

Sheila Galván Curto

Reacciones de formación de  
enlaces C-B y activación de  
enlaces C-Cl promovidas por  
complejos de Rodio(I) con un  
ligando pinza P,O,P

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Oliván Esco, Montserrat

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



© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

REACCIONES DE FORMACIÓN DE ENLACES C-B  
Y ACTIVACIÓN DE ENLACES C-CL PROMOVIDAS  
POR COMPLEJOS DE RODIO(I) CON UN LIGANDO  
PINZA P,O,P

Autor

Sheila Galván Curto

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Oliván Esco, Montserrat

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2020





Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

---

**REACCIONES DE FORMACIÓN DE ENLACES C-B Y ACTIVACIÓN DE  
ENLACES C-CI PROMOVIDAS POR COMPLEJOS DE RODIO(I) CON UN  
LIGANDO PINZA P,O,P**

---

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

SHEILA G. CURTO

Zaragoza, 2020



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

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

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: “*Reacciones de formación de enlaces C-B y activación de enlaces C-Cl promovidas por complejos de rodio(I) con un ligando pinza P,O,P*” ha sido desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 12 de Febrero de 2020

Fdo: Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo: Dra. Montserrat Oliván



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

- Sheila G. Curto, Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, Andrea Vélez, “Selective C–Cl Bond Oxidative Addition of Chloroarenes to a POP–Rhodium Complex” *Organometallics* **2017**, *36*, 114-128.
- Sheila G. Curto, Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, Andrea Vélez, “ $\beta$ -Borylalkenyl *Z–E* Isomerization in Rhodium-Mediated Diboration of Nonfunctionalized Internal Alkynes” *Organometallics* **2018**, *37*, 1970-1978.
- Sheila G. Curto, Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, “Rhodium-Mediated Dehydrogenative Borylation–Hydroborylation of Bis(alkyl)alkynes: Intermediates and Mechanism” *Organometallics* **2019**, *38*, 2062-2074.
- Sheila G. Curto, Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, “Insertion of Diphenylacetylene into Rh–Hydride and Rh–Boryl Bonds: Influence of the Boryl on the Behavior of the  $\beta$ -Borylalkenyl Ligand” *Organometallics* **2019**, *38*, 4183-4192.



*Andar solo cualquier sendero de la vida y querer alcanzar la meta con una sonrisa es casi impracticable. Por eso, quiero dedicar estas líneas a todas las personas que me han acompañado en este camino y que, de una u otra forma, me han ayudado conseguir que esto sea posible. **Gracias de todo corazón.***

*En primer lugar, me gustaría agradecer a la Universidad de Zaragoza por haberme contratado como Personal Investigador, así como a la financiación obtenida a través de los proyectos de ámbito tanto autonómico, de la Diputación General de Aragón (E35, E06\_17R, LMP148\_18), como nacional, del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ 2014-52799-P y CTQ 2017-82935-P) y de las redes de Excelencia Consolider (CTQ2014-51912-REDC y CTQ2016-81797-REDC). También quiero dar las gracias al Departamento de Química Inorgánica por haber puesto a mi disposición los medios necesarios, y a todo el personal técnico y administrativo del ISQCH y de la UZ por sus servicios.*

*Me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Prof. Miguel Ángel Esteruelas y Dra. Montserrat Oliván, por darme la oportunidad de realizar mi tesis doctoral, así como por la confianza depositada en mí durante todo este tiempo. Gracias por brindarme aprendizajes que, aunque en ciertos momentos eran difíciles de apreciar, sin duda me han hecho crecer no solo como científica sino también como persona.*

*Mil gracias al Dr. Enrique Oñate por la realización de los cálculos teóricos, por despejar cualquier duda (y tener la paciencia para hacerlo) y, sobre todo, por las horas invertidas en resolver mis “guapi-cristales”.*

*Quiero dar las gracias también a la Prof. Ana López y a la Dra. Marisa Buil por tener siempre una cara amable y una sonrisa que compartir. Gracias a la Dra. Andrea Vélez por instruirme durante mis primeros pasos en este laboratorio, no he podido tener mejor maestra. Gracias por enseñarme a entender y a querer a nuestro Rh-POP, a ser rigurosa, metódica y observadora y a concebir el compañerismo como un valor necesario para un científico. Me ha encantado poder compartir contigo esta última etapa.*

*Una parte muy importante de estos agradecimientos la ocupan mis compañeros de laboratorio, por su apoyo, ayuda y alegría. Gracias por hacer más agradable este camino: Malka (por tu dulzura), a JAR (por tus ánimos, tu alegría y, por supuesto, por nuestros “cuando zarpa el amor”...), Carmen (por tu fuerza), Ruth (por tus consejos a altas horas laborales), Bea (por tus ganas de enseñar), Juanjo (cines en casa, geocatching, catas de tus cervezas, viajes, tortazos, cremas,... gracias por tu capacidad de sorprender con cada detalle), Roberto (por tus rigurosas métricas y tus chistes incansables, y ¡sí! Aún conservo tu cuaderno scout), Vir (por nuestras preciadas charlas de los viernes, por contagiarme tu cariño por esta ciudad), Adrián (por tus dudas sobre supervivencia), Dani (nananá nánana lléeeevame al croma, por tu paciencia y tu sabiduría, por ser nuestro post doc particular), Jaime (por el tiempo compartido durante los primeros años), Antoñito (por tus chistes, por tu cariño y por cuidar de todo el mundo), Toni (compañero de caja seca, gracias por tu fortaleza), Laura (ahora el Rh-POP es todo tuyo), Susi (aliada de fiestas congresiles, qué gran corazón, gracias por dejarme descubrirte de verdad), María (por ser pura alegría, nada de shorar!), Nieves (por tener tanto que aportar), Sonia (¡qué gran descubrimiento! ¿Por qué no has llegado antes?), Juan Carlos y Sonia P. (suerte en esta etapa). Quiero agradecer de forma especial a esos compañeros que realmente han caminado mucho tiempo a mi lado, compartiendo cada paso y marcando mi camino. Gracias porque “si no fuera por estos raticos...” Lara, gracias por estar siempre dispuesta a ayudar, a aprender, a compartir y a vivir nuevas experiencias. Esther, mi rol de “la scout” ahora es tuyo, gracias por tu espontaneidad y por tener siempre una opinión diferente que aportar, he aprendido mucho de ti. Erik, por todas las locuras y los planes improvisados, por las risas y las afinaciones donde Yaki. Sonia, corazón, por transmitirme tu amor con esta profesión, por estar siempre dispuesta a escuchar, por ser un apoyo incondicional y por brindarme una amistad sincera, gracias por demostrarme que siempre puedo contar contigo a pesar de la*

*distancia. Pilar, por tu coherencia, gracias por poner mis pies en el suelo y, a la vez, dejarte llevar por mis locuras, gracias por ser ejemplo. Llorenç, (¡atento!) gracias por ser un gran apoyo durante esta última etapa, por escucharme siempre que lo he necesitado y por estar pendiente, gracias por tu inquietud, por tus preguntas e, incluso, por tus lapsus de memoria. Ainhoa, esa persona con la que he compartido toda esta época de mi vida, gracias por estar siempre a mi lado y por tener una palabra de ánimo cuando más lo he necesitado, porque poco nos ha quedado por hacer y, aun así, estoy segura de que aún nos queda mucho por vivir juntas.*

*No me podía olvidar de todos mis compañeros de departamento, gracias por tener siempre una conversación dispuesta para hacer que medir un RMN se pueda convertir en un momento de desconexión. En especial quiero agradecerle a Miguel las horas compartidas banalizando los momentos complicados y por saber sacarme siempre una carcajada.*

*Hablando de RMN, quiero dedicar unas palabras a una gran: Ángel. Gracias por estar siempre dispuesto a resolver mis dudas y a echarme una mano en lo que necesitaba. Gracias por todos los momentos de desconexión, cotilleos y risas.*

*Gracias a todas las grandes personas que he conocido en los congresos. Por compartir vuestras experiencias, frustraciones y trucos de laboratorio. Gracias por compartir tan buenos momentos.*

*Sin duda, otra parte importante de este camino ha sido toda la gente con la que he compartido mi día a día fuera de la Universidad. Un hueco muy especial lo tiene el Grupo Scout Impeesa, y en concreto el kraal del mismo. Gracias por acogerme desde el primer día, por brindarme vuestra amistad y por ser un lugar donde ser y donde crecer. Gracias, en especial, a Fernández, por convertir un piso en un hogar y por ser capaz de aguantarme en esta última etapa de mi tesis doctoral, siempre dispuesto con un abrazo o una cerveza.*

*Gracias a mi grupo de escaladores, por los consejos, la confianza, las risas, los piques,... en definitiva, por ser tanto en tan poco tiempo. Sin duda, sois algo que realmente me une a Zaragoza.*

*Gracias a toda la gente de baile, por tantos jueves en los que lo único que nos preocupaba era que la siguiente canción no fuese kizomba. En concreto, gracias a Manu, por ayudarme a crecer como bailarina, por ser un verdadero amigo en quien confiar siempre.*

*No puedo olvidarme de toda la gente de Valladolid que me ha apoyado tanto en esta etapa, como en muchas anteriores y estoy segura que en las siguientes.*

*Me gustaría agradecer a toda la gente con la que compartí mi estancia en el Quifima, por formarme en mis primeros pasos con la organometálica y por hacerme ver lo bonito que tiene esta profesión. Gracias a Pablo y a Camino por tutorizarme en esta etapa y por no perderme de vista en este tiempo, deseándome siempre lo mejor. A Marconi y Pollo por tener siempre un café preparado para ponernos al día.*

*A mis químicas, por los reencuentros y por ser diferencia. Me siento muy orgullosa de cada una de vosotras, triunfando de una manera u otra en el camino que habéis tomado cada una, superando todo lo que os proponéis y sabiendo adaptaros a las circunstancias.*

*A mis topos, porque toma una caña con vosotros en la calle Abierta sí que es llegar a casa.*

*A todos los integrantes del Grupo Scout Parquesol, por ser esa extraña familia verde y gris.*

*A mi familia, por intentar, una y otra vez, entender lo que hacía durante este tiempo. En especial a mi madre, a mi padre y a mi hermano. Por ser un soporte indispensable y constante. Gracias por apoyarme y animarme en todo momento, por confiar ciegamente en mí y por estar siempre presentes desde la lejanía. Sin vosotros, no habría sido posible.*

*Por último, me gustaría agradecer a la ciudad de Zaragoza, por ser plural y humilde, por haberme enamorado hasta tal punto, que cierta parte de mí ya se siente aragonesa.*

*A mi padre, a mi madre y a mi hermano*

“Me encantaba la posibilidad de descubrimiento que ofrecía la química. Me encantaba la emoción de los experimentos, el desafío de los ensayos. Me encantaba porque la entendía como un enigma. (...) La química tiene algo primario, algo que desafía toda explicación. Lo sientes o no.”

*El nombre del viento*

Patrick Rothfuss



# ÍNDICE

## Abreviaturas

## Introducción general

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| I.1. Introducción.....           | 1  |
| I.2. Objetivos de la Tesis.....  | 17 |
| I.3. Estructura de la Tesis..... | 17 |

## Discusión de resultados

### *Capítulo 1: Borilación de alquinos internos*

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Introducción.....  | 19 |
| 1.2. Inserción de 2-butino en el enlace Rh-B del complejo <b>1</b> .....          | 23 |
| 1.3. Isomerización <i>E-Z</i> del grupo $\beta$ -borilalquenilo de <b>3</b> ..... | 25 |
| 1.4. Reacción de <b>4</b> con B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub> .....               | 31 |
| 1.5. Adición catalítica de B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub> a 2-butino.....        | 37 |
| 1.6. Borilación catalítica de 3-hexino y 4-octino.....                            | 40 |
| 1.7. Reacciones estequiométricas de <b>1</b> con 3-hexino y 4-octino.....         | 42 |
| 1.8. Reacciones estequiométricas de <b>2</b> con 3-hexino y 4-octino.....         | 48 |
| 1.9. Ciclo catalítico.....  | 52 |
| 1.10. Reacciones de <b>2</b> con difenilacetileno.....                            | 55 |
| 1.11. Reacciones de <b>1</b> con difenilacetileno.....                            | 62 |
| 1.12. Conclusiones.....   | 65 |

### *Capítulo 2: Adición oxidante selectiva del enlace C-Cl de cloroarenos al complejo*

#### *RhH{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}*

|   |    |
|---|----|
| 2.1. Introducción.....                                | 69 |
| 2.2. Clorobenceno.....                                | 72 |
| 2.3. Clorotoluenos.....                               | 76 |
| 2.4. Clorofluorobencenos.....                         | 78 |
| 2.5. Diclorobencenos.....                             | 84 |
| 2.6. Triclorobencenos.....                            | 88 |
| 2.7. Importancia de los complejos arilo de Rh(I)..... | 91 |

|                                    |  |            |
|------------------------------------|--|------------|
| 2.8                                | Reacciones con oxígeno molecular.....  | 93         |
| 2.9                                | Reacciones con monóxido de carbono.....  | 99         |
| 2.10                               | Conclusiones.....  | 104        |
| <b>Conclusiones Generales.....</b> |  | <b>107</b> |
| <b>Parte Experimental</b>          |  |            |
| P.E.1.                             | Análisis, técnicas instrumentales y equipos.....   | 109        |
| P.E.2.                             | Materiales.....  | 110        |
| P.E.3.                             | Análisis de Rayos X.....   | 111        |
| P.E.4.                             | Síntesis y caracterización de nuevos compuestos.....   | 112        |
| P.E.5.                             | Análisis cinéticos.....  | 179        |
| P.E.6.                             | Cálculo de la barrera de rotación del grupo arilo de los compuestos <b>26,</b><br><b>30, 37, 48 y 53</b> ..... | <b>181</b> |
| <b>Referencias.....</b>            |  | <b>183</b> |

## ABREVIATURAS

|                     |  |
|---------------------|--|
| Å                   | Ångström, $10^{-10}$ m   |
| arom                | aromático  |
| atm                 | atmósferas   |
| APT                 | Técnica espectroscópica de RMN de $^{13}\text{C}$ (Attached Proton Test)   |
| ATR                 | Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)  |
| °C                  | grado Celsius  |
| cat                 | catalizador, catecolato  |
| d                   | débil (IR), doblete (RMN)  |
| dd                  | doble doblete  |
| DFT                 | Teoría del Funcional de Densidad (Density Functional Theory)   |
| DOSY                | Espectroscopía de Orden de Difusión (Diffusion Order Spectroscopy)   |
| dvt                 | doblete de virtual triplete (RMN)  |
| $\delta$            | desplazamiento químico   |
| $\Delta G$          | Energía libre de Gibbs   |
| $\Delta G^\ddagger$ | Energía libre de activación  |
| $\Delta H^\ddagger$ | Entalpía de activación   |
| $\Delta S^\ddagger$ | Entropía de activación   |
| equiv               | equivalente  |
| <i>fac</i>          | facial   |
| $\eta$              | Indicador de la hapticidad de un ligando, es decir, del número de átomos contiguos implicados en el enlace de un ligando con un metal          |
| HMBC                | Experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces (heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy)                     |
| HSQC                | Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace (heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy)                            |
| Hz                  | Hercio   |
| h                   | hora   |
| IR                  | Infrarrojo   |
| <i>J</i>            | constante de acoplamiento  |
| $\kappa$            | Indicador de la denticidad de un ligando, número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace |
| K                   | grado Kelvin   |
| kcal                | kilocaloría  |
| $\mu$               | Indicador de ligando puente entre dos átomos metálicos   |
| M                   | Metal, molaridad   |
| m                   | multiplete (RMN)   |
| <i>m-</i>           | meta   |
| <i>mer</i>          | meridional   |
| mg                  | miligramo  |
| MHz                 | Megahercio   |
| min                 | minuto   |
| $\mu\text{L}$       | microlitro   |
| mL                  | mililitro  |
| mmol                | milimol  |
| <i>m/z</i>          | relación masa-carga  |
| <i>N</i>            | Constante de acoplamiento virtual  |

|            |  |
|------------|--|
| NOESY      | Espectroscopía de mejoramiento nuclear de Overhauser (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) |
| <i>o</i> - | orto   |
| <i>p</i> - | para   |
| mPa        | miliPascal   |
| pin        | pinacolato   |
| ppm        | partes por millón  |
| q          | cuartete (RMN)   |
| RMN        | Resonancia Magnética Nuclear   |
| s          | singlete (RMN), segundo  |
| t          | triplete (RMN), tiempo   |
| T          | Temperatura  |
| t.a.       | temperatura ambiente   |
| v          | frecuencia de tensión de enlace  |
| vt         | virtual triplete (RMN)   |

## *Introducción general*



## I.1. Introducción

En 1976, Shaw y colaboradores<sup>1</sup> publicaron la síntesis de un nuevo tipo de compuestos que, posteriormente, recibirían el nombre de complejos tipo pinza, debido al modo de coordinación del centro metálico a uno de sus ligandos.<sup>2</sup> Desde entonces, el desarrollo de este tipo de compuestos en diferentes áreas de la química ha sido inmenso, siendo particularmente reseñable en el campo de la catálisis.<sup>3</sup>

Podemos definir a los ligandos pinza como grupos tridentados que se coordinan a un centro metálico en un plano meridional (*mer*) (Figura I.1).<sup>4</sup> Este modo de coordinación se traduce en una fuerte unión, que genera una alta estabilidad. Estos ligandos están formados por una unidad central (Z), dos grupos dadores coordinados mutuamente *trans* (L y L') y dos espaciadores (X y X'). La naturaleza modular de los ligandos pinza permite un control exquisito de las propiedades electrónicas y estéricas sin perturbación significativa de la geometría de coordinación, lo que permite la mejora de la reactividad, estabilidad y selectividad del complejo metálico.

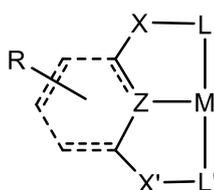
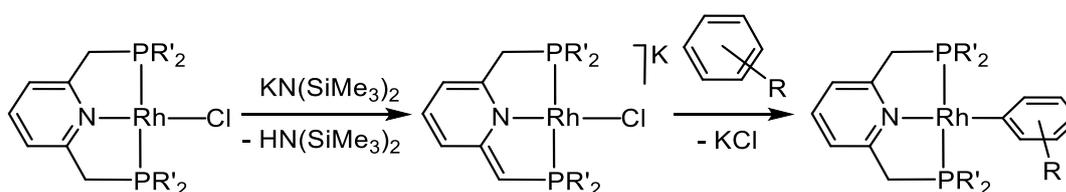


Figura I.1

Los espaciadores (X y X') determinan los metalaciclos formados, pudiendo ser de 5 o 6 miembros,<sup>5</sup> siendo más estables los primeros. Pese a que esta parte del ligando no está coordinada directamente al metal, no puede decirse que se trate de un fragmento inocente. Milstein y colaboradores han demostrado que la desprotonación de uno de los brazos CH<sub>2</sub> de ligandos P,N,P basados en 2,6-bis(dialquilfosfinometil)piridinas, como los mostrados en el Esquema I.1, da lugar a la desaromatización del anillo piridina. Este hecho

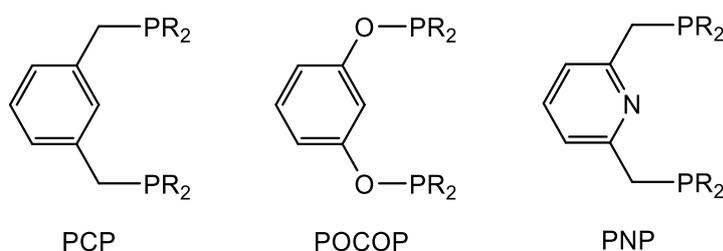
facilita procesos de activación de enlaces C-H aromáticos, al regenerarse en la reacción el ligando inicial.<sup>6</sup>



**Esquema I.1**

Los grupos L y L' modulan la densidad electrónica del metal y su accesibilidad. Dentro de estos, los más habituales son de tipo PR<sub>2</sub>, donde los sustituyentes R modifican de forma eficiente y predecible las propiedades electrónicas y estéricas de la pinza.

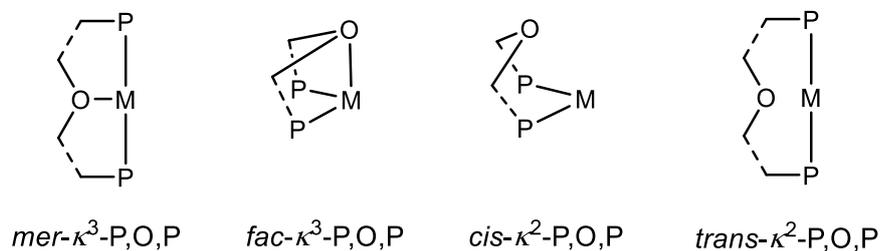
La unidad central que coordina el átomo Z también influye en las propiedades electrónicas del complejo, siendo relevante la influencia *trans* ejercida por la misma. Las unidades centrales más utilizadas son los grupos arilo que, junto con grupos PR<sub>2</sub>, dan lugar a ligandos aniónicos PCP<sup>7</sup> o POCOP<sup>8</sup> o las piridinas que generan ligandos neutros PNP (Figura I.2).<sup>9</sup>



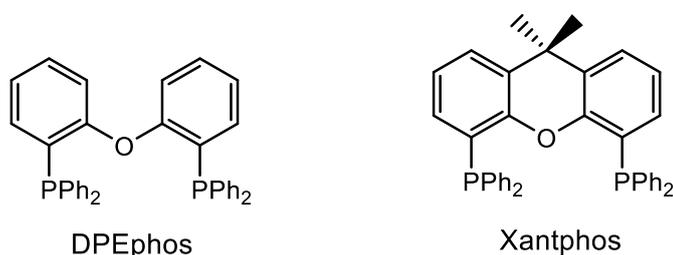
**Figura I.2**

Otra clase de ligandos pinza neutros son aquellos cuya unidad central es un éter y sus grupos L y L' son PR<sub>2</sub>. La moderada capacidad de coordinación del éter confiere hemilabilidad al ligando. Así, dependiendo de su flexibilidad, la coordinación pinza *mer-κ<sup>3</sup>-P,O,P* puede cambiar a *fac-κ<sup>3</sup>-P,O,P*, *cis-κ<sup>2</sup>-P,O,P* y *trans-κ<sup>2</sup>-P,O,P* (Figura I.3).<sup>10</sup> Esta propiedad confiere a estos ligandos la capacidad de adaptarse a las necesidades del complejo y ha hecho que su uso se haya popularizado en los últimos años. Los sistemas

P,O,P más utilizados han sido los basados en bis[(2-difenilfosfino)fenil]éter (DPEphos) y 9,9-dimetil(4,5-bis-difenilfosfino)xanteno (xantphos) (Figura I.4).

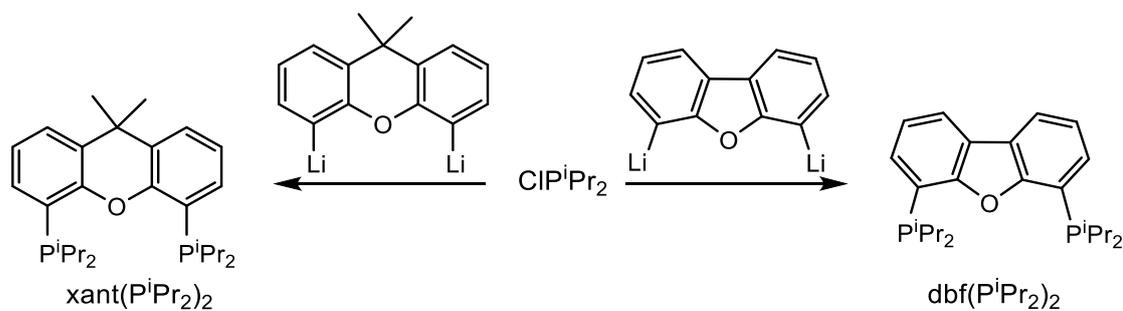


**Figura I.3**



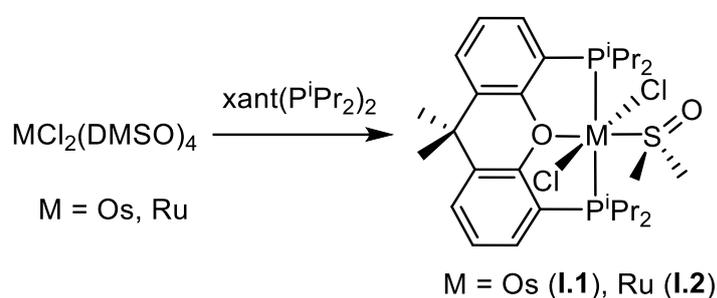
**Figura I.4**

Nuestro grupo de investigación sintetizó dos nuevos miembros de esta familia, en 2010, los ligandos 4,6-bis(diisopropilfosfino)dibenzofurano ( $dbf(P^iPr_2)_2$ ) y 9,9-dimetil-4,5-dis(diisopropilfosfino)xanteno ( $xant(P^iPr_2)_2$ ).<sup>11</sup> Estas difosfinas se preparan mediante un procedimiento de dos pasos. El primero consiste en la adición de *sec*-butillitio a disoluciones en dietil éter de dibenzofurano y 9,9-dimetilxanteno, en presencia de tetrametilendiamina (TMDA). Posteriormente, las especies litiadas resultantes se tratan con clordiisopropilfosfina para dar las respectivas éter-difosfinas (Esquema I.2).



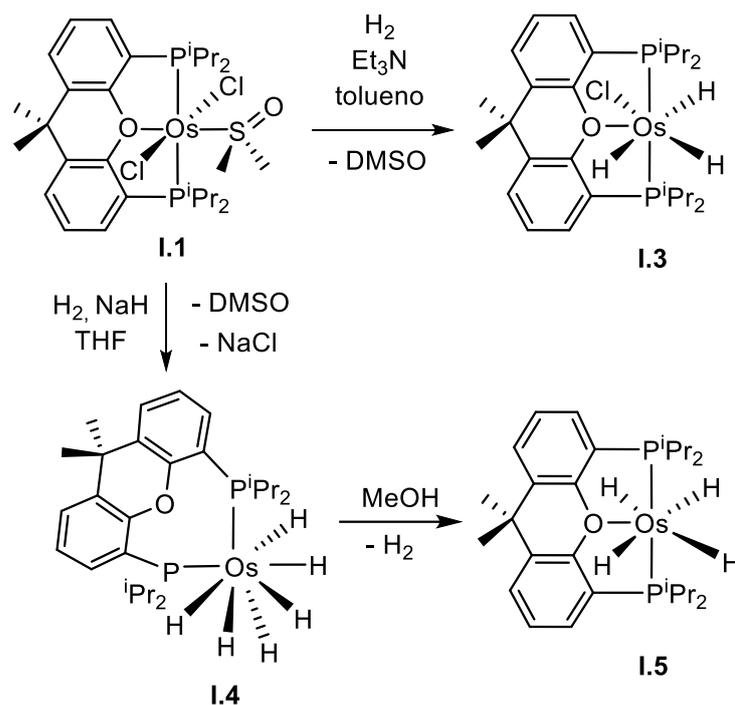
**Esquema I.2**

Las sales  $MCl_3 \cdot 3H_2O$  ( $M = Os, Ru$ ) reaccionan con el ligando  $xant(P^iPr_2)$  para dar los derivados paramagnéticos de osmio(III) y rutenio(III)  $MCl_3\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  ( $M = Os, Ru$ ),<sup>11</sup> mientras que los complejos *cis*- $MCl_2\{\kappa^1-S-(DMSO)_4\}$  ( $M = Os, Ru$ ; DMSO = dimetilsulfóxido) constituyen la vía de entrada a distintos compuestos diamagnéticos de Os(II), Os(IV), Os(VI)<sup>12</sup> y Ru(II).<sup>13</sup> El tratamiento de disoluciones en tolueno de estos compuestos con  $xant(P^iPr_2)_2$  conduce a los derivados  $MCl_2\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}\{\kappa^1-S-(DMSO)\}$  ( $M = Os$  (**I.1**),  $Ru$  (**I.2**)) (Esquema I.3).



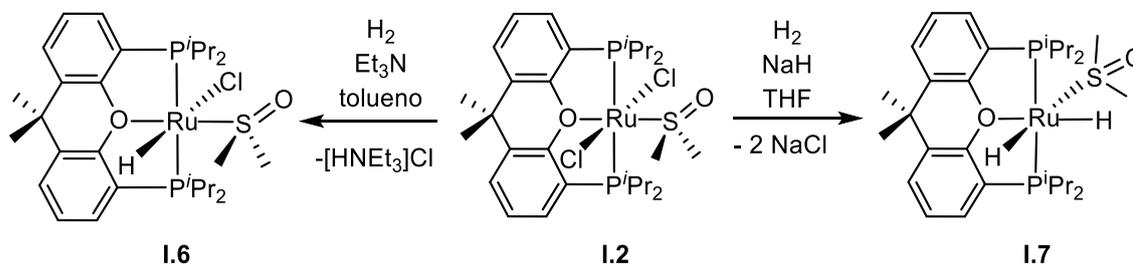
**Esquema I.3**

El complejo  $OsCl_2\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}\{\kappa^1-S-(DMSO)\}$  (**I.1**) reacciona con hidrógeno molecular en presencia de bases de Brønsted. Los productos de las reacciones dependen de la base y de las condiciones experimentales utilizadas. En presencia de  $NEt_3$  se obtiene el derivado trihidruro  $OsH_3Cl\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**I.3**), mientras que en presencia de  $NaH$  se forma el complejo hexahidruro  $OsH_6\{\kappa^2-P,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**I.4**), donde la difosfina está coordinada de modo *cis*- $\kappa^2-P,P$ . Este complejo pierde hidrógeno molecular para dar la especie tetrahidruro  $OsH_4\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**I.5**) (Esquema I.4).<sup>12</sup>



Esquema I.4

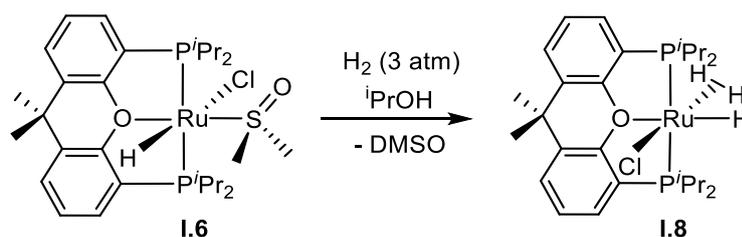
El fragmento  $\text{Ru}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]$  evita el estado de oxidación 4, de acuerdo con el menor poder reductor del rutenio respecto al osmio. En consecuencia, los polihidruros  $d^4$  de osmio son dihidruros  $d^6$  en la química del rutenio y requieren procedimientos sintéticos diferentes para su preparación. En condiciones de trabajo similares a las empleadas en la química del osmio, el complejo **I.2** reacciona con hidrógeno para dar los complejos  $\text{RuHCl}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\{\kappa^1\text{-S-(DMSO)}\}$  (**I.6**) y  $\text{RuH}_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\{\kappa^1\text{-S-(DMSO)}\}$  (**I.7**) (Esquema I.5).<sup>13</sup>



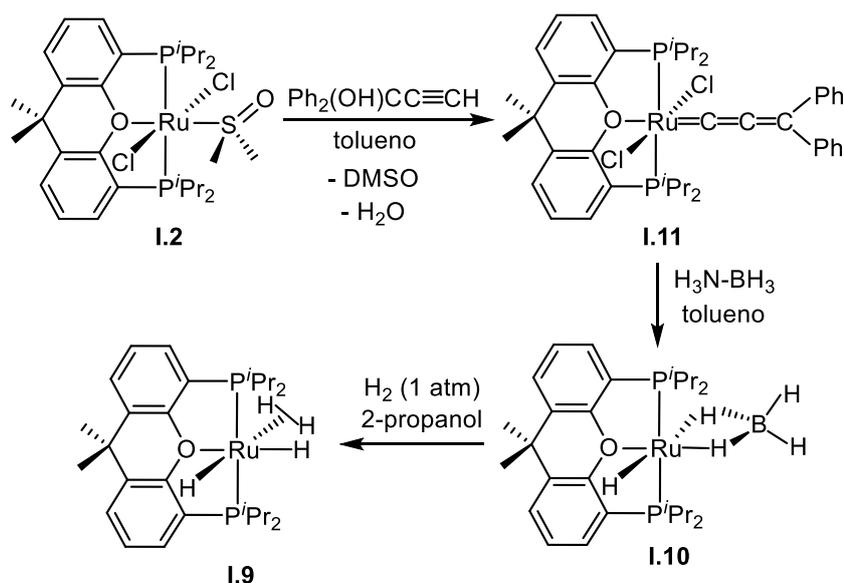
Esquema I.5

La especie  $\text{RuHCl}(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.8**), la análoga de **I.3**, puede obtenerse por agitación durante largo tiempo del complejo **I.6**, en 2-propanol, bajo 3 atm

de  $H_2$  (Esquema I.6), mientras que el procedimiento más adecuado para la preparación del complejo  $RuH_2(\eta^2-H_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**I.9**), el análogo de **I.5**, es la descomposición de la especie tetrahidruoborato  $RuH(\kappa^2-H_2BH_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**I.10**), que se obtiene a través del intermedio alenilideno  $RuCl_2(=C=C=CPh)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**I.11**), producto de la reacción del complejo **I.2** con 1,1-difenil-2-propin-1-ol (Esquema I.7).<sup>13</sup>



Esquema I.6



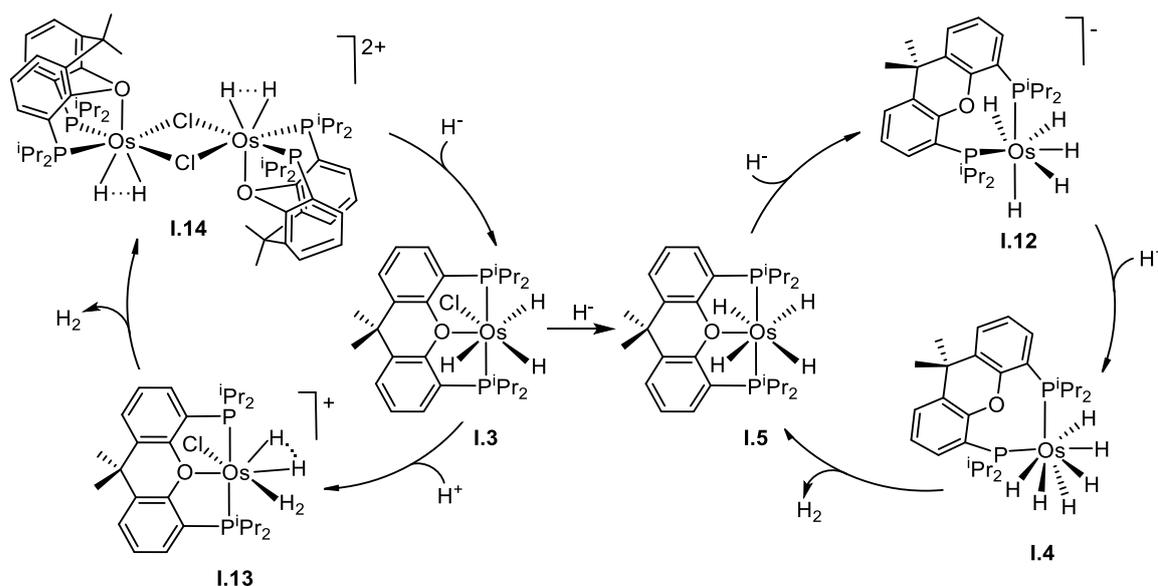
Esquema I.7

Los complejos **I.5** e **I.10** son precursores catalíticos eficientes para la dimerización regioselectiva *Z* cabeza-cabeza de alquinos terminales. El complejo de rutenio, además de esta reacción, cataliza la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a cetonas y reacciones de alquilación de nitrilos y cetonas con alcoholes.<sup>13</sup>

El derivado tetrahidruo de osmio **I.5** y el complejo dihidruo(dihidrógeno) de rutenio **I.9** promueven la activación de un enlace C-H *orto* de cetonas aromáticas, de un

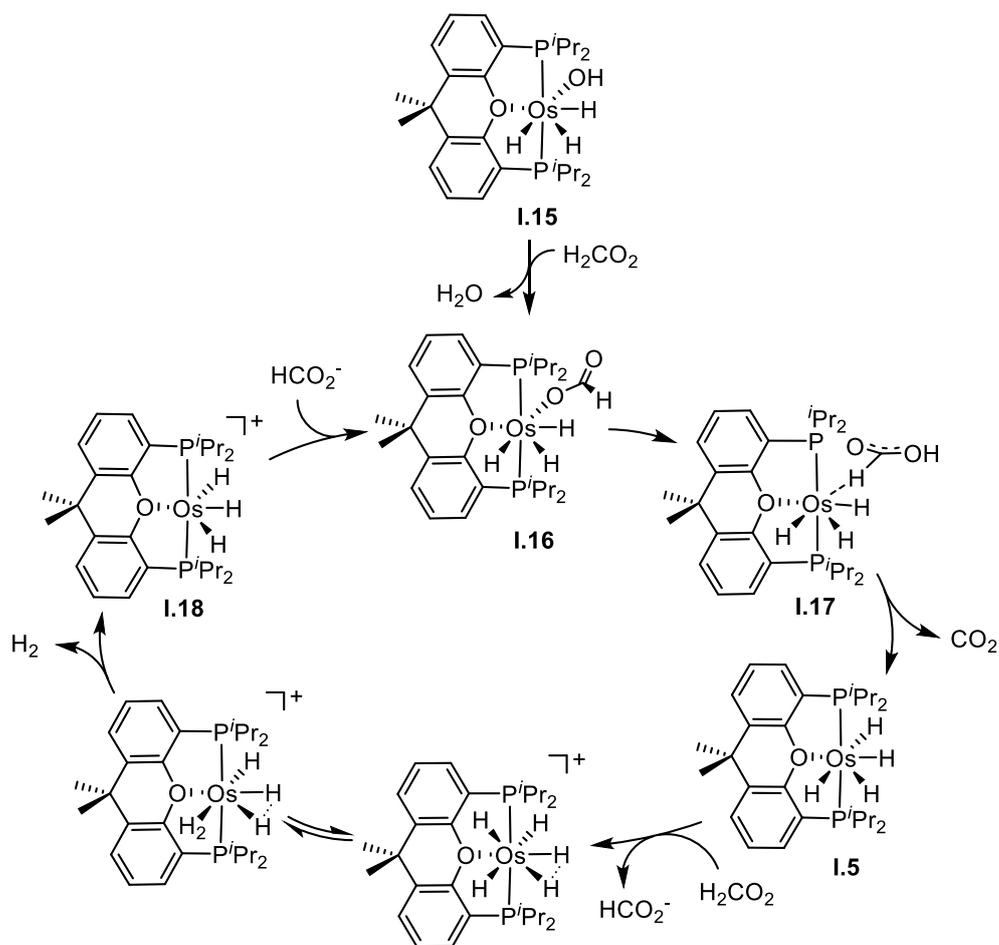
enlace  $C_{\beta}$ -H de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas y del enlace OC-H de aldehídos para dar metalaisobenzofuranos, metalafuranos, complejos hidruro-fenilo-carbonilo, hidruro-alquenilo-carbonilo o dihidruro carbonilo, dependiendo de la naturaleza de los sustratos. Experimentos de marcaje isotópico sugieren que la selectividad de la activación del enlace C-H *orto* es únicamente termodinámica, ya que las activaciones CH en posiciones *meta* y *para* de los anillos aromáticos están cinéticamente favorecidas.<sup>14</sup>

Los polihidruros de osmio **I.3** e **I.5** participan en procesos en los que por adición secuencial de  $H^+$  y  $H^-$  o  $H^-$  y  $H^+$  se genera hidrógeno de forma cíclica y cinéticamente controlada (Esquema I.8).<sup>15</sup> Durante estos procesos la difosfina cambia su modo de coordinación de *mer*- $\kappa^3$ -P,O,P a *fac*- $\kappa^3$ -P,O,P y *cis*- $\kappa^2$ -P,P dependiendo tanto de los requerimientos electrónicos como estéricos de los intermedios, formándose tanto polihidruros clásicos (**I.4** y  $[OsH_5\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}^-$  (**I.12**)) como polihidruros con interacciones no-clásicas ( $[(Os(H\cdots H)\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\})_2(\mu\text{-Cl})_2]^{2+}$  (**I.13**) y  $[OsCl(H\cdots H)(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}^+$  (**I.14**)). Estos últimos están favorecidos por la coordinación *mer*- $\kappa^3$  de la difosfina.



