 3.2.2 Reacciones con bases. Formación de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N,N',N''-HL})][\text{SbF}_6]$ (M = Rh (**7**), Ir (**8**)) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C,N,N'-HL})][\text{SbF}_6]$ (M = Rh (**9**), Ir (**10**)).

En primer lugar, sobre el complejo solvatado de rodio  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{Solv})(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]_2$ , preparado *in situ* a partir de **3** y  $\text{AgSbF}_6$ , en acetona a RT, se añade  $\text{NaHCO}_3$ , (relación molar complejo/base de 1:1.2). El seguimiento de la reacción por medidas de RMN, tomando alícuotas a distintos tiempos, indica una transformación muy lenta del solvato hacia mezclas de dos nuevos productos, quedando al cabo de 1 día de tratamiento, más del 50% del producto solvatado sin reaccionar. Se decide, por tanto, utilizar bases algo más fuertes, eligiéndose  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NET}_3$ .

Empleando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en acetona, RT y relación complejo/base de 1:0.7, la reacción es más rápida. Al cabo de una hora, se ha transformado alrededor del 70 % del producto de partida, en el caso de Rh, y del orden del 95 % para Ir. Con trietilamina, en una relación complejo/base de 1:1.1, dió conversiones, a una hora de reacción, del 85% (Rh) ó 95% (Ir).

<sup>26</sup> La adición de un ligando fuerte nitrogenado como piridina, dió lugar, sin embargo, a la formación de mezclas de compuestos, en las que se pudo identificar a los derivados ortometalados **9** (Rh), **10** (Ir) en una proporción aprox. de 10 y 60 %, respectivamente. Como veremos en el apartado siguiente, estas especies provienen de los complejos mono desprotonados **7** (Rh), **8** (Ir), cuya formación se ve favorecida, en este caso, por la basicidad del ligando empleado.



**Esquema 4.** Formación de los complejos **7** (Rh)/**8** (Ir) y **9** (Rh)/**10** (Ir).

En ambos casos, las medidas de RMN indican la formación de dos nuevos complejos, (**7** y **9** en el caso de Rh; **8** y **10** para Ir) (Esquema 4). Los complejos **7/8** son los mayoritarios a tiempos cortos de reacción (1 h) y evolucionan lentamente en acetona a los correspondientes **9/10**, que son, por tanto, los más estables termodinámicamente. A RT, la velocidad de formación de **7/8** a partir de los solvatos es del mismo orden que la velocidad de formación de **9/10**, partiendo de **7/8**. Ello ha impedido la obtención de los complejos **7/8** puros. Sin embargo, **9/10** se pueden aislar puros por reacción de los correspondientes cloruros de Rh (**3**) o Ir (**4**), AgSbF<sub>6</sub> y ligero exceso de base, en acetona a RT, a tiempos largos de reacción, y con los rendimientos indicados en la Tabla 4.

	Base	Relación compuesto/base	Tiempo de reacción	Rto. %
Rh ( <b>9</b> )	NEt <sub>3</sub>	1/1.5	8 d	44
Ir ( <b>10</b> )	NEt <sub>3</sub>	1/1.1	1 d	42
Ir ( <b>10</b> )	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/0.8	2 d	83

**Tabla 4.** Condiciones y rendimientos en la preparación de los complejos **9** y **10**.

De la inspección de los espectros de RMN, proponemos que **7** (Rh)/**8** (Ir) son los complejos monodesprotonados buscados, de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ , formados por desprotonación de uno de los NH de los productos de partida por la base empleada. El átomo de nitrógeno desprotonado, más básico, se coordina al metal, con una vacante de coordinación, una vez desplazado del cloruro. La coordinación del ligando guanidato pasa a ser por tanto tridentada ( $\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-HL}$ ), formándose dos metalaciclos, de cinco y cuatro miembros, yuxtapuestos. Por otra parte, **9** (Rh)/**10** (Ir) se corresponden con los compuestos ortometalados  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C},\text{N}',\text{N}''\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ , resultado de la activación de un enlace  $\text{Csp}^2\text{-H}$  del anillo *p*-Tol más próximo al metal en **7** (Rh)/**8** (Ir).

Proponemos, por tanto, un comportamiento de tipo FLP para los derivados monodesprotonados **7** y **8**, que conduce a la activación intramolecular de un enlace C–H, con formación de dos nuevos enlaces, Metal–C y N–H, junto con la apertura del metalaciclo de cuatro miembros, que pasa a ser de seis miembros, más estable. Aunque se trata de una propiedad interesante, en este caso, impide el aislamiento de los propios complejos en las condiciones ensayadas (RT, acetona como disolvente) y, por tanto, el poder emplearlos en diferentes procesos de activación intermolecular. De cara a completar en un futuro este trabajo continuando la búsqueda y aislamiento de complejos que actúen como FLP, un primer objetivo podría ser la preparación de ligandos piridin-guanidina similares a H<sub>2</sub>L, con

sustituyentes en las posiciones 2 y 6 de los anillos *p*-Tolilo. De esta forma, se evitarían procesos de ortometalación o activaciones intramoleculares como los encontrados en **7** y **8**.

### 3.2.3 Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N,N',N''-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (**7**), Ir (**8**)].

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de estos complejos se observa únicamente una señal asignable a un protón NH en torno a 6 ppm, que pone en evidencia la desprotonación de uno de los grupos NH del ligando guanidina. Los protones aromáticos del par de anillos *p*-Tolilo, químicamente inequivalentes, resuenan como dos sistemas AA'BB', de la misma intensidad, a desplazamientos químicos próximos. En la Figura 19 se observa un fragmento del  $^1\text{H}$ -RMN del complejo de rodio **7**, que recoge las señales más representativas

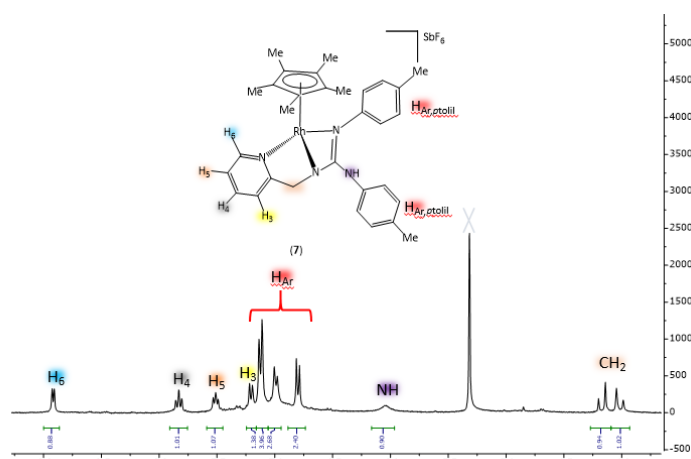


Figura 19. Fragmento del  $^1\text{H}$ -RMN del complejo **7**.

### 3.2.4 Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C,N,N''-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (**9**), Ir (**10**)].

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de estos complejos, a diferencia de **7** y **8**, se observan dos señales singlete correspondientes a sendos grupos NH, en torno a 7.1 y 6.6 ppm. Además, como consecuencia de la ortometalación, los protones aromáticos de los dos anillos *p*-Tolil dan lugar a dos tipos de resonancias: un sistema AA'BB' y un sistema ABX. Este último corresponde a los tres hidrógenos del anillo metalado. La figura 20 (a) recoge un fragmento del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo de iridio **10**.

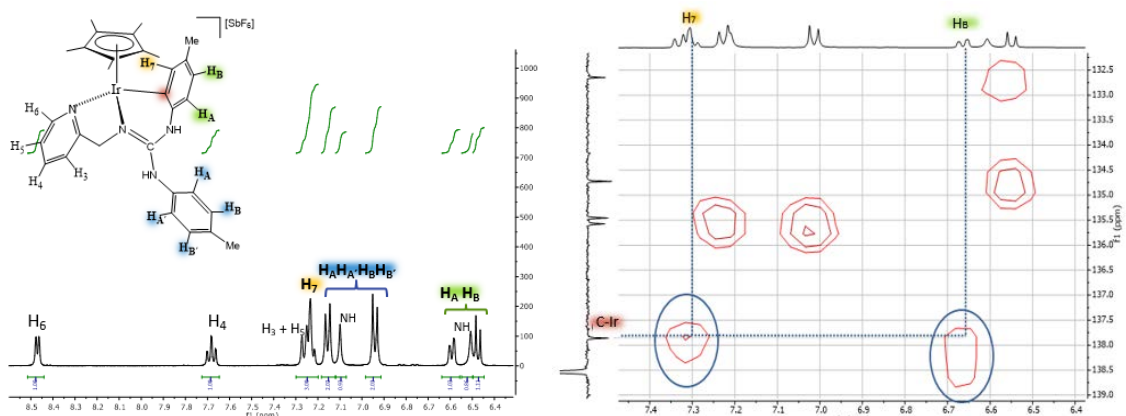
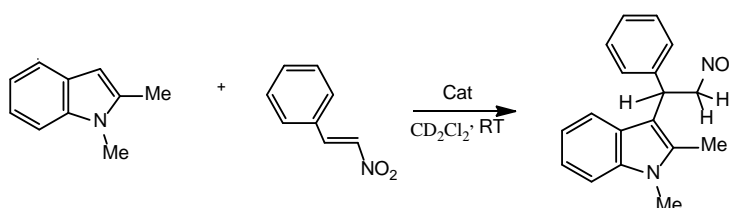


Figura 20: Complejo de Ir **10** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT): a) Fragmento de  $^1\text{H}$ -RMN b) Fragmento de HMBC- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$

Además, los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN (APT) corroboran la formación de un enlace Metal-carbono en los complejos **9** y **10**, al observarse una señal desapantallada, correspondiente a un nuevo átomo de carbono cuaternario. En el caso del complejo de Rh **9**, se trata de un doblete, a 146 ppm con una constante  $J_{\text{RhC}} = 33$  Hz, mientras que en el de Ir **10**, es un singlete a 138 ppm. En la figura 20 (b) se presenta un fragmento de HMBC- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  que permite asignar el C unido al Ir.

### 3.3 Empleo de los nuevos complejos como catalizadores en la reacción de Friedel-Crafts entre 1,2-dimetilindol y *trans*- $\beta$ -nitroestireno.

Se ha ensayado la actividad catalítica de los nuevos complejos preparados en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts.<sup>27</sup> Los sustratos utilizados fueron el areno 1,2-dimetilindol, que actúa como nucleófilo, y la olefina *trans*- $\beta$ -nitroestireno, que se comporta electrofílicamente, como se aprecia en el esquema 5.



Esquema 5. Reacción de Friedel-Crafts entre 1,2-dimetilindol y *trans*- $\beta$ -nitroestireno.

Los ensayos se llevaron a cabo en tubo de RMN, en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  seco, a RT, con una carga de catalizador del 5 % en mol, realizándose un seguimiento de la conversión por medidas de RMN. Los resultados se recogen en la tabla 5. En primer lugar, se necesitaba conocer la actividad del propio ligando guanidina libre,  $\text{H}_2\text{L}$ , en esta reacción de FC, encontrándose una conversión del orden del 19% en 5 días (Ent. 2), similar a la encontrada en el blanco de la reacción, sin presencia de catalizador.

Tabla 5. Resultados catalíticos de la reacción de FC entre 1,2-dimetilindol y *trans*- $\beta$ -nitroestireno.<sup>[a]</sup>

Ent.	Catalizador	T (d)	Conv. (%) <sup>[b]</sup>
1	-	5	20
2	$\text{H}_2\text{L}$	5	19
3	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{Cl}$ ( <b>1</b> )	6	33.9
4	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{Cl}$ ( <b>2</b> )	6	30.7
5	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ ( <b>3</b> )	6	53.6
6	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ ( <b>4</b> )	6	64.9
7	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>5</b> )	5	83.0
8	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>6</b> )	5	89.0
9	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ ( <b>9</b> )	4	87.3
10	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ ( <b>10</b> )	4	84.3
11 <sup>[c]</sup>	$[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ ( <b>10</b> )	4	93.7

<sup>[a]</sup> Condiciones de la reacción: 1,2-dimetilindol (0.1 mmol); *trans*- $\beta$ -nitroestireno (0.15 mmol), en 0.5 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  seco, 5 mol % catal. (0.005 mmol).<sup>[b]</sup> Basada en indol; determinada por RMN.<sup>[c]</sup> 10 mol % catal. (0.01 mmol).