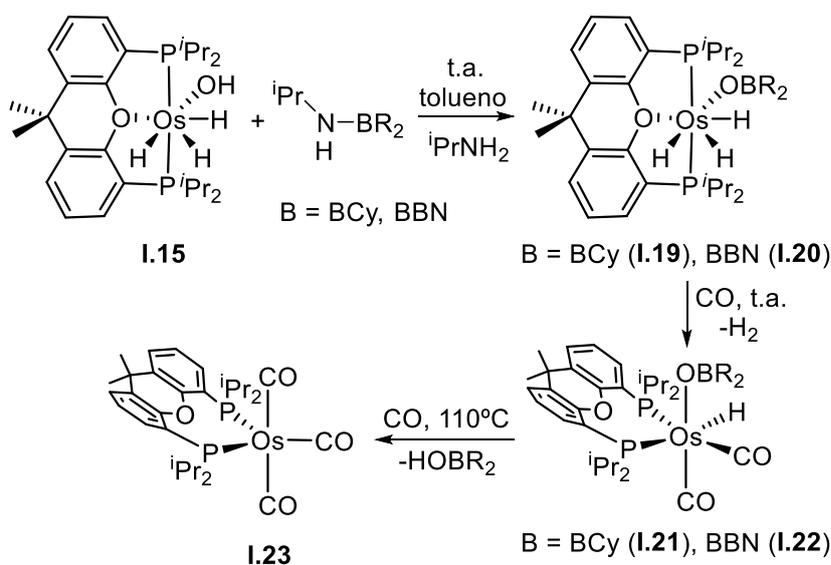
Esquema I.8

El complejo trihidruro-hidroxo  $\text{OsH}_3(\text{OH})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.15**), preparado a partir de la especie **I.3**, es un precursor de catalizador eficiente para la deshidrogenación de ácido fórmico a  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  (Esquema I.9).<sup>16</sup> Se ha demostrado que en condiciones catalíticas reacciona con ácido fórmico para dar la especie  $\text{OsH}_3(\kappa^1\text{-O-HCO}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.16**), que isomeriza al derivado  $\text{OsH}_3(\kappa^1\text{-H-HCO}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.17**). Este último pierde  $\text{CO}_2$  para dar el complejo tetrahidruro **I.4**, que se protona con ácido fórmico. El catión resultante, que existe como un equilibrio de tautómeros trihidruro-dihidruro comprimido e hidruro-dihidruro comprimido-dihidrógeno, disocia hidrógeno para dar  $[\text{OsH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**I.18**), que coordina el anión formiato para regenerar la especie **I.16**, cerrando el ciclo catalítico.



Esquema I.9

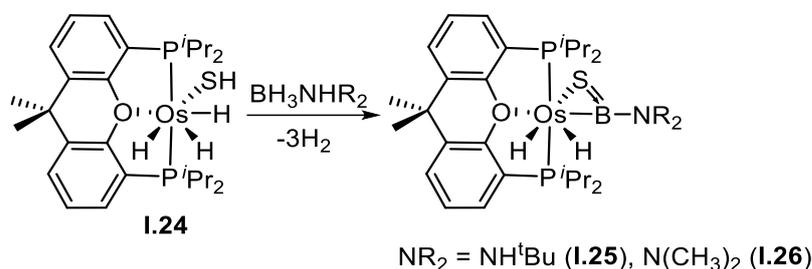
El complejo **I.15** también reacciona con los aminoboranos  ${}^i\text{Pr}(\text{H})\text{NBCy}_2$  y  ${}^i\text{PrHNBBN}$  para dar los derivados trihidruro boróxido de Os(IV)  $\text{OsH}_3(\text{OBR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{BR}_2 = \text{BCy}_2$  (**I.19**),  $\text{BBN} = 9\text{-borabicyclo-[3,5,1]-nonano}$  (**I.20**)) e  ${}^i\text{PrNH}_2$ , como resultado de la adición del enlace O-H del ligando hidroxilo al enlace B-N de los aminoboranos (Esquema I.10). En atmósfera de CO estos derivados eliminan  $\text{H}_2$  para dar los complejos  $\text{OsH}(\text{OBR}_2)(\text{CO})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{BR}_2 = \text{BCy}_2$  (**I.21**),  $\text{BBN}$  (**I.22**)), en los que la difosfina está coordinada de modo *cis*- $\kappa^2\text{-P,P}$ . En condiciones más drásticas de calor y tiempo, se produce la eliminación de los ácidos borínicos  $\text{R}_2\text{BOH}$ , obteniéndose la especie tricarbonylo de osmio(0)  $\text{Os}(\text{CO})_3\{\kappa^2\text{-P,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.23**).<sup>17</sup>



Esquema I.10

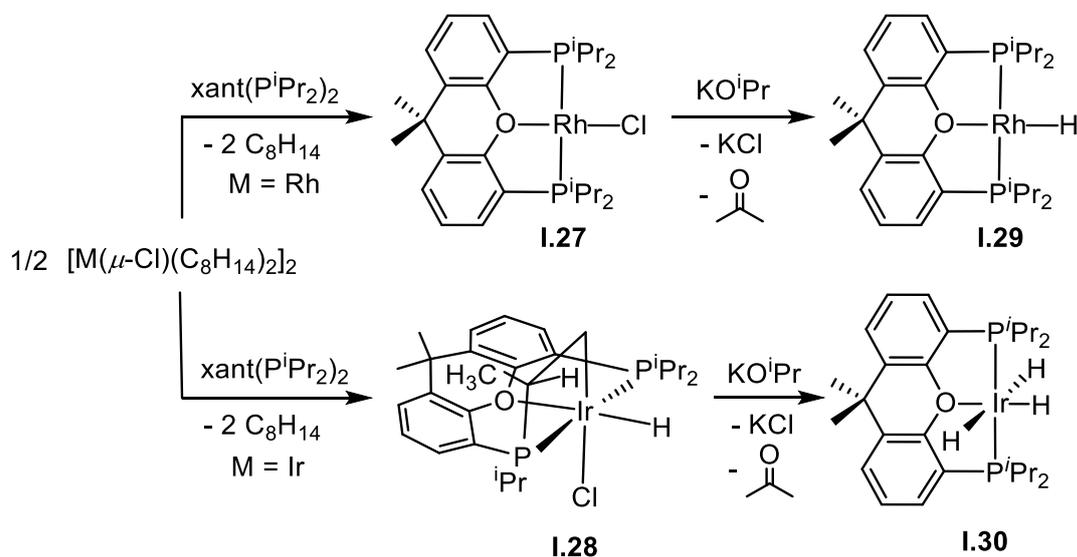
Siguiendo una estrategia sintética similar a la utilizada para la preparación del complejo **I.15**, se ha sintetizado la especie  $\text{OsH}_3(\text{SH})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.24**). Este complejo reacciona con aminoboranos  $\text{BH}_3\text{NHR}_2$  para dar los cicloosmatiboranos  $\text{OsH}_2[\kappa^2\text{-S,B-(SBNR}_2)]\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{NR}_2 = \text{NH}^i\text{Bu}$  (**I.25**),  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**I.26**)) que contienen un anillo de tres miembros Os-S-B aromático, en una nueva manifestación de aromaticidad de Hückel ( $n = 0$ ), donde el átomo de azufre proporciona los dos electrones

$\pi$  del anillo (Esquema I.11).<sup>18</sup> El fragmento  $\text{Os}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  también estabiliza derivados  $\sigma$ -boranos y  $\sigma$ -boranos elongados.<sup>19</sup>



**Esquema I.11**

El mayor poder reductor de los metales de la tercera serie de transición se pone también de manifiesto en la química de rodio e iridio con esta difosfina. Así mientras la reacción del dímero  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$  (COE = cicloocteno) con  $\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2$  conduce al complejo  $\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.27**), la reacción con el correspondiente dímero de iridio da el derivado hidruro saturado  $\text{IrHCl}\{\kappa^4\text{-P,O,C,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.28**), resultado de la activación de uno de los grupos isopropilo de la difosfina (Esquema I.12).<sup>20</sup>



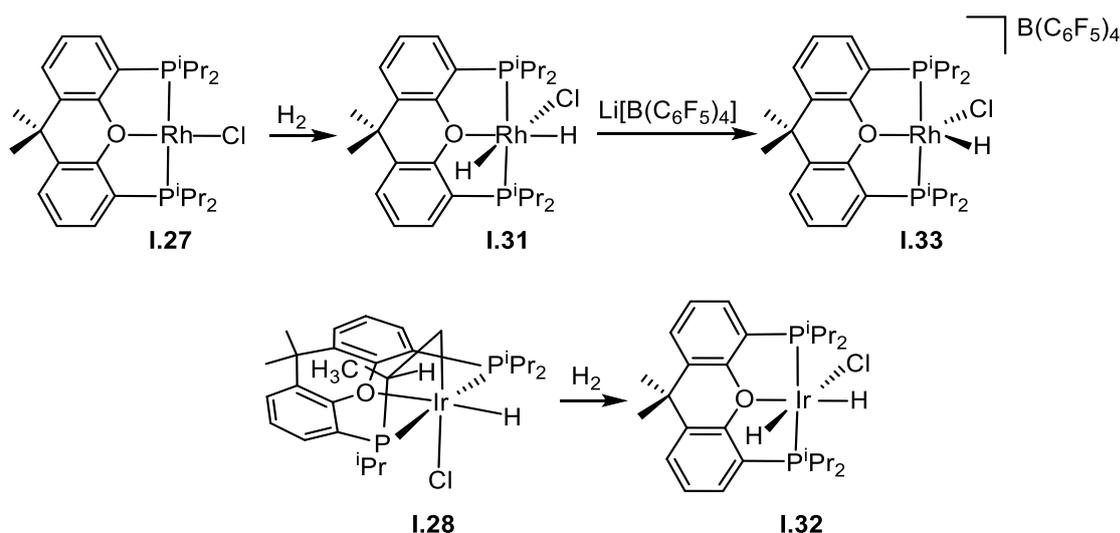
**Esquema I.12**

El ligando cloruro del complejo **I.27** se puede sustituir por hidruro mediante el tratamiento con KOH en 2-propanol. El complejo monohidruro resultante,  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}$

[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**I.29**), es un ejemplo notable de un monohidruro insaturado de un metal del final de las series de transición.<sup>20</sup> En condiciones similares, el complejo **I.28** conduce al derivado trihidruro IrH<sub>3</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**I.30**), lo que vuelve a poner de manifiesto el mayor carácter reductor del iridio y su preferencia para formar complejos saturados (Esquema I.12).

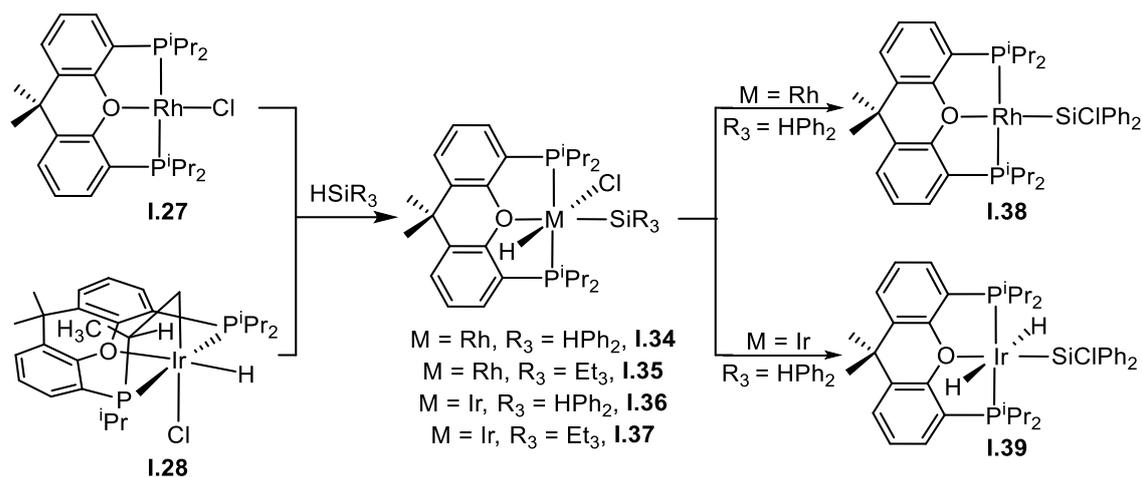
El complejo **I.27** activa enlaces C(sp<sup>3</sup>)-Cl de mono- y dicloroalcanos para dar derivados *trans*-dicloruro-alquilo de rodio(III) que son estables cuando el grupo alquilo no contiene átomos de hidrógeno en posición β con respecto al centro metálico. De acuerdo con esta capacidad, este complejo es un catalizador eficiente de las reacciones de deshalogenación de cloroalcanos a los correspondientes alcanos, usando formiato de sodio como agente reductor, y de homoacoplamiento deshalogenativo de cloruro de bencilo para dar 1,2-difeniletano en el caso de usar una disolución de KOH en 2-propanol como agente deshalogenante.<sup>21</sup>

Los complejos de rodio **I.27** y de iridio **I.28** reaccionan con hidrógeno molecular para dar los derivados RhH<sub>2</sub>Cl{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**I.31**) e IrH<sub>2</sub>Cl{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**I.32**), respectivamente (Esquema I.13).<sup>20</sup> La abstracción del ligando cloruro de la especie **I.31** con Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] conduce a la sal [RhH<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (**I.33**), que es un catalizador modesto de la reacción de deshidrogenación de ciclooctano a cicloocteno usando *t*-butiletieno como aceptor de hidrógeno.<sup>22</sup>

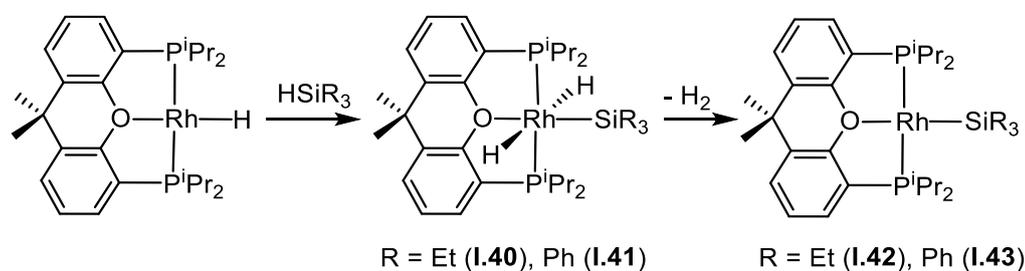


Esquema I.13

Los complejos **I.27** e **I.28** reaccionan con difenilsilano y trietilsilano para dar los compuestos saturados  $\text{RhHCl}(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiHPh}_2$  (**I.34**),  $\text{SiEt}_3$  (**I.35**)) e  $\text{IrHCl}(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiHPh}_2$  (**I.36**),  $\text{SiEt}_3$  (**I.37**)) (Esquema I.14). Los complejos **I.34** y **I.36** experimentan un proceso de intercambio Cl/H para dar las especies  $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.38**) e  $\text{IrH}_2(\text{SiClPh}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.39**), respectivamente. La reacción de **I.29** con  $\text{HSiEt}_3$  y  $\text{HSiPh}_3$  conduce inicialmente a los dihidruros  $\text{RhH}_2(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$  (**I.40**),  $\text{SiPh}_3$  (**I.41**)), que pierden hidrógeno para dar  $\text{Rh}(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$  (**I.42**),  $\text{SiPh}_3$  (**I.43**)) (Esquema I.15). El tratamiento de  $\text{Rh}(\text{SiClPh}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.38**) con  $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-trifluorometilfenilo}$ ) conduce a la especie pentacoordinada  $[\text{RhH}\{\text{Si}(\text{OH})\text{Ph}_2\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$  (**I.44**). Esta sal es un precursor de catalizador eficiente de la reacción de monoalcoholisis de difenilsilano con un amplio rango de alcoholes, alcanzándose valores de  $\text{TOF}_{50\%}$  entre  $4000 \text{ h}^{-1}$  y  $76500 \text{ h}^{-1}$ .<sup>23</sup>



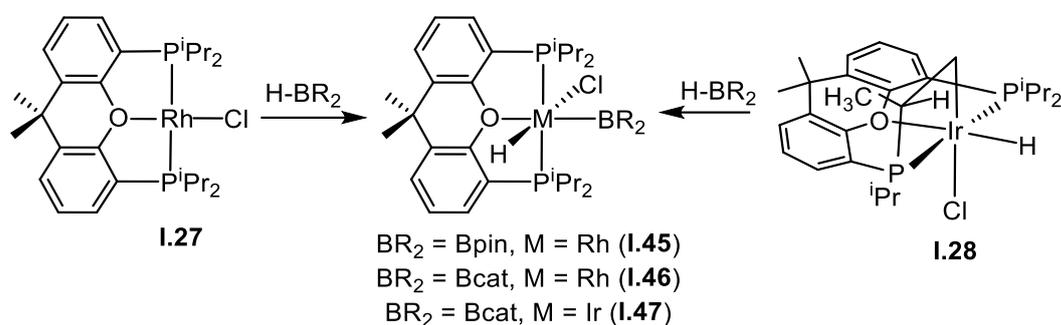
Esquema I.14



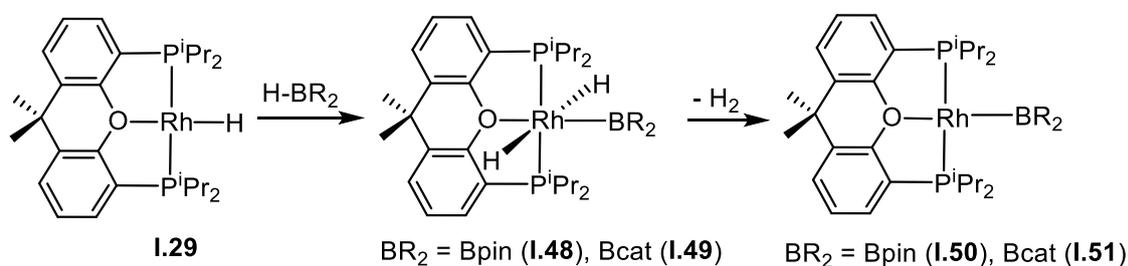
Esquema I.15

Los complejos **I.27**, **I.28** y el derivado monohidruro **I.29** reaccionan con pinacolborano (HBpin) y catecolborano (HBcat) (Esquema I.16), de acuerdo con la relación diagonal existente entre el boro y el silicio. El complejo **I.27** conduce a los derivados  $\text{RhHCl}(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{BR}_2 = \text{Bpin}$  (**I.45**),  $\text{Bcat}$  (**I.46**)),<sup>24</sup> mientras que la reacción de **I.28** con HBcat da el compuesto  $\text{IrHCl}(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.47**).<sup>25</sup> El derivado monohidruro **I.29** conduce inicialmente a las especies  $\text{RhH}_2(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{BR}_2 = \text{Bpin}$  (**I.48**),  $\text{Bcat}$  (**I.49**)), que son inestables y pierden hidrógeno para dar los derivados  $\text{Rh}(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{BR}_2 = \text{Bpin}$  (**I.50**),  $\text{Bcat}$  (**I.51**)) (Esquema I.17).<sup>26</sup> El complejo **I.28** también promueve la ruptura del enlace B-B de bis(catecolato)diboro ( $\text{B}_2\text{cat}_2$ ) para dar el derivado  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$

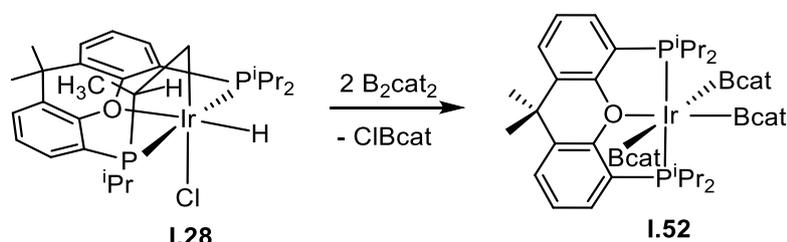
(I.52) (Esquema I.18).<sup>25</sup> En este compuesto los ligandos borilo se disponen de modo *mer*, a pesar de su elevada influencia *trans*.



**Esquema I.16**



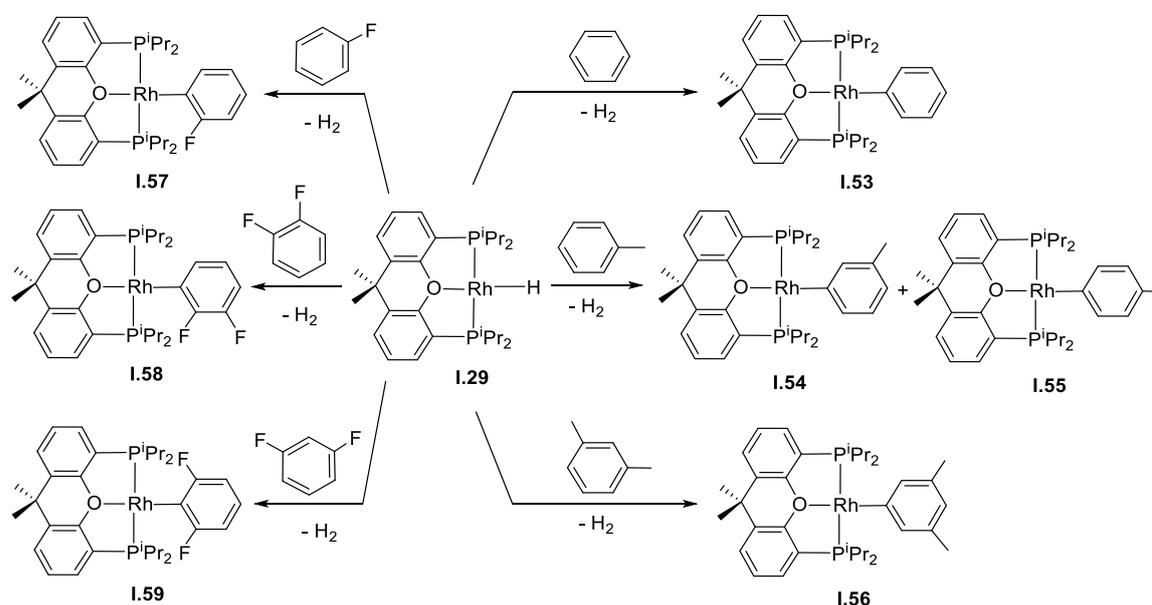
**Esquema I.17**



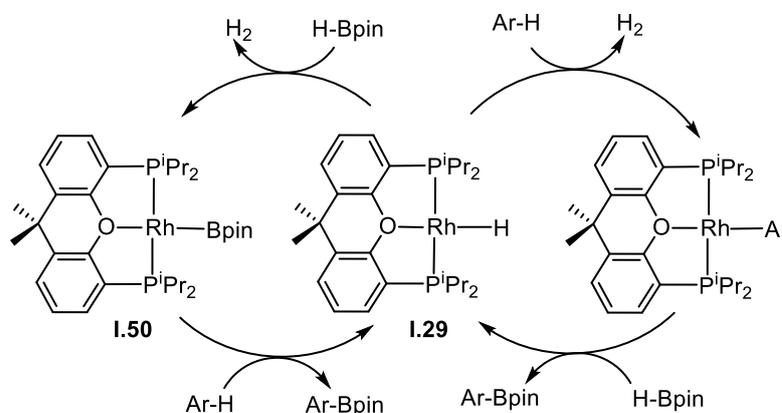
**Esquema I.18**

El complejo **I.29** también activa enlaces C-H de arenos. Dicho compuesto reacciona con benceno a 80 °C para dar la especie  $\text{RhPh}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.53**, Esquema I.19). Bajo estas condiciones, en tolueno, se obtiene una mezcla de los isómeros  $\text{Rh}(m\text{-tolilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.54**) y  $\text{Rh}(p\text{-tolilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.55**) en una relación 78:22, mientras que en *m*-xileno se aísla el derivado  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-Me}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.56**). El complejo monohidruro **I.29** también reacciona, en este caso a temperatura ambiente, con fluorobenceno, 1,2-difluorobenceno y 1,3-difluorobenceno

dando las especies  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.57**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-F}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.58**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.59**), respectivamente.<sup>26-27</sup> El complejo **I.53** reacciona con HBpin para regenerar el derivado monohidruro **I.29** y dar PhBpin. De forma análoga el complejo borilo **I.50** en benceno regenera el derivado monohidruro **I.29** y da PhBpin (Esquema I.20). De acuerdo con estas transformaciones, el complejo **I.29** cataliza la borilación de arenos. La selectividad del proceso parece estar gobernada por las cinéticas de las activaciones C-H de los arenos.<sup>26</sup>



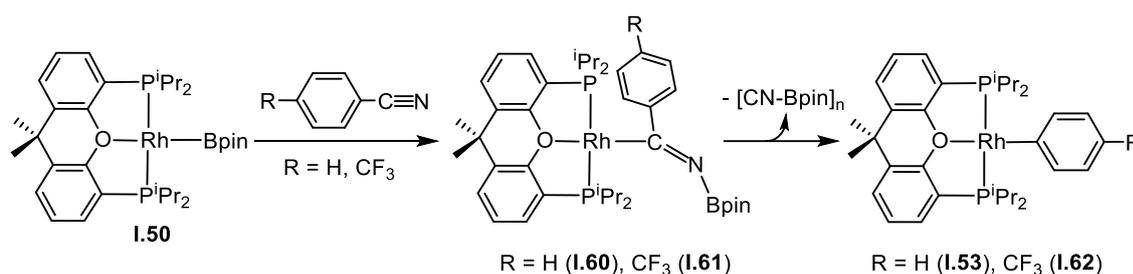
Esquema I.19



Esquema I.20

El complejo monohidruro **I.29** es además activo en la deshidropolimerización de  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$  y  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{HNMe}_2$  con valores de  $\text{TOF}_{50\%}$  de  $3150\text{ h}^{-1}$  y  $1725\text{ h}^{-1}$ , para dar  $[\text{BH}_2\text{NH}_2]_n$  y  $[\text{BH}_2\text{NMe}_2]_2$ , respectivamente, y en la reacción tándem de deshidropolimerización de  $\text{H}_3\text{BNH}_3$  – hidrogenación de ciclohexeno.<sup>28</sup> Recientemente, Weller y colaboradores han mostrado que este compuesto, además de la especie  $[\text{RhH}_2(\eta^1\text{-H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ , cataliza la deshidropolimerización de  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ .<sup>27</sup>

El complejo **I.50** inserta el triple enlace de benzonitrilo y 4-trifluorometilbenzonitrilo en el enlace Rh-B para dar las especies  $\eta^1$ -iminoacilo *N*-boril sustituidas  $\text{Rh}\{\text{C}(\text{R-C}_6\text{H}_4)=\text{NBpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{R} = \text{H}$  (**I.60**), *p*- $\text{CF}_3$  (**I.61**)) (Esquema I.21). El calentamiento de estas especies a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  produce la extrusión de borilisocianuro y la formación de los derivados arilo de rodio(I) **I.53** y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**I.62**), respectivamente. Estos complejos reaccionan con bis(pinacolato)diboro ( $\text{B}_2\text{pin}_2$ ) para dar el correspondiente areno borilado y regenerar la especie **I.50**.<sup>24</sup> Estas reacciones, así como los compuestos descritos, constituyen la primera evidencia experimental del ciclo catalítico de la borilación descianativa de nitrilos mediada por rodio.<sup>29</sup>



Esquema I.21

Los complejos de metales del grupo 10 con esta difosfina son escasos. El ligando  $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  estabiliza especies de níquel(II)<sup>30</sup> y paladio(II)<sup>31</sup> donde la difosfina se coordina de modo  $\kappa^2\text{-trans-P,P}$  (Figura I.5).

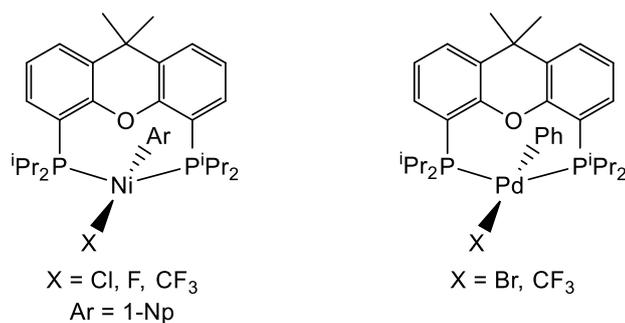


Figura I.5

## I.2. Objetivos de la Tesis

Dada la gran relevancia y aplicabilidad de las moléculas orgánicas que tienen enlaces C-B en su estructura y teniendo en cuenta la capacidad del sistema  $Rh[xant(P^iPr_2)_2]$  para la formación de los mismos, nos planteamos como primer objetivo el estudio de la reactividad de este sistema frente a alquinos internos, así como su participación en diferentes procesos catalíticos de borilación.

Por otra parte, vista la capacidad del complejo  $RhH\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  para activar enlaces C-H de arenos y dada la importancia de las reacciones de acoplamiento cruzado en las que la reacción de activación de enlaces C-halógeno es una etapa fundamental de los mismos, nos planteamos como segundo objetivo el estudio de su comportamiento frente a arenos clorados con el fin de comprender la naturaleza de los posibles procesos competitivos de activación C-H y C-Cl.

## I.3. Estructura de la Tesis

Esta memoria se divide en dos capítulos. Cada uno de ellos contiene una breve introducción, una discusión de resultados y las conclusiones parciales obtenidas.

El Capítulo 1 muestra los resultados obtenidos en la consecución del primer objetivo. En él se describe la peculiar reactividad de los complejos  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  frente a alquinos internos simétricos, así como su participación en procesos catalíticos de formación de enlaces C-B.

En el Capítulo 2 se recogen los resultados alcanzados en la persecución del segundo objetivo. En él se presenta la reactividad del derivado  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  frente a arenos clorados y se describe una nueva vía de entrada a complejos arilo plano-cuadrados de rodio(I), así como el comportamiento de éstos frente a oxígeno molecular y monóxido de carbono.

A continuación, se incluyen las conclusiones generales, donde se destacan las aportaciones más relevantes del trabajo. Posteriormente, en la parte experimental, se exponen las técnicas utilizadas en el desarrollo del trabajo experimental y la preparación y caracterización de los nuevos compuestos preparados. Finalmente hay un apartado dedicado a la bibliografía.

## *Discusión de resultados*



## *Capítulo 1*

### *Borilación de alquinos internos*

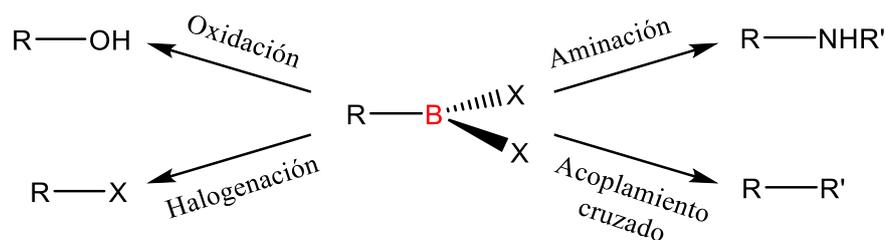


## 1.1. Introducción

Las moléculas orgánicas que contienen enlaces carbono-boro son especies muy relevantes en química orgánica debido a su gran versatilidad y utilidad como intermedios sintéticos.<sup>32</sup> Prueba de su gran importancia es la concesión en 1979 del premio Nobel de química a Herbert C. Brown, compartido con Georg Wittig, por el desarrollo del uso de compuestos de boro (Brown) y de fósforo (Wittig) en reacciones importantes en el campo de la síntesis orgánica.

Las principales ventajas que presentan estas moléculas incluyen la amplia gama de reacciones en las que participan para dar lugar a subestructuras orgánicas útiles y de difícil acceso mediante otros métodos sintéticos. Otra característica crucial para su alta aplicabilidad es la sorprendente estabilidad que presentan muchas de ellas frente al oxígeno y la humedad, lo que facilita su uso. Este hecho las convierte en reactivos extremadamente atractivos en comparación con otras moléculas organometálicas cuya versatilidad es también elevada pero su utilidad se ve limitada por su mayor tendencia a la hidrólisis.<sup>33</sup>

El átomo de boro de organoboranos puede sustituirse en condiciones suaves mediante multitud de métodos, entre otros, la reacción de oxidación para dar alcoholes, aminación para dar aminas o halogenación para dar derivados halogenados.<sup>34</sup> Es de notable importancia la participación de estas especies en procesos de formación de enlaces carbono-carbono, siendo el más conocido de éstos la denominada reacción de Suzuki, proceso catalizado por un metal de transición en el que el organoborano reacciona con un halogenuro para dar el producto de acoplamiento cruzado.

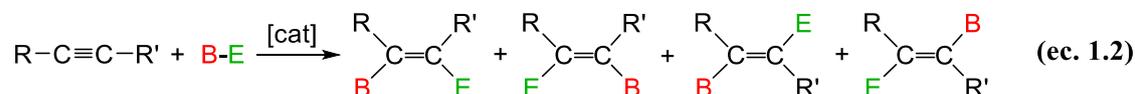


Dentro de este tipo de compuestos las moléculas orgánicas insaturadas que contienen enlaces C-B son herramientas sintéticas particularmente atractivas. Por esta razón, las reacciones de sustitución de átomos de hidrógeno en enlaces CH por grupos  $BR_2$  han despertado un gran interés; no solo las de enlaces  $C(sp^2)$ -H aromáticos sino también las de otros tipos de enlaces.<sup>35</sup> En 2013, el grupo de Ozerov observó que complejos de iridio estabilizados por un ligando pinza Si,N,N promovían de forma eficaz la sustitución del átomo de hidrógeno de enlaces  $C(sp)$ -H de alquinos para dar hidrógeno molecular y alquiniaboronatos (ecuación 1.1),<sup>36</sup> que son particularmente útiles para sintetizar moléculas con enlaces C-B en posiciones difíciles de borilar por métodos convencionales.<sup>37</sup> Desde entonces, además de catalizadores de iridio,<sup>38</sup> se han descrito complejos de hierro,<sup>39</sup> paladio,<sup>40</sup> cobre<sup>41</sup> y zinc<sup>42</sup> activos en esta reacción de borilación deshidrogenativa de alquinos terminales.



Uno de los métodos alternativos directos para generar enlaces C-B en moléculas insaturadas es la adición de enlaces  $\sigma$ -B-E (E = H, B, Si, Sn, etc.) a triples enlaces C-C de alquinos. Estas reacciones de borilación están catalizadas por complejos de metales del final de las series de transición, principalmente de los grupos 8, 9, 10 y 11.<sup>43</sup> A pesar de que los productos de adición *syn* están favorecidos generalmente debido al carácter concertado de las etapas elementales implicadas en la catálisis, en el caso de adiciones a

alquinos no simétricos se han llegado a observar los cuatro posibles isómeros alquenilboronatos (ec. 1.2).<sup>44</sup>

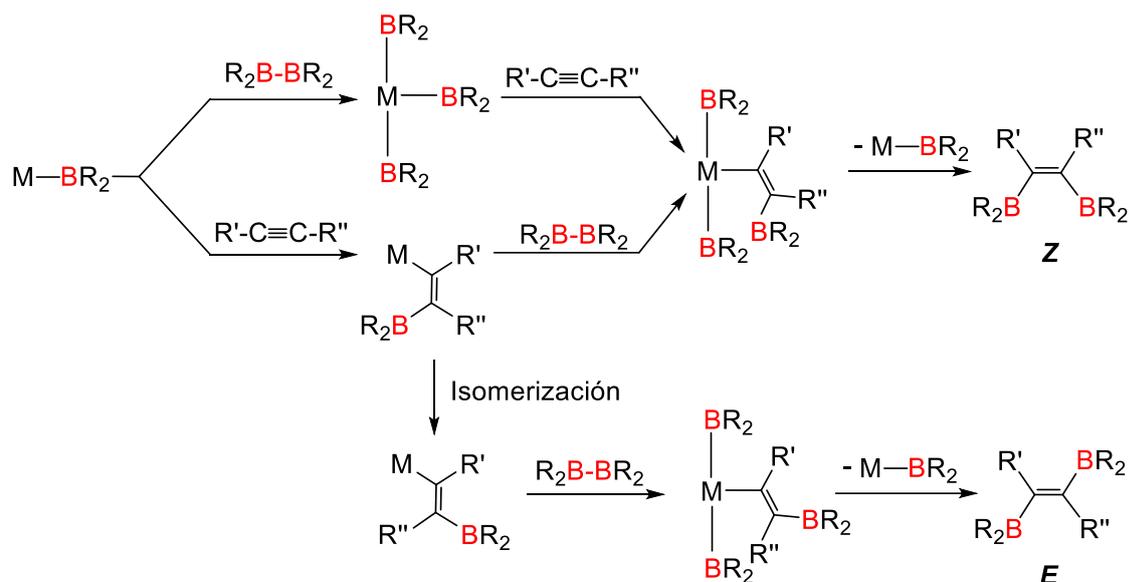


Dentro de la familia de las moléculas insaturadas con enlaces C-B, los alquenos diborilados presentan un especial interés debido a su papel como herramientas sintéticas particularmente atractivas para la preparación de olefinas polisustituidas con aplicaciones desde la síntesis de fármacos,<sup>45</sup> moléculas biológicamente activas,<sup>46</sup> productos naturales<sup>47</sup> o en ciencia de materiales, donde se han utilizado para, por ejemplo, preparar semiconductores basados en heterocenos<sup>48</sup> y copolímeros de bitiazoles.<sup>49</sup> El procedimiento más directo para su síntesis es, sin duda, la reacción de diborilación de alquinos internos catalizada por metales de transición.<sup>43,50</sup> Diversos complejos de hierro,<sup>51</sup> cobalto,<sup>52</sup> iridio,<sup>53</sup> paladio,<sup>54</sup> platino,<sup>55</sup> cobre<sup>56</sup> y oro<sup>57</sup> han demostrado ser capaces de catalizar la adición del enlace B-B al triple enlace C-C.

La diborilación de alquinos simétricos mediada por metales de transición conduce de forma sistemática a la formación de 1,2-diborilalquenos con estereoquímica *Z*,<sup>51,54,55b,55e,55g,58</sup> con unas pocas excepciones donde se observan mezclas de los isómeros *Z* y *E*<sup>52,57</sup> o la formación de 1,1-diborilalquenos, en el caso de alquinos terminales.<sup>59</sup>

Para un catalizador M-BR<sub>2</sub> (Esquema 1.1), el intermedio clave para la formación de 1,2-diborilalquenos es una especie (R<sub>2</sub>B)<sub>2</sub>M{(E)-β-C(R')=C(R'')BR<sub>2</sub>}, que puede formarse por inserción del alquino en un enlace M-BR<sub>2</sub> de un derivado M(BR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> o por adición oxidante del diborano a un complejo M{(E)-β-C(R')=C(R'')BR<sub>2</sub>}. La formación del isómero *Z* está favorecida debido a que la eliminación reductora del *Z*-1,2-diborilalqueno

es muy rápida. Sin embargo, cuando la formación del intermedio clave mencionado anteriormente, por adición oxidante de diborano y/o la eliminación reductora de *Z*-1,2-diborilalqueno ocurren a velocidades comparables a la velocidad de isomerización *E-Z* del grupo  $\beta$ -borilalqueno, o son más lentas, se observa la formación de *E*-1,2-diborilalqueno.



**Esquema 1.1:** Mecanismo de síntesis de 1,2-diborilalquenos.

La formación selectiva de (*E*)-diborilalquenos es un reto y ha sido observada de forma mayoritaria en pocas ocasiones, limitándose a sustratos funcionalizados.<sup>60</sup> Como acabamos de comentar, su formación a través de procesos de adición *trans* de diboranos a alquinos internos mediada por metales requiere, previamente a la eliminación reductora de la molécula de diborilalqueno, la isomerización *E-Z* del grupo  $\beta$ -borilalqueno del intermedio borilo- $M$ -{(*E*)- $\beta$ -borilalqueno}.

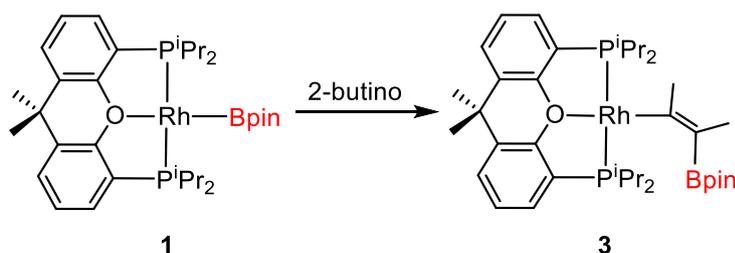
La isomerización *E-Z* de grupos  $\beta$ -borilalqueno coordinados a metales de transición ha sido observada en unos pocos casos, en compuestos generados a partir de alquinos terminales.<sup>61</sup> Sin embargo, los escasos complejos (*E*)- $\beta$ -borilalqueno aislados a partir de alquinos internos parecen ser estables a la isomerización.<sup>62</sup> De esta manera, el

estudio de dicha isomerización tiene una gran importancia de cara al diseño del primer complejo de un metal de transición capaz de catalizar de manera selectiva la adición *trans* de diboranos a alquinos internos no funcionalizados.

La relevancia de los procesos de borilación para preparar compuestos con enlaces B-C nos ha motivado a estudiar la reactividad de los complejos  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**1**) y  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2**) frente a alquinos internos simétricos. En la primera parte del Capítulo se muestra la inserción de 2-butino en el enlace Rh-B de la especie **1**, así como estudios cinéticos de la isomerización *E-Z* del  $\beta$ -borilalqueno resultante, en el contexto del primer catalizador de rodio para la diborilación de alquinos internos. En la segunda parte estudiamos la influencia del tamaño de los sustituyentes del alquino en estos procesos, lo que ha dado lugar al descubrimiento de un nuevo tipo de reacción de borilación. En la última parte extendemos el estudio a difenilacetileno y analizamos la influencia del grupo Bpin en el comportamiento del ligando boril-alqueno.

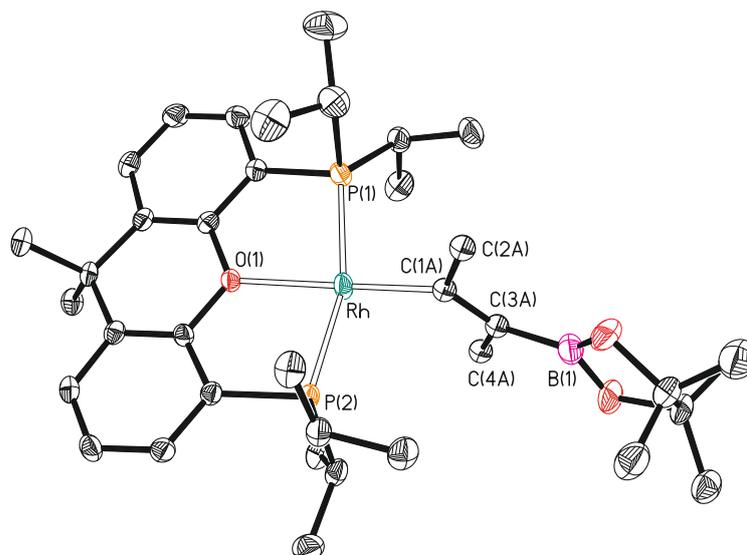
## 1.2. Inserción de 2-butino en el enlace Rh-B del complejo 1

El complejo **1** es un ejemplo notable de un derivado borilo tetracoordinado del grupo 8,<sup>26</sup> y se prepara por reacción del compuesto monohidruro **2**<sup>20,22</sup> con pinacolborano (HBpin). Como cabe esperar de su carácter insaturado, reacciona con alquinos internos. La adición de un equiv de 2-butino a sus disoluciones en pentano, a temperatura ambiente, conduce inmediatamente al derivado  $\beta$ -borilalqueno  $\text{Rh}\{(E)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**3**), como resultado de la adición concertada del enlace Rh-B al triple enlace C-C (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2:** Inserción de 2-buteno en el enlace Rh-B de **1**.

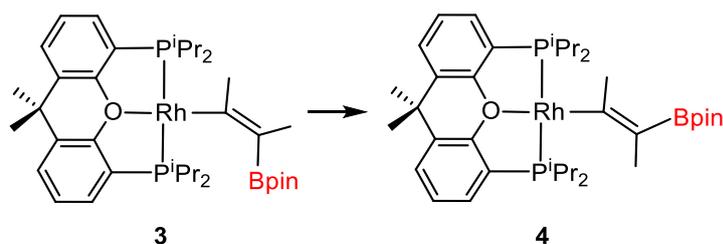
El complejo **3** se aísla como un sólido de color rojo con un rendimiento prácticamente cuantitativo y se ha caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.1) corrobora la estereoquímica *E* del grupo  $\beta$ -borilalqueno, que se dispone *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ( $\text{O-Rh-C(1)} = 175.89(10)^\circ$ ). Las distancias Rh-C(1) y C(1)-C(3) de 1.969(3) y 1.367(4) Å, respectivamente, están de acuerdo con las encontradas previamente en otros complejos de rodio con ligandos alqueno.<sup>63</sup> De acuerdo con la presencia de este grupo, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en tolueno deuterado, a 267 K muestra un doblete de tripletes ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 38.9$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.1$  Hz) a 187.1 ppm, correspondiente a C(1), mientras que el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  contiene una señal ancha a 31.2 ppm debida al sustituyente pinacolborilo. El esqueleto Rh(POP) presenta forma de T con el centro metálico situado en el vértice y con ángulos P(1)-Rh-P(2), P(1)-Rh-O(1), y P(2)-Rh-O(2) de 162.79(3), 82.00(5) y 81.56(5)°, respectivamente. Así, la geometría alrededor del centro metálico es prácticamente plano-cuadrada, con los ligandos fosfina equivalentes. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un doblete a 32.8 ppm con un valor de la constante de acoplamiento P-Rh de 193.6 Hz, característica de sistemas de Rh(I). La mayor desviación del plano formado por los átomos Rh, C(1), O(1), P(1), y P(2) es de 0.0702 Å e implica al átomo de Rh.



**Figura 1.1:** Diagrama molecular del complejo **3** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh–P(1) = 2.2396(8), Rh–P(2) = 2.2489(8), Rh–O(1) = 2.231(2), Rh–C(1) = 1.969(3), C(1)–C(3) = 1.367(4); P(1)–Rh–P(2) = 162.79(3), O(1)–Rh–C(1) = 175.89(10), P(1)–Rh–O(1) = 82.00(5), P(2)–Rh–O(1) = 81.56(5)°.

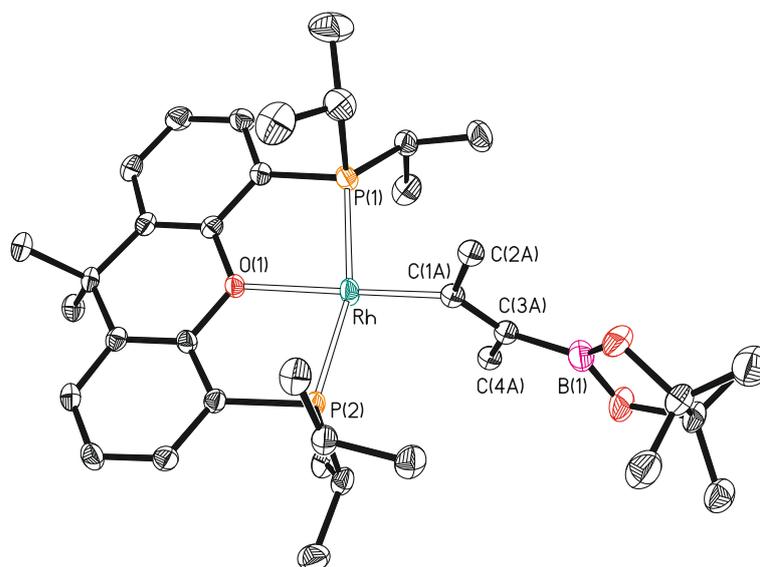
### 1.3. Isomerización *E*–*Z* del grupo $\beta$ -borilalqueno de **3**

Como se ha mencionado en la introducción de esta Memoria, el triple enlace C–N de nitrilos aromáticos también se adiciona al enlace Rh–B del complejo **1**. Las especies  $\text{Rh}\{\text{C}(\text{arilo})=\text{NBpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  resultantes son inestables y evolucionan a los correspondientes derivados  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  como resultado de la eliminación de CNBpin.<sup>24</sup> El complejo **3** no experimenta una reacción similar, liberando  $\text{MeC}\equiv\text{CBpin}$ . Sin embargo, también es inestable. En tolueno o pentano experimenta una reacción de isomerización *E*–*Z* obteniéndose el derivado  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**4**), el cual se aísla como un sólido de color rojo con un rendimiento del 86% (Esquema 1.3).



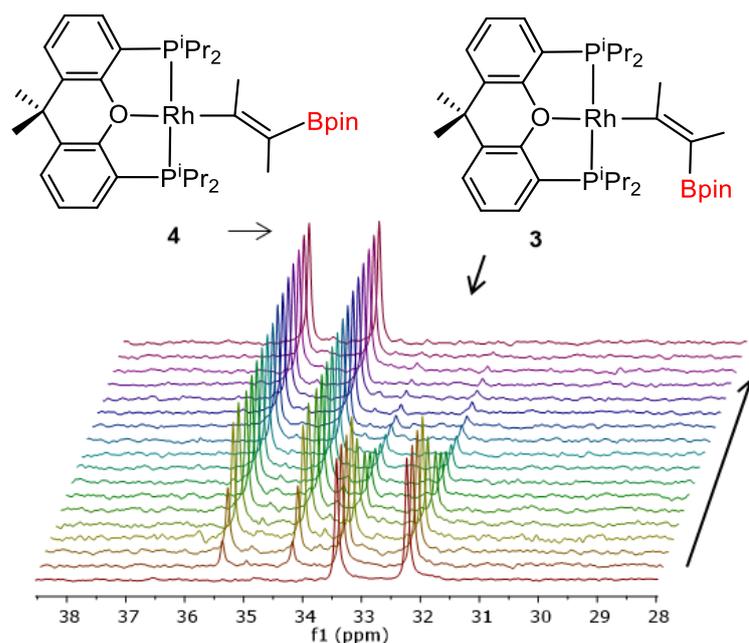
**Esquema 1.3:** Isomerización de **3** en **4**.

El complejo **4** se ha caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.2) corrobora la estereoquímica *Z* del grupo  $\beta$ -borilalqueno y, por tanto, evidencia el proceso de isomerización. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de rodio es similar al del complejo **3** con ángulos O–Rh–C(1A) y P(1)–Rh–P(2) de 174.14(13) y 162.07(3)°, respectivamente. Los datos espectroscópicos característicos del ligando  $\beta$ -borilalqueno en benceno deuterado son un doblete de tripletes ( $^1J_{C-Rh} = 38.2$ ,  $^2J_{C-P} = 11.0$  Hz) a 194.8 ppm correspondiente al átomo de carbono metalado Rh–C en el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  y una señal ancha a 30.6 ppm debida al sustituyente pinacolborilo en el espectro de RMN de  $^{11}B$ . El espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  muestra un doblete ( $^1J_{P-Rh} = 191.0$ ) a 34.8 ppm.



**Figura 1.2:** Diagrama molecular del complejo **4** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh–P(1) = 2.2375(8), Rh–P(2) = 2.2482(8), Rh–O(1) = 2.2343(18), Rh–C(1A) = 1.997(4), C(1A)–C(3A) = 1.356(5); P(1)–Rh–P(2) = 162.07(3), O(1)–Rh–C(1A) = 174.14(13), P(1)–Rh–O(1) = 81.76(5), P(2)–Rh–O(2) = 81.57(5).

El proceso de isomerización en tolueno se siguió por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en el intervalo de temperaturas 313 - 353 K. La desaparición de **3** con la correspondiente aparición de **4**, mostrada en la Figura 1.3 para la transformación a 333 K, es una función exponencial del tiempo, de acuerdo con un proceso de primer orden, el cual se ajusta a la expresión recogida en la ecuación 1.3.



**Figura 1.3:** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (161.98 MHz, tolueno- $d_8$ , 333 K) mostrando la isomerización de **3** en **4** en función del tiempo.

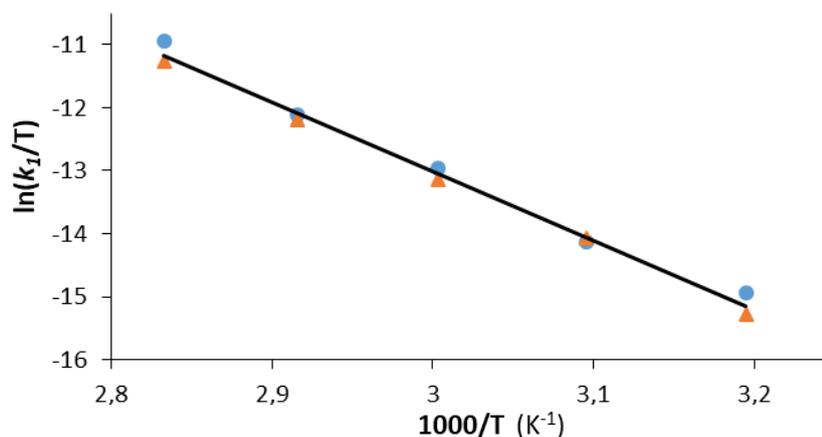
$$\ln \frac{[\mathbf{3}]}{[\mathbf{3}]_0} = -k_1 t \quad (\text{ec. 1.3})$$

En esta ecuación  $[\mathbf{3}]_0$  es la concentración inicial de **3** y  $[\mathbf{3}]$  es la concentración a un tiempo  $t$ . Los valores obtenidos para las constantes de velocidad  $k_1$  en el rango de temperatura estudiado se recogen en la Tabla 1.1. Los parámetros de activación obtenidos mediante un análisis de Eyring (Figura 1.4) son  $\Delta H^\ddagger = 21.9 \pm 1.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -7.4 \pm 5 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , que conducen a un valor de  $\Delta G^\ddagger$  a 298 K de  $24.1 \pm 3.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El valor ligeramente negativo de la entropía de activación es consistente con un proceso

intramolecular, que transcurre a través de un estado de transición geoméricamente muy ordenado.

**Tabla 1.1.** Valores de las constantes de velocidad  $k_1$  ( $s^{-1}$ ) para la isomerización de **3** en **4** calculados a partir de las ecuaciones 1.3 y 1.7, como función de la temperatura (K).

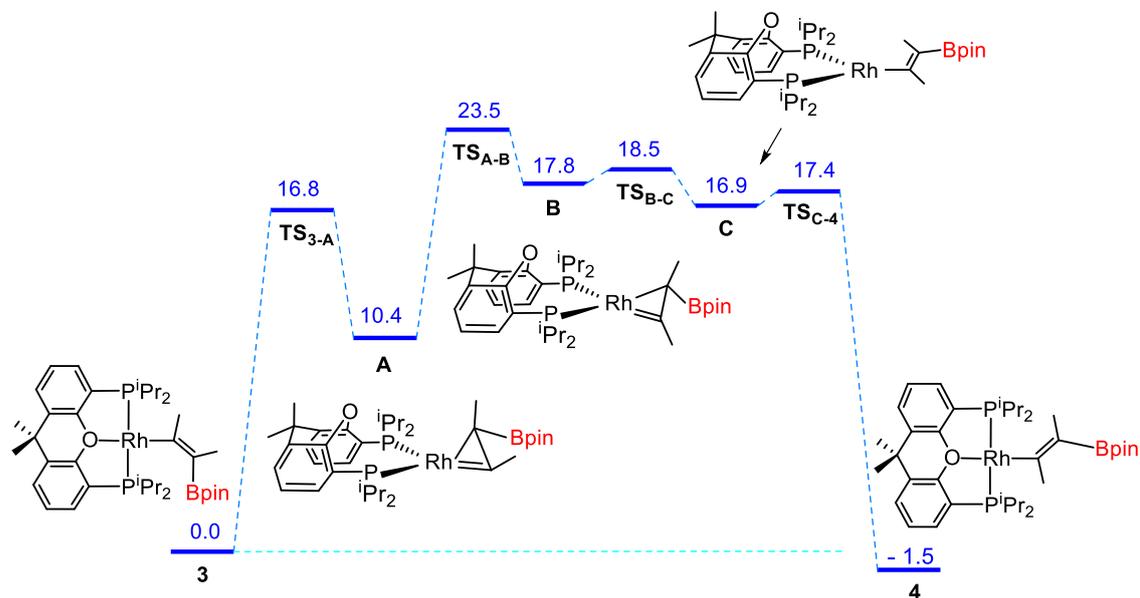
| Temperatura | $k_1$ (ec. 1.3)               | $k_1$ (ec. 1.7)               |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 313         | $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | $(7.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ |
| 323         | $(2.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | $(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ |
| 333         | $(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | $(6.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ |
| 343         | $(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ | $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ |
| 353         | $(6.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ | $(4.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ |



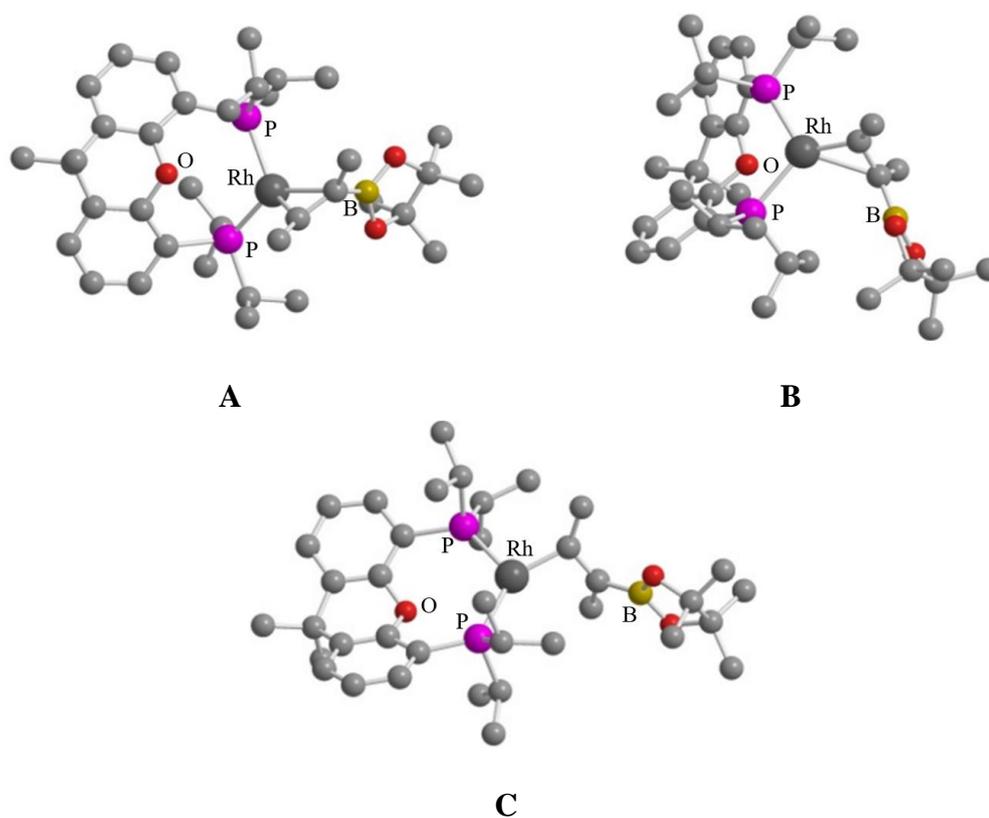
**Figura 1.4.** Gráfica de Eyring para la isomerización de **3** en **4**. (●) Valores de  $k_1$  calculados de acuerdo a la ecuación 1.3. (▲) Valores de  $k_1$  calculados a partir de la ecuación 1.7 en presencia de  $B_2pin_2$ .

La isomerización *E-Z* de ligandos alqueno sustituidos en posición  $\beta$  generalmente se explica a partir de dos aproximaciones<sup>64</sup> basadas en los trabajos de Crabtree<sup>65</sup> y Ojima<sup>66</sup> acerca del mecanismo de adición *trans* de silanos a alquinos: a través de metalaciclopropanos o de carbenos zwitteriónicos. Aunque la isomerización a través de intermedios metalaciclopropano es la más aceptada, todavía no está claro mediante qué mecanismo ocurre el proceso. Con el objetivo de entender cómo ocurre la isomerización de **3** en **4** se han llevado a cabo cálculos DFT (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G\*\*). Los

cambios en la energía libre ( $\Delta G$ ) se tabularon en tolueno a temperatura ambiente. La Figura 1.5 muestra el perfil de energía de la transformación, mientras que la Figura 1.6 recoge las estructuras optimizadas de los intermedios **A**, **B** y **C**.



**Figura 1.5.** Perfil de energía ( $\Delta G$ , tolueno, 298.15 K) para la isomerización de **3** a **4**.



**Figura 1.6.** Estructuras optimizadas de los intermedios **A**, **B** y **C**.

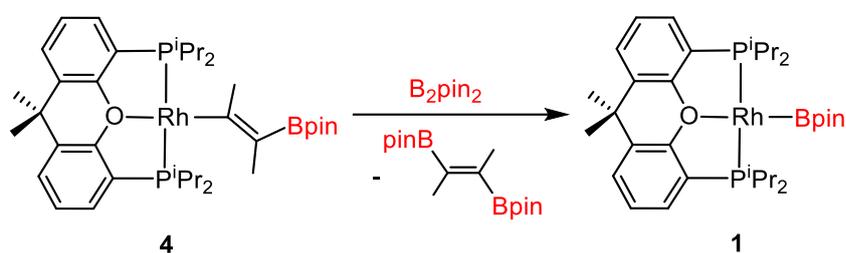
La isomerización tiene lugar a través de los intermedios **A-C**, los cuales se sitúan 10.4, 17.8 y 16.9 kcal·mol<sup>-1</sup> por encima de **3**. La coordinación del átomo C<sub>β</sub> del ligando borilalquenilo de **3** al átomo de rodio conlleva la descoordinación del átomo de oxígeno de la difosfina, que actúa como κ<sup>2</sup>-P,P. Dicho proceso ocurre en un único paso, con una energía de activación de 16.8 kcal mol<sup>-1</sup>. La capacidad de las difosfinas tipo xantphos, incluyendo las sustituidas con grupos alquilo,<sup>12,15,28,67</sup> para adaptar su modo de coordinación a los requerimientos de las reacciones ha sido demostrada previamente, en particular por el grupo de Weller.<sup>10,27,68</sup> La formación del rodaciclopropeno **A** aumenta el impedimento estérico entre la fosfina y los sustituyentes del grupo borilalquenilo. Como consecuencia, este intermedio muestra una notable distorsión del plano de coordinación hacia una geometría tetraédrica, que conduce a un aumento del ángulo diedro entre los planos PRhP y CRhC de 44.6°. La transformación de **A** en **B** también tiene lugar en un proceso de un solo paso, el cual implica una rotación de 96° en el sentido de las agujas del reloj del enlace C-C del metalacilo con respecto a un plano de coordinación ideal. La rotación genera un fuerte impedimento estérico entre el grupo metilo unido al átomo C(sp<sup>2</sup>) y los sustituyentes de la difosfina, dando lugar a un giro de 90° del mismo con respecto al enlace C-C. Este movimiento invierte la posición relativa de los sustituyentes metilo del rodaciclopropeno. La transformación ocurre a través del estado de transición **TS<sub>A-B</sub>** con una energía de activación de 23.5 kcal·mol<sup>-1</sup>. Este dato permite el cálculo de los valores de entalpía y entropía de activación, 22.7 y -2.8 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente, que son comparables con los obtenidos a partir del análisis de Eyring mostrado en la Figura 1.4. En el estado de transición **TS<sub>A-B</sub>**, la coordinación alrededor del átomo de rodio es prácticamente plano-cuadrada y el ángulo diedro entre los planos PRhP y CRhC es 2.09°. Una vez se ha formado el metalacilo, el centro metálico disocia el átomo de carbono disustituido. La disociación tiene una energía de activación muy baja, de 0.7 kcal·mol<sup>-1</sup>, y el intermedio

resultante tricoordinado **C** es  $0.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más estable que **B**. La desestabilización generada por la reducción en el número de coordinación se compensa por la disminución del impedimento estérico. El intermedio **C** es el análogo  $\beta$ -borilalquenilo del monohidruro tricoordinado  $\text{RhH}\{\kappa^2\text{-P,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ , el cual ha sido propuesto como la especie clave para la deshidrogenación de amoniaco borano catalizada por el complejo monohidruro plano-cuadrado  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**2**).<sup>28</sup> La coordinación del átomo de oxígeno de la difosfina a través de **TSC-4**, con una energía de activación de  $0.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conduce a **4**, que es  $1.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  más estable que **3**.

Los cálculos DFT no apoyan una vía a través de carbenos zwitteriónicos para el proceso de isomerización de **3** en **4**. La estructura resultante de una rotación de  $90^\circ$  del grupo pinBCMe con respecto al enlace  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  del ligando  $\beta$ -borilalquenilo de **3** colapsa en **A**.

#### 1.4. Reacción de **4** con $\text{B}_2\text{pin}_2$

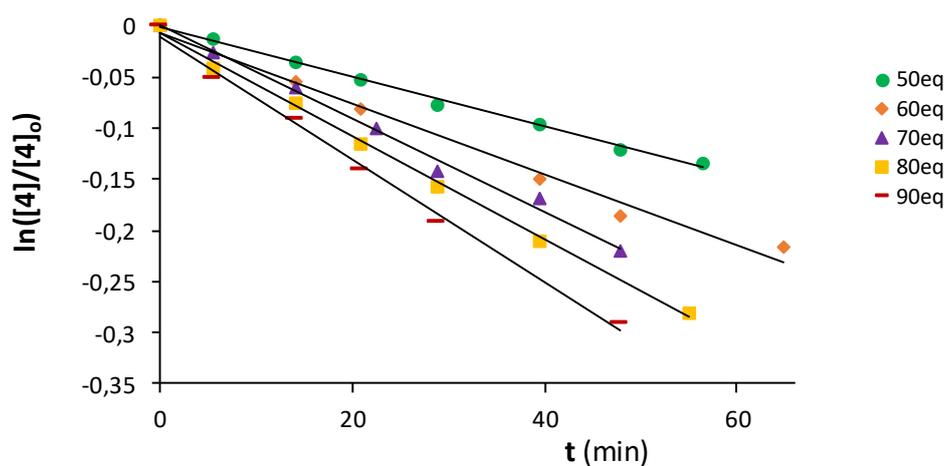
El complejo **4** reacciona con  $\text{B}_2\text{pin}_2$ , en tolueno, para dar el compuesto (*E*)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin y regenerar **1** (Esquema 1.4).



Esquema 1.4. Reacción de **4** con  $\text{B}_2\text{pin}_2$ .

La transformación se monitorizó por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en el rango de temperaturas de 313 – 353 K, con concentraciones de  $\text{B}_2\text{pin}_2$  entre 1.64 y 2.95 M, y

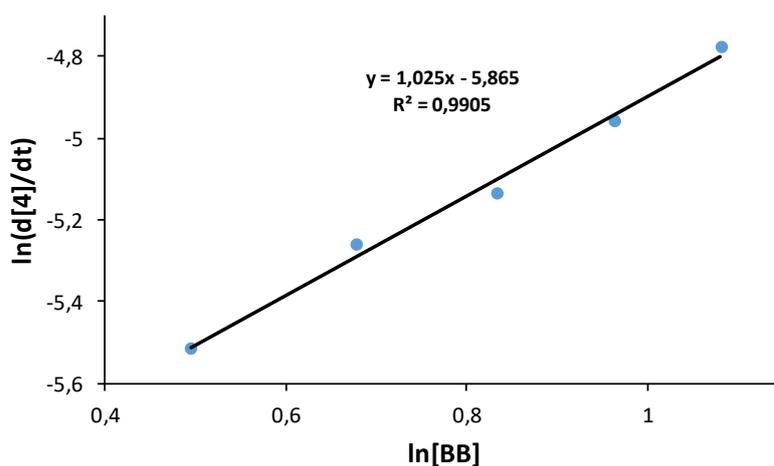
partiendo de una concentración de **4** de 0.033 M. Bajo estas condiciones, la disminución de **4** con el aumento correspondiente de **1** es una función exponencial que depende del tiempo, de acuerdo con un proceso de *pseudo* primer orden. Así, las constantes de velocidad  $k_{obs}$ , para cada concentración de  $B_2pin_2$  empleada y para cada temperatura, se han calculado por medio de la representación gráfica (Figura 1.7) de la expresión recogida en la ecuación 1.4.



**Figura 1.7.** Representación gráfica de la ecuación 1.4 para las diferentes concentraciones empleadas de  $B_2pin_2$  a 333 K. (●) 1.64 M, (◊) 1.97 M, (▲) 2.30 M, (■) 2.62 M, (—) 2.95 M.

$$\ln \frac{[4]}{[4]_0} = -k_{obs}t \quad (\text{ec. 1.4})$$

La representación de  $\ln(d[4]/dt)$  frente a  $\ln[B_2pin_2]$  es una línea recta de pendiente 1.02 (Figura 1.8), lo que demuestra que el proceso es también de primer orden con respecto a la concentración de  $B_2pin_2$ . Por lo tanto, la ecuación de velocidad es la mostrada en la ecuación 1.5.



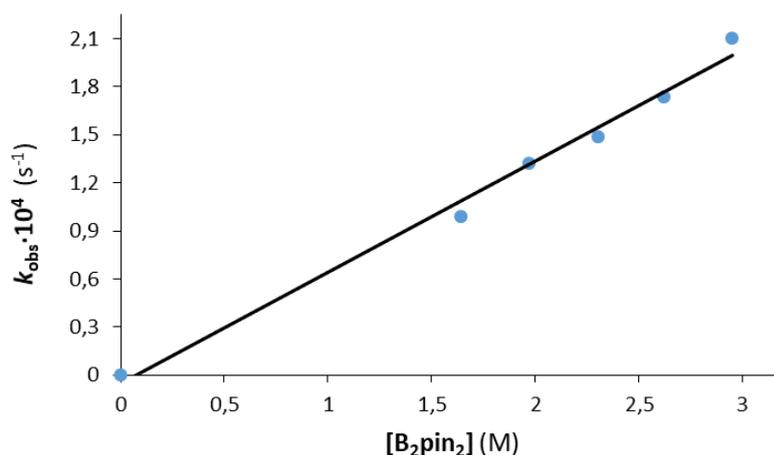
**Figura 1.8.** Representación de  $\ln(d[4]/dt)$  con respecto a  $\ln[B_2pin_2]$ .

$$\frac{d[1]}{dt} = -\frac{d[4]}{dt} = k_3[4][B_2pin_2] \quad (\text{ec. 1.5})$$

y donde

$$k_3[B_2pin_2] = k_{obs} \quad (\text{ec. 1.6})$$

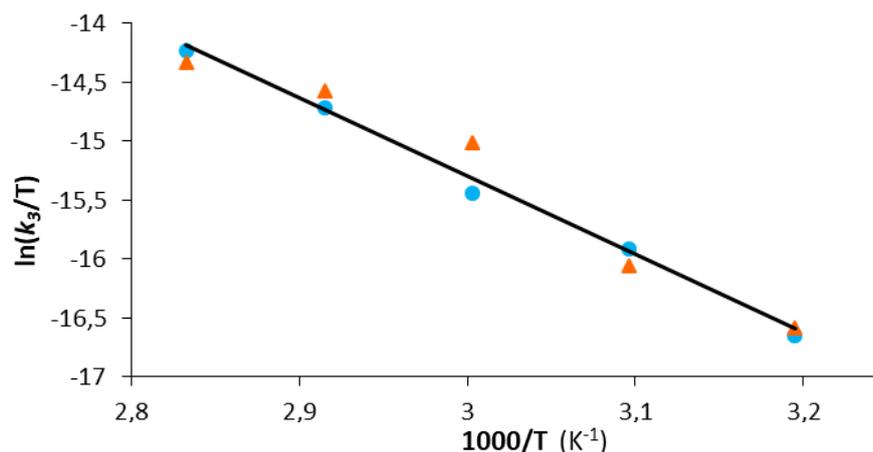
La representación de  $k_{obs}$  frente a la concentración de  $B_2pin_2$  (Figura 1.9) nos permite conocer la constante de velocidad  $k_3$  para una temperatura dada. Los valores obtenidos en el rango de temperatura estudiado se recogen en la Tabla 1.2. Los parámetros de activación calculados mediante el análisis de Eyring (Figura 1.10) son  $\Delta H^\ddagger = 13.2 \pm 2.2$  kcal·mol<sup>-1</sup> y  $\Delta S^\ddagger = -37.9 \pm 6.6$  cal·K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, de los que deriva un valor de  $\Delta G^\ddagger$  a 298 K de  $24.5 \pm 4.2$  kcal·mol<sup>-1</sup>. El valor significativamente negativo de la entropía de activación es consistente con un proceso de metátesis de enlace  $\sigma$  entre el enlace B-B del diborano y el enlace Rh-C de **4**, el cual ocurre de un modo concertado a través de un estado de transición de cuatro centros cuatro electrones altamente orientado geoméricamente, y que evita la adición oxidante del enlace B-B al centro metálico y la consiguiente eliminación reductora del diborilalqueno.<sup>69</sup>



**Figura 1.9.** Representación de  $k_{\text{obs}}$  en función de la concentración de  $\text{B}_2\text{pin}_2$  para la reacción del complejo **4** con  $\text{B}_2\text{pin}_2$  a 333 K.

**Tabla 1.2.** Concentraciones (M) y constantes de velocidad  $k_{\text{obs}}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) para la formación de (*E*)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin, partiendo de **4** y de **3**, y  $k_3$  ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) en función de la temperatura (K).

| T   | [4] <sub>o</sub> | [3] <sub>o</sub> | [B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub> ] | $k_{\text{obs}}$ (ec. 1.4)    | $k_{\text{obs}}$ (ec. 1.9)    | $k_3$                         |
|-----|------------------|------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 313 | 0.033            | -                | 2.30                               | $(4.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$ | -                             | $(1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ |
| 313 | -                | 0.033            | 2.30                               | -                             | $(4.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ | $(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ |
| 323 | 0.033            | -                | 2.30                               | $(9.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$ | -                             | $(4.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$ |
| 323 | -                | 0.033            | 2.30                               | -                             | $(7.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ | $(3.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ |
| 333 | 0.033            | -                | 1.64                               | $(9.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ | -                             | $(6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ |
| 333 | 0.033            | -                | 1.97                               | $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ | -                             | $(6.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ |
| 333 | 0.033            | -                | 2.30                               | $(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | -                             | $(6.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ |
| 333 | -                | 0.033            | 2.30                               | -                             | $(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ | $(9.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ |
| 333 | 0.033            | -                | 2.62                               | $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | -                             | $(6.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ |
| 333 | 0.033            | -                | 2.95                               | $(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | -                             | $(7.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ |
| 343 | 0.033            | -                | 2.30                               | $(3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | -                             | $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ |
| 343 | -                | 0.033            | 2.30                               | -                             | $(3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | $(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ |
| 353 | 0.033            | -                | 2.30                               | $(5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | -                             | $(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ |
| 353 | -                | 0.033            | 2.30                               | -                             | $(4.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ | $(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ |



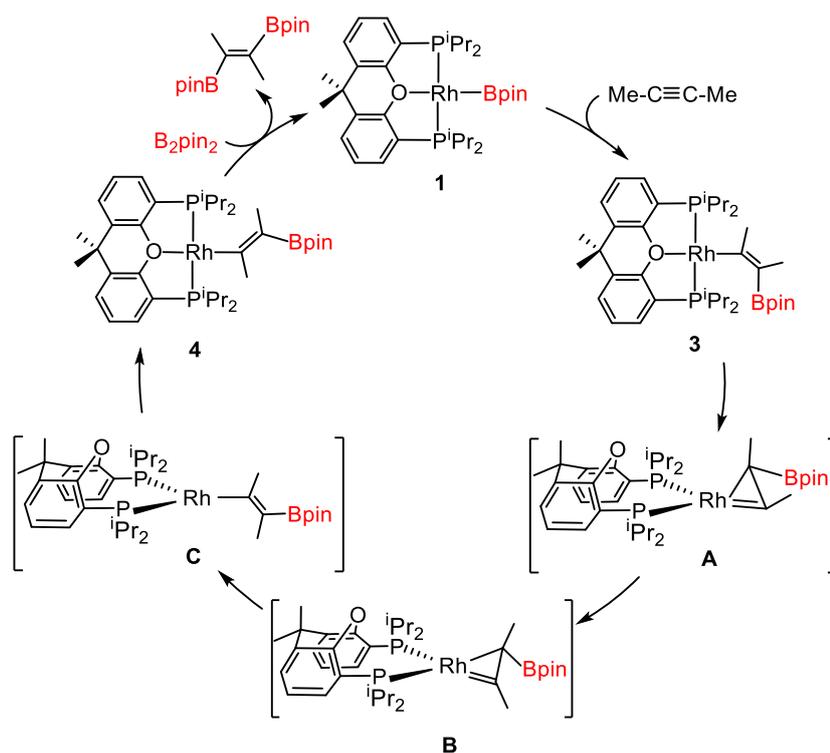
**Figura 1.10.** Representación de Eyring para la reacción de **4** con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>. (●) Partiendo de **4**. (▲) Partiendo de **3**.

La inserción del alquino en el enlace Rh-B de **1** (Esquema 1.2), la isomerización de **3** en **4** (Esquema 1.3) y la reacción de este último con el diborano (Esquema 1.4) forman un ciclo para la primera diborilación *anti* de un alquino interno no funcionalizado mediada por un metal, donde la isomerización *E-Z* del grupo  $\beta$ -borilalqueno, en particular la transformación del metalaciclopropeno *syn* **A** en su isómero *anti* **B**, y la reacción del isómero *Z* **4** con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> tienen energías de activación similares (Esquema 1.5). En contraste con **4**, el isómero (*E*)- $\beta$ -borilalqueno **3** no reacciona con el diborano. Entre 313 y 353 K, el tratamiento de disoluciones 0.033 M de **3** en tolueno deuterado con 2.30 M de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> reproduce fielmente la secuencia de eventos representados en el Esquema 1.5. La Figura 1.11 muestra el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la mezcla de reacción, en función del tiempo, a 333 K. La dependencia de las cantidades de **3**, **4** y **1** con el tiempo (Figura 1.12) es la esperada para dos reacciones irreversibles consecutivas y se ajusta a las ecuaciones 1.7-1.9, respectivamente.<sup>70</sup> Las constantes de velocidad *k*<sub>1</sub> y *k*<sub>3</sub> (vía ecuación 1.6) obtenidas de esta expresión (Tablas 1.1 y 1.2, respectivamente) se ajustan al mismo análisis de Eyring que las obtenidas de las ecuaciones 1.3 y 1.6 (a través de la ecuación 1.4), como muestran las Figuras 1.4 y 1.10.

$$[3] = [3]_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{ec. 1.7})$$

$$[4] = \frac{[3]_0 k_1}{k_{\text{obs}} - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_{\text{obs}} t}] \quad (\text{ec. 1.8})$$

$$[1] = [3]_0 + \frac{[3]_0}{k_1 - k_{\text{obs}}} [k_{\text{obs}} e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_{\text{obs}} t}] \quad (\text{ec. 1.9})$$



Esquema 1.5. Adición *anti* estequiométrica de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> a 2-butino.

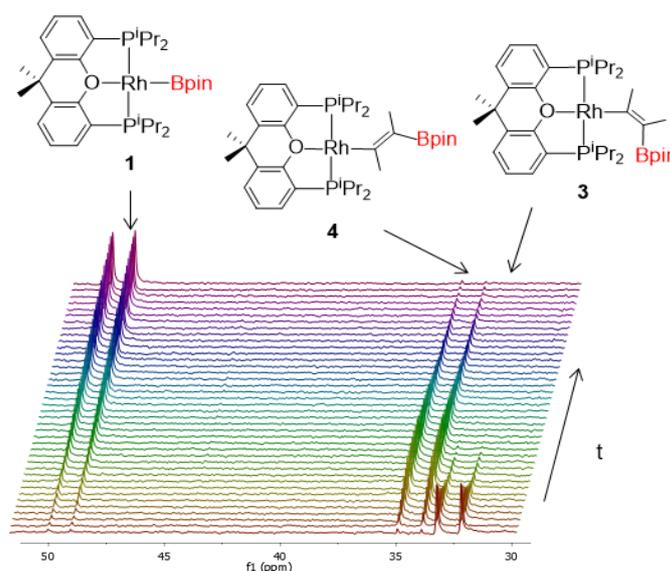
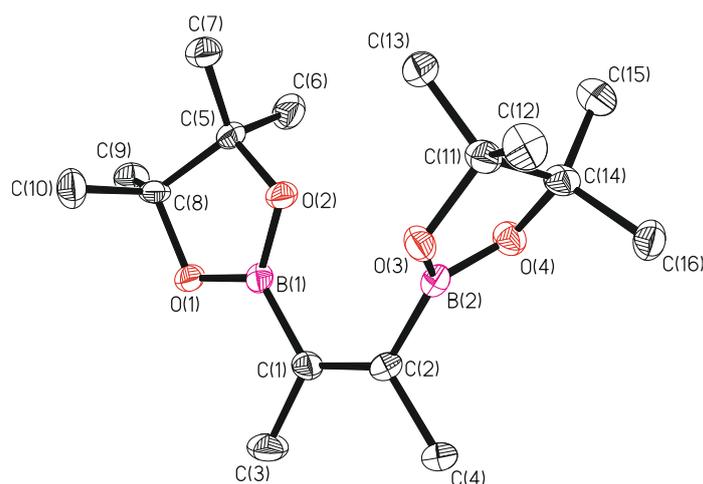


Figura 1.11. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (161.98 MHz, tolueno-*d*<sub>8</sub>, 333 K) mostrando el curso de la reacción de 3 con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.