<sup>27</sup> Bandini, M.; Umani-Ronchi, A. *Catalytic Friedel-Crafts Alkylations*. Wiley-VCH: Germany, 2009.

A partir de los resultados obtenidos podemos concluir que todos los complejos empleados como catalizadores son activos, aunque en el caso de los derivados **1** y **2**, con el contraión cloruro, las conversiones son muy pobres, aumentando con sus homólogos con  $\text{SbF}_6$  (Ent. 5, 6). Los complejos dicatiónicos **5** y **6** son bastante más activos, dando conversiones de más del 80% a los 5 días de reacción (Ent. 7, 8). Esto puede explicarse admitiendo que el aumento de la carga positiva del metal provoca un incremento de su electronegatividad y consecuentemente un aumento en la acidez de los grupos NH acentuando de esta forma la interacción con el electrófilo. Finalmente, los derivados ortometalados **9** y **10** dieron los mejores resultados (conversión superior al 80 % en 4 días, Ent. 9 y 10). Para el complejo de iridio **10**, al aumentar la carga de catalizador de 5 a 10% en mol, se alcanzó una conversión del 93.7 % en 4 días (Ent.11). Respecto al efecto del metal, Rh o Ir, los resultados obtenidos indican una actividad parecida para los dos elementos.

Con el fin de demostrar el comportamiento como ácidos de Brønsted de los nuevos complejos preparados, se realizó un ensayo consistente en añadir cantidades crecientes de *trans*- $\beta$ -nitroestireno a una cantidad conocida de catalizador disuelta en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  seco, y hacer un seguimiento a través de medidas de  $^1\text{H}$ -RMN a RT. Se emplearon para ello los complejos dicatiónico **5** y ortometalado **10**, de los más activos en la reacción estudiada. En ambos casos, se aprecia cómo, a medida que aumenta la cantidad de *trans*- $\beta$ -nitroestireno añadida, se produce un desplazamiento hacia campo más bajo (mayor  $\delta$ ) de las dos señales correspondientes a los protones NH del catalizador (figura 22). Esta observación apoya firmemente una actuación de tipo ácido de Brønsted para los complejos metálicos. Es decir, la activación del sustrato nitroolefínico, tendrá lugar, muy probablemente, mediante enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del grupo nitro y los dos grupos NH del ligando coordinado al metal (figura 21). El hecho de que las conversiones más altas se obtengan con los derivados ortometalados **9** y **10** sugiere que el par de grupos NH en estos complejos se hallan en una disposición espacial adecuada para interactuar con el sustrato.

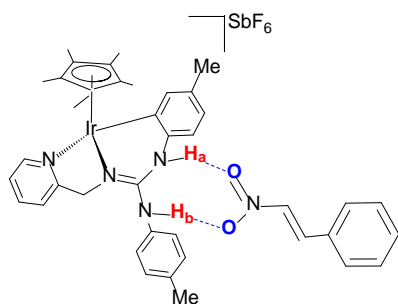


Figura 21

de los más activos en la reacción estudiada. En ambos casos, se aprecia cómo, a medida que aumenta la cantidad de *trans*- $\beta$ -nitroestireno añadida, se produce un desplazamiento hacia campo más bajo (mayor  $\delta$ ) de las dos señales correspondientes a los protones NH del catalizador (figura 22). Esta observación apoya firmemente una actuación de tipo ácido de Brønsted para los complejos metálicos. Es decir, la activación del sustrato nitroolefínico, tendrá lugar, muy probablemente, mediante enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del grupo nitro y los dos grupos NH del ligando coordinado al metal (figura 21). El hecho de que las conversiones más altas se obtengan con los derivados ortometalados **9** y **10** sugiere que el par de grupos NH en estos complejos se hallan en una disposición espacial adecuada para interactuar con el sustrato.

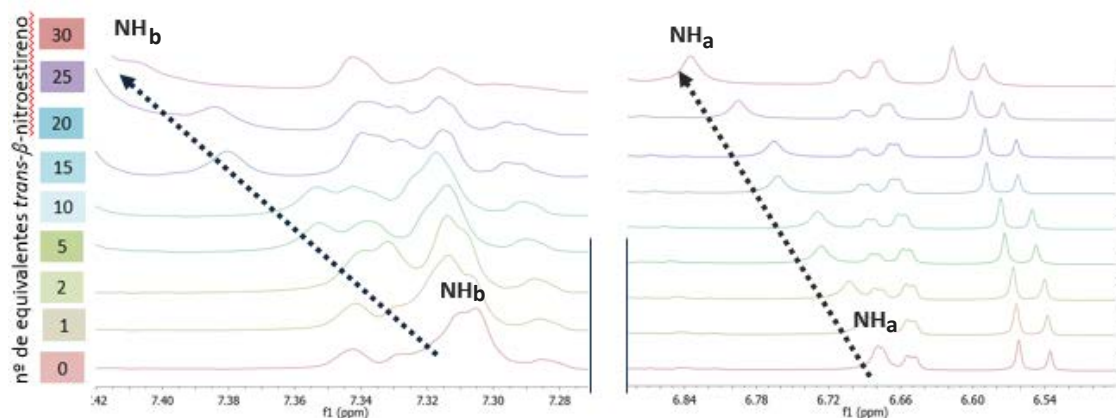


Figura 20. Desplazamiento de las señales del a) NH trans al Ir b) NH trans al  $\text{CH}_2$  en el compuesto de Iridio **10**

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 Instrumentación

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

**Espectrometría de masas (MS).** Los espectros de masas llevados a cabo para la determinación de la masa exacta se han realizado en un espectrómetro  $\mu$ -TOF-Q Bruker Daltonics.

**Espectroscopia de infrarrojo (IR).** Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum-100 (modelo ATR, reflectancia total atenuada).

**Resonancia magnética nuclear (RMN).** Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se han realizado en los espectrofotómetros Bruker AV-500 (500.13 MHz), AV-400 (400.16 MHz), AV-300 (300.13 MHz). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están expresados en ppm, referenciados respecto a  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) o a una disolución acuosa del 85 % de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) en  $\text{D}_2\text{O}$ . Los experimentos COSY, NOESY y de heterocorrelación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC y HMBC) se han realizado utilizando programas estándar de Bruker.

**Difracción de Rayos X.** Las medidas de difracción de rayos X en monocristal se han llevado a cabo con un difractómetro Bruker SMART APEX CCD, equipado de un monocromador de grafito. La radiación utilizada corresponde a la  $\text{K}\alpha$  del molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las muestras cristalinas fueron enfriadas a 100(2) K mediante una corriente de nitrógeno gas a temperatura controlada con un dispositivo experimental Oxford Cryosystems.

**Microscopio.** Para discriminar visualmente monocristales de distintas morfologías se utilizó un estéreo microscopio Nikon, modelo SMZ 1500.

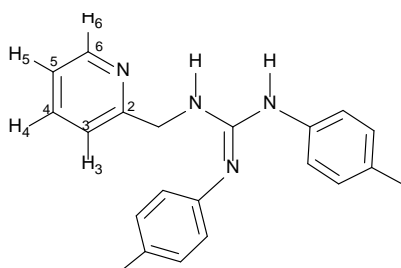
### 4.2 Información general

Todas las preparaciones se han llevado a cabo utilizando técnicas de Schlenck, bajo atmósfera inerte de argón. Los disolventes anhidros han sido recogidos directamente secos y, bajo atmósfera de argón, del sistema purificador de disolventes (SPS), modelo PS-400-6 de Innovative Technolog, Inc.

Los dímeros de rodio(III) e iridio (III), se han preparado de acuerdo a la bibliografía.<sup>21</sup> El ligando piridin-guanidina  $\text{H}_2\text{L}$  empleado no es comercial.<sup>28</sup>

### 4.3 Síntesis y caracterización de nuevos complejos semi-sandwich de Rh (III) e Ir (III)

#### 4.3.1 Preparación del ligando $\text{H}_2\text{L}$ .



Bajo atmósfera de argón, se añade bis(*p*-Tolil)carbodiimida (393.6 mg, 1.70 mmol) a una disolución de 2-(aminometil)piridina (174  $\mu\text{L}$ , 1.70 mmol) en THF seco (10 mL). Se deja el sistema en agitación durante 15 h y se concentra el disolvente hasta sequedad por evaporación a presión reducida. Se obtiene un residuo blanco aceitoso,

<sup>21</sup> Kang, J.W.; Moseley, K.; Maitlis, P.M. Pentamethylcyclopentadienylrhodium and iridium halides. I. Synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.

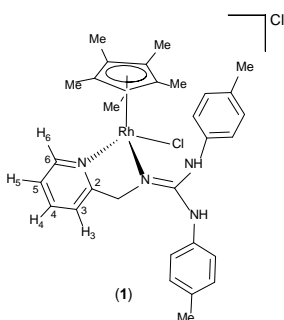


no disgregable, que se lava con *n*-hexano (3 × 3mL) y se seca a vacío por succión.

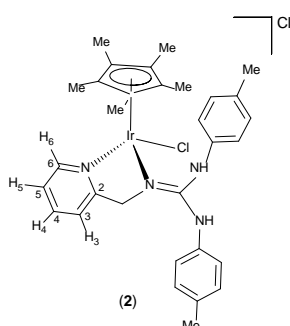
**<sup>1</sup>H NMR** (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT): δ = 8.52 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.67 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.30 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.19 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 7.11, 6.99 (sist. AB, *J* = 8.0 Hz, 8H, Ar); 4.57 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.31 (s, 6H, Me). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125.77 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT): δ = 159.10 (C<sub>2</sub>); 149.69 (C<sub>6</sub>); 137.47 (C<sub>4</sub>); 130.65, 123.47 (Ar); 122.96 (C<sub>5</sub>); 122.78 (C<sub>3</sub>); 47.95 (CH<sub>2</sub>); 21.29 (2 × Me).

### 4.3.2 Preparación de [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)MCl(κ<sup>2</sup>N,N'-H<sub>2</sub>L)]Cl [M = Rh (1), Ir (2)].

Bajo argón, a una disolución del ligando H<sub>2</sub>L (561.7 mg, 1.70 mmol) en metanol (15 mL) se adiciona el dímero [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)MCl]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> (0.81 mmol; 500.0 mg (Rh); 645.3 mg (Ir)), obteniendo una disolución naranja (Rh) o marrón (Ir). Tras 5h en agitación se evapora el metanol a presión reducida hasta un volumen de ca. 0.5 mL y se añade dietiléter, obteniéndose un precipitado naranja (Rh) o beige (Ir). Se decanta el líquido sobrenadante y se seca el sólido a vacío por succión. Se obtienen 950.5 mg, Rto., 92% (Rh); 1078.5 mg, Rto. 91% (Ir).