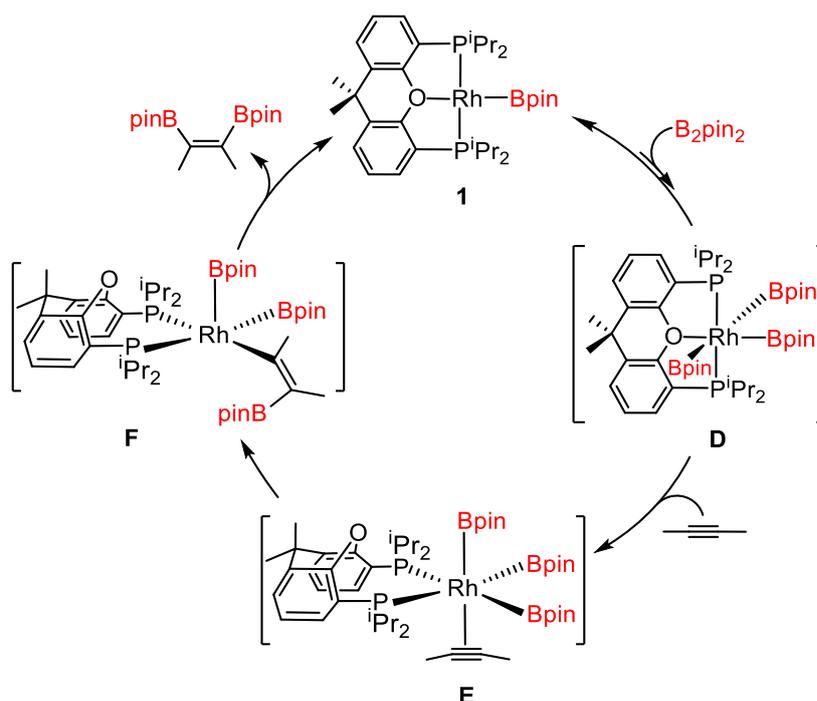




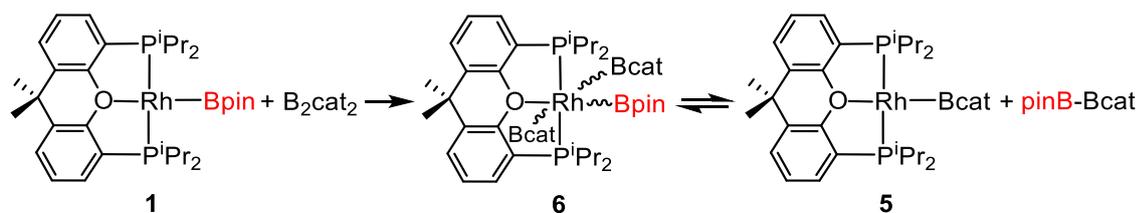
**Figura 1.13.** Diagrama molecular de (Z)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin. Los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

La formación exclusiva del producto resultante de la adición *syn* del diborano al enlace triple C-C del alquino indica que el ciclo mostrado en el Esquema 1.5 (ruta alquino) no juega ningún papel en la catálisis. La adición de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> a **1** debería ser, por lo tanto, el primer paso del proceso catalítico, el cual podría tener lugar a través del ciclo mostrado en el Esquema 1.6 (ruta diborano). Con el fin de obtener indicios acerca de la naturaleza de los intermedios clave y de la preferencia cinética o termodinámica de esta ruta, hemos analizado por espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} la adición de 25 equiv de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> a disoluciones de **1** en tolueno, entre 298 K y 193 K. Aunque no se observan cambios en el espectro de **1** en este rango de temperaturas, no podemos descartar la formación del intermedio Rh(Bpin)<sub>3</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} (**D**), ya que este podría estar cinéticamente favorecido bajo las condiciones catalíticas. De hecho, la ruta diborano está cinéticamente favorecida y la formación del producto de adición *syn* tiene lugar vía **D**. De acuerdo con esto, hemos observado que el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la disolución resultante de la adición de 2 equiv de B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> a disoluciones en tolueno deuterado de **1** muestra, tras 5 min a temperatura ambiente, la resonancia característica de Rh(Bcat){κ<sup>3</sup>-P,O,P-xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} (**5**; δ <sup>31</sup>P 54.5, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 159.9 Hz)<sup>26</sup> acompañada de un doblete ancho (δ <sup>31</sup>P 31.5,

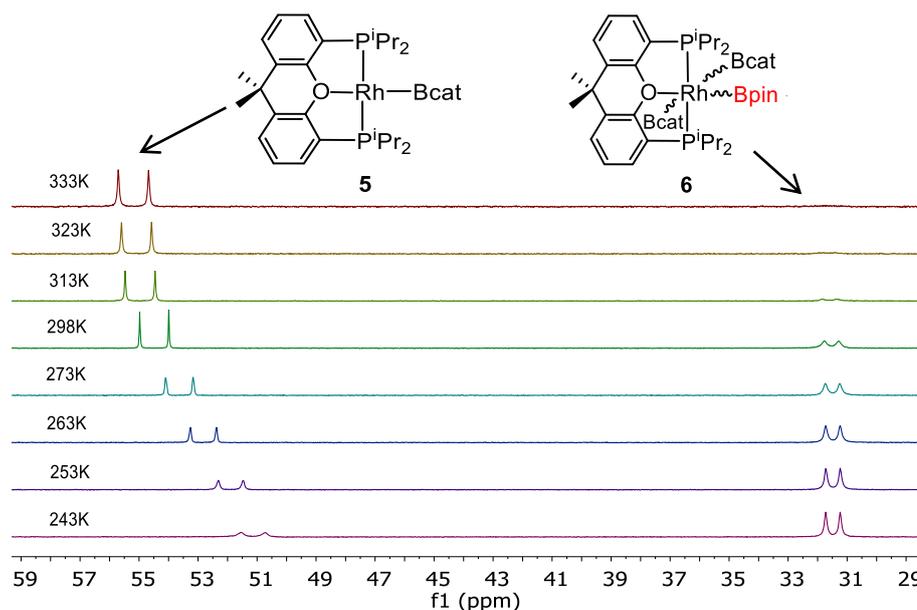
$^1J_{\text{P-Rh}} = 78.1 \text{ Hz}$ ) que podría corresponder al derivado de rodio(III)  $\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Bcat})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**5**), intermedio clave en el intercambio Bpin/Bcat (Esquema 1.7). A 333 K, el complejo de rodio(I) **5** es la única especie detectada en el espectro, mientras que la relación molar Rh(I):Rh(III) es 26:74 a 243 K (Figura 1.14). El espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente contiene, de forma consistente, una resonancia ancha a 31.2 ppm, la cual puede ser asignada al diborano no simétrico pinB-Bcat.<sup>71</sup> El ensanchamiento de la resonancia correspondiente a **6** al aumentar la temperatura puede deberse a un proceso dinámico que implica la disociación del átomo de oxígeno de la difosfina. En este contexto, tanto el complejo **6** como **D** son especies saturadas y por tanto la eliminación reductora de pinB-Bcat para dar **5** como la coordinación del alquino (**E**) para dar **F**, por inserción del triple enlace C-C en uno de los enlaces Rh-B, requieren de la disociación del átomo de oxígeno. El menor requerimiento estérico del grupo Bcat con respecto a Bpin puede explicar porqué **6** es más estable que **D**. Las razones electrónicas no parecen ser relevantes. Aunque el grupo Bcat es mejor  $\pi$  aceptor que el ligando Bpin,<sup>72</sup> la basicidad del centro de rodio(III) es muy pobre.<sup>73</sup>



Esquema 1.6. Adición catalítica *syn* de  $\text{B}_2\text{pin}_2$  a 2-butino.



**Esquema 1.7.** Reacción del complejo **1** con  $\text{B}_2\text{cat}_2$ .



**Figura 1.14.** Extracto del espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (161.98 MHz, tolueno- $d_8$ ) mostrando los productos de la reacción de **1** con  $\text{B}_2\text{cat}_2$  en función de la temperatura.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha sido capaz de aislar y caracterizar el compuesto relacionado de iridio  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ , evidenciando de esta forma la capacidad del intermedio  $\text{Ir}(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  para activar y adicionar enlaces B-B.<sup>25</sup>

## 1.6. Borilación catalítica de 3-hexino y 4-octino

El complejo **1** cataliza la borilación de 3-hexino y 4-octino. Sin embargo, y en contraste con lo esperado de acuerdo con la reacción previa con 2-butino, no se observa la



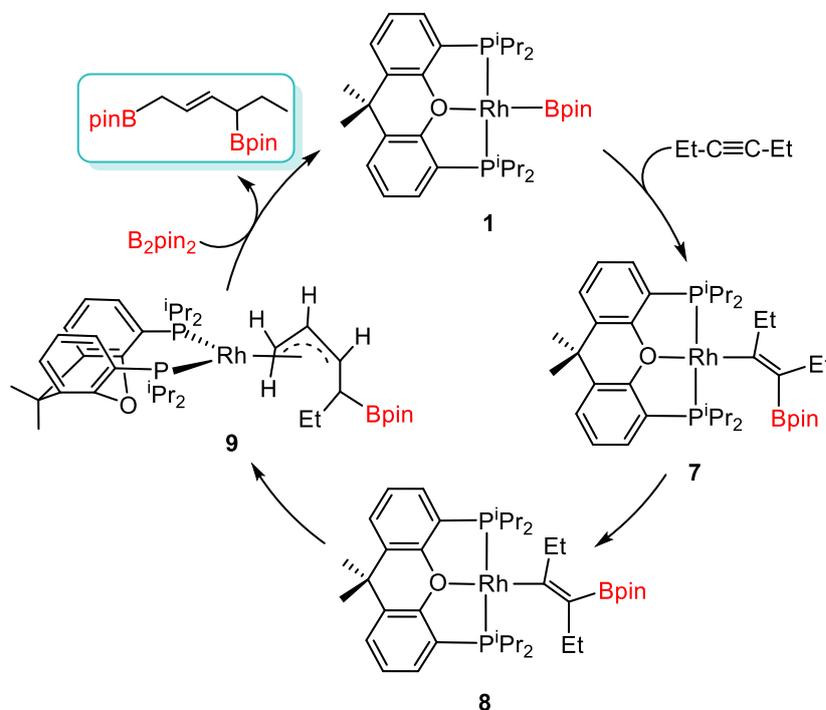
C-C, generado de la reducción del triple enlace C-C, por un grupo pinacolborilo. Las monoolefinas parecen ser el resultado de una reacción de hidroborilación clásica de alquinos internos.

La adición de diborano a alquinos internos normalmente tiene lugar sobre dos átomos de la misma molécula. La ruptura bidireccional del enlace B-B observada en este caso es poco habitual. Con el fin de entender los resultados recogidos en las ecuaciones 1.11 y 1.12 y con el fin de conocer lo que realmente está sucediendo, decidimos estudiar las reacciones estequiométricas de estos alquinos con **1**.

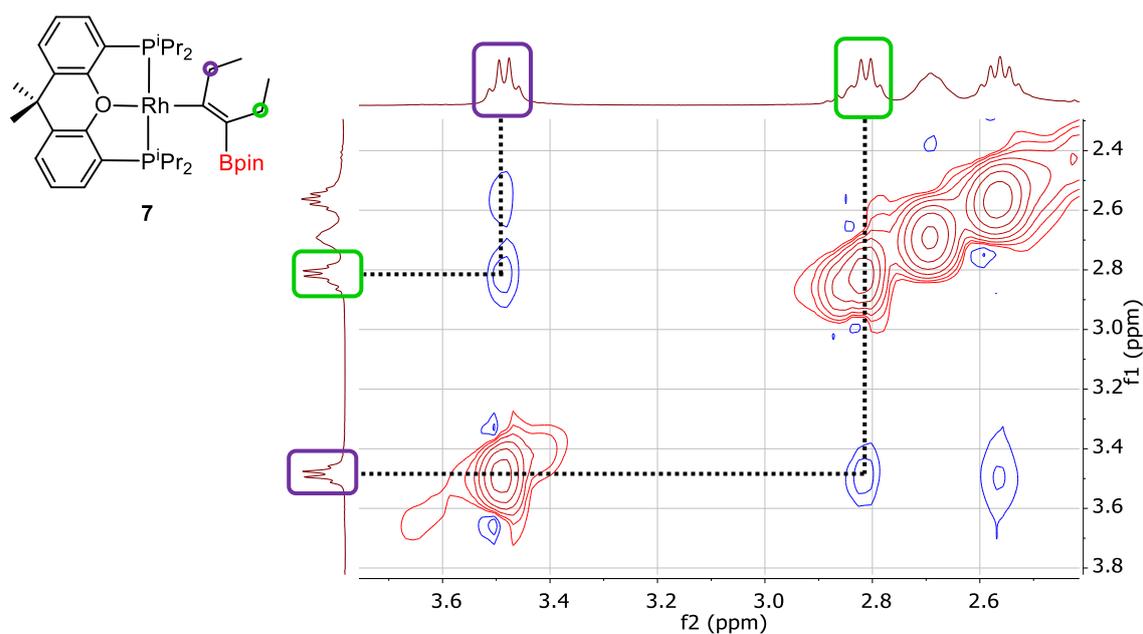
### 1.7. Reacciones estequiométricas de **1** con 3-hexino y 4-octino

La adición de 1.0 equiv de 3-hexino a disoluciones de **1** en tolueno deuterado a 253 K conduce a la formación de la especie  $\text{Rh}\{(E)\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**7**), resultado de la inserción del alquino en el enlace Rh-Bpin (Esquema 1.8). A temperatura ambiente el grupo  $\beta$ -borilalquenilo isomeriza para dar  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**8**). Ambas reacciones, inserción e isomerización, son procesos cuantitativos. Como consecuencia, el complejo **8** se aísla con un rendimiento superior al 90%. La presencia del grupo  $\beta$ -borilalquenilo en estos compuestos se apoya en la presencia de un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} \approx 39$  Hz) de tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} \approx 11$  Hz), a 190.5 ppm para **7** y 197.9 ppm para **8**, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR y una resonancia ancha, a 32.4 ppm para **7** y 30.6 ppm para **8**, en los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$ , correspondientes al átomo de carbono Rh-C y al sustituyente pinacolborilo del grupo  $\beta$ -borilalquenilo, respectivamente. La estequiometría del doble enlace C-C se dedujo del comportamiento de las resonancias de los grupos etilo  $\text{CH}_2$  en experimentos bidimensionales  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY. La Figura 1.15 muestra una vista parcial del espectro  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY del complejo **7**, donde se observan señales de cruce entre las

resonancias asignadas a los grupos CH<sub>2</sub> de los sustituyentes etilo, demostrando su proximidad espacial. Los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestran un doblete (<sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> ≈ 195 Hz) entre 30 y 33 ppm para los grupos equivalentes P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> de la difosfina.



**Esquema 1.8.** Bis(borilación) estequiométrica de 3-hexino mediada por rodio.

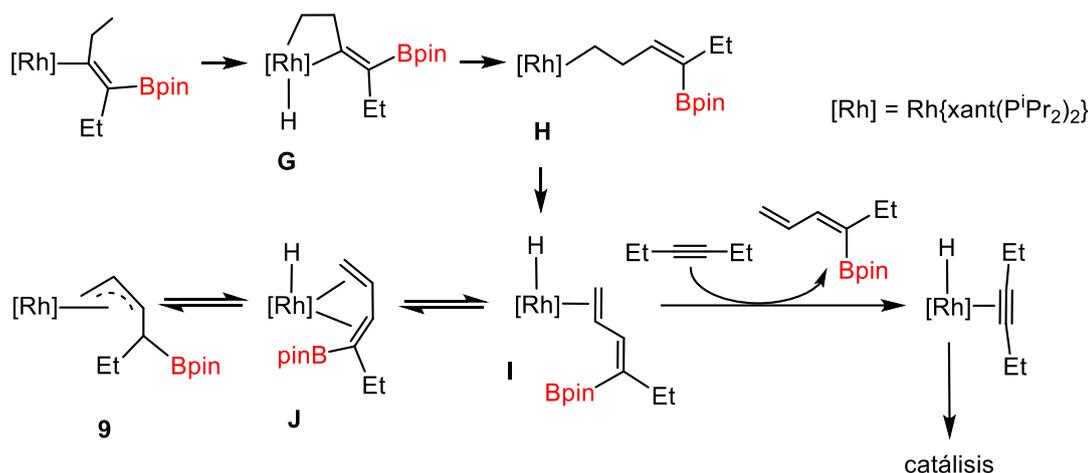


**Figura 1.15.** Vista parcial del experimento bidimensional <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H NOESY (400.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K) de Rh{(E)-C(Et)=C(Et)Bpin}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (7).

El complejo **8** experimenta una segunda isomerización, en pentano, a 50 °C. Tras 24 h en dichas condiciones, se transforma cuantitativamente en su isómero alilo Rh{ $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>CHCHCH(Bpin)Et}{ $\kappa^2$ -P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**9**). De acuerdo con la formación del grupo alilo, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del nuevo compuesto, en benceno deuterado, a 298 K contiene cuatro señales alílicas características a 4.90 (H<sub>c</sub>), 4.00 (H<sub>i</sub>), 3.28 (H<sub>t</sub>) y 1.83 (H<sub>i</sub>) ppm, que presentan señal de cruce en el espectro bidimensional <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HSQC con las resonancias de <sup>13</sup>C a 93.1 (C<sub>c</sub>), 66.6 (C<sub>i</sub>) y 42.9 (C<sub>t</sub>) ppm. La coordinación  $\eta^3$  del grupo alilo induce un cambio en el modo de coordinación de la difosfina, que pasa a actuar como  $\kappa^2$ -P,P. Este hecho está apoyado por el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a 193 K, en tolueno deuterado, que muestra dos grupos de dobletes de dobletes con valores de las constantes de acoplamiento <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> y <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> de alrededor de 190 Hz y 24.4 y 19.1 Hz, respectivamente, a 41.4 y 39.7 ppm (minoritario) y 28.1 y 25.1 ppm (mayoritario), correspondientes a los grupos inequivalentes P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> de los dos posibles diastereoisómeros que pueden generarse como consecuencia de la quiralidad del centro metálico y del átomo de carbono con el sustituyente borilo. A temperatura ambiente estas señales se convierten en dos resonancias anchas, como consecuencia de la inversión del anillo del grupo xanteno puente. En benceno deuterado, el complejo **9** reacciona con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> de forma cuantitativa para dar 1,4-dipinacolboril-(*E*)-2-hexeno y regenerar **1** (Esquema 1.8), cerrando así un ciclo estequiométrico para la adición 1,4 de bis(pinacolato)diboro a 3-hexino mediada por rodio.

El ciclo mostrado en el Esquema 1.8 no reproduce los productos obtenidos en la reacción catalítica. Sin embargo, el complejo alilo **9** señala la ruta de formación de 4-pinacolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno, ya que esta diolefina es un intermedio en su generación. El Esquema 1.9 resume el proceso. La activación C-H del grupo metilo del sustituyente etilo unido al átomo C<sub>α</sub> del ligando β-borilalqueno de **8** debería conducir al intermedio **G**, que podría evolucionar a **H** mediante la migración del ligando hidruro del centro metálico

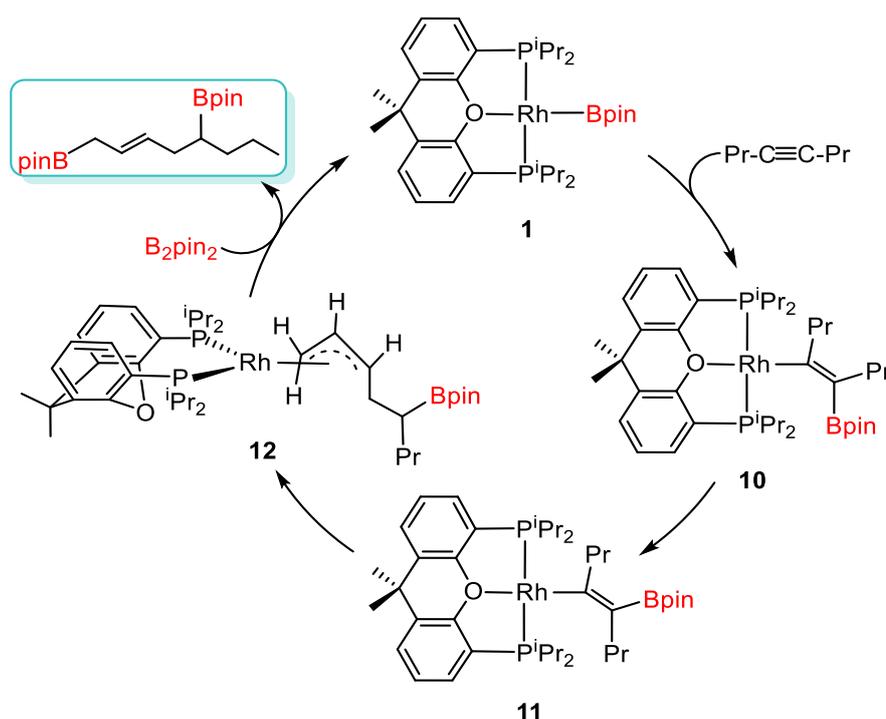
al átomo de carbono  $C_\alpha$ . La posterior  $\beta$ -eliminación de hidrógeno debería conducir al hidruro **I**, donde la diolefina 4-pinalcolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno está coordinada al centro metálico de modo  $\eta^2$  a través del doble enlace terminal C-C. Así, la coordinación del doble enlace interno C-C del dieno generado, seguida de la migración del ligando hidruro del átomo de rodio al átomo de carbono sustituido con el grupo borilo en el intermedio resultante **J** podría dar el complejo alilo **9**. Bajo condiciones catalíticas, el desplazamiento del doble enlace C-C coordinado de **I** por una molécula de alquino, conduce a 4-pinalcolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno, mientras que la especie hidruro- $\pi$ -alquino generada da lugar a los productos de hidroboración como veremos más adelante.



**Esquema 1.9.** Mecanismo propuesto para la formación de **9** y de la olefina 4-pinalcolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno.

El comportamiento de 4-octino es similar al del 3-hexino, con algunas peculiaridades debidas a la presencia de un grupo CH<sub>2</sub> adicional en el sustituyente alquilo (Esquema 1.10). La inserción del triple enlace C-C en el enlace Rh-B de **1** conduce inicialmente al derivado *E*- $\beta$ -borilalquenilo Rh{(E)-C(Pr)=C(Pr)Bpin}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**10**), que, en pentano, a temperatura ambiente evoluciona a su isómero Rh{(Z)-C(Pr)=C(Pr)Bpin}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**11**). De acuerdo con lo observado en el compuesto análogo con sustituyentes etilo, a 50 °C, el complejo **11** se transforma

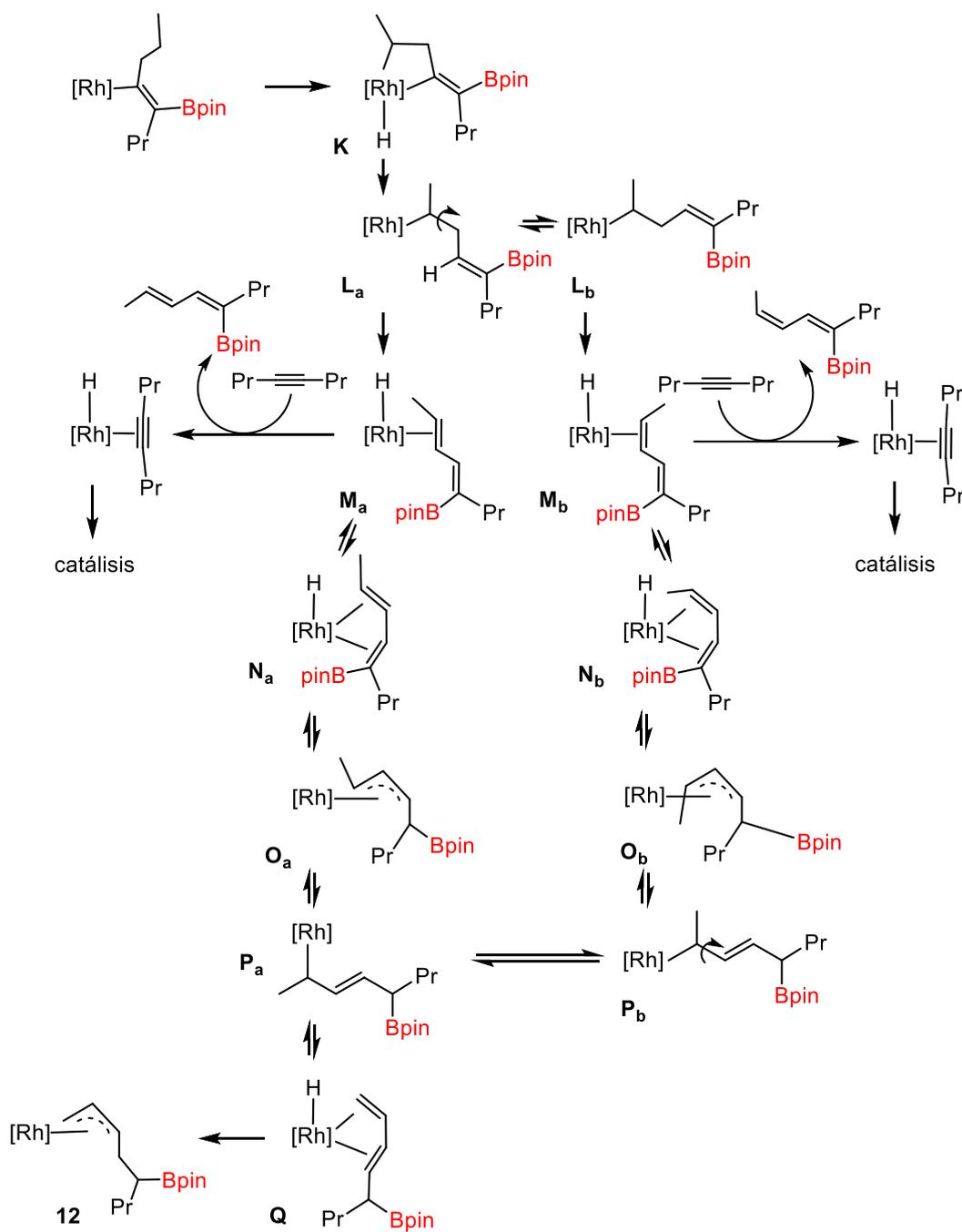
cuantitativamente en el derivado alilo  $\text{Rh}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{CH}(\text{Bpin})\text{Pr}\}\{\kappa^2\text{-P,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**12**), el cual reacciona con  $\text{B}_2\text{pin}_2$  para dar 1,5-dipinacolboril-(*E*)-2-octeno y **1**, cerrando así un ciclo para la adición estequiométrica 1,5 del diborano a 4-octino mediada por rodio.



**Esquema 1.10.** Bis(borilación) estequiométrica de 4-octino mediada por rodio.

Los isómeros del dieno *2E,4E*- y *2Z,4E*-5-pinacolboril-2,4-octadieno obtenidos en la catálisis son etapas intermedias en la ruta hacia el complejo alilo **12**. Por tanto, su formación en ausencia de alquino es consistente con los resultados catalíticos. El complejo **12** se genera de forma similar a **9**, a través de los intermedios **K-Q** (Esquema 1.11). El intermedio clave para la formación de los dienos es **L**. Esta especie puede existir como la mezcla de conformeros **L<sub>a</sub>** y **L<sub>b</sub>**, resultado de la libre rotación del grupo alqueno alrededor del enlace  $\text{RhCH-CH}_2$ . Estas generarían **M<sub>a</sub>** y **M<sub>b</sub>**, respectivamente, donde la diolefina se coordina de modo  $\eta^2$  al átomo de rodio. Como en **I**, bajo condiciones catalíticas, el alquino

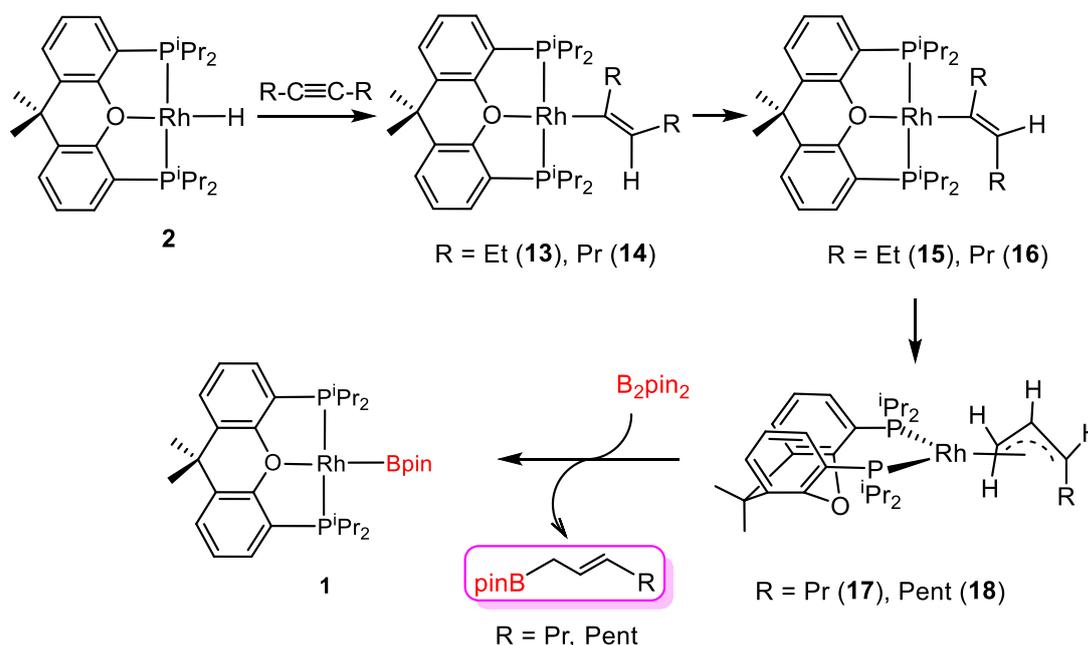
desplaza a los dienos y la especie hidruro- $\pi$ -alquino resultante conduce a la formación de 4-pinacolboril-4-octeno.



**Esquema 1.11.** Mecanismo propuesto para la formación de **12** y de las olefinas 4-pinacolboril-4-octeno.

## 1.8. Reacciones estequiométricas de **2** con 3-hexino y 4-octino

De acuerdo con los Esquemas 1.9 y 1.11, en tolueno, los complejos alilo **9** y **12** deberían estar en equilibrio con cantidades espectroscópicamente indetectables de los correspondientes derivados hidruro-Rh( $\eta^2$ -borildieno) **I** y **M**. Con el fin de confirmar este hecho, se adicionó 1.0 equiv de 3-hexino a disoluciones de **9** en tolueno deuterado contenidas en un tubo de RMN. Como esperábamos, a 50 °C, se observa la formación de 4-pinacolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno y una secuencia de tres nuevos compuestos organometálicos. Dado que estos compuestos deberían ser el resultado de la interacción del alquino con el ligando hidruro resultante de la reacción de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno en el intermedio **H**, decidimos estudiar las reacciones del complejo monohidruro RhH{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**2**)<sup>20</sup> con 3-hexino y 4-octino (Esquema 1.12).

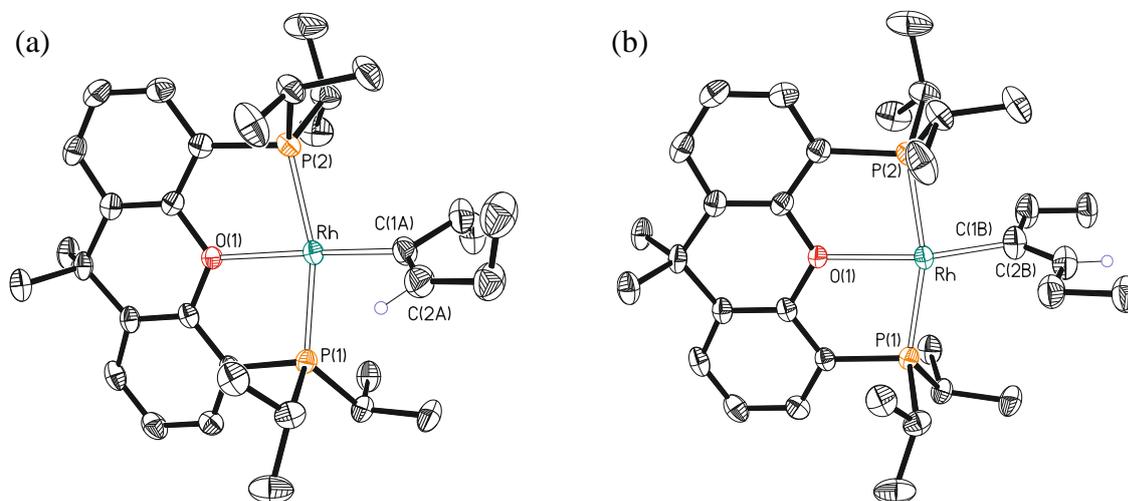


**Esquema 1.12.** Reacciones estequiométricas de **2** con 3-hexino y 4-octino.

El tratamiento de disoluciones de **2** en pentano con 1.0 equiv de estos alquinos, a temperatura ambiente, conduce a la formación instantánea de las especies Rh{(E)-C(R)=C(R)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (R = Et (**13**), Pr (**14**)). Estos compuestos, que se

aíslan como sólidos de color rojo con rendimientos en torno al 80%, son el resultado de la adición *syn* del enlace Rh-H de **2** al triple enlace C-C del alquino correspondiente. De forma similar a los grupos  $\beta$ -borilalquenilo de **7** y **10**, el ligando alquenilo de **13** y **14**, en pentano, a temperatura ambiente experimenta una isomerización *E-Z* dando lugar a los correspondientes isómeros Rh{(Z)-C(R)=C(R)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (R = Et (**15**), Pr (**16**)). En este caso, la isomerización es más lenta que la de los  $\beta$ -borilalquenilos análogos y está favorecida por el tamaño del sustituyente R del doble enlace C-C. De acuerdo con esto, al cabo de 1 día, se observan relaciones molares *E-Z* de 50:50 para R = Et y de 30:70 para R = Pr. Los isómeros **13** y **15** (R = Et) co-cristalizaron en una disolución saturada de pentano, dando cristales adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X. La Figura 1.16a muestra la estructura del isómero *E*, el complejo **13**, mientras que la Figura 1.16b muestra la estructura de su isómero *Z*, el derivado **15**. La geometría alrededor del átomo de rodio de ambos compuestos puede ser racionalizada como plano-cuadrada, con el ligando alquenilo dispuesto *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina y ángulos O-Rh-C de 172.34(12)° (*E*) y 161.0(3)° (*Z*), respectivamente. Las longitudes de enlace Rh-C de 2.026(4) (*E*) y 2.027(8) (*Z*) Å concuerdan con las publicadas con anterioridad para otros derivados alquenilo de rodio.<sup>63</sup> De acuerdo con la estructura obtenida por análisis de difracción de rayos X, los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de **13-16**, en tolueno deuterado, muestran un doblete (<sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> ≈ 40 Hz) de tripletes (<sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> ≈ 12 Hz) alrededor de 153 ppm para los isómeros *E* y de 155 ppm para los isómeros *Z*, asignados a los átomos de carbono Rh-C. Estas resonancias están desplazadas alrededor de 40 ppm hacia campo alto con respecto a las análogas de los  $\beta$ -borilalquenilos, sugiriendo que la sustitución del grupo borilo por un átomo de hidrogeno debilita el enlace Rh-C, mientras que refuerza el doble enlace C-C, lo cual es consistente con la disminución observada en la velocidad de

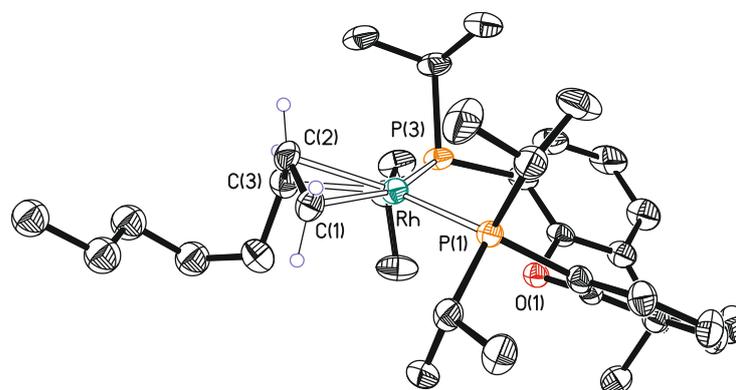
isomerización. En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  los grupos equivalentes  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  muestran un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 188\text{-}184\text{ Hz}$ ) entre 35 y 32 ppm.



**Figura 1.16.** Diagrama molecular de los complejos **13** (a) y **15** (b) (los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno (exceptuando el de los restos alqueno) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2425(6), Rh-P(2) = 2.2402(7), Rh-O(1) = 2.2369(16), P(1)-Rh-P(2) = 163.21(2). Para 9: Rh-C(1A) = 2.026(4), C(1A)-C(2A) = 1.348(6); O(1)-Rh-C(1A) = 172.34(12). Para 11: Rh-C(1B) = 2.027(8), C(1B)-C(2B) = 1.339(8); O(1)-Rh-C(1B) = 161.0(3).

Los complejos **15** y **16** experimentan una isomerización posterior para dar los derivados alilo terminales  $\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHR})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (R = Pr (**17**), Pent (**18**)), de manera similar a sus análogos  $\beta$ -borilalqueno. En pentano, a 70  $^{\circ}\text{C}$  la transformación es cuantitativa al cabo de 12 h. El complejo **18** fue caracterizado por difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.17) demuestra la formación del grupo alilo y confirma el cambio en el modo de coordinación de la difosfina, que pasa a actuar como bidentada con un ángulo de mordedura P-Rh-P de 112.27(3) $^{\circ}$ . El grupo alilo se coordina al átomo de rodio formando un entorno plano-cuadrado con un ángulo C(1)-Rh-C(3) de 67.53(13) $^{\circ}$  y el sustituyente pentilo se encuentra en posición *anti* con respecto al átomo de carbono *meso* C(2). De acuerdo con otros compuestos rodio-alilo,<sup>74</sup> la coordinación del esqueleto  $\text{C}_3$  es asimétrica. La separación entre el átomo de carbono central C(2) y el centro

metálico (2.109(3) Å) es más corta que la distancia entre el centro metálico y los átomos de carbono terminal C(1) (2.176(3) Å) e interno C(3) (2.190(4) Å). Las longitudes de enlace carbono-carbono dentro del esqueleto alílico son de 1.405(5) Å para C(1)-C(2) y 1.411(5) Å para C(2)-C(3). Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **17** y **18** son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 1.17 y concuerdan con los de **9** y **12**, que contienen un ligando alilo con un sustituyente pinacolborilo. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , las resonancias asignadas a los átomos de hidrógeno del esqueleto  $\text{C}_3$  se observan a 4.9 ( $\text{H}_c$ ), 4.0 ( $\text{H}_i$ ), 3.3 y 1.8 ( $\text{H}_t$ ) ppm. Estas señales correlacionan en el espectro bidimensional  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC con resonancias del espectro de  $^{13}\text{C}$  que aparecen a 93 ( $\text{C}_c$ ), 67 ( $\text{C}_i$ ) y 43 ( $\text{C}_t$ ) ppm. A 193 K, en tolueno deuterado, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran dos dobletes ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 199\text{-}190$  Hz) de dobletes ( $^2J_{\text{P-P}} \approx 19$  Hz) a 33.3 y 30.3 ppm para **17** y a 28.2 y 25.1 ppm para **18**.



**Figura 1.17.** Diagrama molecular del complejo **18** (los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno (exceptuando los del resto alilo) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ): Rh-P(1) = 2.3255(8), Rh-P(2) = 2.3004(8), Rh-C(1) = 2.176(3), Rh-C(2) = 2.109(3), Rh-C(3) = 2.190(4), C(1)-C(2) = 1.405(5), C(2)-C(3) = 1.411(5); P(1)-Rh-P(2) = 112.27(3), C(1)-Rh-C(3) = 67.56(13), C(1)-C(2)-C(3) = 119.1(3).

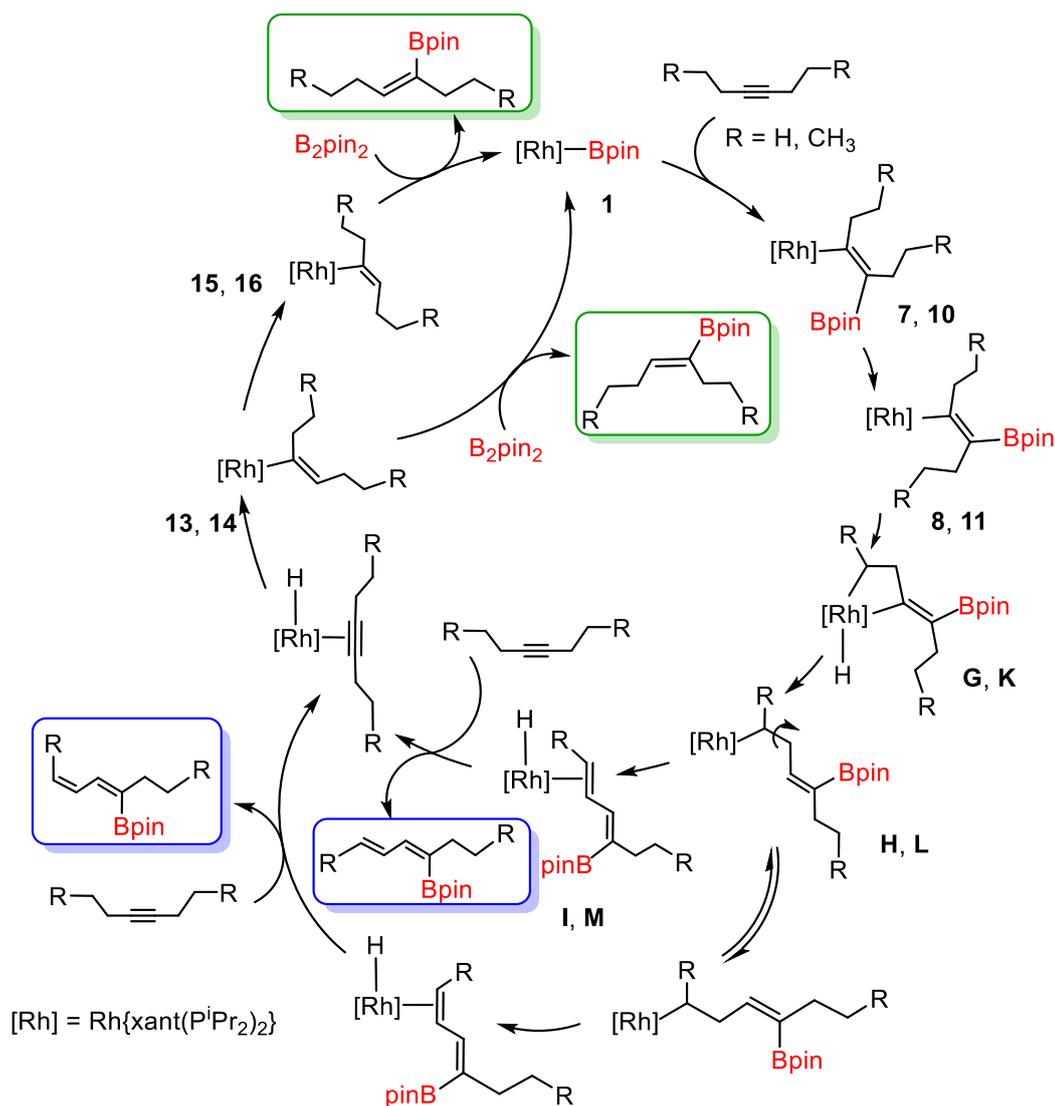
En presencia de  $\text{B}_2\text{pin}_2$  los complejos alilo **17** y **18** muestran un comportamiento similar al de los derivados **9** y **10**. La adición de 1.5 equiv del diborano a disoluciones de **17** y **18** en tolueno a temperatura ambiente conduce a 1-pinacolboril-2-hexeno y 1-pinacolboril-2-octeno, respectivamente, junto con **1**.