**1. HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>4</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: calcd 603.1756, encont 603.1756. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(NH) 3233 (d), 2865 (a); ν(C=N)(Py) 1631 (f); ν(C=N) 1610 (f); 271 (f). **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 11.13 (s, 1H, NH *trans* Rh); 9.02 (s, 1H, NH *trans* CH<sub>2</sub>); 8.51 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.85 (bt, *J* = 7.2 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.44 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>); 7.03, 6.84 (sist. AB, *J* = 8.0 Hz, 4H, Ar); 6.90, 6.86 (sist. AB, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar); 5.87 (d, *J* = 18.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>); 5.17 (d, 1H, CH<sub>2</sub>); 2.16, 2.13 (2×s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.63 (s, 15 H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 163.92 (C<sub>2</sub>); 153.46 (C=N); 151.64 (C<sub>6</sub>); 139.30 (C<sub>4</sub>); 137.58, 136.55, 132.09, 132.05, 129.80, 129.49 (Ar); 125.22 (C<sub>5</sub>); 121.94 (C<sub>3</sub>); 118.79, 118.40 (Ar); 96.46 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 8.1 Hz, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)); 61.52 (CH<sub>2</sub>); 20.72, 20.71 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.38 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).



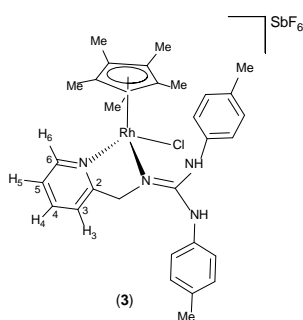
**2. Análisis Elemental.** Calcd para C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ir: C, 51.09; H, 5.12; N, 7.69. Encont: C, 48.09; H, 5.38; N, 7.19. **HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClIrN<sub>4</sub> [M-Cl]<sup>+</sup>: calcd 693.2323, encont 693.2343. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(NH) 3243 (d), 2912 (a); ν(C=N)(Py) 1630 (f); ν(C=N) 1611 (f); 276 (f). **Isómero mayoritario (68 %):** **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 11.14 (s, 1H, NH *trans* Ir); 8.90 (s, 1H, NH *trans* CH<sub>2</sub>); 8.49 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.85 (td, *J* = 7.2, 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.52 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.38 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 7.01, 6.82 (sist. AB, *J* = 8.5 Hz, 4H, Ar); 6.88, 6.84 (sist. AB, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar); 5.78, 5.41 (sist. AB, *J* = 18.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.15, 2.12 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.61 (s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 164.42 (C<sub>2</sub>); 153.51 (C=N); 151.85 (C<sub>6</sub>); 139.64 (C<sub>4</sub>); 137.67, 136.45, 132.57, 132.50, 130.03, 129.72 (Ar); 125.86 (C<sub>5</sub>); 121.86 (C<sub>3</sub>); 119.24, 118.83 (Ar); 88.61 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); 62.87 (CH<sub>2</sub>); 20.97, 20.95 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.47 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). **Isómero minoritario (32%):** **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ 8.78 (s, 1H, NH); 8.48 (m, 1H); 4.58, 4.43 (sist. ABXY, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.15, 2.12 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.81 (s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)).

### 4.3.3 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (3), Ir (4)].

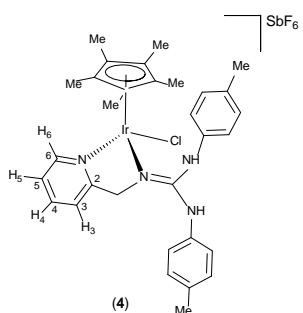
**Método A.** Bajo argón, a una disolución del ligando H<sub>2</sub>L (561.7 mg; 1.70 mmol) en MeOH (15 mL) se adiciona el dímico  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2$  (0.81 mmol; 500.1 mg (Rh), 645.3 mg (Ir)) y, a continuación, la sal NaSbF<sub>6</sub> (440.1 mg, 1.70 mmol). A los pocos minutos se observa la precipitación de un sólido y el sistema se deja agitando durante 5 h. Tras reposar la suspensión, la disolución sobrenadante se decanta empleando una cánula y el sólido resultante se extrae en diclorometano (3 × 5 mL). La disolución se evapora a presión reducida hasta un volumen de ca. 0.5 mL y la adición de n-pentano conduce a la precipitación de un sólido naranja (Rh) ó amarillo claro (Ir). El líquido sobrenadante se elimina a través de cánula y el sólido se lava tres veces con el precipitante y se seca a vacío por succión. Se obtienen 966.8 mg, Rto. 71% (Rh); 917.0 mg, Rto. 61% (Ir).

**Método B.** Bajo argón, a una disolución del correspondiente complejo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{Cl}$  (300.0 mg, 0.469 mmol (Rh); 500.0 mg, 0.686 mmol (Ir)) en MeOH (10 mL) se añade NaSbF<sub>6</sub> (146.0 mg, 0.563 mmol (Rh); 213.1 mg, 0.823 mmol (Ir)). Al cabo de unos minutos comienza la precipitación de un sólido y se deja el sistema 15 h en agitación. Se elimina el líquido sobrenadante con una cánula y a continuación se extrae el sólido en diclorometano (3 × 4 mL). Se evapora el disolvente a presión reducida hasta un volumen de ca. 0.5 mL y se añade n-pentano, lo que provoca la precipitación de un sólido anaranjado (Rh) o amarillo (Ir). El líquido sobrenadante se decanta y se lava el sólido con el precipitante dos veces y se seca por succión a vacío. Se obtienen 308.8 mg, Rto. 78% (Rh); 291.0 mg, Rto. 46% (Ir).

**Cristalización de los complejos 3 y 4.** Se obtuvieron monocristales de los compuestos 3 y 4, adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, a partir de mezclas de acetona/n-pentano (3) ó diclorometano/metanol/n-pentano (4).