Las reacciones estequiométricas recogidas en el Esquema 1.12 no conducen a los productos de hidroboreación catalíticos. La principal diferencia se encuentra en la posición del sustituyente borilo en la monoolefina resultante, terminal en los procesos estequiométricos e interna en los catalíticos. Dado que el átomo de carbono interno sustituido en la olefina coincide con el átomo de carbono del triple enlace en el alquino inicial y que ambos alquinos dan los isómeros *E* y *Z* de la olefina, se puede concluir que los productos catalíticos de hidroboreación son el resultado de las reacciones de los complejos alquenilo **13-16** con el diborano y, por lo tanto, que las reacciones de activación del enlace C-H de los grupos  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> de los sustituyentes alquenilo unidos al átomo C <sub>$\alpha$</sub> , que son las responsables de la formación de olefinas sustituidas en la posición terminal vía los derivados alilo, son más lentas que las reacciones de las especies alquenilo con el diborano.

## 1.9. Ciclo catalítico

El Esquema 1.13 muestra ciclos que racionalizan la formación de los productos catalíticos, situando los resultados de los estudios estequiométricos dentro del contexto catalítico. Los bis(alquil)alquinos se insertan en el enlace Rh-Bpin del catalizador, complejo **1**, para dar intermedios *E*- $\beta$ -borilalquenilo (complejos **7** y **10**). El grupo  $\beta$ -borilalqueno de estas especies experimenta una rápida isomerización *E-Z*, lo que conduce a los correspondientes derivados *Z*- $\beta$ -boril-alquenilo (complejos **8** y **11**). El centro metálico de estos compuestos, que pueden ser aislados como sólidos en rendimientos prácticamente cuantitativos, tiene la habilidad de activar el enlace C <sub>$\gamma$</sub> -H del sustituyente alquilo enlazado al átomo C <sub>$\alpha$</sub>  del ligando  $\beta$ -borilalquenilo. El ligando hidruro de los intermedios resultantes, **G** y **K**, migra desde el centro metálico al átomo C <sub>$\alpha$</sub>  del alquenilo coordinado. Así, la reacción posterior de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno en el grupo  $\beta$ -CH<sub>2</sub> del sustituyente alquilo en las especies generadas (intermedios **H** y **L**) da lugar a dienos coordinados al centro

metálico a través del doble enlace  $C_\gamma-C_\beta$  (intermedios **I** y **M**). Dado que es posible la libre rotación alrededor del enlace simple  $RhC_\gamma-C_\beta$ , se pueden formar los isómeros con estequiometría *Z* y *E* en el doble enlace coordinado  $C_\gamma-C_\beta$ . El desplazamiento de los dienos coordinados por una segunda molécula de alquino conduce a los productos catalíticos borildiolefina, así como a las especies hidruro-rodio(I)-( $\eta^2$ -alquino).



**Esquema 1.13.** Ciclo catalítico

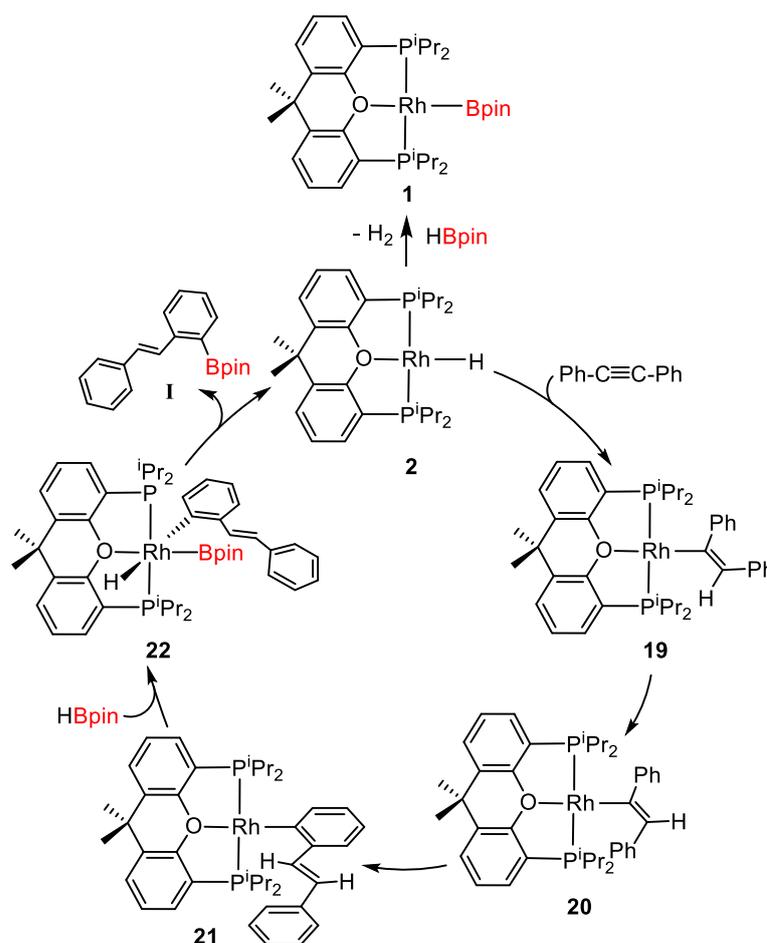
La formación de las borilolefinas 4-pinacolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno, 5-pinacolboril-(2*E*,4*E*)-2,4-octadieno y 5-pinacolboril-(2*Z*,4*E*)-2,4-octadieno tiene lugar debido a que la isomerización *E-Z* de los grupos  $\beta$ -borilalqueno, cuya velocidad aumenta

al aumentar el impedimento estérico del sustituyente alquilo, y la activación del enlace C-H de los enlaces C $\gamma$ -H de estos últimos son más rápidas que las reacciones de **1** y de los complejos alqueno **7**, **8**, **10** y **11** con el diborano. En ausencia de alquino, los intermedios hidruro-rodio(I)-( $\eta^2$ -diene) evolucionan a los derivados alilo **9** y **12**, que por reacción con el diborano dan los productos bisborilados 1,4-dipinacolboril-(*E*)-2-hexeno y 1,5-dipinacolboril-*E*-2-octeno, respectivamente. La ausencia de estas olefinas en el proceso catalítico también indica que el desplazamiento de los dienos por los alquinos es más rápido que las reacciones de los complejos alilo **9** y **11** con el diborano.

Los intermedios hidruro-rodio(I)-( $\eta^2$ -alquino) evolucionan a través de una inserción migratoria del triple enlace C-C del alquino en el enlace Rh-H, para dar especies *E*-alqueno (complejos **13** y **14**). En contraste con sus análogos  $\beta$ -borilalqueno, estos compuestos pueden ser aislados como sólidos en rendimientos prácticamente cuantitativos dado que la transformación en sus isómeros *Z* es lenta a temperatura ambiente (complejos **15** y **16**). Ambos compuestos *E*- y *Z*-alqueno reaccionan con el diborano para dar los isómeros *Z* y *E* de los productos de hidroborción 3-pinacolboril-3-hexeno y 4-pinacolboril-4-octeno y regenerar el catalizador, complejo **1**. La formación de ambos isómeros de cada olefina indica que en ambos casos la velocidad de la isomerización *E-Z* es similar a la velocidad de las reacciones de los isómeros alqueno con el diborano. En ausencia de este último, el centro metálico de los complejos *Z*-alqueno también promueve la activación de un enlace C $\gamma$ -H del sustituyente alquilo unido al átomo alquénico C $\alpha$  para generar los derivados alilo **17** y **18**, que conducen a las olefinas internas con un sustituyente borilo en la posición terminal, 1-pinacolboril-2-hexeno y 1-pinacolboril-2-octeno. Dado que esta activación C-H es más lenta que las reacciones de los complejos alqueno con diborano, no se observa la formación de estas olefinas bajo las condiciones catalíticas.

### 1.10. Reacciones de **2** con difenilacetileno

La adición de difenilacetileno a disoluciones de **2** en pentano conduce de forma instantánea al derivado *E*-alquenilo Rh{(E)-C(Ph)=CHPh}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**19**), resultado de la adición *syn* del triple enlace del alquino al enlace Rh-H (Esquema 1.14). La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y el producto se aísla como un sólido rojo con un rendimiento del 89%. El espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del sólido rojo, en tolueno-*d*<sub>8</sub>, a 253 K muestra a 168.4 ppm un doblete de tripletes con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 40.1 y 12.1 Hz respectivamente, que fue asignado al átomo C<sub>α</sub> del grupo alquenilo. El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra un doblete (<sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 182.4 Hz) a 32.8 ppm, como cabe esperar para una coordinación *mer* del ligando pinza, con los grupos P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> equivalentes.

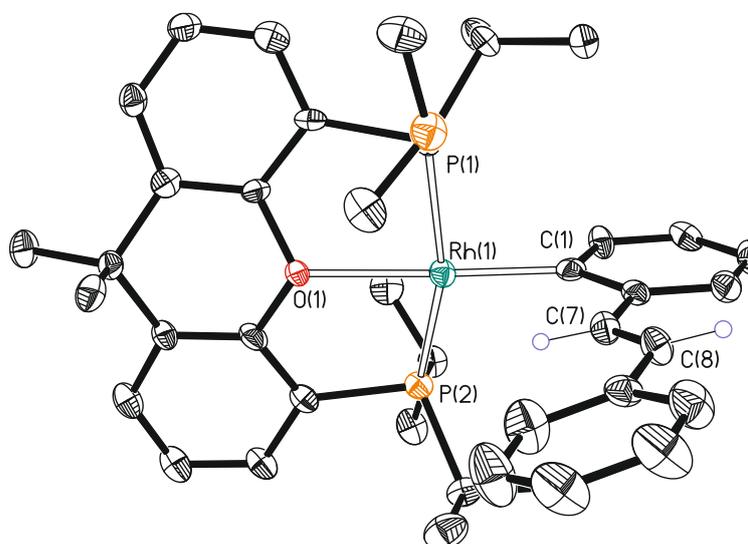


Esquema 1.14. Reacciones estequiométricas de **2**, **19**, **20**, **21** y **22**.

El complejo **19** es inestable en disoluciones de benceno o tolueno y evoluciona a su isómero  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C(Ph)=CHPh}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**20**), de acuerdo con el comportamiento observado para los alquinos bis-alquílicos descrito en apartados anteriores de este capítulo. Los datos espectroscópicos más reseñables de esta nueva especie son un doblete de tripletes ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.5 \text{ Hz}$  y  $^2J_{\text{C-P}} = 11.8 \text{ Hz}$ ) a 168.6 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , asignado al átomo alquénico  $\text{C}_\alpha$ , y un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 177.6 \text{ Hz}$ ) a 33.4 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , correspondiente a los átomos de fósforo equivalentes del ligando pinza. Este compuesto también es inestable y se transforma en el derivado arilo funcionalizado  $\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(E-CH=CHPh)}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**21**), antes de que el proceso de isomerización del grupo alquénico de **19** haya finalizado. Así, al cabo de 30 min a 50 °C en benceno- $d_6$  la relación molar de las especies **19:20:21** es 31:45:24. Al cabo de 4 h el derivado arilo **21** es la única especie presente en disolución, de acuerdo con la mayor fortaleza de los enlaces M-arilo con respecto a la de los enlaces M-alquénico.<sup>75</sup>

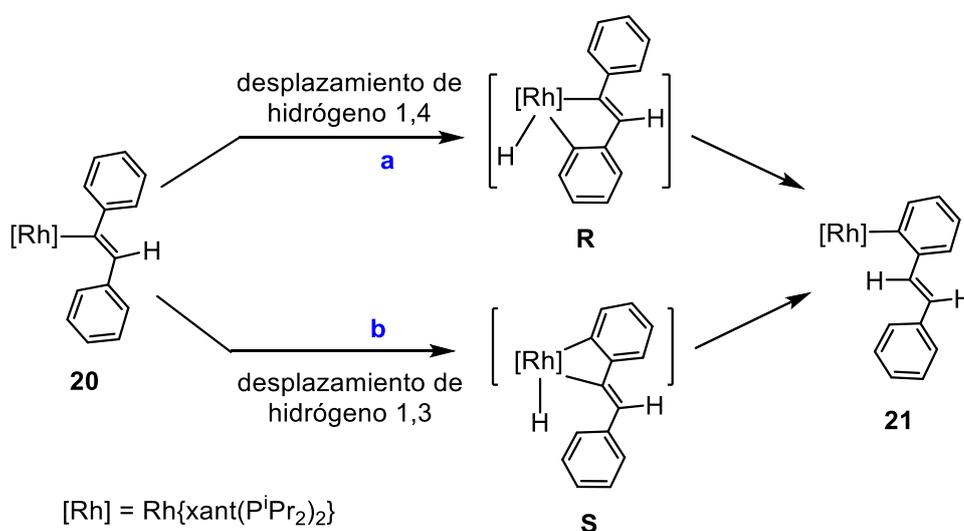
El complejo **21** se aisló como un sólido rojo con un 78% de rendimiento y se caracterizó por análisis de difracción de rayos X. La estructura tiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. La Figura 1.18 muestra una de ellas. El dato más destacable es la estereoquímica *E* (*trans*-difenilo) en el doble enlace C-C del sustituyente arilo, que es consistente con la reacción previa de isomerización seguida de la activación del enlace C-H. De acuerdo con la coordinación tipo *mer* del ligando pinza, el esqueleto  $\text{Rh}\{\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  tiene forma de T con el átomo de rodio en el vértice y ángulos P(1)-Rh(1)-P(2), P(1)-Rh(1)-O(1) y P(2)-Rh(1)-O(1) de 162.27(6)° y 161.49(8)°, 82.16(15)° y 82.29(15)°, y 83.04(15)° y 82.05(15)°, respectivamente. La geometría alrededor del centro metálico puede ser racionalizada como plano-cuadrada con el ligando arilo dispuesto *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina (C(1)-Rh(1)-O(1) = 177.3(3)° y 177.9(3)°). Las distancias

Rh(1)-C(1) de 1.993(8) y 2.007(8) Å se encuentran dentro del rango de aquellas publicadas para complejos plano-cuadrados de Rh(I) con ligandos arilo, caracterizados estructuralmente (1.84 - 2.10 Å).<sup>24,26,76</sup> De acuerdo con la estereoquímica *E* del doble enlace C-C del sustituyente del ligando arilo, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del sólido rojizo obtenido, en benceno deuterado, a temperatura ambiente contiene dos dobletes, a 9.17 (C(7)H) y 7.52 (C(8)H) ppm, con una constante de acoplamiento H-H de 16.5 Hz, característica de esta disposición. En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, la resonancia asignada al átomo de carbono metalado del ligando arilo, C(1), se observa a 168.7 ppm como un doblete de tripletes (<sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 42.3 Hz y <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.8 Hz), mientras que las señales correspondientes a los átomos olefínicos C(7) y C(8) aparecen a 141.4 (<sup>3</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 3.3 Hz) y 122.3 ppm, respectivamente.<sup>77</sup> El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra un doblete (<sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 174.7 Hz) a 36.7 ppm, como se espera para grupos P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> equivalentes.



**Figura 1.18.** Diagrama molecular del complejo **21** (los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno (exceptuando los del grupo alqueno) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) para las dos moléculas independientes en la unidad asimétrica: Rh(1)-P(1) = 2.244(2), 2.251(2); Rh(1)-P(2) = 2.228(2), 2.246(2); Rh(1)-O(1) = 2.226(5), 2.218(5); Rh(1)-C(1) = 1.993(8), 2.007(8); C(7)-C(8) = 1.334(12), 1.339(11); P(1)-Rh(1)-P(2) = 162.27(6), 161.49(8); P(1)-Rh(1)-O(1) = 82.16(15), 82.29(15); P(2)-Rh(1)-O(1) = 83.04(15), 82.05(15); O(1)-Rh(1)-C(1) = 177.3(3), 177.9(3); P(1)-Rh(1)-C(1) = 97.1(2), 99.0(2); P(2)-Rh(1)-C(1) = 97.2(2), 96.4(2).

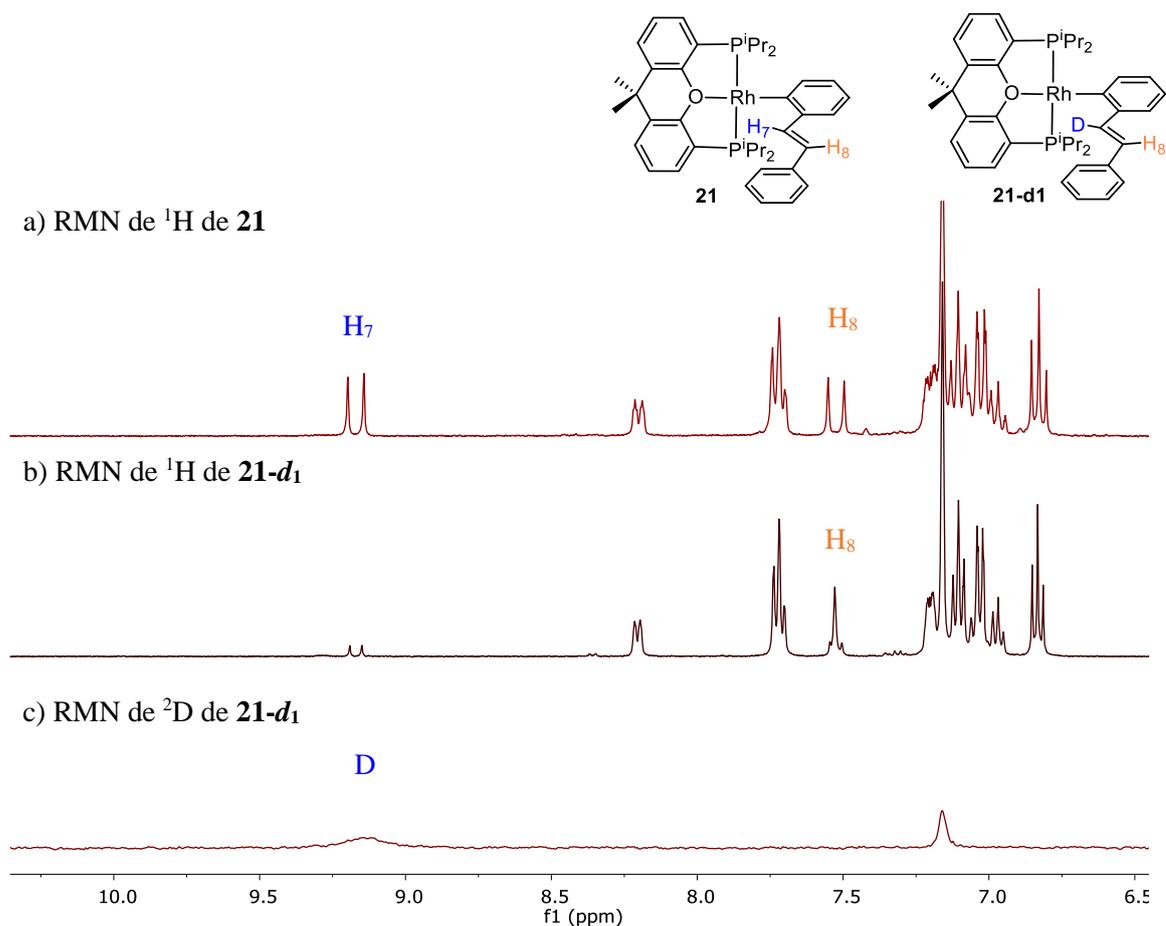
La transformación de **20** en **21** puede ser explicada de acuerdo al Esquema 1.15, es decir, el proceso podría implicar un desplazamiento 1,4 de hidrógeno desde el sustituyente fenilo unido al átomo  $C_\beta$  del grupo alquenilo al átomo  $C_\alpha$  (ruta a) o, alternativamente, un desplazamiento 1,3 de hidrógeno desde el sustituyente fenilo unido a  $C_\alpha$  a ese mismo átomo de carbono (ruta b). La primera tendría lugar a través de un rodaciclo de cinco miembros **R**, mientras que la segunda debería proceder a través de un rodaciclo de cuatro miembros **S**.



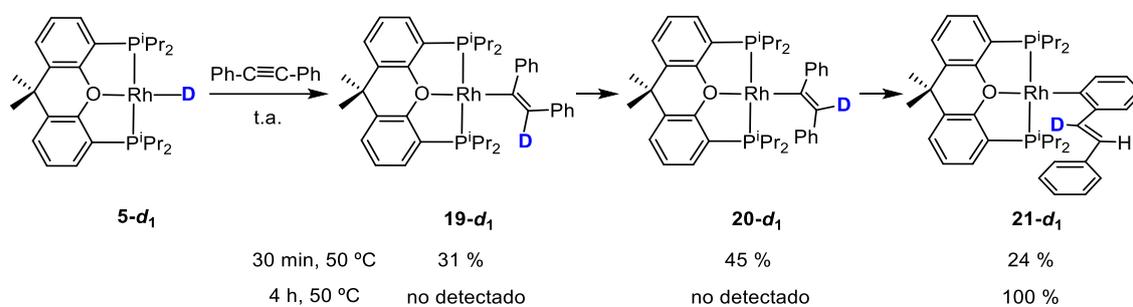
**Esquema 1.15.** Transformación de **20** en **21**

Con el fin de conocer el mecanismo de formación de la especie **21**, se llevó a cabo la reacción del complejo deuteruro  $\text{RhD}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2-d<sub>1</sub>**) con difenilacetileno. La adición de 1.0 equiv del alquino a disoluciones de **2-d<sub>1</sub>** en benceno y benceno deuterado conduce de forma selectiva el compuesto  $\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(E-CD=CHPh)}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**21-d<sub>1</sub>**,  $\delta_{\text{D}}$ , 9.14;  $\delta_{\text{C(8)H}}$ , 7.53 (s)), que contiene el átomo de deuterio en la posición olefínica C(7), tras 4h a 50 °C como se muestra en la Figura 1.19. De acuerdo con el Esquema 1.14 la reacción tiene lugar a través de los respectivos isómeros **19-d<sub>1</sub>** y **20-d<sub>1</sub>** (Esquema 1.16). La posición del átomo de deuterio sugiere que la transformación de **20** en **21** tiene lugar a través de la vía a del Esquema 1.15,

es decir, por un desplazamiento de hidrógeno 1,4 que implica una adición oxidante seguida de una eliminación reductora.



**Figura 1.19.** Zona aromática de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **21** (400.13,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) (a), **21-d<sub>1</sub>** (400.13,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) (b) y del espectro de RMN de  $^2\text{D}$  del compuesto **21-d<sub>1</sub>** (76.77,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K) (c). Las señales residuales de **21** en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **21-d<sub>1</sub>** son debidas a que la posición hidruro del complejo  $\text{RhD}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2-d<sub>1</sub>**) únicamente estaba deuterada en un 85%.

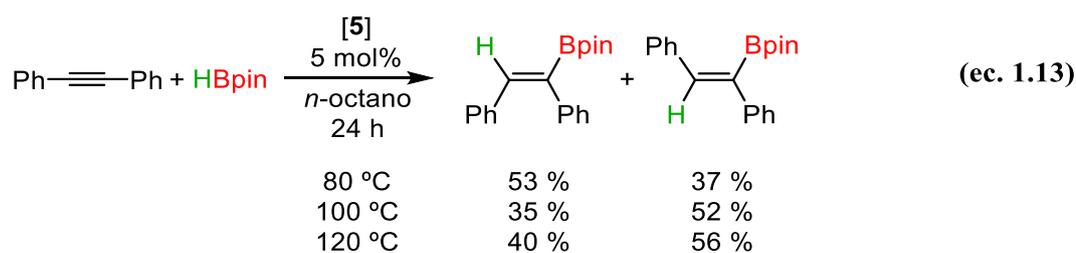


**Esquema 1.16.** Reacciones de **5-d<sub>1</sub>** con difenilacetileno

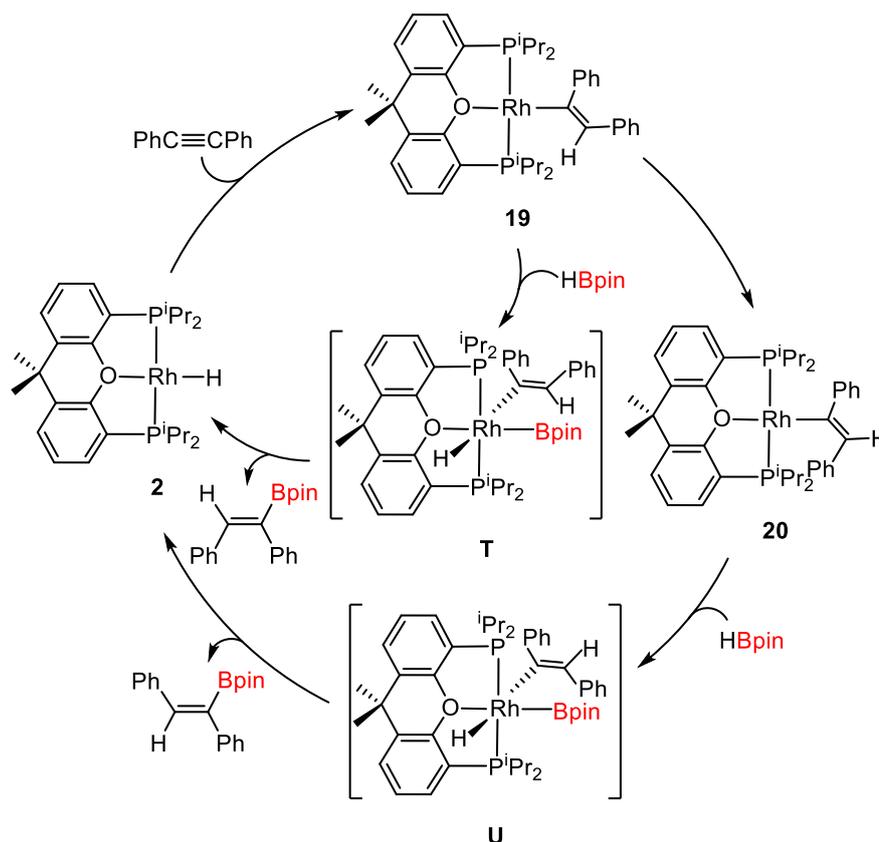
Los complejos *orto*-alquenilarilo son muy escasos. Chirik y colaboradores han descrito la preparación de derivados de cobalto(I) tetracoordinados mediante un procedimiento similar al recogido en los Esquemas 1.14 y 1.15, que implica la inserción de difenilacetileno en enlaces Co-R (R = H, CH<sub>3</sub>) y el consiguiente desplazamiento de hidrógeno 1,3 o 1,4.<sup>78</sup> Vicente y colaboradores han descrito la formación de complejos *orto*-alquenilarilo de paladio por reacción de Wittig de precursores *orto*-formilarilo con iluros RCH=PPh<sub>3</sub><sup>79</sup> y por adición oxidante de bromuros de arilo sustituidos con grupos alquenilo a Pd(dba)<sub>2</sub> (dba = dibencilidenacetona).<sup>80</sup> Compuestos de este tipo de paladio(II) y níquel(II) han sido preparados por reacciones de los correspondientes precursores metálicos *trans*-dihalo-bis(fosfina) con halogenuros de 2-vinilfenilmagnesio.<sup>81</sup> Además, nuestro grupo de investigación ha demostrado que el tratamiento del complejo OsCl{(E)-CH=CHPh}(CO)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con fenillitio produce un acoplamiento fenilo-estirilo, que conduce a un intermedio osmio(0)-(*trans*-estilbeno). Este último experimenta la activación de un enlace *orto*-CH aromático para dar finalmente la especie OsH{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-(E)-CH=CHPh}(CO)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>82</sup>

El complejo **21** reacciona con pinacolborano, en benceno, a 60 °C para dar el compuesto *trans*-4,4,5,5-tetrametil-2-(2-estirilfenil)-1,3,2-dioxaborolano (**I**) y regenerar el monohidruro **2**.<sup>83</sup> La reacción tiene lugar vía el intermedio hidruro borilo de rodio(III) RhH(Bpin){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-(E)-CH=CHPh}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**22**), que elimina reductoramente el éster borónico. Los datos espectroscópicos más reseñables de **22** son una resonancia ancha a -5.99 ppm en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, correspondiente al ligando hidruro, y un doblete a 69.5 ppm en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, debida a la difosfina, con una constante de acoplamiento característica P-Rh(III) de 128.7 Hz.

El Esquema 1.14 muestra el ciclo estequiométrico para la adición de pinacolborano a difenilacetileno, que produce *trans*-4,4,5,5-tetrametil-2-(2-estirilfenil)-1,3,2-dioxaborolano. Con el fin de conocer la viabilidad catalítica de este proceso, llevamos a cabo la reacción directa de HBpin con difenilacetileno, en octano, bajo argón, usando un 5 mol% del complejo **2** como catalizador y concentraciones de borano y alquino de 0.18 M. Las reacciones se llevaron a cabo en el rango de temperatura 80 - 120 °C. Bajo estas condiciones, no se detectó la formación del compuesto *orto*-alquenil-arilo borilado. Por el contrario, se observó la transformación casi cuantitativa del reactivo (~90%) en mezclas *Z:E* de PhCH=C(Ph)Bpin, tras 24 h. La relación molar *Z:E* depende de la temperatura de reacción, disminuyendo a medida que la temperatura aumenta (ec. 1.13).



Estos resultados indican que el ciclo mostrado en el Esquema 1.14 no es catalítico. La catálisis implica la adición oxidante del enlace H-B del borano a **19** y **20** y la posterior eliminación reductora de la olefina borilada de los correspondientes intermedios hidruro-borilo-alquenilo de rodio(III) relacionados con **22** (**T** y **U** en Esquema 1.17). De acuerdo con la ausencia del compuesto borilado *orto*-alquenilarilo en la mezcla catalítica, podemos apuntar que ambos procesos son más rápidos que la formación de **21** y que, sin embargo, son competitivos con la isomerización de **19** a **20**. Es decir, la adición oxidante de HBpin a **19** y **20** y la consiguiente eliminación reductora tienen barreras de activación similares al proceso de isomerización del alquenilo y menores que la de la transformación del derivado alquenilo en el complejo *orto*-alquenilarilo.

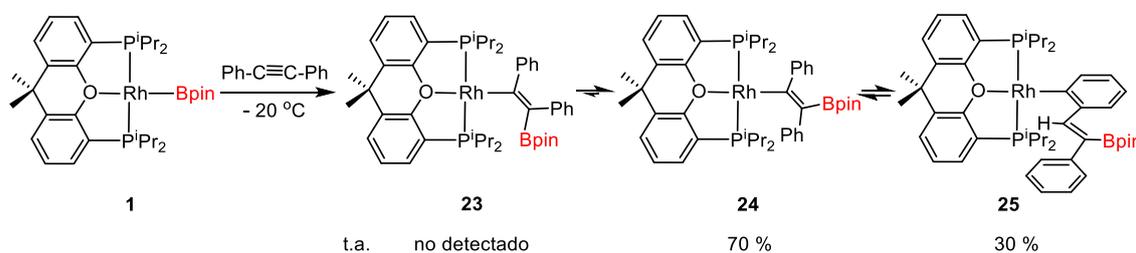


Esquema 1.17. Ciclo catalítico para la hidrobromación de difenilacetileno.

## 1.11. Reacciones de **1** con difenilacetileno

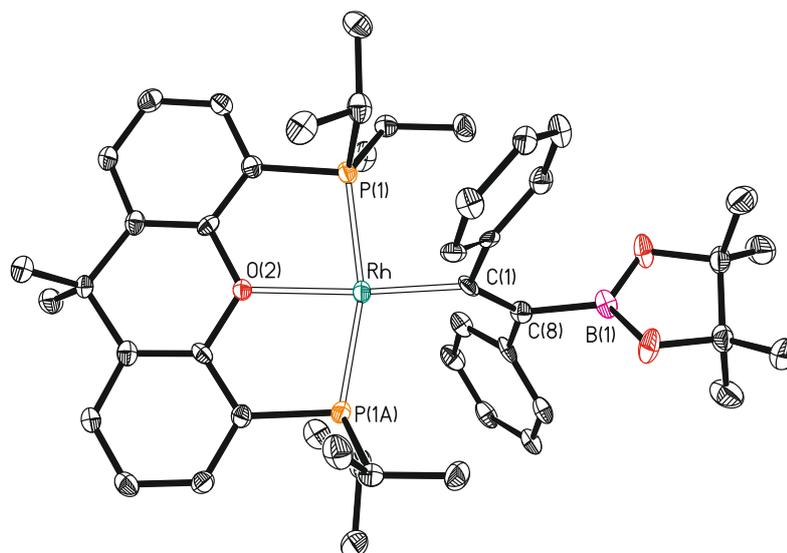
El difenilacetileno también experimenta una reacción de inserción *syn* en el enlace Rh-B de **1**. Dicha reacción conduce al derivado *E*- $\beta$ -borilalqueno Rh{(E)-C(Ph)=C(Bpin)Ph}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**23**), el homólogo borilo del complejo **19** (Esquema 1.18). Sin embargo, el complejo **23** es mucho menos estable que **19**. Sólo se pudo observar y caracterizar a 253 K, en disoluciones de tolueno deuterado. A temperatura ambiente, tiene lugar la rápida isomerización del grupo alqueno, dando lugar al complejo Rh{(Z)-C(Ph)=C(Bpin)Ph}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**24**), el análogo borilo de **20**. Al igual que este último, el complejo **24** evoluciona al derivado *orto*-alquenilarilo, Rh{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-[E-CH=C(Bpin)Ph]}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**25**). Sin embargo, en este caso el

complejo  $\beta$ -borilalqueno **24** es más estable que el *orto*-alquenoarilo **25**. Ambos compuestos forman una mezcla en equilibrio, que tiene una proporción molar **24:25** de 70:30, a temperatura ambiente.



**Esquema 1.18.** Reacción de **1** con difenilacetileno.

El complejo  $\beta$ -borilalqueno **24** fue separado de la mezcla como cristales rojos susceptibles de ser caracterizados por análisis de rayos X. La estructura (Figura 1.20) demuestra la disposición mutuamente *trans* de los grupos fenilo respecto al doble enlace C-C. El ligando  $\beta$ -borilalqueno se encuentra *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ( $\text{C}(1)\text{-Rh-O}(2) = 169.3(3)^\circ$ ), que está coordinada tipo *mer* ( $\text{P-Rh-P} = 163.11(6)^\circ$  y  $\text{P-Rh-O}(2) = 81.56(3)^\circ$ ) en un entorno plano-cuadrado. Las distancias  $\text{Rh-C}(1)$  y  $\text{C}(1)\text{-C}(8)$  de  $2.028(11)$  y  $1.347(13)$  Å, respectivamente, son similares a las publicadas para otros derivados alqueno de rodio (I).<sup>63</sup>



**Figura 1.20.** Diagrama molecular del complejo **24** (los elipsoides se muestran al 50% de probabilidad). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°): Rh-P(1) = 2.2560(12), Rh-O(2) = 2.243(5), Rh-C(1) = 2.028(11), C(1)-C(8) = 1.347(13), P(1)-Rh-P(1A) = 163.11(6); P(1)-Rh-O(2) = 81.56(3), O(2)-Rh-C(1) = 169.3(3), P(1)-Rh-C(1) = 95.3(4).

El aumento en la velocidad de isomerización del grupo alquenilo, como consecuencia de la sustitución del átomo de hidrógeno  $C_{\beta}$ -H por un grupo pinacolborilo, parece deberse a un aumento en la contribución de la forma resonante  $Rh^+=C(Ph)-C^-(Bpin)Ph$  al enlace Rh-alquenilo. El incremento tanto del carácter nucleofílico del átomo  $C_{\alpha}$  como del carácter de doble enlace Rh- $C_{\alpha}$  favorecen la formación del intermedio rodaciclopropeno, que es clave para la isomerización. El aumento de la fortaleza del enlace Rh- $C_{\alpha}$  de los complejos **23** y **24**, con respecto a **19** y **20**, está apoyada por los espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ , que muestran la resonancia correspondiente al átomo  $C_{\alpha}$  a 191.3 ( $^1J_{C-Rh} = 42.0$  Hz y  $^2J_{C-P} = 8.3$  Hz) ppm para **23** y a 184.8 ( $^1J_{C-Rh} = 41.7$  Hz y  $^2J_{C-P} = 11.2$  Hz) ppm para **24**, desplazadas aproximadamente 23 y 16 ppm hacia campo bajo con respecto a las resonancias asignadas al átomo de  $C_{\alpha}$  de **19** y **20**, respectivamente. El aumento de la fortaleza del enlace Rh- $C_{\alpha}$ <sup>84</sup> en **24** también podría ser responsable de la inversión de las estabildades, en el equilibrio entre las especies alquenilo y *orto*-alquenilarilo, resultado de la sustitución H/Bpin. En este contexto, es importante

mencionar que la posición de los equilibrios de activación C-H está determinada por la fortaleza de los enlaces M-C formados.<sup>75</sup> Interessantemente, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **25** muestra la resonancia CH olefínica a 10.86 ppm. Este desplazamiento químico concuerda con el del átomo de hidrógeno C(7)H de **21** y sugiere que la formación de **25** tiene lugar mediante desplazamiento de hidrógeno 1,3 (vía b del Esquema 1.15), a diferencia de lo observado para **21**. De acuerdo con este último, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **25**, en benceno deuterado, a temperatura ambiente muestra la resonancia asignada al átomo de carbono metalado a 161.4 ppm, como un doblete de tripletes con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 42.0 y 12.7 Hz, respectivamente. Como es de esperar para grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los tres derivados borilados muestran un doblete entre 30 y 35 ppm. Los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}$  muestran una resonancia característica alrededor de 31 ppm.

La mezcla en equilibrio de **24** y **25** no reacciona con  $\text{B}_2\text{pin}_2$ , a diferencia de lo observado para los complejos  $\text{Rh}\{\text{C}(\text{alquilo})=\text{C}(\text{Bpin})\text{alquilo}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  previos. Como consecuencia, el complejo **1** no es un catalizador activo para la diborilación de difenilacetileno.

## 1.12. Conclusiones

En este capítulo se muestran los resultados del estudio de la reactividad de diferentes bis(alquil)alquinos simétricos frente a los complejos  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . Este estudio muestra que el triple enlace de los alquinos internos se inserta de modo *syn* en los enlaces Rh-B y Rh-H de estos compuestos, obteniendo los correspondientes derivados *E*-alquenilo. Estas especies no son estables y sufren un proceso de isomerización *E-Z*, para dar los correspondientes isómeros

Z-alqueno. La naturaleza de los sustituyentes del alqueno tiene una notable influencia en la estabilidad de estas especies.

En el caso del uso de 2-butino, se ha observado que el producto de inserción *syn*  $\text{Rh}\{(E)\text{-C(Me)=C(Me)Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  isomeriza a través de intermedios rodaciclopropeno a su isómero  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C(Me)=C(Me)Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . Esta especie reacciona con  $\text{B}_2\text{pin}_2$  para dar el derivado  $\text{Rh(Bpin)}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y el *E*-diborilalqueno. Sin embargo, en condiciones catalíticas se obtiene el *Z*-diborilalqueno. Estos resultados revelan que la formación de (*E*)-diborilalquenos por adición de diboranos a alquenos internos no funcionalizados mediada por metales tiene lugar cuando la isomerización *Z-E* del ligando  $\beta$ -borilalqueno está cinéticamente favorecida con respecto a la adición oxidante del enlace B-B del diborano. La isomerización del grupo  $\beta$ -borilalqueno está controlada estéricamente, siendo la congestión alrededor del centro metálico un factor clave para promoverla. La adición oxidante del diborano al centro metálico está controlada tanto estérica como electrónicamente. Desde un punto de vista estérico, la congestión alrededor del centro metálico impide el acercamiento del diborano, mientras que desestabiliza las especies oxidadas. Centros metálicos nucleofílicos aumentan la velocidad de la adición oxidante y estabilizan las especies oxidadas, mientras que centros metálicos electrofílicos producen el efecto contrario.