**3. Anal.** Calcd para C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>RhSb: C, 44.34; H, 4.44; N, 6.67. Encont: C, 43.94; H, 4.56; N, 6.60. **HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>4</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: calcd 603.1756, encont 603.1740. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$  3364 (d), 3201 (d);  $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{Py})$  1630 (f);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1611 (f);  $\nu(\text{SbF}_6)$  651. **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta$  = 9.12 (s, 1H, NH *trans* CH<sub>2</sub>); 8.51 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.89 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.49 (t, *J* = 6.1 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 7.37 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.12 (s, 1H, NH *trans* Rh); 7.01, 6.91 (sist. AB, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar); 6.99, 6.87 (sist. AB, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar); 5.05, 4.98 (sist. AB, *J* = 17.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.22, 2.21 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.62 (s, 15 H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta$  = 162.43 (C<sub>2</sub>); 153.17 (C=N); 151.78 (C<sub>6</sub>); 139.78 (C<sub>4</sub>); 135.96, 135.84, 134.19, 133.55, 130.32, 130.16 (Ar); 125.90 (C<sub>5</sub>); 121.92 (C<sub>3</sub>); 120.04, 119.10 (Ar); 96.63 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 8.2 Hz, (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)); 59.27 (CH<sub>2</sub>); 20.78, 20.76 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.27 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

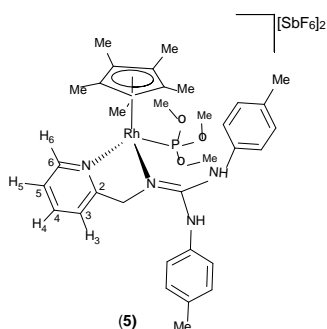


**4. Anal.** Calcd para C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>IrSb: C, 40.07; H, 4.01; N, 6.03. Encont: C, 39.68; H, 4.20; N, 6.11. **HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>ClN<sub>4</sub>Ir [M]<sup>+</sup>: calcd 693.2323, encont 693.2356. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$  3360 (d), 3215 (d);  $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{Py})$  1631 (f),  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1613 (f),  $\nu(\text{SbF}_6)$  653. **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta$  = 8.97 (s, 1H, NH *trans* CH<sub>2</sub>); 8.50 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.88 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.44 (m, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>); 7.13 (s, 1H, NH *trans* Ir); 7.00, 6.89 (sist. AB, *J* = 8.5 Hz, 4H,

Ar); 6.97, 6.83 (sist. AB,  $J = 8.5$  Hz, 4H, Ar); 5.17, 4.88 (sist. AB,  $J = 17.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.22, 2.20 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.62 (s, 15 H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta = 162.90$  (C<sub>2</sub>); 153.05 (C=N); 151.67 (C<sub>6</sub>); 139.81 (C<sub>4</sub>); 135.74, 135.42, 134.33, 133.80, 130.29, 130.13 (Ar); 126.20 (C<sub>5</sub>); 121.59 (C<sub>3</sub>); 120.08, 119.28 (Ar); 88.51 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); 60.50 (CH<sub>2</sub>); 20.76, 20.73 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.11 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

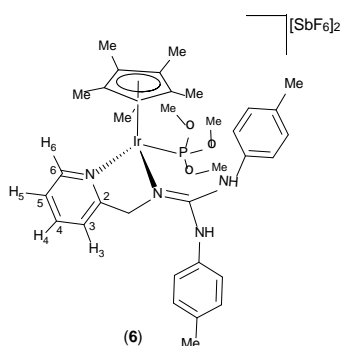
#### 4.3.4 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$ [M = Rh (5), Ir (6)].

Bajo argón, a una disolución de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  (125.0 mg, 0.149 mmol) en acetona (15 mL) se añade AgSbF<sub>6</sub> (56.3 mg, 0.164 mmol). Se deja la suspensión agitando durante 24 h en ausencia de luz. Se elimina el AgCl formado empleando una cánula y se adiciona al filtrado P(OMe)<sub>3</sub> (18.12  $\mu$ L, 0.149 mmol), lo que provoca un aclaramiento inmediato del color de la disolución. Al cabo de 30 minutos se evapora el disolvente a hasta un volumen de ca. 0.5 mL y la adición de pentano produce la precipitación de un sólido amarillado anaranjado. Se elimina el líquido sobrenadante por decantación y el sólido se lava con el precipitante (3 x 5 mL) y se seca a vacío por succión. Se obtienen 149.5 mg, Rto. 86%. El complejo homólogo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]_2$  (6) se prepara por el mismo método. Partiendo de 150.0 mg (0.161 mmol) de 4, se obtienen 153.1 mg de 6, Rto. 76%.



**5: Anal.** Calcd para C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>RhO<sub>3</sub>PSb<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: C, 35.08; H, 3.98; N, 4.81. Encont: C, 35.16; H, 3.99; N, 5.01. **HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>Rh [M-P(OMe)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>: calcd 284.1031, encont 284.1043; C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Rh [M-P(OMe)<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup> encont 567.2020. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$  3362 (d);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1610 (a);  $\nu(\text{SbF}_6)$  652 (f), 281. **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta = 8.35$  (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 8.07 (td,  $J = 7.8, 1.4$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.70 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 7.63 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.40 (s, 1H, NH *trans* Rh); 6.98, 6.78 (sist. AB,  $J = 8.3$  Hz, 4H, Ar); 6.95, 6.83 (sist. AB,  $J = 8.2$  Hz, 4H, Ar); 6.82 (s, 1H, NH

*trans* CH<sub>2</sub>); 5.20, 5.09 (sist. AB,  $J = 18.6$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.82 (d,  $J_{\text{PH}} = 11.0$  Hz, 9H, P(OMe)<sub>3</sub>); 2.19, 2.17 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.67 (d,  $J_{\text{PH}} = 5.6$  Hz, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (121.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): 112.60 (d,  $J_{\text{RHP}} = 226.5$  Hz). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta = 162.27$  (C<sub>2</sub>); 155.16 (C=N); 151.96 (C<sub>6</sub>); 141.73 (C<sub>4</sub>); 135.60, 135.16, 134.98, 134.39, 130.57, 130.16 (Ar); 127.40 (C<sub>5</sub>); 123.73 (C<sub>3</sub>); 121.02, 120.74 (Ar); 104.61 (dd,  $J_{\text{RHC}} = 6.0$  Hz,  $J_{\text{PC}} = 3.5$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); 59.65 (CH<sub>2</sub>); 56.68 (d,  $J = 10.3$  Hz, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 20.80 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.57 (d,  $J = 2.2$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