El grupo alqueno de las especies  $\text{Rh}\{(E)\text{-C(R)=C(R)Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{Rh}\{(E)\text{-C(R)=C(R)H}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{R} = \text{Et, Pr}$ ) también experimenta la isomerización *E-Z*, mientras que el centro metálico reacciona con diboranos para dar bis(boril)- o borilolefinas. La presencia de un sustituyente borilo en el átomo  $\text{C}_\beta$  del grupo alqueno aumenta la velocidad de isomerización e impide la reacción del centro metálico con el diborano. Sin embargo, favorece la activación del enlace  $\text{C}_\gamma\text{-H}$  del sustituyente alquilo unido al átomo  $\text{C}_\alpha$  del grupo alqueno. Estas habilidades del grupo borilo hacen

posible una secuencia de eventos que define un ciclo catalítico particular involucrando reacciones conjuntas de borilación deshidrogenativa e hidroborilación. El complejo  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  promueve la borilación deshidrogenativa de bis(alquil)alquinos para dar borildienos conjugados mediante una secuencia de reacciones incluyendo la inserción, isomerización *E-Z* y activación del enlace C-H. Como consecuencia de la formación de los borildienos, se genera la especie monohidruro  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . Esta última lleva a cabo la hidroborilación de una segunda molécula de bis(alquil)alquino con el diborano para formar las borilolefinas *Z* y *E* y regenerar el complejo borilo inicial, cerrando el ciclo.

El estudio señala que la presencia de un sustituyente borilo en el  $\text{C}_\beta$  del ligando alquenilo tiene una influencia sorprendentemente marcada en la reactividad del centro metálico. Este hecho se ha corroborado en el estudio de la reactividad de las especies  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  con difenilacetileno. Este estudio muestra que los respectivos derivados *Z*-alquenilo no son estables y experimentan un desplazamiento de hidrogeno 1,4 o 1,3, mediada por rodio, desde un sustituyente fenilo al átomo  $\text{C}_\alpha$  del alquenilo, para formar mezclas en equilibrio con los complejos *orto*-alquenilarilo correspondientes. La comparación de estas reacciones, empezando independientemente de cada precursor, y sus productos revelan que el grupo Bpin unido al átomo  $\text{C}_\beta$  del fragmento alquenilo tiene una marcada influencia en la velocidad de isomerización y en la transformación del grupo alquenilo al *orto*-alquenilarilo. El aumento de la contribución de la forma resonante de  $\text{Rh}^+=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}^-(\text{Bpin})\text{Ph}$  al enlace Rh-alquenilo aumenta la velocidad de isomerización debido a que favorece la formación del intermedio rodaciclopropeno, que es clave en el proceso. El incremento de la forma resonante zwitteriónica al enlace metal-alquenilo aumenta la fortaleza del enlace Rh- $\text{C}_\alpha$ , lo

que se traduce en una mayor estabilidad de la especie  $\beta$ -borilalqueno con respecto su homóloga *orto*-( $\beta$ -borilalquenil)arilo.

En resumen, podemos afirmar que la naturaleza de los sustituyentes del alquino usado, así como las diferencias entre los ligandos  $\beta$ -borilalqueno y alqueno tienen una gran influencia en el comportamiento de estas clases de complejos de metales de transición y que, por tanto, la extrapolación de su comportamiento deba ser hecha con mucho cuidado.

## ***Capítulo 2***

*Adición oxidante selectiva del enlace C-Cl de  
cloroarenos al complejo  $RhH\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$*



## 2.1 Introducción

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por compuestos organometálicos están entre las tecnologías industriales más relevantes.<sup>85</sup> La etapa fundamental de estos procesos es la adición oxidante del enlace C-X de un halogenuro orgánico al centro metálico coordinativamente insaturado de un complejo de un metal de transición, siendo esta etapa, además, la que determina la velocidad de reacción del proceso. A pesar de que los cloruros son generalmente menos reactivos que los bromuros, yoduros y triflatos, su bajo coste y amplia diversidad los convierte en los más atractivos desde el punto de vista sintético.<sup>86</sup> Los complejos de paladio(0) son, hasta el momento, las herramientas más utilizadas para llevar a cabo estas reacciones.<sup>87</sup> Sin embargo, en los últimos años se han publicado ejemplos notables de catalizadores de rodio capaces de realizar el acoplamiento C-C de diferentes arilos halogenados.<sup>88</sup> Paralelamente, también se ha demostrado que catalizadores de rodio juegan un papel destacado en reacciones de deshalogenación de cloroarenos,<sup>89</sup> siendo esta reacción un objetivo de alta prioridad desde un punto de vista medioambiental, debido a que la acumulación de estos contaminantes es un serio problema para la salud.

La búsqueda de nuevos catalizadores para estas reacciones y el ánimo de entender el mecanismo de las mismas han hecho que el estudio de la adición oxidante de halogenuros de arilo a complejos de rodio esté suscitando gran interés. Grushin y colaboradores han demostrado que la especie fluoruro análoga al catalizador de Wilkinson  $\text{RhF}(\text{PPh}_3)_3$  activa fácilmente el enlace C-Cl de Ar-Cl (Ar = Ph, *p*-tolilo) para dar la especie *trans*- $\text{RhCl}(\text{PPh}_2\text{F})(\text{PPh}_3)_2$  y Ar-Ph vía *cis*- $\text{RhCl}(\text{PPh}_2\text{F})(\text{PPh}_3)_2$ .<sup>76e,90</sup> Por otro lado, Weller y colaboradores han observado que el catión altamente insaturado  $[\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2\text{S}_x]^+$  (S = disolvente) es capaz de coordinar especies PhX para dar intermedios  $\eta^6$ -areno, los

cuales evolucionan a los derivados dinucleares  $[\text{Rh}(\mu\text{-X})\text{Ph}(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2]_2^{2+}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).<sup>91</sup> Gal y colaboradores han publicado que las especies neutras  $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-N,N-}[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\}_x$  reaccionan de forma similar, obteniéndose los complejos  $[\text{Rh}(\mu\text{-X})\text{Ph}\{\kappa^2\text{-N,N-}[\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NAr}]\}]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Ar} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ),<sup>92</sup> mientras que, en 2009, Zhao y colaboradores observaron que el catión  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{acetona})_2]^+$  promueve la activación asistida por quelación del enlace C-X ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) de 2-(2-halofenil)piridinas y 10-halobenzo[*h*]quinolinas, obteniéndose compuestos monohaluro catiónicos pentacoordinados de rodio(III) de 16 electrones de valencia.<sup>93</sup> Recientemente, Chan y colaboradores han conseguido la ruptura de enlaces C-Cl de cloroarenos *para* sustituidos con el compuesto  $\text{RhCl}(\text{ttp})$  ( $\text{ttp} = \text{tetrakis-4-tolilporfirina}$ ) a través de un mecanismo de sustitución ipso metaloradical.<sup>94</sup>

Como se ha comentado en la introducción de esta Memoria, los ligandos pinza ofrecen estabilidad térmica y evitan procesos de intercambio de ligandos y redistribución,<sup>4a</sup> lo que ha permitido desarrollar reacciones catalíticas particularmente relevantes en los últimos años.<sup>3a,5d,95</sup> A pesar de que estas propiedades son deseables desde el punto de vista de las catálisis de acoplamiento cruzado y de deshalogenación, los sistemas con ligandos pinza apenas se han utilizado en el estudio de la adición oxidante de halogenuros de arilo a complejos de rodio. Nishiyama y colaboradores han publicado la adición oxidante de clorobenceno, *p*-clorotolueno y 2-cloropiridina a un sistema  $\text{Rh}(\text{Phebox})$  ( $\text{Phebox} = 2,6\text{-bis}(\text{oxazolin-2'-il})\text{fenilo}$ ),<sup>96</sup> mientras que Ozerov y colaboradores han estudiado la adición oxidante de una variedad de halogenuros de arilo *meta*- y *para*-sustituidos a complejos tipo  $\text{Rh}(\text{PNP})$  ( $\text{PNP} = \text{bis}(2\text{-(diisopropilfosfino)-4-metilfenil})\text{amino}$ ). De acuerdo con los resultados de Nishiyama, el grupo de Ozerov ha observado la formación de complejos pentacoordinados de fórmula  $\text{Rh}(\text{Ar})(\text{X})(\text{PNP})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Sin embargo, con sustratos que contienen grupos *p*-NO<sub>2</sub> o *p*-CO<sub>2</sub>Me inicialmente se generan los productos de

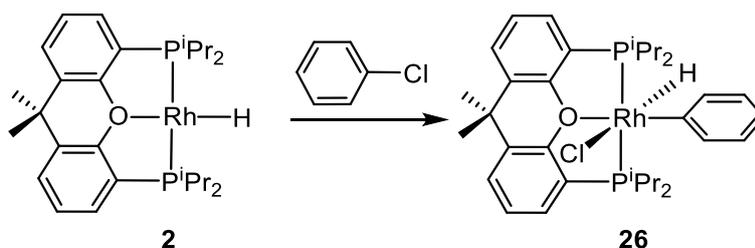
activación de enlaces C-H. A pesar del hecho de que estos compuestos están estabilizados por coordinación de los grupos NO<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>Me, tras termólisis, se transforman en los productos de adición oxidante de los enlaces C-halogenuro. Un análisis tipo Hammett sugiere dos estados de transición diferentes para procesos concertados.<sup>97</sup> Cálculos DFT llevados a cabo para analizar la adición oxidante competitiva C-H *versus* C-Cl de clorobenceno al complejo modelo Rh(P'N'P') (P'N'P' = bis((Z)-2-(dimetilfosfino)vinil)amino) muestran que ellas son cinéticamente competitivas. Sin embargo, el producto resultado de la adición oxidante del enlace C-Cl está termodinámicamente favorecido respecto al producto más estable resultante de la adición oxidante de cualquier enlace C-H.<sup>98</sup>

La mayor flexibilidad de las difosfinas neutras POP con respecto a la de los ligandos aniónicos NCN y PNP usados por Nishiyama y Ozerov es la causa principal de que complejos de rodio que contienen este tipo de ligandos jueguen un papel significativo en diferentes procesos catalíticos, promoviendo un amplio abanico de reacciones orgánicas interesantes.<sup>22,24,28,64d,68,99</sup> El complejo monohidruro RhH{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**2**) es uno de los ejemplos más destacables de derivados de rodio con este tipo de ligandos POP,<sup>20</sup> tal y como se ha mencionado en la introducción de esta Memoria.

En este capítulo se muestra su capacidad para activar y adicionar el enlace C-Cl de diferentes cloroarenos, tales como clorobenceno, clorotoluenos, clorofluorobencenos y di- y triclorobencenos. Además, se analiza la influencia de los sustituyentes del areno en la posición del enlace que se activa.

## 2.2 Clorobenceno

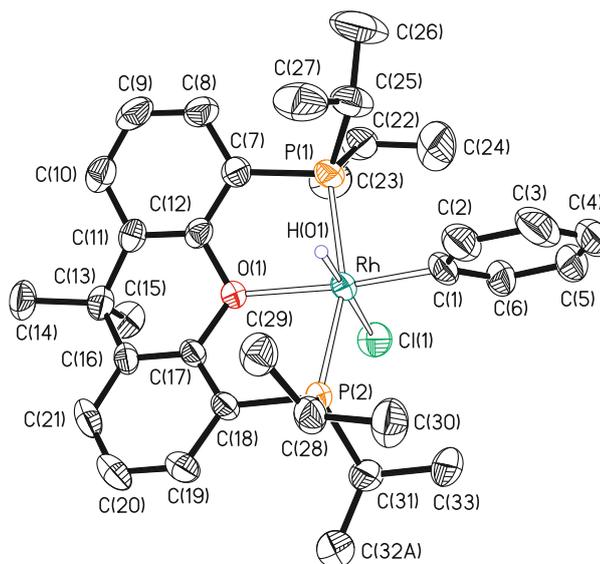
El complejo  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2**) activa un enlace *o*-C-H de la molécula de fluorobenceno para dar el derivado arilo plano-cuadrado  $\text{Rh(2-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  e hidrógeno molecular.<sup>26</sup> A diferencia del fluorobenceno, el clorobenceno experimenta una reacción de activación selectiva del enlace carbono-halógeno. Así, el tratamiento de disoluciones de **2** en pentano con 2.0 equiv de dicho haloareno, durante 24 h, a temperatura ambiente conduce al derivado de rodio(III)  $\text{RhHCl(C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**26**), resultado de la reacción de adición oxidante *cis* del enlace C-Cl del clorobenceno a **2** (Esquema 2.1).



**Esquema 2.1:** Reacción del complejo **2** con clorobenceno.

El complejo **26** se aísla como un sólido de color beige con un 60% de rendimiento y se ha caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 2.1) corrobora la activación del enlace C-Cl. Como cabe esperar para una coordinación tipo pinza de la difosfina, el esqueleto  $\text{Rh}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  tiene forma de T, con el átomo de rodio situado en el vértice común y con ángulos  $\text{P(1)-Rh-P(2)}$ ,  $\text{P(1)-Rh-O(1)}$ , y  $\text{P(2)-Rh-O(1)}$  de 159.19(3), 82.23(6), y 83.10(6)°, respectivamente. La geometría de coordinación en torno al centro metálico es la típica para un compuesto de rodio(III), octaédrica, con el ligando fenilo situado *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ( $\text{C(1)-Rh-O(1)} = 173.94(12)^\circ$ ) y los ligandos hidruro y cloruro dispuestos también mutuamente *trans* ( $\text{H(1)-Rh-Cl(1)} = 178.0(12)^\circ$ ). Esta disposición es consistente con la

ruptura concertada del enlace C-Cl, la cual tiene lugar a lo largo del eje O-Rh-H de **2** con el cloruro, átomo rico en electrones, situado sobre el átomo de oxígeno de la difosfina, también rico en electrones.<sup>100</sup> De acuerdo con esto, la razón de la selectividad parece ser estérica. La longitud del enlace Rh-C(1) es de 2.007(4) Å, y es similar a las distancias rodio(III)-arilo encontradas en otros compuestos publicados.<sup>101</sup>



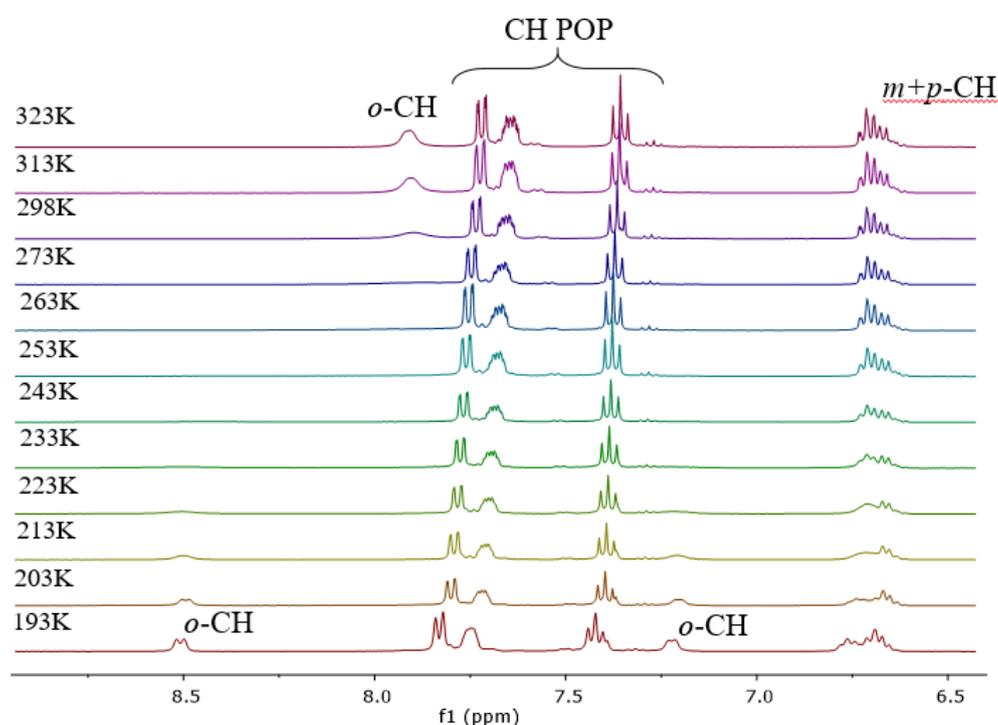
**Figura 2.1:** Diagrama molecular del complejo **26** con los elipsoides al 50% de probabilidad.

Los átomos de hidrógeno, a excepción del ligando hidruro, se han omitido por claridad.

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2752(10), Rh-P(2) = 2.2963(10), Rh-Cl(1) = 2.5130(11), Rh-O(1) = 2.246(2), Rh-C(1) = 2.007(4); P(1)-Rh-P(2) = 159.19(3), P(1)-Rh-O(1) = 82.23(6), P(2)-Rh-O(1) = 83.10(6), P(1)-Rh-Cl(1) = 101.54(4), P(2)-Rh-Cl(1) = 91.99(4), P(1)-Rh-C(1) = 93.33(10), P(2)-Rh-C(1) = 100.08(11), C(1)-Rh-Cl(1) = 99.27(12), C(1)-Rh-O(1) = 173.94(12), H(1)-Rh-Cl(1) = 178.0(12).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **26**, en benceno deuterado, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura que muestra la Figura 2.1. De acuerdo con la presencia del ligando hidruro, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  contiene un doblete ( $^1J_{\text{H-Rh}} = 25.5$  Hz) de tripletes ( $^2J_{\text{H-P}} = 12.8$  Hz) a -15.66 ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia más destacable es la correspondiente al átomo de carbono metalado del grupo fenilo que aparece a 145.1 ppm y se observa como un doblete de tripletes con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P de 35.4 y 9.9 Hz, respectivamente. Tanto el

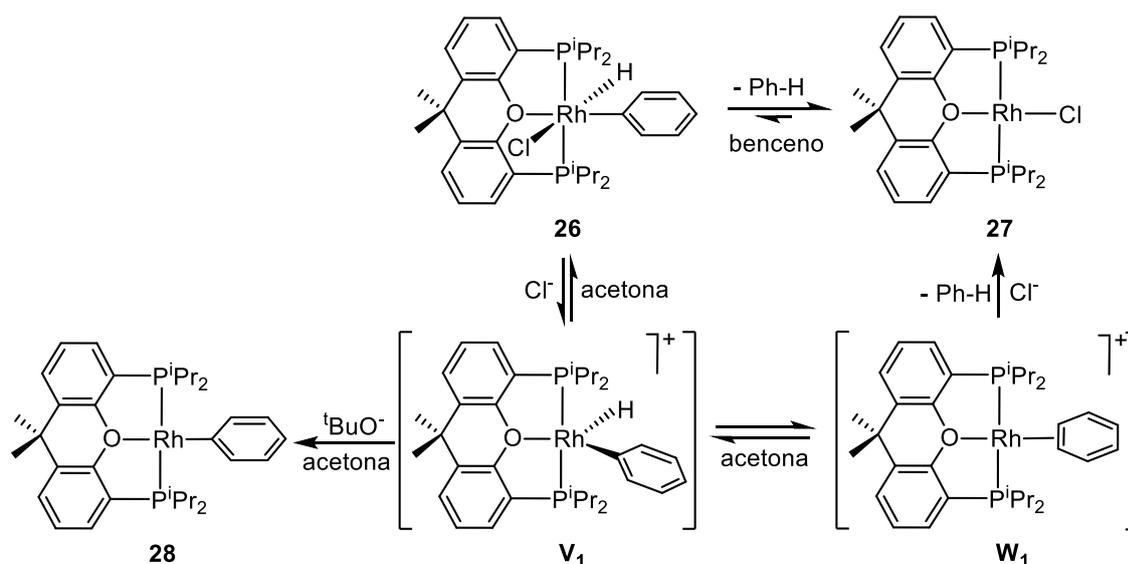
espectro de RMN de  $^1\text{H}$  como el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  registrados a temperatura ambiente muestran tres resonancias C-H asignadas al grupo fenilo, lo que sugiere la libre rotación de este grupo alrededor del enlace Rh-Ph en disolución. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados a temperatura variable sugieren que el giro del anillo se detiene al bajar la temperatura, haciendo inequivalentes todos los protones del mismo (Figura 2.2). La energía de activación para este proceso, medida en acetona deuterada, es de  $12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra a 40.6 ppm una señal doblete con un valor de la constante de acoplamiento P-Rh de 114.5 Hz, valor típico para complejos de rodio(III).



**Figura 2.2:** Variación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, acetona- $d_6$ , región aromática) del complejo **26** con la temperatura.

El complejo **26** es inestable con respecto a la eliminación reductora de benceno (Esquema 2.2). En acetona, evoluciona de forma cuantitativa para dar el derivado de rodio(I)  $\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**27**) y benceno tras 7 días a 40 °C. De acuerdo con esto, las disoluciones de **27** en benceno muestran un 13% del complejo **26**, al cabo de 12 días. Sin embargo, el complejo **26** es estable en disolución de benceno durante largos

periodos de tiempo. Esto sugiere que la energía de activación para la reacción de eliminación reductora del hidrocarburo en **26** es elevada y que depende del disolvente, estando favorecida en medios polares. Es bien sabido que los centros metálicos insaturados favorecen las reacciones de eliminación reductora.<sup>102</sup> El disolvente polar tiende a promover la disociación del cloruro de **26** para dar el catión insaturado de rodio(III) hidruro arilo  $[\text{RhH}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}^+$  (**V1**). La eliminación reductora posterior de benceno de **V1** daría como resultado el intermedio  $\eta^2$ -benceno  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}^+$  (**W1**); en este contexto es importante destacar que este tipo de especies son intermedios clave en procesos de activación de enlaces C-H de arenos.<sup>75a</sup> De esta forma, el desplazamiento del areno coordinado por el cloruro generaría **27**. En favor de la formación transitoria de **V1** observamos que la adición de KO<sup>t</sup>Bu a una disolución de **26** en acetona conduce rápidamente a la formación del derivado fenilo de rodio(I)  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}$  (**28**), resultado de la desprotonación de **V1**. Debería tenerse en cuenta que el valor de pK<sub>a</sub> de un hidruro catiónico es inferior que el de un hidruro neutro. Otra evidencia adicional de la formación de **V1** es que la adición de tres equiv de (N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>)Br a una disolución de **26** en acetona conduce al complejo bromuro análogo  $\text{RhHBr}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}$  (<sup>1</sup>H,  $\delta_{\text{hidruro}} -15.12$ , <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.6 Hz, <sup>1</sup>J<sub>H-Rh</sub> = 27.7 Hz; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H},  $\delta$  39.7, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 115.1 Hz), el cual también elimina benceno para dar lugar al derivado plano-cuadrado  $\text{RhBr}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\}$  (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H},  $\delta$  38.9, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 138.4).

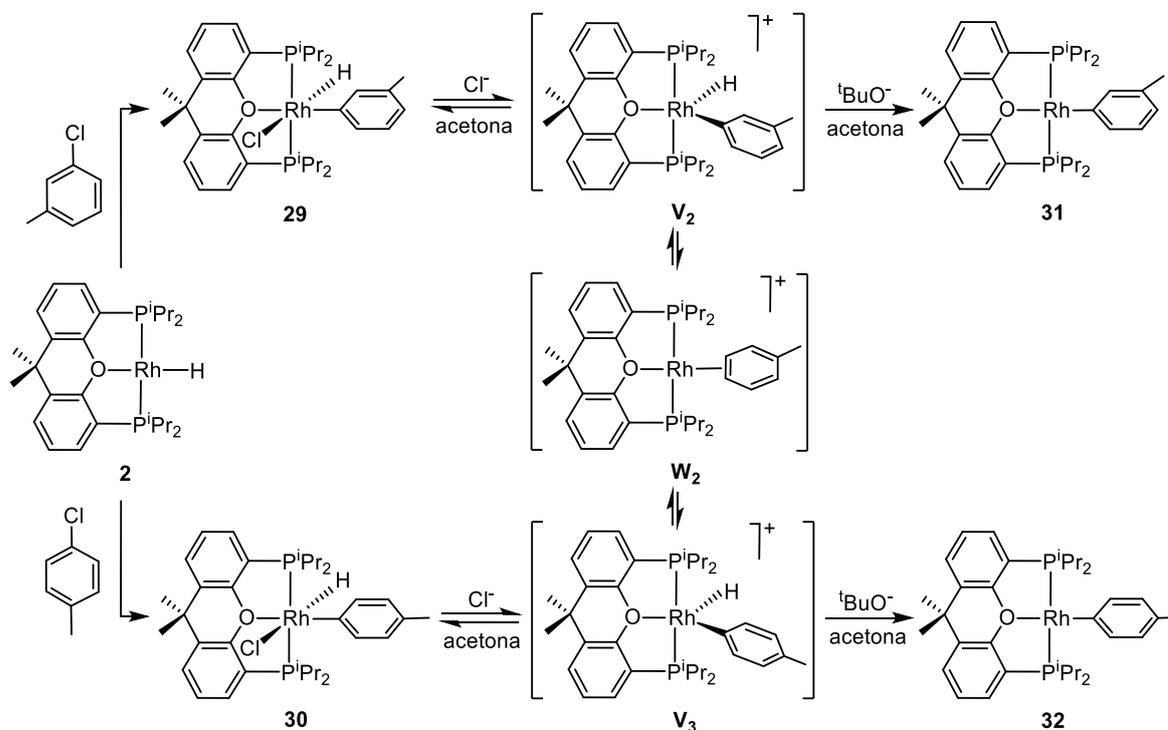


Esquema 2.2: Evolución del complejo **26**.

### 2.3 Clorotoluenos

De forma similar al clorobenceno, la adición de 3- y 4-clorotolueno al complejo **2** conduce selectivamente a la activación del enlace carbono-halógeno. Las reacciones conducen a los derivados de rodio(III)  $\text{RhHCl}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**29**) y  $\text{RhHCl}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**30**). Estos compuestos son el resultado de la adición oxidante *cis* del enlace C-Cl de los halogenuros de arilo (Esquema 2.3). Los complejos **29** y **30** se aíslan como sólidos de color beige con rendimientos del 50 – 60 %. Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , en benceno deuterado, a temperatura ambiente concuerdan con los del complejo **26**. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  muestran una resonancia debida al ligando hidruro a -15.6 ppm ( $^1J_{\text{H-Rh}} \approx 26$  Hz,  $^2J_{\text{H-P}} \approx 13$  Hz), mientras que en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  la señal asignada al átomo de carbono metalado del grupo arilo se observa a 144.5 ppm para **29** y 139.9 ppm para **30**, con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P a 35 y 10 Hz, respectivamente. Del mismo modo que en **26**, los ligandos toliolo rotan alrededor del enlace Rh-tolilo, superando energías de activación

cercanas a  $12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contienen el esperado doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} \approx 117 \text{ Hz}$ ) a 40 ppm.



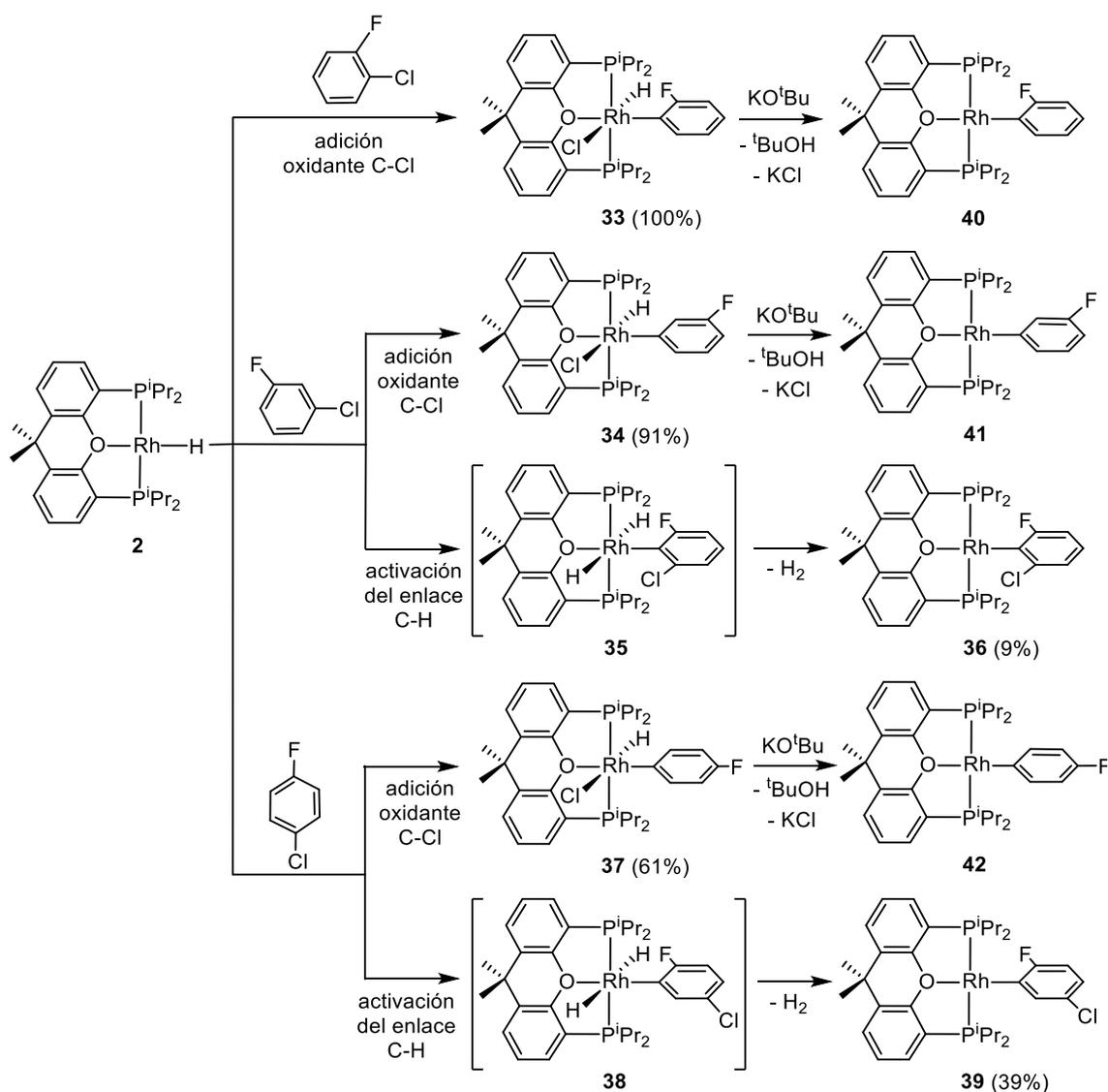
**Esquema 2.3:** Reacciones del complejo **2** con 3- y 4-clorotolueno.

La eliminación reductora de tolueno de ambos compuestos, **29** y **30**, no se observa ni en benceno ni en acetona. Sin embargo, los complejos **29** y **30** también experimentan la deshidrocloración en acetona, a temperatura ambiente. Así, y de manera similar a **26**, la adición de  $\text{KO}^t\text{Bu}$  a sus disoluciones en acetona, conduce a los respectivos derivados plano-cuadrados  $\text{Rh}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**31**) y  $\text{Rh}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**32**). En ausencia de base y transcurrido un día a temperatura ambiente en acetona, ambos compuestos conducen a la misma mezcla, cuya composición es 43% de **29**, 20% de **30**, 15% de **31** y 22% de **32**. Este hecho, el cual podemos racionalizar de acuerdo con el Esquema 2.3, es consistente con la formación transitoria de los cationes pentacoordinados  $[\text{RhH}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**V2**) y

$[\text{RhH}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**V3**) en equilibrio con el intermedio  $\eta^2$ -tolilo  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**W2**). La mayor capacidad coordinante del tolueno con respecto al benceno puede explicar porqué en este caso no se observa el derivado  $\text{RhCl}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**27**) y porqué la eliminación reductora de HCl está favorecida con respecto a la eliminación reductora del areno, en contraste con el caso de **26**. A favor de esta propuesta hay que señalar que el complejo **29** es estable en benceno, bajo argón a temperatura ambiente, durante al menos 48 h, sin observarse intercambio de arilo con el disolvente. Los compuestos tolilo plano-cuadrados **31** y **32** no isomerizan entre sí, en contraste con lo observado para sus precursores de rodio(III).

## 2.4 Clorofluorobencenos

En contraste con el clorobenceno y los clorotoluenos, los clorofluorobencenos experimentan procesos competitivos de adición oxidante de enlaces C-Cl y C-H, aunque el producto de adición oxidante C-Cl es siempre la especie mayoritaria. La cantidad de producto minoritario resultante de la activación de enlaces C-H depende de la posición del átomo de flúor en el anillo aromático, aumentando a medida que se aleja el átomo de cloro (Esquema 2.4).



**Esquema 2.4:** Reacciones del complejo **2** con clorofluorobencenos.

El complejo **2** reacciona con *o*-clorofluorobenceno para dar selectivamente el producto de adición oxidante del enlace C-Cl  $\text{RhHCl}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**33**). La reacción de **2** con *m*-clorofluorobenceno conduce a una mezcla de  $\text{RhHCl}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**; 91%) y del producto de activación C-H  $\text{RhH}_2(2\text{-Cl-6-FC}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**35**), que es inestable y, rápidamente, elimina hidrógeno molecular para dar el derivado plano-cuadrado de rodio(I)  $\text{Rh}(2\text{-Cl-6-FC}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**36**; 9%). Por otro lado, la reacción con *p*-clorofluorobenceno conduce a una mezcla de  $\text{RhHCl}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$

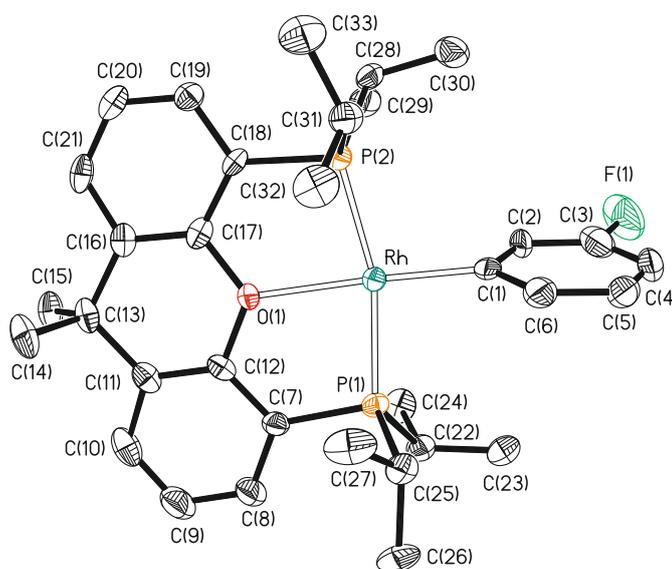
(**37**; 61%) y  $\text{RhH}_2(3\text{-Cl-6-FC}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**38**). De forma similar a **35**, el complejo **38** pierde hidrógeno molecular, conduciendo al compuesto  $\text{Rh}(3\text{-Cl-6-FC}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**39**; 39%). La selectividad observada en la activación de enlaces C-H es consistente con el esperado incremento de la energía del enlace M-C con un sustituyente flúor en posición *orto*.<sup>103</sup> Este efecto, que ha sido explicado en términos de un aumento de la componente iónica del enlace M-C a través del efecto inductivo del haluro en posición *orto*,<sup>104</sup> también parece operar en el caso de un sustituyente cloro, como demuestra la formación de **36**, aunque de forma más débil.

La diferente solubilidad en pentano de las especies de rodio(III) y de rodio(I) nos permite extraer estas últimas de la mezcla de reacción. Como consecuencia, los complejos de rodio(III) **33**, **34** y **37** se aíslan como sólidos de color beige analíticamente puros, con rendimientos de entre el 40 y el 82%. Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , en benceno deuterado, a temperatura ambiente son consistentes con los de **26**, **29** y **30**. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , la señal correspondiente al ligando hidruro aparece entre -14.7 y -15.7 ppm. Para **34** y **37**, se observa como un doblete de tripletes con constantes de acoplamiento H-Rh y H-P de aproximadamente 26 y 13 Hz, respectivamente, mientras que la resonancia del ligando hidruro de **33** muestra una constante de acoplamiento H-F adicional de 6.2 Hz, que sugiere una interacción intramolecular  $\text{H}\cdots\text{F}$ . De acuerdo con esto, no se observa la rotación del ligando arilo de **33** alrededor del enlace Rh-arilo, a temperatura ambiente, mientras que los grupos arilo coordinados de **34** y **37** rotan alrededor de los respectivos enlaces Rh-arilo con una energía de activación de  $12\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de forma similar a los ligandos arilo de **26**, **29** y **30**. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia asignada al átomo de carbono metalado del grupo arilo se observa entre 147 y 157 ppm. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contienen un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 111\text{--}114\text{ Hz}$ ) entre 40 y 44 ppm. La formación de los complejos plano-cuadrados de rodio(I) **36** y **39** se

dedujo de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  de las mezclas. De acuerdo con la disposición *orto* de los átomos de flúor y rodio en ambos compuestos, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran alrededor de 40 ppm el característico doblete de dobletes debido a el acoplamiento de spin entre los núcleos de P y de Rh ( $^1J_{\text{P-Rh}} \approx 164$  Hz) y entre los núcleos de P y de F ( $^3J_{\text{P-F}} = 4$  Hz). La característica más notable del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **36** es un doblete de dobletes de dobletes con constantes de acoplamiento H-F de 11.3 Hz y H-H de 7.4 y 1.8 Hz, a 8.42 ppm, valores que apoyan la presencia de un átomo de hidrógeno dispuesto en posición *orto* al sustituyente flúor en el anillo aromático. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **39**, un doblete de tripletes a 7.78 ppm con constantes de acoplamiento H-P y H-Rh de 3 Hz confirma la disposición *orto* de un átomo de hidrógeno aromático al centro metálico de este compuesto.

Los complejos fluorofenilo de rodio(III) **33**, **34** y **37** también experimentan reacciones de deshidrocloración en acetona. De manera similar a **26**, **29** y **30**, la adición de  $\text{KO}^t\text{Bu}$  a disoluciones en acetona de estos compuestos produce la eliminación de HCl y la formación de los derivados de rodio(I)  $\text{Rh}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**40**),  $\text{Rh}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**41**) y  $\text{Rh}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**42**), que se aíslan como sólidos de color naranja con rendimientos en torno al 90%, de acuerdo con el Esquema 2.4. El complejo **41** ha sido caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La Figura 2.3 muestra una vista de su estructura. La geometría de coordinación alrededor del átomo de rodio es plano-cuadrada, con la difosfina coordinada de modo *mer* ( $\text{P}(1)\text{-Rh-P}(2) = 163.24(5)^\circ$ ,  $\text{P}(1)\text{-Rh-O}(1) = 82.45(8)^\circ$ ,  $\text{P}(2)\text{-Rh-O}(1) = 82.39(8)^\circ$ ) y el grupo arilo situado *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ( $\text{C}(1)\text{-Rh-O}(1) = 176.93(13)^\circ$ ). La mayor desviación del plano formado por los átomos Rh, C(1), P(1), O(1) y P(2) es de 0.091(1) Å e implica a P(1). La longitud de enlace Rh-C(1) de 1.987(5) Å es estadísticamente idéntica a la distancia Rh-arilo encontrada en el complejo **40** (1.994(4) Å),

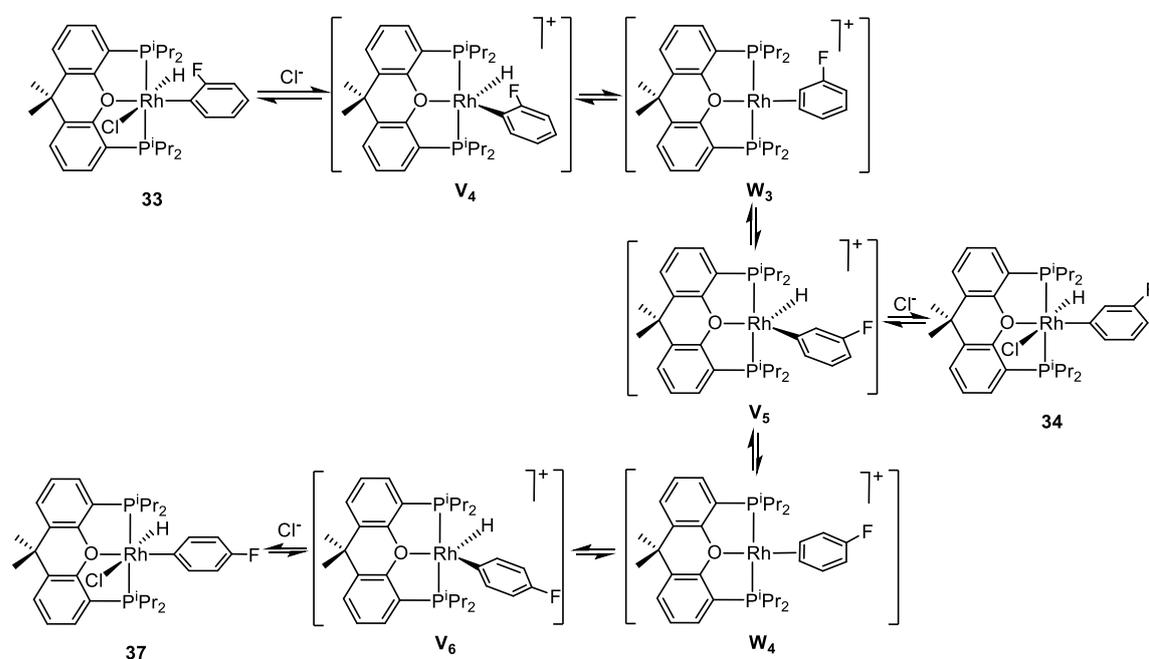
que había sido preparado previamente en nuestro grupo de investigación.<sup>26</sup> Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **41** y **42**, en benceno, a temperatura ambiente concuerdan con los de **40** y son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 2.3. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia asociada al átomo de carbono metalado del grupo arilo se observa a 167.0 ppm para **41** y a 153.3 ppm para **42**. Por su parte, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contiene el esperado doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 174$  Hz) alrededor de 37 ppm.



**Figura 2.3:** Diagrama molecular del complejo **41** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh–P(1) = 2.2393(11), Rh–P(2) = 2.2429(11), Rh–O(1) = 2.219(3), Rh–C(1) = 1.987(5); P(1)–Rh–P(2) = 163.24(5), P(1)–Rh–O(1) = 82.45(8), P(2)–Rh–O(1) = 82.39(8), P(1)–Rh–C(1) = 94.77(12), P(2)–Rh–C(1) = 100.53(15), C(1)–Rh–O(1) = 176.93(13).

Los complejos de rodio(I) **40-42** son estables en acetona deuterada, y sus disoluciones pueden mantenerse por largo tiempo, a temperatura ambiente, bajo argón. Sin embargo, en ausencia de base, los precursores de rodio(III) **33**, **34** y **37** dan lugar a mezclas complejas de especies de rodio(III) y rodio(I), resultado de reacciones de isomerización (Esquema 2.5), eliminación reductora de HCl y de reacciones consecutivas de eliminación de clorofluorobenceno y activación C-H. La inestabilidad de los compuestos de rodio(III) aumenta a medida que el sustituyente flúor del ligando fenilo está más alejado del átomo

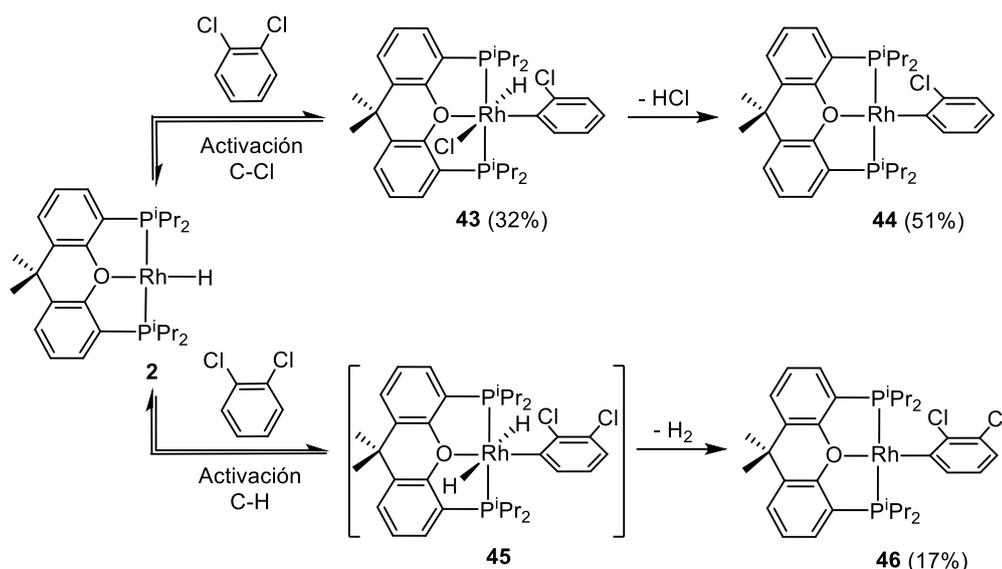
de rodio. Tras 7 días, el complejo 2-fluorofenilo **33** isomeriza al derivado 3-fluorofenilo **34** (16%), vía los cationes transitorios  $[\text{RhH}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**V**<sub>4</sub>),  $[\text{Rh}(\eta^2\text{-FC}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**W**<sub>3</sub>) y  $[\text{RhH}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$  (**V**<sub>5</sub>); y elimina HCl para dar **40** (27%). Transcurrido el mismo tiempo, el complejo **34** evoluciona para dar su isómero **33** (8%), los productos de deshidrocloración **40** (27%) y **41** (17%) y el producto de activación del enlace C-H **36** (14%); mientras que el compuesto 4-fluorofenilo **37** evoluciona para dar **34** (7%), **40** (21%), **41** (22%) y el producto de activación del enlace C-H **39** (43%). A pesar de que las transformaciones de **34** y **37** en **36** y **39** son procesos relevantes de acuerdo con los porcentajes mencionados anteriormente, esto no significa que, desde un punto de vista termodinámico, la activación de enlaces C-H de los clorofluorobencenos sea un proceso competitivo con respecto a la activación del enlace C-Cl, dado que la razón de estos porcentajes parece ser la pérdida de la molécula de hidrógeno.



**Esquema 2.5:** Isomerización de los complejos **33**, **34** y **37**.

## 2.5 Diclorobencenos

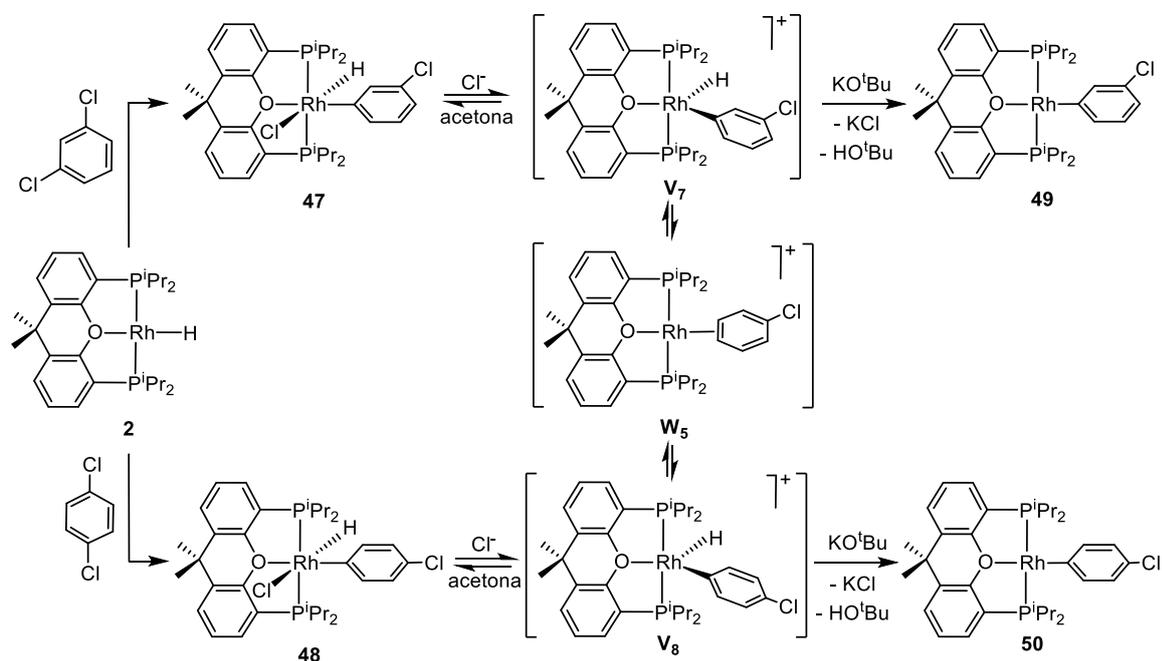
La sustitución de un átomo de flúor de los clorofluorobencenos por un átomo de cloro tiene una marcada influencia en el comportamiento del sustrato aromático. En contraste con *o*-clorofluorobenceno, 1,2-diclorobenceno reacciona lentamente con **2**, en pentano, a temperatura ambiente para dar una mezcla compuesta por el derivado de rodio(III)  $\text{RhHCl}(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**43**), producto de adición oxidante de un enlace C-Cl, el compuesto de rodio(I)  $\text{Rh}(2\text{-ClC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**44**), resultado de la eliminación reductora de HCl de **43**, y la especie dihidruro transitoria  $\text{RhH}_2(2,3\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**45**), producto de la activación de un enlace C-H dispuesto en posición *orto* respecto a un átomo de cloro, que elimina rápidamente hidrógeno molecular para dar el complejo plano-cuadrado  $\text{Rh}(2,3\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**46**). Al cabo de 3 días a temperatura ambiente la composición de la mezcla **43:44:46** es 32:51:17 (Esquema 2.6). En benceno deuterado, a temperatura ambiente, las resonancias más características del complejo **43** son un doblete ( $^1J_{\text{H-Rh}} = 22.3$  Hz) de tripletes ( $^3J_{\text{H-P}} = 12.1$  Hz) a -14.19 ppm (RhH) en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.3$  Hz) de tripletes ( $^3J_{\text{C-P}} = 12.5$  Hz) a 149.0 ppm (Rh-C) en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 112.7$  Hz) a 42.7 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La presencia de **44** en la mezcla se apoya en la presencia de un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 43.8$  Hz) de tripletes ( $^3J_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz) a 161.6 ppm (Rh-C) en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 171.9$  Hz) a 38.1 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . De acuerdo con **44**, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **46** contiene un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 44.4$  Hz) de tripletes ( $^3J_{\text{C-P}} = 12.7$  Hz) a 166.9 ppm (Rh-C), mientras que el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 170.4$  Hz) a 38.4 ppm.



**Esquema 2.6:** Reacción del complejo **2** con 1,2-diclorobenceno.

El complejo **2** reacciona con 1,3- y 1,4-diclorobenceno de forma selectiva para dar los productos de adición oxidante  $\text{RhHCl}(3\text{-ClC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**47**) y  $\text{RhHCl}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**48**), los cuales se aíslan como sólidos de color beige en 72% y 75% de rendimiento, respectivamente (Esquema 2.7). Las posiciones relativas de los átomos de cloro en el anillo aromático tienen una marcada influencia en la velocidad de la reacción, aumentando ésta a medida que se separan. Así, mientras que el complejo **47** se genera de manera cuantitativa al cabo de 6 h, la formación cuantitativa de **48** requiere 4 h. De acuerdo con **43**, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de estos compuestos, en benceno deuterado, a temperatura ambiente muestran la resonancia debida al ligando hidruro alrededor de -15.8 ppm como un doblete (<sup>1</sup>J<sub>H-Rh</sub> = 26 Hz) de tripletes (<sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> ≈ 13 Hz). En los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} la resonancia asignada del átomo de carbono metalado (Rh-C) del ligando arilo aparece entre 142 y 147 ppm como un doblete (<sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> ≈ 37 Hz) de tripletes (<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> ≈ 10 Hz). Por su parte, los espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} contienen un doblete (<sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> ≈ 113 Hz) a 41.2 ppm. El ligando clorofenilo en ambos compuestos rota alrededor del enlace Rh-arilo. Como en los casos descritos a lo largo de

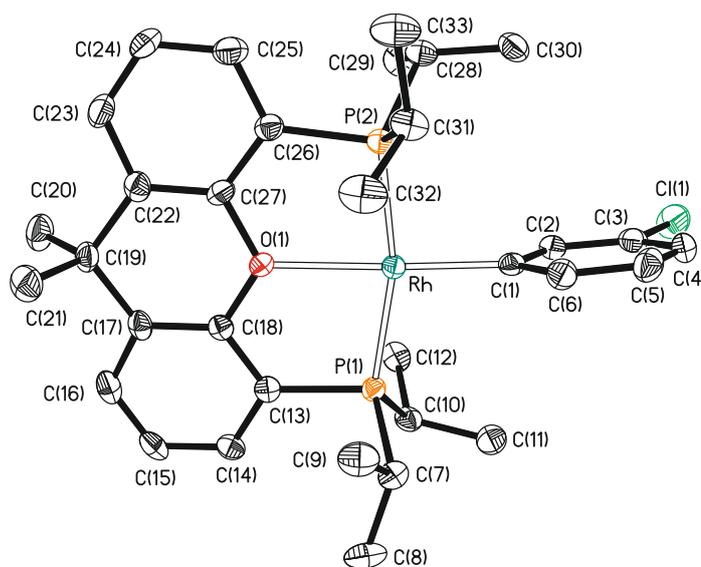
este capítulo, en acetona, la energía de activación del proceso de rotación es de  $12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Esquema 2.7:** Reacciones del complejo **2** con 1,3- y 1,4-diclorobenceno.

Los complejos **47** y **48** son estables en benceno. Sin embargo, en acetona, trascurridos 2 días a temperatura ambiente, isomerizan para alcanzar la misma mezcla, que tiene una composición molar **47:48** de 70:30. En presencia de  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , ambos compuestos sufren rápidamente deshidrocloración para dar los respectivos derivados de rodio(I)  $\text{Rh}(3\text{-ClC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**49**) y  $\text{Rh}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**50**), los cuales se aíslan como sólidos de color naranja con rendimientos casi cuantitativos. En contraste con sus precursores de rodio(III), son estables en acetona y no isomerizan. El complejo **49** ha sido caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La Figura 2.4 muestra una vista de la estructura. Como en **41**, la coordinación alrededor del centro metálico es plano-cuadrada con la difosfina dispuesta *mer* ( $\text{P}(1)\text{-Rh-P}(2) = 164.94(3)^\circ$ ,  $\text{P}(1)\text{-Rh-O}(1) = 82.86(6)^\circ$ ,  $\text{P}(2)\text{-Rh-O}(1) = 82.77(6)^\circ$ ) y el grupo clorofenilo situado *trans* al átomo de oxígeno ( $\text{C}(1)\text{-Rh-O}(1) = 176.31(11)^\circ$ ). En este caso, la mayor desviación del

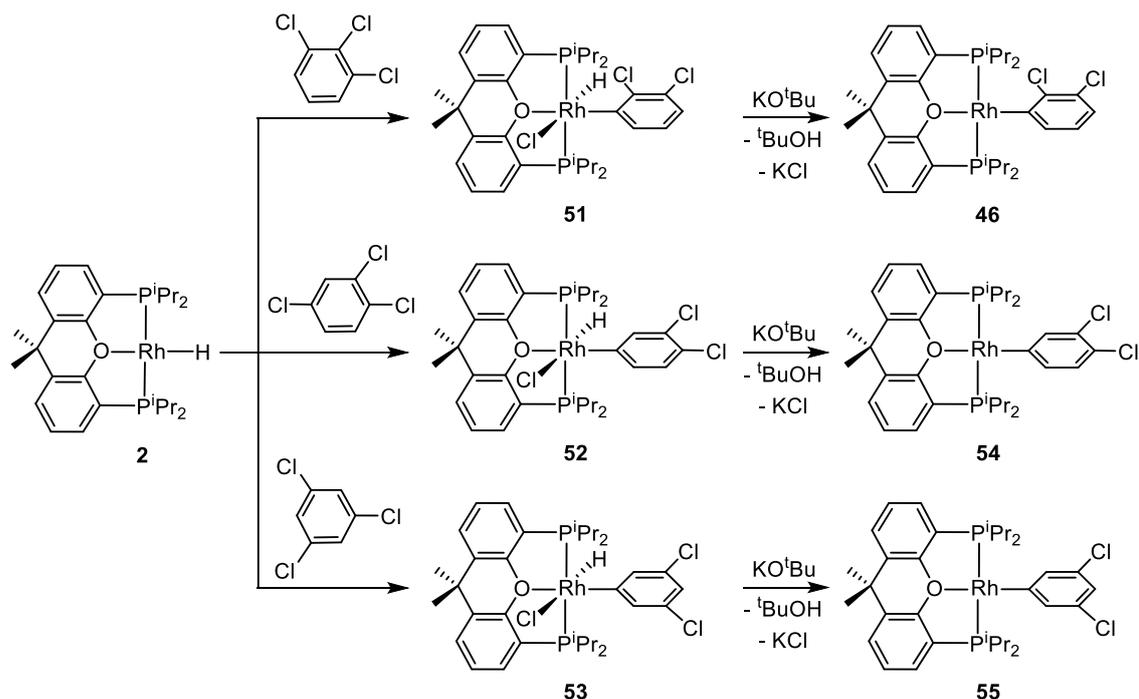
plano formado por los átomos Rh, C(1), P(1), O(1), y P(2) es 0.051(9) Å e implica al átomo de Rh. La longitud del enlace Rh-C(1) de 1.975(3) Å es estadísticamente idéntica a la análoga en el complejo **41**. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **49** y de **50**, en benceno, a temperatura ambiente son consistentes con esta estructura, y concuerdan bien con los de **34**. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia asignada al átomo de carbono metalado de los ligandos clorofenilo (Rh-C) se observa como un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} \approx 41$  Hz) de tripletes ( $^3J_{\text{C-P}} \approx 15\text{Hz}$ ) a 166.6 ppm para **49** y a 160.6 ppm para **50**. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contienen un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} \approx 174$  Hz) alrededor de 37 ppm.



**Figura 2.4:** Diagrama molecular del complejo **49** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = 2.2430(9), Rh-P(2) = 2.2383(10), Rh-O(1) = 2.209(2), Rh-C(1) = 1.975(3); P(1)-Rh-P(2) = 164.94(3), P(1)-Rh-O(1) = 82.86(6), P(2)-Rh-O(1) = 82.77(6), P(1)-Rh-C(1) = 100.18(10), P(2)-Rh-C(1) = 94.03(10), C(1)-Rh-O(1) = 176.31(11).

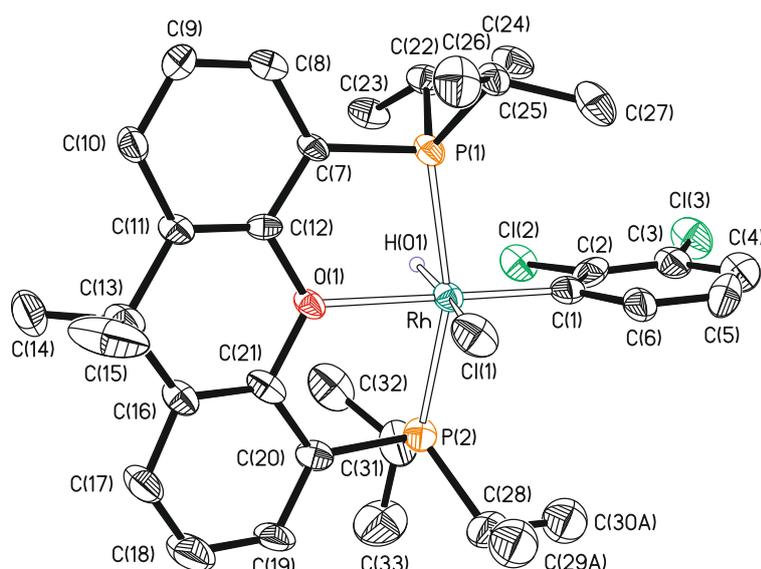
## 2.6 Triclorobencenos

El complejo **2** también experimenta la adición oxidante de triclorobencenos (Esquema 2.8). En pentano, a temperatura ambiente, todas las reacciones muestran selectividades que parecen estar gobernadas por razones estéricas. La reacción con 1,2,3-triclorobenceno conduce lentamente al derivado  $\text{RhHCl}(2,3\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**51**), resultado de la adición oxidante al centro metálico de uno de los enlaces C-Cl externos. El complejo **51** elimina HCl para dar el derivado plano-cuadrado de rodio(I) **46**. En acetona y en presencia de  $\text{KO}^t\text{Bu}$ , la eliminación reductora es cuantitativa. La separación de uno de los sustituyentes cloro de los otros dos favorece la ruptura del enlace C-Cl más alejado, la cual, además de ser selectiva, es rápida. Así, el complejo **2** adiciona el enlace C-Cl en la posición 4 de 1,2,4-triclorobenceno, obteniéndose el derivado  $\text{RhHCl}(3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**52**). Frente a 1,3,5-triclorobenceno, el comportamiento de **2** es similar, obteniéndose la especie  $\text{RhHCl}(3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**53**). De forma similar a **51**, la adición de  $\text{KO}^t\text{Bu}$  a disoluciones en acetona de **52** y **53** conduce a los correspondientes derivados plano-cuadrados de rodio(I)  $\text{Rh}(3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**54**) y  $\text{Rh}(3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**55**). Los complejos de rodio(III) **51-53** se aislaron como sólidos de color beige con rendimientos de 60-86%, mientras que los compuestos de rodio(I) **46**, **54** y **55** se obtienen como sólidos de color rojo (**46**) o naranja con rendimientos prácticamente cuantitativos. En contraste con **47** y **48**, los complejos **51** y **52** no se interconvierten entre ellos. Esto sugiere que la sustitución de un átomo de hidrógeno en las posiciones 2 o 4 en el grupo clorofenilo de **47** por un cloro aumenta la energía de activación de la reacción de eliminación reductora del areno.

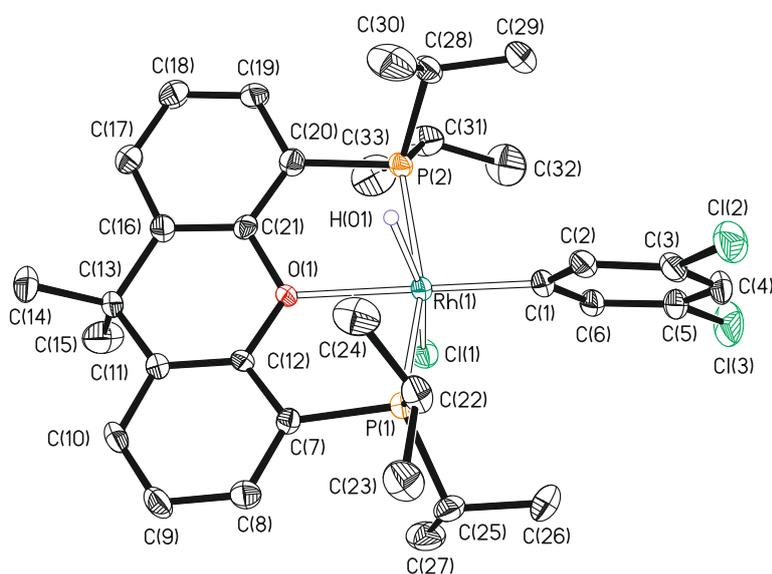


**Esquema 2.8:** Reacciones del complejo **2** con triclorobencenos.

Los complejos **51** y **53** se han caracterizado por análisis de difracción de rayos X. Las Figuras 2.5 y 2.6 muestran las respectivas estructuras. Como en el caso del complejo **26**, la geometría de coordinación alrededor del centro metálico de ambos compuestos puede racionalizarse como un octaedro con la difosfina coordinada de modo *mer* ( $\text{P}(1)\text{-Rh-P}(2) = 161.46(7)^\circ$  para **51** y  $158.73(5)^\circ$  para **53**;  $\text{P}(1)\text{-Rh-O}(1) = 82.00(12)^\circ$  para **51** y  $81.72(9)^\circ$  para **53** y  $\text{P}(2)\text{-Rh-O}(1) = 81.96(12)^\circ$  para **51** y  $82.60(8)^\circ$  para **53**), el grupo diclorofenilo dispuesto *trans* al átomo de oxígeno del ligando pinza ( $\text{C}(1)\text{-Rh-O}(1) = 178.8(3)^\circ$  para **51** y  $174.30(17)^\circ$  para **53**), y el ligando hidruro situado *trans* al cloruro ( $\text{H}(1)\text{-Rh-Cl}(1) = 167(2)^\circ$  para **51** y  $152.3(19)^\circ$  para **53**). Las longitudes de los enlaces rodio-arilo ( $\text{Rh-C}(1)$ ) de  $2.011(7) \text{ \AA}$  para **51** y  $2.001(5) \text{ \AA}$  para **53**) son estadísticamente idénticas con aquella de **26**.



**Figura 2.5:** Diagrama molecular del complejo **51** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto el ligando hidruro) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh–P(1) = 2.301(2), Rh–P(2) = 2.291(2), Rh–Cl(1) = 2.522(2), Rh–O(1) = 2.218(4), Rh–C(1) = 2.011(7); P(1)–Rh–P(2) = 161.46(7), P(1)–Rh–Cl(1) = 91.91(7), P(2)–Rh–Cl(1) = 93.98(7), P(1)–Rh–O(1) = 82.00(12), P(2)–Rh–O(1) = 81.96(12), P(1)–Rh–C(1) = 97.9(2), P(2)–Rh–C(1) = 98.0(2), C(1)–Rh–Cl(1) = 102.5(2), C(1)–Rh–O(1) = 178.8(3), H(1)–Rh–Cl(1) = 167(2).



**Figura 2.6:** Diagrama molecular del complejo **53** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto el ligando hidruro) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh(1)–P(1) = 2.2958(13), Rh(1)–P(2) = 2.2984(13), Rh(1)–Cl(1) = 2.5062(13), Rh(1)–O(1) = 2.239(3), Rh(1)–C(1) = 2.001(5); P(1)–Rh(1)–P(2) = 158.73(5), P(1)–Rh(1)–Cl(1) = 98.53(5), P(2)–Rh(1)–Cl(1) = 94.79(5), P(1)–Rh(1)–O(1) = 81.72(9), P(2)–Rh(1)–O(1) = 82.60(8), P(1)–Rh(1)–C(1) = 94.60(14), P(2)–Rh(1)–C(1) = 99.82(14), C(1)–Rh(1)–Cl(1) = 98.32(14), C(1)–Rh(1)–O(1) = 174.30(17), H(1)–Rh(1)–Cl(1) = 152.3(19).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **51-53**, en benceno deuterado, a temperatura ambiente son consistentes con las estructuras mostradas en las Figuras 2.5 y 2.6. De acuerdo con la presencia de un ligando hidruro, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  contienen un doblete ( $^1J_{\text{H-Rh}} = 21\text{--}26$  Hz) de tripletes ( $^2J_{\text{H-P}} \approx 12$  Hz) entre -14 y -15.5 ppm. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia asignada al átomo de carbono metalado del grupo fenilo se observa como un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 38\text{--}42$  Hz) de tripletes ( $^3J_{\text{C-P}} = 10\text{--}12$  Hz) entre 145 y 150 ppm. Por su parte, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contiene un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} \approx 111$  Hz) entre 42 y 48 ppm. En contraste con el grupo 2,3-diclorofenilo de **51**, en el que los átomos de cloro se disponen *syn* con respecto al ligando hidruro, tanto en el estado sólido como en disolución, el ligando 3,4-diclorofenilo de **52** rota en torno al enlace rodio-arilo en disolución, superando una energía de activación cercana a  $12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  en acetona deuterada.

Datos espectroscópicos característicos de los complejos **54** y **55** son un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} = 46.6$  (**54**) y  $42.5$  Hz (**55**)) de dobletes ( $^3J_{\text{C-P}} = 14.9$  (**54**) y  $12.5$  Hz (**55**)) a  $165.1$  ppm para **54** y  $170.7$  ppm para **55**, asignado al átomo de carbono metalado del ligando fenilo, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y un doblete ( $^1J_{\text{P-Rh}} \approx 171$  Hz) alrededor de  $38$  ppm en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

## 2.7 Importancia de los complejos arilo de Rh(I)

Las especies con ligandos arilo son unas de las más empleadas en procesos de acoplamiento C-C catalizadas por complejos de rodio,<sup>105</sup> dado que no pueden sufrir reacciones de eliminación  $\beta$ .

Las especies arilo de rodio(I) de fórmula general  $\text{L}_3\text{Rh}$ -arilo se estabilizan gracias a la presencia en la esfera de coordinación del metal de tres fosfinas,<sup>76a,76e,106</sup> ligandos

carbeno N-heterocíclicos voluminosos<sup>107</sup> o sustituyentes voluminosos en la posición *orto* del grupo arilo coordinado.<sup>108</sup> Desde un punto de vista electrónico, el ligando carbonilo<sup>76b,76c,109</sup> o sustituyentes fluoruro en el grupo arilo<sup>106a,106c,107,109-110</sup> también parecen aumentar la estabilidad de estos compuestos. Estas especies generalmente se preparan “*in situ*” mediante reacciones de transmetalación,<sup>76g,111</sup> activación de enlaces C-H y C-X (X = Cl, Br, I),<sup>106a,106c,112</sup> o por eliminación  $\beta$  del arilo.<sup>76f,113</sup> Como resultado del número limitado de especies aisladas, los estudios de su reactividad estequiométrica son muy escasos, estando centrados en la ruptura protolítica del enlace Rh-C<sup>76b</sup> y en las reacciones de inserción del mismo en cumulenos,<sup>76a</sup> aldehídos,<sup>76c</sup> cetonas,<sup>114</sup> alquinonas,<sup>114a</sup> iminas<sup>76d,114a</sup> y nitrilos.<sup>114b</sup>

En los apartados anteriores de este capítulo hemos descrito la preparación de una gran familia de complejos plano-cuadrados de rodio(I) con el ligando  $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ . Estos derivados se obtienen a través de procesos de activación C-Cl de arenos clorados promovidos por el complejo monohidruro  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y posterior eliminación de HCl de las especies  $\text{RhHCl}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  obtenidas. Alternativamente, y como ya se ha mencionado en la introducción general de esta Memoria, algunas especies arilo plano-cuadradas pueden ser preparadas por procesos de activación de enlaces C-H aromáticos inducidos por la especie monohidruro  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ .<sup>26</sup>

Esta familia de complejos estabilizada por un ligando P,O,P se suma a la ya existente donde  $\text{L}_3$  son ligandos P,N,P de tipo 2,6-bis(dialquilfosfinometil)piridinas y que han sido usados en procesos de deuteración de arenos,<sup>115</sup> además de en reacciones de acoplamiento cruzado de yoduros de arilo con enlaces CH  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$ .<sup>116</sup>

Dado el interés de nuestro grupo en la funcionalización directa de hidrocarburos, nos propusimos estudiar reacciones modelo de las especies  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  obtenidas con las moléculas de oxígeno y monóxido de carbono. Estas reacciones son relevantes por su conexión con dos procesos catalíticos de funcionalización directa de arenos: la oxidación de fenol<sup>117</sup> y la carbonilación para dar benzaldehídos.<sup>118</sup>

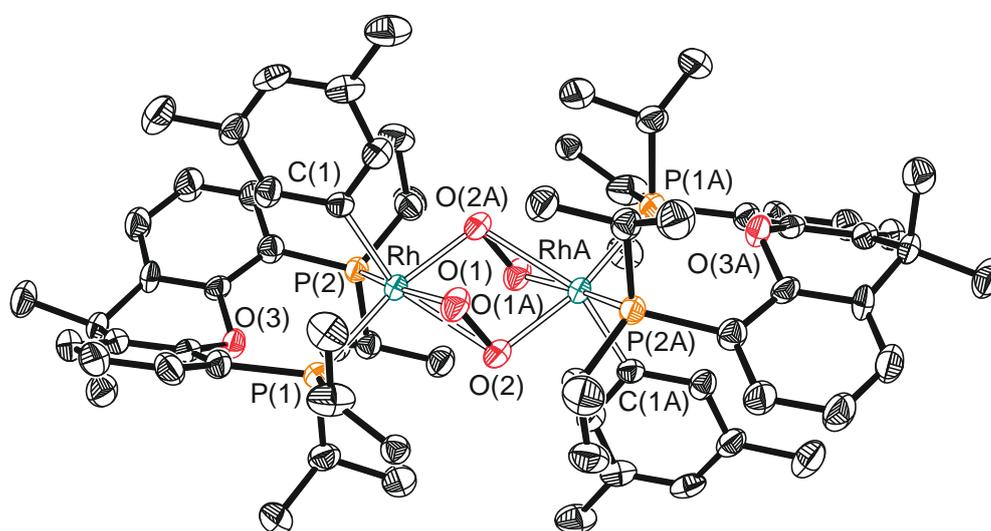
A continuación, se muestra la interacción de estas moléculas con los centros metálicos de algunos complejos arilo, la influencia de la coordinación de las moléculas en el modo de coordinación de la difosfina y su capacidad para insertar el enlace Rh-arilo.

## 2.8 Reacciones con oxígeno molecular

El centro insaturado de rodio de los complejos arilo  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (arilo =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**28**), 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$  (**41**), 3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**55**), 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**56**)) coordina oxígeno molecular. La agitación de disoluciones de estos compuestos bajo 1 atm de este gas, o su exposición al aire, a temperatura ambiente conduce a sólidos amarillos de fórmula  $[\text{Rh}(\text{arilo})(\text{O}_2)\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]_x$ , con rendimientos prácticamente cuantitativos (87-93%), de acuerdo con su análisis elemental.

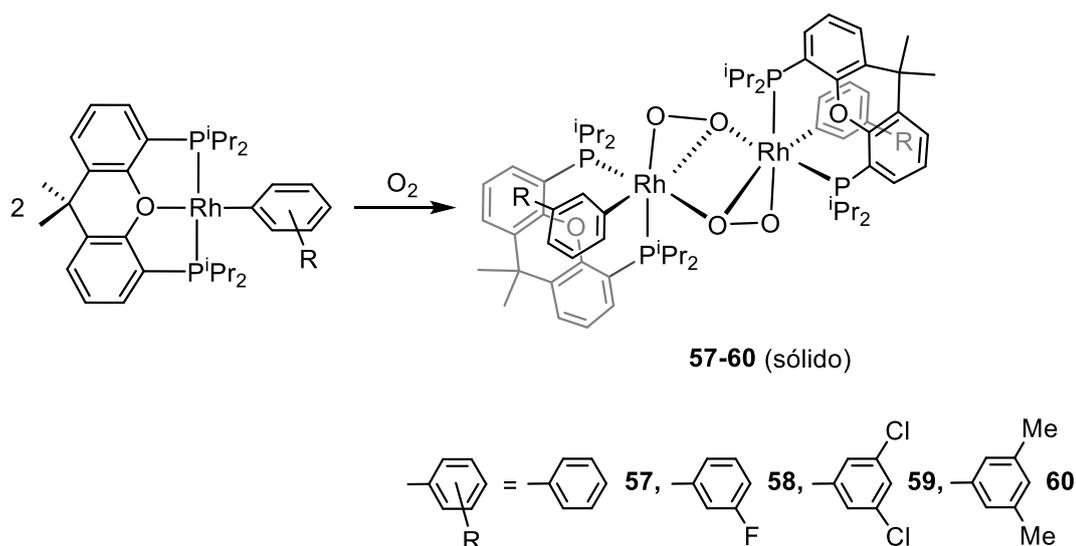
La estructura de rayos X (Figura 2.7) del derivado 3,5-dimetilarilo (**60** en el Esquema 2.9) revela que estos compuestos son especies dinucleares ( $x = 2$ ), que poseen un centro de inversión. Dos moléculas de oxígeno se coordinan a los centros metálicos de rodio de dos fragmentos  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  formando un doble puente peróxido  $\mu\text{-}\kappa^1:\eta^2$  ( $\text{O}(1)\text{-O}(2) = \text{O}(1\text{A})\text{-O}(2\text{A}) = 1.442(5) \text{ \AA}$ ). La coordinación de las moléculas de oxígeno a los centros de rodio es asimétrica, observándose tres longitudes de enlace metal-oxígeno diferentes:  $\text{Rh-O}(1) = \text{Rh}(\text{A})\text{-O}(1\text{A}) = 1.988(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Rh}(\text{A})\text{-O}(2) = \text{Rh-O}(2\text{A}) =$

2.024(4) Å, y Rh-O(2) = Rh(A)-O(2A) = 2.439(3) Å. La naturaleza dimérica de estas especies es notoria, ya que reacciones similares habitualmente conducen a derivados mononucleares. La base de datos cristalográficos de Cambridge (Cambridge Structural Database, versión 2019; 3ª actualización, búsqueda realizada en octubre de 2019) contiene 51 estructuras que poseen unidades RhO<sub>2</sub>. De ellas, 48 corresponden a especies mononucleares, 36 de las cuales son derivados peróxido (1.41-1.46 Å),<sup>119,120</sup> 12 son compuestos dioxo (1.27-1.39 Å)<sup>120,121</sup> y únicamente en tres casos la estructura es similar a la mostrada en la Figura 2.7: [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,<sup>122</sup> [Rh(PhBP<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (PhBP<sub>3</sub> = tris(metilenedifenilfosfano)fenilborato),<sup>123</sup> y [Rh{(E)-CF=CF(CF<sub>3</sub>)}(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.<sup>124</sup> La estructura dimérica es poco común no solo en la química del rodio, sino también en la de los metales del grupo del platino. Entre los restantes metales de este grupo, el complejo de paladio [Pd(κ<sup>2</sup>-Tp<sup>iPr2</sup>)(py)]<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>) (Tp<sup>iPr2</sup> = hidrurotris(3,5-diisopropilpirazolil)borato)<sup>125</sup> es el único precedente, si bien con un único puente peróxido.



**Figura 2.7.** Diagrama molecular del complejo **60** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = Rh(A)-P(1A) = 2.3725(15), Rh-P(2) = Rh(A)-P(2A) = 2.4075(15), Rh-O(1) = Rh(A)-O(1A) = 1.988(4), Rh(A)-O(2) = Rh-O(2A) = 2.024(4), Rh-O(2) = Rh(A)-O(2A) = 2.439(3), Rh-C(1) = Rh(A)-C(1A) = 2.016(5), O(1)-O(2) = O(1A)-O(2A) = 1.442(5); P(1)-Rh-P(2) = P(1A)-Rh(A)-P(2A) 103.59(5), C(1)-Rh-O(2) = C(1A)-Rh(A)-O(2A) = 132.7(17).

La estructura mostrada en la Figura 2.7 también revela que durante el proceso de oxidación de los complejos arilo (Esquema 2.9), el modo de coordinación del ligando difosfina cambia de *mer-κ<sup>3</sup>-P,O,P* a *cis-κ<sup>2</sup>-P,P*, disminuyendo el ángulo P-Rh-P hasta 103.59(5)°. Este cambio en el modo de coordinación del ligando pinza previene el impedimento estérico que los sustituyentes isopropilo experimentarían en una estructura dimérica con una coordinación *mer-κ<sup>3</sup>-P,O,P* de la difosfina. Un fenómeno similar ha sido observado con anterioridad durante la formación del catión dinuclear  $[(Os(H\cdots H)\{\kappa^3-P,O,P-xant(P^iPr_2)_2\})_2(\mu-Cl)_2]^{2+}$ , que contiene la difosfina coordinada de modo *fac-κ<sup>3</sup>-P,O,P*. Estos cambios en el modo de coordinación del ligando pinza están favorecidos por la flexibilidad del puente xanteno.<sup>15</sup>

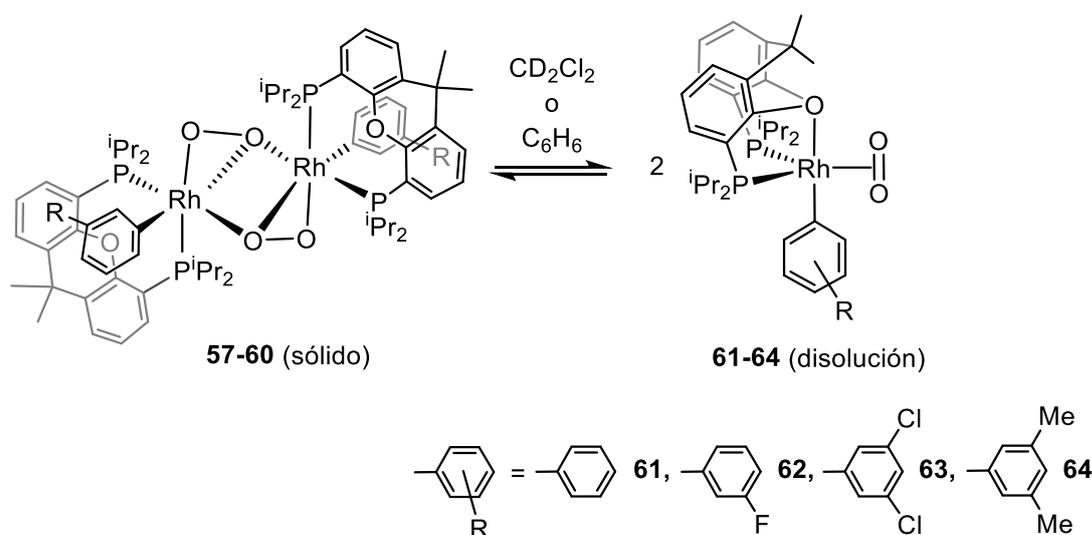


**Esquema 2.9.** Reacción de los complejos arilo con dioxígeno

El poliedro de coordinación alrededor de los átomos de rodio de los dímeros  $[Rh(\text{arilo})\{\kappa^2-P,P-xant(P^iPr_2)_2\}]_2(\mu-O_2)_2$  (arilo = 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**57**), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**58**), 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**59**), 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**60**)) puede ser racionalizado como un octaedro distorsionado, tal y como se espera para centros de rodio(III), con los átomos de oxígeno dispuestos *fac* y

el grupo arilo situado *pseudo-trans* al enlace Rh-O más largo (C(1)-Rh-O(2) = C(1A)-Rh(A)-O(2A) = 132.37(17)°).