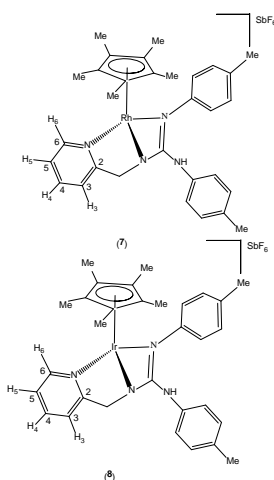


**6: Anal.** Calcd para C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>IrO<sub>3</sub>PSb<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: C, 32.58; H, 3.70; N, 4.47. Encont: C, 32.60; H, 3.70; N, 3.98. **HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>Ir [M-P(OMe)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>: calcd 329.1319, encont 329.1320; C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Ir [[M-P(OMe)<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup> encont 657.2618. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{NH})$  3370 (d);  $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{Py})$  1625(m);  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1613 (m);  $\nu(\text{SbF}_6)$  652 (f), 284. **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta = 8.48$ (d,  $J = 5.7$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 8.09 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.71 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.68-7.61 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 7.43 (s, 1H, NH *trans* Ir); 7.00 (s, 1H, NH

*trans* CH<sub>2</sub>) 6.99, 6.77 (sist. AB,  $J = 8.3$  Hz, 4H, Ar) 6.94, 6.81 (sist. AB,  $J = 8.5$  Hz, 4H, Ar); 5.44, 5.11 (sist. AB,  $J = 18.5$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.82 (d,  $J_{\text{PH}} = 11.1$  Hz, 9H, P(OMe)<sub>3</sub>); 2.19, 2.17 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.70 (s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (121.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): 75.93 s. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta = 164.00$  (C<sub>2</sub>); 154.54 (C=N); 152.42 (C<sub>6</sub>); 142.00

(C<sub>4</sub>); 135.98, 135.38, 134.77, 134.10, 130.59, 130.19 (Ar)); 127.62 (C<sub>5</sub>); 123.36 (C<sub>3</sub>); 121.10, 121.04 (Ar); 98.59 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); 61.43 (CH<sub>2</sub>); 20.82 (Me (*p*-Tol)); 9.26 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

#### 4.3.5 Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N,N}',\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (7), Ir (8)].



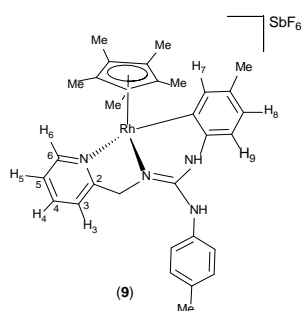
**7:** <sup>1</sup>H NMR (300.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 8.92 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.82 (td, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.50 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 7.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>3</sub>); 7.12, 6.99 (sist. AB, *J* = 7.7 Hz, 4H, Ar); 7.12, 6.80 (sist. AB, *J* = 8.2 Hz, 4H, Ar); 6.04 (bs, 1H, NH); 4.17, 4.01 (sist. AB, *J* = 17.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.30, 2.28 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.70 (s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)).

**8:** <sup>1</sup>H NMR (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 8.99 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.83 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.45 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 7.33 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.13, 6.83 (sist. AB, *J* = 8.0 Hz, 4H, Ar); 7.11, 7.03 (sist. AB, *J* = 8.3 Hz, 4H, Ar); 6.09 (s, 1H, NH); 4.19, 4.03 (sist. AB, *J* = 17.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.31, 2.29 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.69 (s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)).

#### 4.3.6 Preparación de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C,N,N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh (9), Ir (10)].

**Método A.** Bajo argón, a una disolución de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  (150.0 mg; 0.161 mmol) en acetona (15 mL) se adiciona AgSbF<sub>6</sub> (57.4 mg, 0.167 mmol). Se agita la suspensión durante 1 día en ausencia de la luz y se elimina el AgCl formado con ayuda de una cánula. Sobre la disolución resultante se añade NEt<sub>3</sub> (24 μL, 0.171 mmol) y se deja el sistema reaccionar 12 horas. Se evapora la disolución hasta sequedad y el residuo se disuelve en diclorometano y se filtra a través de una columna de gel de sílice para eliminar la sal (NEt<sub>3</sub>H)SbF<sub>6</sub>. Se obtienen 60 mg de **10**, Rto. 42%. El complejo homólogo de Rh **9** se prepara por el mismo método. El tiempo de reacción con NEt<sub>3</sub> es de 8 días. Se parte de 150.0 mg (0.179 mmol) de **3** y se obtienen 63.3 mg, Rto. 44%

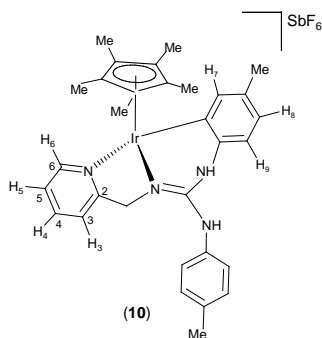
**Método B.** Bajo argón, a una disolución de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N,N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  (200.0 mg, 0.215 mmol) en acetona (15 mL) se añade AgSbF<sub>6</sub> (81.4 mg, 0.237 mmol). Después 1 día en agitación en ausencia de luz se elimina el precipitado empleando una cánula. Al filtrado se añade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20.2 mg, 0.190 mmol) y el sistema se deja agitando 48 h. Se concentra la disolución hasta sequedad por evaporación a vacío. Se extrae el residuo en diclorometano (3 × 4 mL) y se evapora el disolvente hasta un volumen de ca. 0.5 mL. La adición lenta de pentano produce la precipitación de un sólido amarillo. El líquido sobrenadante se decanta, se lava el sólido obtenido con el precipitante y se seca por succión a vacío. Se obtienen 160 mg de **10**, Rto. 83%.



**9:** HRMS ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: calcd 567.1990, encont 567.1988. IR (cm<sup>-1</sup>): ν(NH) 3385 (d), 2920 (a); ν(C=N) 1638 (m); ν(SbF<sub>6</sub>) 655 (f), 277. <sup>1</sup>H NMR (300.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 8.46 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.76 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.37 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 7.33 (bs, 1H, H<sub>7</sub>); 7.29 (d, *J* = 7.8, 1H, H<sub>3</sub>); 7.23, 7.01 (sist. AB, *J* = 8.2, 4H, Ar); 7.15 (bs, 1H, NH *trans* Rh); 6.74 (bd, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>8</sub>); 6.65 (bs, 1H, NH *trans* CH<sub>2</sub>); 6.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>9</sub>); 4.85 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.35 (s, 3H, Me (*p*-Tol)), 2.29 (s, 3H, Me (*p*-Tol) *trans* CH<sub>2</sub>); 1.54

(s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75.0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm): δ = 161.80 (C<sub>2</sub>); 151.41 (C=N); 150.78 (C<sub>6</sub>); 145.87 (d, *J*<sub>RhC</sub> = 32.7 Hz, C-Rh); 138.69 (C<sub>4</sub>); 137.75 (Ar); 137.73 (C<sub>7</sub>); 135.67, 135.41, 134.65 (Ar); 130.76 (C<sub>8</sub> *p*-Tol *trans* Rh se pueden etiquetar en el dibujo como C<sub>10</sub> y C<sub>10'</sub>);

125.29(C<sub>5</sub>); 125.22 (C<sub>8</sub>); 121.93 (C<sub>A</sub> *p*-Tol *trans* Rh se pueden etiquetar en figura como C<sub>11</sub> y C<sub>11'</sub>); 121.20 (C<sub>3</sub>); 115.26 (C<sub>9</sub>); 96.30 (d,  $J_{RhC} = 6.2$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); 59.41 (CH<sub>2</sub>); 20.90, 20.78 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.13 (d,  $J_{RhC} = 3.9$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).



**10. Anal.** Calcd para C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>IrSbF<sub>6</sub>: C, 41.72; H, 4.07; N, 6.28. Encont: C, 42.20; H, 4.22; N, 6.90. **HRMS** ( $\mu$ -TOF): C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Ir [M]<sup>+</sup>: calcd 657.2565, encont 657.2562. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (NH) 3374 (d), 2921 (a);  $\nu$ (C=N)(py) 1619 (m);  $\nu$ (C=N) 1611(m);  $\nu$ (SbF<sub>6</sub>) 652 (f), 279. **<sup>1</sup>H NMR** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta$  = 8.47 (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 7.68 (td,  $J = 7.8, 1.4$  Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 7.25 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 7.24 (m, 1H, H<sub>3</sub>); 7.23 (m, 1H, H<sub>7</sub>); 7.14 (bs, 1H, NH *trans* Ir); 7.15, 6.94 (sist. AB,  $J = 8.2$  Hz, 4H, Ar); 6.59 (dd,  $J = 7.8, 1.3$  Hz, 1H, H<sub>8</sub>); 6.52 (bs, 1H, NH *trans* CH<sub>2</sub>); 6.48 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H<sub>9</sub>); 5.00, 4.66 (sist. AB,  $J = 16.4$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.28, 2.18 (2 × s, 6H, Me (*p*-Tol)); 1.52 (s, 15H, Me (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, ppm):  $\delta$  = 162.38 (C<sub>2</sub>); 151.28 (C=N); 150.77 (C<sub>6</sub>); 138.55 (C<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>); 137.86 (C-Ir); 135.57, 135.46, 134.72, 132.65 (Ar); 130.83 (C<sub>B</sub> *p*-Tol *trans* Ir); 125.61 (C<sub>5</sub>); 125.14 (C<sub>8</sub>); 122.00 (C<sub>A</sub> *p*-Tol *trans* Rh); 120.89 (C<sub>3</sub>); 114.72 (C<sub>9</sub>); 89.17 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); 61.70 (CH<sub>2</sub>); 20.96, 20.73 (2 × Me (*p*-Tol)); 9.06 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>).

## 5. CONCLUSIONES

1. A partir de los dímeros de rodio (III) e iridio (III) con puentes cloruro  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2$ , y el ligando aquiral piridin-guanidina **H<sub>2</sub>L**, por reacción en metanol, se obtienen los complejos semisandwich quirales de Rh(III) e Ir(III) de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$  (**1-4**).
2. Se ha demostrado, a través de medidas de difracción de rayos-X, una cristalización de tipo conglomerado en los derivados  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$  [M = Rh (**3**), Ir (**4**)]. Para ambos metales se han determinado las estructuras cristalinas, del par de enantiómeros **R<sub>M</sub>** y **S<sub>M</sub>**.
3. La adición de AgSbF<sub>6</sub> y P(OMe)<sub>3</sub> sobre disoluciones en acetona de los compuestos de Rh **3** o Ir **4** permite aislar, con buenos rendimientos, los correspondientes complejos dicatiónicos de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^2\text{N},\text{N}'\text{-H}_2\text{L})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{SbF}_6]_2$  (**5, 6**).
4. Los compuestos de rodio **3** e iridio **4** reaccionan con AgSbF<sub>6</sub> y las bases NEt<sub>3</sub> ó Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en acetona a RT, para dar lugar a los correspondientes complejos monodesprotonados de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-HL})][\text{SbF}_6]$  (**7 y 8**), en los que el ligando piridin-guanidinato se halla coordinado de forma tridentada. Bajo las condiciones empleadas, los derivados **7** (Rh)/ **8**(Ir) evolucionan a las especies ortometaladas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{C},\text{N},\text{N}'\text{-HL})][\text{SbF}_6]$  [M= Rh (**9**), Ir (**10**)], más estables.
5. Los complejos obtenidos catalizan la reacción de FC entre 1,2-dimetilindol y *trans*- $\beta$ -nitroestireno. Los mejores resultados se obtienen para los complejos ortometalados de rodio **9** e iridio **10**, con conversiones hacia el producto de alquilación del 87 (**9**) y 84 (**10**) %, en 4 días a RT, empleando un 5 % mol de carga de catalizador.
6. Medidas de RMN apoyan firmemente una actuación de tipo ácido de Brønsted por parte de los catalizadores metálicos empleados en la reacción de alquilación comentada.