El doble puente peróxido se rompe en disolución a temperatura ambiente (Esquema 2.10). Dicha ruptura está fuertemente soportada por experimentos de RMN de difusión de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -DOSY). El experimento de RMN de secuencia de gradiente de pulso (Pulse Field Gradient, PFG) es un método de medida de la velocidad de difusión que tienen las moléculas en disolución y que depende del tamaño y del volumen hidrodinámico de las mismas.<sup>126</sup> La Tabla 2.1 muestra los coeficientes de difusión obtenidos para disoluciones de diclorometano- $d_2$  de **58-60** y sus respectivos radios hidrodinámicos, que son similares a los de los precursores correspondientes **28**, **55** y **41**. La ruptura del puente dioxo también ocurre en otros disolventes tales como acetonitrilo. Así, los espectros de masas de alta resolución de **57-60** realizados en dicho disolvente muestran picos moleculares correspondientes a especies monoméricas, es decir, la mitad del valor esperado para los complejos dinucleares. Esto contrasta con lo observado con anterioridad para los compuestos  $[\text{Rh}(\text{PhBP}_3)]_2(\mu\text{-O}_2)_2$  y  $[\text{Rh}\{(E)\text{-CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)\}(\text{PEt}_3)_2]_2(\mu\text{-O}_2)_2$ , que mantienen su estructura dinuclear en disolución.<sup>123-124</sup>



**Esquema 2.10.** Ruptura del doble puente peróxido.

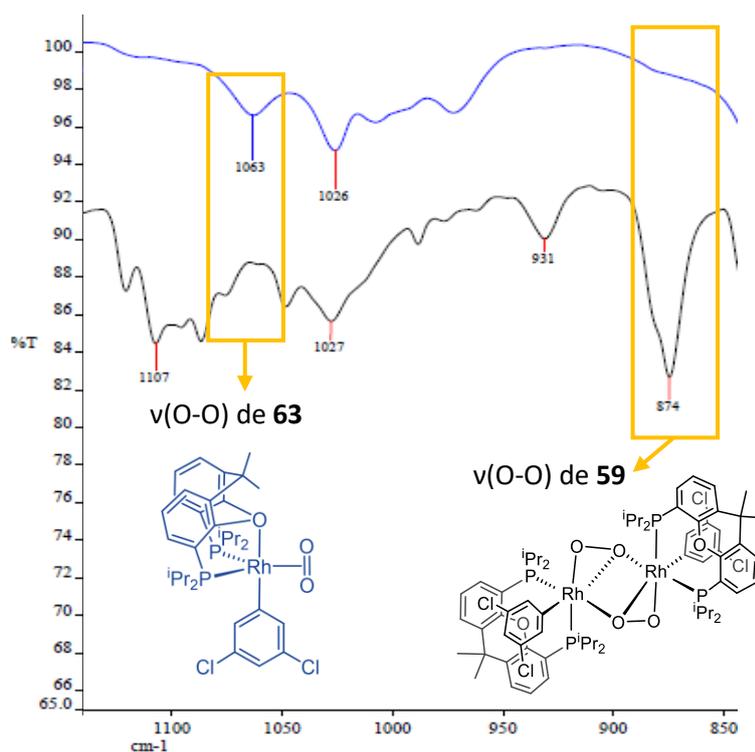
**Tabla 2.1.** Coeficientes de Difusión ( $D$ ) y radios hidrodinámicos ( $R_H$ ) obtenidos de disoluciones de  $C_6D_6$ <sup>a</sup> de **28**, **41**, **55** y de  $CD_2Cl_2$ <sup>b</sup> de **57-59**.<sup>a</sup>

| Complejo  | $D$ ( $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) | $R_H$ (Å) <sup>c</sup> |
|-----------|---|------------------------|
| <b>28</b> | 5.99  | 5.18                   |
| <b>41</b> | 6.47  | 4.79                   |
| <b>55</b> | 6.54  | 4.74                   |
| <b>57</b> | 10.6  | 4.70                   |
| <b>58</b> | 10.5  | 4.74                   |
| <b>59</b> | 10.5  | 4.75                   |

<sup>a</sup> Viscosidad a 293 K, 0.69 mPa·s. <sup>b</sup> Viscosidad a 293 K, 0.43 mPa·s.

<sup>c</sup> Valores calculados usando la ecuación de Stokes-Einstein

Los espectros de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de disoluciones de diclorometano de las cuatro especies oxidadas muestran dobletes alrededor de 40 ppm, sugiriendo que los grupos  $P^iPr_2$  son equivalentes, lo que no es consistente con la estructura mostrada en la Figura 2.7. Además, los valores de las constantes de acoplamiento P-Rh, entre 147 y 155 Hz, están fuera del rango de las observadas para complejos de rodio(III) con la difosfina  $xant(P^iPr_2)_2$  (86-132 Hz),<sup>20,23-24,26</sup> mientras que si lo están en el encontrado para derivados de rodio(I) con esta difosfina (140-198 Hz).<sup>20,23,26</sup> Esto revela que la ruptura del doble puente peróxido produce la reducción del centro metálico, lo que implica una transformación peróxido a dioxo. De acuerdo con esto, los espectros de IR en  $CCl_4$  contienen una banda característica dioxo  $\nu(O-O)^{120a}$  a  $1064 \text{ cm}^{-1}$ , que no se observa en estado sólido (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Espectro de IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $[\text{Rh}(3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^2\text{-P,P-xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]_2(\mu\text{-O}_2)_2$  (**59**, negro) y espectro de IR ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{Rh}(3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\eta^2\text{-O}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**63**, azul).

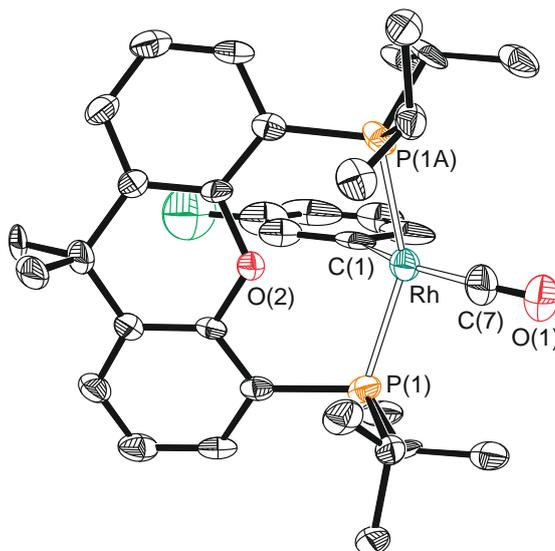
La equivalencia de los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  sumada a la presencia en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de cuatro dobletes de dobletes entre 1.4 y 0.8 ppm, correspondientes a los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo, sugieren una coordinación *fac*- $\kappa^3\text{-P,O,P}$  de la difosfina.<sup>127</sup> Así, el poliedro de coordinación de estas especies en disolución parece ser una bipirámide trigonal<sup>128</sup> con el átomo de oxígeno de la difosfina y el grupo fenilo en las posiciones apicales, mientras que el ligando dioxígeno y los átomos de fósforo deberían permanecer en el plano ecuatorial.<sup>129</sup> Sobre la base de esta estructura, el proceso de reducción puede ser entendido como una ruptura secuencial de los enlaces Rh-O siguiendo una relación inversa a sus longitudes.

Los complejos dinucleares **57-60** son estables en el estado sólido, bajo argón, a temperatura ambiente por largo tiempo. En contraste, las especies mononucleares

$\text{Rh}(\text{arilo})(\eta^2\text{-O}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  son poco estables, en diclorometano o benceno, bajo argón. A 50 °C, en benceno, el complejo **61** descompone de forma cuantitativa tras 22 h, para dar la difosfina oxidada, fenol, bifenilo y otros productos no identificados. Bajo atmósfera de oxígeno, la descomposición es más rápida y se completa al cabo de 5 h.

## 2.9 Reacciones con monóxido de carbono.

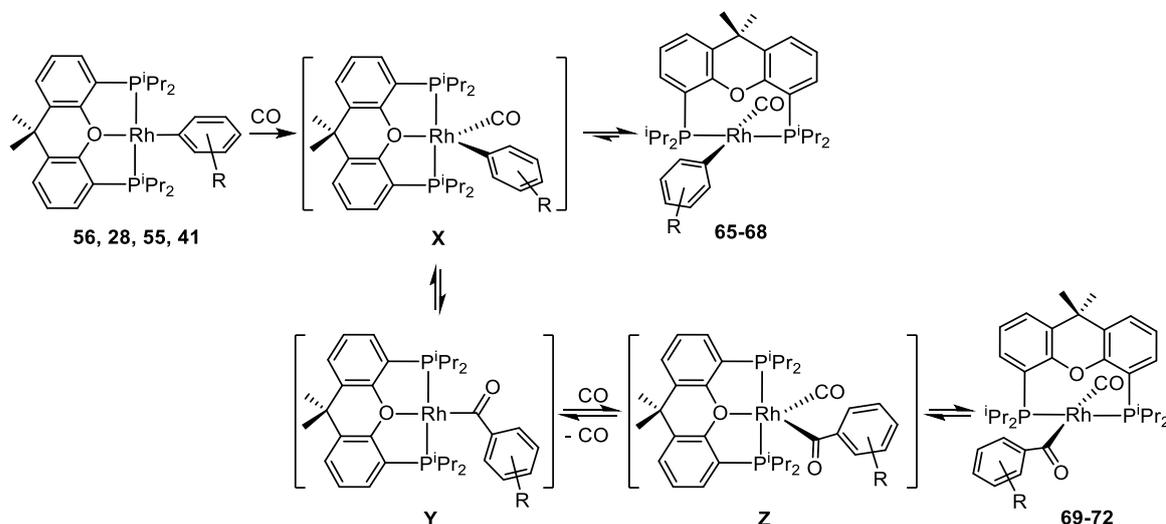
Los complejos arilo también adicionan monóxido de carbono. La agitación de disoluciones rojas de estos compuestos en pentano, bajo 1 atm de este gas, durante unos pocos minutos o incluso segundos, conduce a disoluciones amarillas de las cuales se aíslan sólidos amarillos. De acuerdo con sus análisis elementales de carbono e hidrógeno y sus espectros de masas de alta resolución, dichos sólidos son consistentes con la fórmula  $\text{Rh}(\text{arilo})(\text{CO})\{\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (arilo =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**65**), 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$  (**66**), 3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**67**), 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**68**)). Del sólido obtenido a partir del precursor **41** se obtuvieron cristales susceptibles de ser analizados por difracción de rayos X. La Figura 2.9 muestra una vista de la molécula del nuevo compuesto (**66** en el Esquema 2.11). Sin lugar a dudas, un hecho destacable es la inusual coordinación *trans*- $\kappa^2\text{-P,P}$  de la difosfina. Este modo de coordinación se apoya en la larga distancia entre el átomo de oxígeno y el centro metálico de rodio (2.683 Å) y en el ángulo P(1)-Rh-P(1A) de 149.37(10)°. Así, la geometría alrededor del átomo de rodio es prácticamente plano-cuadrada, con el ligando fenilo dispuesto *trans* al grupo carbonilo (C(1)-Rh-C(7) = 161.2(5)°. La coordinación *trans*- $\kappa^2\text{-P,P}$  no tiene precedentes para el ligando  $\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2$  en la química del rodio. Este modo de coordinación de la difosfina únicamente ha sido observado con anterioridad en los complejos de paladio *trans*- $\text{Pd}(\text{Ph})(\text{X})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (R = Br,  $\text{CF}_3$ )<sup>31</sup> y en los compuestos naftilo de níquel *trans*- $\text{Ni}(\text{Np})(\text{X})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (X = F,  $\text{CF}_3$ ).<sup>30</sup>



**Figura 2.9.** Diagrama molecular del complejo **66** con los elipsoides al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-P(1) = Rh-P(1A) = 2.287(2), Rh-C(1) = 2.145(14), Rh-C(7) = 1.816(17); P(1)-Rh-P(1A) = 149.37(10), C(1)-Rh-C(7) = 161.2(5), P(1)-Rh-C(7) = 95.20(12), P(1)-Rh-C(1) = 89.67(11).

Los espectros de IR y de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los sólidos amarillos son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 2.9 y están de acuerdo con la formación de los complejos  $\text{Rh}(\text{arilo})(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (arilo =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**65**),  $3\text{-FC}_6\text{H}_4$  (**66**),  $3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**67**),  $3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**68**)), mostrados en el Esquema 2.11. De acuerdo con la equivalencia de los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ , los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran un doblete entre 39 y 41 ppm con constantes de acoplamiento P-Rh en el intervalo de 158-167 Hz, valores que, como se ha mencionado anteriormente, son característicos de especies de Rh(I). De acuerdo con la disposición mutuamente *trans* de los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ , los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  contienen, en la región de 1.50 - 0.20 ppm, los dobletes de virtuales tripletes esperados para los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia asignada al ligando CO se observa como un doblete ( $^1J_{\text{C-Rh}} \sim 58$  Hz) de tripletes ( $^2J_{\text{C-P}} \sim 14$  Hz) alrededor de 201 ppm, mientras que la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando arilo aparece entre 172 y

161 ppm, también como un doblete de tripletes pero con constantes de acoplamiento C-Rh y C-P entre 24 y 28 Hz y alrededor de 14 Hz, respectivamente. Los espectros de IR muestran una banda  $\nu(\text{CO})$  de intensidad fuerte entre 1960 y 1910  $\text{cm}^{-1}$ .



**Esquema 2.11.** Reacciones de los compuestos arilo con monóxido de carbono.

Los complejos **65-68** se obtuvieron con rendimientos elevados (70-83%).<sup>130</sup> La sustitución del átomo de oxígeno de la difosfina por monóxido de carbono debería tener lugar a través de los intermedios pentacoordinados **X** (Esquema 2.11), resultado de la coordinación del ligando carbonilo al centro metálico de los precursores arilo. La flexibilidad del grupo xanteno facilita esta sustitución.

Los complejos **65-68** evolucionan rápidamente a las especies monocarbonilo benzoilo  $\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{arilo}\}(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (arilo =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**69**), 3- $\text{FC}_6\text{H}_3$  (**70**), 3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**71**), 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**72**)) al burbujear monóxido de carbono a través de sus disoluciones en tolueno (Esquema 2.11). Los espectros de IR y de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de estos compuestos apoyan una disposición plano-cuadrada de los ligandos alrededor del centro metálico, similar a la de los complejos **65-68**, donde el grupo benzoilo ocupa la posición del ligando arilo. En concordancia con lo observado para los complejos

**65-68**, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contienen un doblete ( $J_{\text{P-Rh}} = 170\text{-}180$  Hz) alrededor de 43 ppm, mientras que el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  muestra, entre 1.50 y 0.50 ppm, cuatro dobletes de virtuales tripletes debidos a los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo de la difosfina. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , el ligando benzoilo genera dos señales características: una de ellas debida al grupo carbonilo, que aparece sobre 258 ppm, y la otra correspondiente al átomo de carbono OCC, que se observa alrededor de 150 ppm, desplazada unos 20 ppm hacia campo más alto con respecto a la señal RhC de las especies  $\text{Rh}(\text{arilo})(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . El desplazamiento químico de la resonancia del grupo carbonilo ( $\sim 202$  ppm) es muy similar al observado en los precursores. Como era de esperar, el espectro de IR contiene dos bandas  $\nu(\text{CO})$ ; una en el intervalo de  $1950\text{-}1930$   $\text{cm}^{-1}$  asignada al ligando carbonilo, y otra en la región de  $1700$   $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo benzoilo.

El proceso de carbonilación de los complejos **65-68** para dar los derivados **69-72** es reversible. A vacío, los compuestos **69-72** regeneran los complejos **65-68**. Esto, junto a la baja basicidad del centro metálico de las especies  $\text{Rh}(\text{I})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ <sup>20,23,73</sup> sugiere que dicha transformación implica la inserción migratoria del ligando carbonilo en el enlace Rh-arilo y la posterior coordinación de una segunda molécula de monóxido de carbono<sup>131</sup> (Esquema 2.11). Para que esta inserción migratoria pueda tener lugar, y dada la disposición mutuamente *trans* del ligando arilo y del grupo carbonilo en los compuestos **65-68** es necesaria la regeneración de los intermedios **X** por coordinación del átomo de oxígeno de la difosfina. La migración del arilo debería conducir a los intermedios plano-cuadrados benzoilo **Y**, de estructura similar a la de los complejos **28, 41, 55, 56**. De forma similar a estos complejos, una molécula de CO podría también sustituir el átomo de oxígeno coordinado de la difosfina en los intermedios **Y** para dar, a través de las especies pentacoordinadas **Z**, los complejos **69-72**.

Se han descrito previamente unos pocos derivados benzoilo de rodio(I) estabilizados con ligandos pinza P,N,P.<sup>132</sup> Estos compuestos también se forman mediante reacciones de inserción de una molécula de CO en un enlace Rh(I)-Ph. Sin embargo, hay diferencias significativas con respecto a la carbonilación mostrada en el Esquema 2.11, debidas probablemente a la diferente flexibilidad de los grupos que conectan las unidades PR<sub>2</sub> de estas difosfinas. Así, en contraste con la flexibilidad del ligando xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, la rigidez de las difosfinas P,N,P impide la obtención de especies plano-cuadradas similares a los complejos **65-68** y **69-72**, con un ligando carbonilo adicional, aunque la formación del fragmento benzoilo también parece tener lugar a través de intermedios pentacoordinados similares a **X**. Shimon, Milstein y colaboradores han publicado la formación de un derivado (P,N,P)Rh{C(O)Ph} mediante la irradiación de disoluciones de benceno de un precursor monocarbonilo con la fosfina P,N,P desaromatizada. La cooperación del ligando pinza desaromatizado parece ser necesaria para promover la activación C-H del benceno, lo que conduce a un intermedio clave pentacoordinado monocarbonilo arilo;<sup>132a</sup> es decir, el homólogo P,N,P de los intermedios **X** mostrados en el Esquema 2.11. Recientemente, Huang y colaboradores han reemplazado los grupos CH<sub>2</sub> de los ligandos P,N,P clásicos por unidades NH y han conseguido preparar, mediante la introducción de monóxido de carbono en disoluciones de un precursor fenilo, un complejo benzoilo relacionado con el sintetizado en el grupo de Shimon y Milstein, si bien en este caso no han propuesto intermedios del proceso.<sup>132b</sup>

## 2.10 Conclusiones

En este Capítulo hemos demostrado que el complejo monohidruro plano-cuadrado de rodio(I)  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  experimenta la adición oxidante *cis* de enlaces C-Cl de clorobenceno, clorotoluenos, clorofluorobencenos y di- y tri-clorobencenos para dar derivados de rodio(III)  $\text{RhHCl}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . La activación del enlace C-Cl está gobernada por razones estéricas. Como consecuencia, inicialmente, el enlace C-Cl menos impedido se adiciona de forma selectiva en todos los casos.

La activación de enlaces C-H de los cloroarenos está cinética y termodinámicamente desfavorecida con respecto a la adición del enlace C-Cl. Así, y aunque las reacciones de activación de un enlace C-H deberían dar lugar a la eliminación de hidrógeno molecular y a la formación de derivados arilo plano-cuadrados de rodio(I), estos productos se han observado únicamente en las reacciones con 1,2-diclorobenceno y clorofluorobencenos.<sup>133</sup> El porcentaje de producto formado depende de la posición del átomo de flúor en el areno, aumentando conforme el centro metálico se aleja del átomo de cloro.

Los productos de rodio(III)  $\text{RhHCl}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  tienen una marcada tendencia a la eliminación reductora de HCl a través de un mecanismo iónico, que implica la disociación inicial del ligando cloruro y la posterior abstracción del protón del catión  $[\text{RhH}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$ . Como consecuencia de esta propiedad, hemos sido capaces de preparar y caracterizar una amplia familia de isómeros plano-cuadrados de rodio(I), además de sus precursores de rodio(III). Estos cationes de rodio(III), junto con especies  $\eta^2$ -areno de rodio(I), parecen ser la clave para alcanzar el equilibrio termodinámico entre los posibles isómeros  $\text{RhHCl}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , después de la activación del enlace C-Cl.

Además este estudio ha revelado que el centro metálico de los complejos plano-cuadrados  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  coordina oxígeno molecular y monóxido de carbono, provocando transformaciones en las que participan estas pequeñas moléculas y los ligandos de la esfera de coordinación del metal, principalmente el grupo arilo, pero también la difosfina, que es oxidada en el caso del dioxígeno. La difosfina juega un papel fundamental en estos procesos. Como consecuencia de la flexibilidad del grupo xanteno que une a los fragmentos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ , la difosfina tiene la capacidad de adaptar su modo de coordinación a los requisitos de estabilidad de los productos de reacción; *mer*- $\kappa^3\text{-P,O,P}$  en los compuestos arilo de rodio(I) y en sus precursores de rodio(III), *cis*- $\kappa^2\text{-P,P}$  en los complejos dinucleares con puentes peróxido, *fac*- $\kappa^3\text{-P,O,P}$  en los compuestos dioxo mononucleares o *trans*- $\kappa^2\text{-P,P}$  en los derivados carbonilo. Además, favorece intermedios clave para la viabilidad de caminos de reacción particulares tales como los propuestos para la inserción del ligando CO en el enlace Rh-arilo. Asimismo, se pone de manifiesto como la coordinación *fac*- $\kappa^3\text{-P,O,P}$  de la difosfina estabiliza las especies dioxo, que son intermedios en la oxidación de la difosfina y en la formación de fenol y bifenilo. Esto hace que la química de la unidad  $\text{Rh}\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  tenga personalidad propia, diferenciándose de la de los sistemas  $\text{Rh}(\text{P,N,P})$ , en la que los complejos peróxido dinucleares, los derivados de dioxo mononucleares o los compuestos monocarbonilo plano-cuadrados no tienen precedentes.

En conclusión, el complejo monohidruro plano-cuadrado de rodio(I)  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  promueve la adición oxidante *cis* del enlace C-Cl de clorobenceno y di- y tri-clorobencenos, gobernada por razones estéricas. Las reacciones conducen a derivados de rodio(III)  $\text{RhHCl}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , que mediante reacciones de deshidrocloración conducen a un amplio rango de isómeros plano-cuadrados de rodio(I)  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . Estas especies reaccionan con oxígeno

molecular y monóxido de carbono para dar productos en los que se pone de manifiesto la flexibilidad de la difosfina.

## ***Conclusiones Generales***



Los complejos  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  son bases de Lewis que promueven la inserción del triple enlace C-C de alquinos internos simétricos en los respectivos enlaces Rh-B y Rh-H y la adición oxidante de enlaces C-Cl y C-H de cloroarenos. Durante estos procesos, el ligando  $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  demuestra una versatilidad extraordinaria, cambiando su modo de coordinación de *mer*- $\kappa^3\text{-P,O,P}$  a *fac*- $\kappa^3\text{-P,O,P}$ , *cis*- $\kappa^2\text{-P,O,P}$  y *trans*- $\kappa^2\text{-P,O,P}$ , adaptándose así a las necesidades electrónicas y estéricas de las nuevas especies generadas. Esta versatilidad es consecuencia de la hemilabilidad del átomo de oxígeno y de la flexibilidad del conector xanteno.

Las reacciones de inserción conducen a derivados alqueno plano-cuadrados, que experimentan isomerización *E-Z* vía intermedios rodaciclopropeno, y posterior activación de un enlace  $\text{C}_\gamma(\text{sp}^3)\text{-H}$  del sustituyente alquilo unido al átomo de carbono  $\text{C}_\alpha$  del ligando alqueno o activación de un enlace  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  aromático cuando el átomo de carbono  $\text{C}_\beta$  lleva un sustituyente fenilo. Estas reacciones de isomerización y ruptura C-H son competitivas con reacciones de activación B-H y B-B de boranos y diboranos. Dependiendo del alquino, se han desarrollado diferentes procedimientos estequiométricos y catalíticos de borilación de alquinos internos.

El estudio de los procesos de activación de enlaces C-Cl y C-H de cloroarenos promovidos por el complejo  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  pone de manifiesto que las activaciones de los enlaces C-Cl están gobernadas por razones estéricas, mientras que las activaciones C-H están cinética y termodinámicamente desfavorecidas. Los productos de la adición del enlace C-Cl son complejos hidruro-cloruro-arilo de rodio(III), que tienen una marcada tendencia a la eliminación reductora de HCl por un mecanismo iónico. Este hecho ha permitido la preparación de una extensa familia de compuestos arilo de rodio(I) plano-cuadrados. El centro metálico de los complejos arilo coordina oxígeno molecular y

monóxido de carbono, provocando transformaciones en las que participan estas moléculas y los ligandos de la esfera de coordinación del metal.

*Parte Experimental*



### P.E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

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

Los espectros de infrarrojo (IR) de las muestras sólidas se registraron entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflection). Los espectros en disolución (pentano y  $\text{CCl}_4$ ) se registraron en el mismo aparato usando el módulo específico para medir disoluciones e introduciendo la misma en una celda de paredes salinas.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron en espectrómetros BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300, BRUKER Avance 400, BRUKER Avance 500 y VARIAN GEMINI 2000. A lo largo de esta parte experimental las constantes de acoplamiento  $J$  y  $N$  ( $N = J_{\text{P-H}} + J_{\text{P'-H}}$  para  $^1\text{H}$ ;  $N = J_{\text{P-C}} + J_{\text{P'-C}}$  para  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) se expresan en hercios (Hz), y los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) relativos a la señal residual del disolvente en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a la señal de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%) en los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , a la señal de  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  en los espectros de  $^{11}\text{B}$  y a la señal de  $\text{CFCl}_3$  en los espectros de  $^{19}\text{F}$ , se expresan en partes por millón (ppm). La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^2\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  APT,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOE y  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -DOSY).

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

Los productos orgánicos de algunas de las reacciones se identificaron por su patrón de fragmentación a través de la cromatografía de gases-masas (CG-MS), utilizando un

cromatógrafo Agilent Technologies 6890N conectado a un detector de masas Agilent 5973 con una columna Zebron ZB-5HT Inferno (30 m x 0.25 mm, espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ ). En algunos casos, la identificación se llevó a cabo mediante su tiempo de retención usando cromatografía de gases (CG), utilizando un cromatógrafo Agilent 4890D con detector de ionización de llama equipado con una columna HP INNOWAX de polietileno glicol soportado (25 m x 0.2 mm, espesor de película de 0.4  $\mu\text{m}$ ).

## P.E.2. Materiales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire, usando técnicas de schlenk, caja seca o directamente en tubo de RMN bajo atmósfera de argón.

Los disolventes se secaron mediante los procedimientos habituales y se destilaron bajo argón antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un aparato de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Para las reacciones llevadas a cabo con boranos, que requieren condiciones más anhidras, se procedió a un secado posterior de los disolventes ( $\text{P}_2\text{O}_5$  para el pentano, Na en el caso del tolueno o del octano).

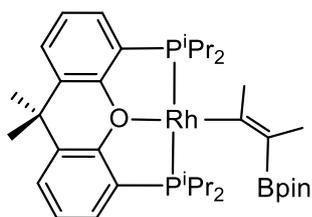
Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron sin posterior purificación, con las excepciones de los alquinos y los arenos empleados que se secaron por procedimientos estándares y se destilaron en atmósfera de argón.

Los productos de partida  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**1**),<sup>26</sup>  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2**)<sup>20</sup> así como el complejo  $\text{Rh}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**56**)<sup>26</sup> se sintetizaron siguiendo las metodologías descritas en la bibliografía.

### P.E.3. Análisis de Rayos X

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros Bruker Smart Apex CCD o Bruker Smart Apex 2 CCD, dotados con un detector de área. Estos aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) o con una fuente de cobre ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) para el caso del compuesto (Z)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin. Las tomas de datos se extendieron, en general, sobre toda la esfera de Ewald. Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización y, también, para corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando el programa SADABS (basado en el método de Blessing).<sup>134</sup> Las estructuras se resolvieron por Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXTL<sup>135</sup> que optimiza  $\omega(F_o^2 - F_c^2)^2$ . Para los átomos diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento anisótricos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a los centros metálicos de rodio se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. En los casos en los que se detectó la presencia de desorden estático en alguna parte de la molécula, ésta se refinó empleando posiciones alternativas para un determinado átomo o para un grupo de ellos con ocupaciones complementarias. Los parámetros de acuerdo  $R_w$  y “*goodness of fit* (S)” están basados en  $F^2$ , mientras que los factores convencionales  $R$  lo están en  $F$ . Los parámetros de refinamiento de cada cristal se pueden consultar en la web [www.acs.org](http://www.acs.org) (DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00259, DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00104, DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00513; DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00615) y en la base de datos cristalográficos de Cambridge (números de depósito 1959849 y 1959850).

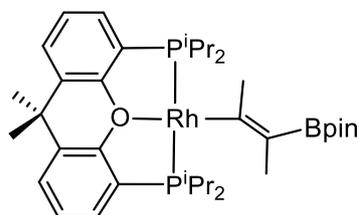
#### P.E.4. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos.



**Reacción de Rh(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (1) con 2-butino: Preparación de Rh{(E)-C(Me)=C(Me)Bpin}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (3).** Una disolución de **1** (200 mg, 0.297

mmol) en pentano (5 ml) se trató con 2-butino (35 μL, 0.446 mmol). La mezcla de color rojizo resultante se concentró inmediatamente a sequedad, obteniéndose un aceite rojo. Se adicionó pentano, disolviendo el aceite, y se evaporó hasta conseguir la aparición de un residuo rojo. Este residuo se lavó con la mínima cantidad de pentano, obteniendo un sólido de color rojo, el cual se secó a vacío. **Rendimiento:** 196.5 mg (91%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh: C, 61.17; H, 8.05; encontrado: C, 60.89; H, 7.73. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: 725.2932, encontrado: 725.2892. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(C=C) 1461 (d), ν(C-O-C) 1029 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.27 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, <sup>5</sup>J<sub>H-P</sub> = 1.6, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.70 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.45 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, *N* = 15.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, *N* = 15.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9, *N* = 13.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.27 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.23 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, *N* = 13.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.47 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 267 K): δ 187.1 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 38.9, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 12.1, Rh-C=), 155.4 (vt, *N* = 15.8, C<sub>arom</sub>), 130.7 (s, CH<sub>arom</sub>), 130.5 (vt, *N* = 4.4, C<sub>arom</sub>), 127.2 (s, CH<sub>arom</sub>), 125.8 (vt, *N* = 14.6, C<sub>arom</sub>), 123.6 (s, CH<sub>arom</sub>), 118.7 (resonancia deducida del espectro bidimensional de HMBC, =C-Bpin), 81.2 (s, C Bpin), 34.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 3.0, *N* = 5.6, RhC(CH<sub>3</sub>)), 25.8 (dvt, <sup>2</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 2.5, *N* = 16.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 24.8 (dvt, <sup>2</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 3.8, *N* = 16.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0 (vt, *N* = 7.8, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (vt, *N* = 8.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.3, 18.1 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.8 (s, =C(CH<sub>3</sub>)Bpin). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}**

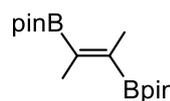
(121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  32.8 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 193.6$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  31.2 (ancha).



**Isomerización de Rh{(E)-C(Me)=C(Me)Bpin}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (3): Preparación de Rh{(Z)-C(Me)=C(Me)Bpin}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (4).** Una

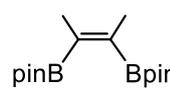
disolución de **3** (100 mg, 0.138 mmol) en pentano (5 mL) contenida en una ampolla con cierre de Teflón se calentó a 60 °C durante 2 h. Transcurrido este tiempo, la disolución roja resultante se secó a vacío, obteniendo un aceite rojo. La adición de pentano (0.5 mL) produjo la aparición de un sólido de color rojo, el cual se lavó con pentano (1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 86 mg (86%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh: C, 61.17; H, 8.05; encontrado: C, 60.96; H, 7.74. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: 725.2932, encontrado 725.2961. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1546 (d),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1031 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  7.22 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $^5J_{\text{H-P}} = 1.5$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.82 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 3.32 (s, 3H, =C(CH<sub>3</sub>)Bpin), 3.09 (s, 3H, RhC(CH<sub>3</sub>)), 2.45 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ ,  $N = 16.0$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ ,  $N = 16.1$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.20 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 12.9$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.16 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ ,  $N = 12.9$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  194.8 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 38.3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 11.0$ , Rh-C=), 155.3 (vt,  $N = 15.2$ , C<sub>arom</sub>), 131.1 (s, CH<sub>arom</sub>), 130.5 (vt,  $N = 4.8$ , C<sub>arom</sub>), 127.5 (s, CH<sub>arom</sub>), 125.6 (vt,  $N = 14.9$ , C<sub>arom</sub>), 123.7 (s, CH<sub>arom</sub>), 119.6 (resonancia deducida del espectro de RMN de HMBC, =C-Bpin), 81.0 (s, C Bpin), 34.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.3, 32.9 (ambas s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.0 (dt,  $^3J_{\text{C-Rh}} = 2.2$ ,  $^4J_{\text{C-P}} = 2.2$ , =C(CH<sub>3</sub>)Bpin), 28.5 (d,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 4.3$ , RhC(CH<sub>3</sub>)), 25.3 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 26.0 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 3.9$ ,  $N = 15.9$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 3.8$ ,  $N = 15.7$ ,

PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5 (vt, *N* = 8.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.7 (vt, *N* = 8.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.4, 18.1 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 34.8 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-Rh</sub> = 191.0). **RMN de <sup>11</sup>B** (128.38 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 30.6 (ancha).


*Datos espectroscópicos de (E)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin:* **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 2.39 (s, 6H, =C-CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 24H, CH<sub>3</sub> Bpin). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.47 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 82.8 (s, C Bpin), 24.8 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 21.1 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 30.7 (s).

### Borilación de 2-butino con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> catalizada por Rh(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}

(1). En la caja seca, se cargó un tubo de presión Ace con **1** (10 mg, 0.015 mmol), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (75.5 mg, 0.3 mmol), 2-butino (23.5 μL, 0.3 mmol) y 5 mL de *n*-octano. La mezcla resultante se agitó a 70 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente a vacío, obteniéndose el crudo de la reacción. El crudo se purificó por cromatografía flash en Florisil y usando pentano como eluyente. La olefina diborilada (*Z*)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin se aisló con un rendimiento del 68% (75% en el crudo de reacción). El rendimiento en el crudo de reacción se determinó por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H, disolviendo el crudo en CDCl<sub>3</sub> y añadiendo 50 μL de 1,2-dicloroetano como patrón interno. El rendimiento aislado se calculó por pesada.

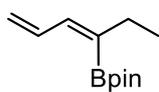

*Datos espectroscópicos de (Z)-pinBC(Me)=C(Me)Bpin:* **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 1.88 (s, 6H, =CCH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 24H, CH<sub>3</sub> Bpin). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.47 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 155.8 (resonancia asignada gracias

a la correlación HMBC, =C–Bpin), 83.4 (s, C Bpin), 25.4 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 17.1 (s, =CCH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 30.6 (s).

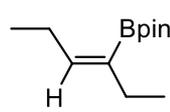
**Reacción de Rh(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (1) con B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub>.** En un tubo de RMN se preparó una disolución de **1** (15 mg, 0.022 mmol) en tolueno-*d*<sub>8</sub> (0.4 mL) y se le añadió B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (10.6 mg, 0.045 mmol). El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} registrado tras 5 min a temperatura ambiente mostró un doblete a 54.5 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P–Rh</sub> = 159.9 Hz) asignado al compuesto Rh(Bcat){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**5**) y un doblete ancho a 31.5 ppm (<sup>1</sup>J<sub>P–Rh</sub> = 78.1 Hz) asignado al complejo Rh(Bpin)(Bcat)<sub>2</sub>{xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} (**6**). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (96.29 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 48.8 (muy ancha, Rh(Bcat){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}), 31.2 (ancha, pinBBcat).

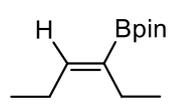
**Borilación de 3-hexino con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.** En la caja seca, se cargó un tubo de presión Ace con Rh(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**1**, 20 mg, 0.03 mmol), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (153 mg, 0.6 mmol), 3-hexino (68 μL, 0.6 mmol) y 5 mL de *n*-octano. La mezcla resultante se calentó a 70 °C durante 20 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente a vacío, obteniéndose un aceite. El rendimiento de la reacción se determinó por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H, disolviendo el crudo en CDCl<sub>3</sub> y añadiendo 1,2-dicloroetano como patrón interno. El espectro de RMN de <sup>1</sup>H mostró una mezcla de 4-pinacolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno (39%), 3-pinacolboril-(*E*)-3-hexeno (27%) y 3-pinacolboril-(*Z*)-3-hexeno (13%). La mezcla se purificó pasándola por una columna flash de silica gel, usando *n*-hexano como eluyente.



*Datos espectroscópicos de 4-pinacolboril-(3E)-1,3-hexadieno. RMN de <sup>1</sup>H* (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.12 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 16.9, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 11.0, <sup>3</sup>J<sub>H–H</sub> = 11.0)

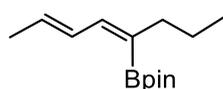
= 10.1, 1H, =CH), 6.56 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.0$ , 1H, =CH), 5.21 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 16.9$ ,  $^2J_{\text{H-Hgem}} = 2.2$ , 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.14 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 10.1$ ,  $^2J_{\text{H-Hgem}} = 2.2$ , 1H, =CH<sub>2</sub>), 2.19 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 1.29 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.01 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 1H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.478 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  144.0 (=CH), 137.0 (=CH), 118.5 (=CH<sub>2</sub>), 83.3 (C Bpin), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>3</sub> Bpin), 14.7 (CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  32.9 (s).

 *Datos espectroscópicos de 3-pinacolboril-(E)-3-hexeno.*<sup>136</sup> **RMN de  $^1\text{H}$**  (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  5.99 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 1H, =CH), 2.63 (aparente q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 2.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.99–0.93 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  146.9 (=CH), 83.2 (C Bpin), 25.0 (CH<sub>3</sub> Bpin), 24.6 (CH<sub>2</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  32.0 (s).

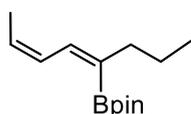
 *Datos espectroscópicos de 3-pinacolboril-(Z)-3-hexeno.*<sup>136-137</sup> **RMN de  $^1\text{H}$**  (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  6.20 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H, =CH), 2.17–2.06 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.99–0.93 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  147.1 (=CH), 83.1 (C Bpin), 24.9 (CH<sub>3</sub> Bpin), 19.1 (CH<sub>2</sub>), 18.7 (CH<sub>2</sub>), 15.9 (CH<sub>3</sub>), 15.0 (CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.5 (s).

**Borilación de 4-octino con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.** En la caja seca se cargó un tubo de presión Ace con Rh(Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**1**, 20 mg, 0.03 mmol), B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (153 mg, 0.6 mmol), 4-octino (88  $\mu\text{L}$ , 0.6 mmol) y 5 mL de *n*-octano. La mezcla resultante se agitó a 70 °C durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente a vacío, obteniéndose un aceite. El rendimiento de la reacción se determinó por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>) usando 1,2-dicloroetano como patrón interno. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostró una mezcla de 5-

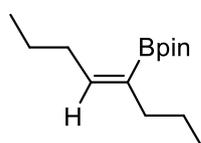
pinacolboril-(2*E*,4*E*)-octadieno (33%), 5-pinacolboril-(2*Z*,4*E*)-octadieno (12%), 4-pinacolboril-(*E*)-4-octeno (33.5%) y 4-pinacolboril-(*Z*)-4-octeno (12.5%). La mezcla se purificó pasándola por una columna flash de silica gel, usando como eluyente *n*-hexano.



*Datos espectroscópicos de 5-pinacolboril-(2*E*,4*E*)-octadieno.*<sup>138</sup> **RMN de <sup>1</sup>H** (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 6.78 (ddq, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 14.4, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.0, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.7, 1H, =CH), 6.51 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.0, 1H, =CH), 5.70 (dq, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 14.4, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.5, 1H, =CH), 2.11 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.5, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.7, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44–1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.91–0.84 (m, 3H, CH<sub>3</sub>). La estereoquímica de los dobles enlaces se determinó mediante un experimento <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H NOESY. **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (128.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 144.9 (=CH), 131.7 (=CH), 131.4 (=CH), 82.9 (C Bpin), 39.7 (CH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>3</sub> Bpin), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 30.5 (s).

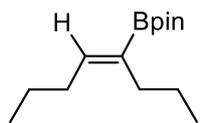


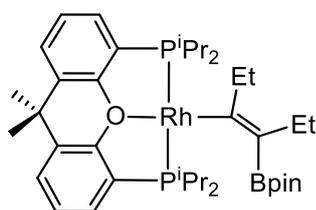
*Datos espectroscópicos de 5-pinacolboril-(2*Z*,4*E*)-octadieno.* **RMN de <sup>1</sup>H** (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 6.87 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.7, =CH), 6.73 (ddq, 1H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.7, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.0, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.8, =CH), 5.55 (dq, 1H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 11.0, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.1, =CH), 2.17 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.2, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44–1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.91–0.84 (m, 3H, CH<sub>3</sub>). La estereoquímica de los dobles enlaces se determinó mediante un experimento <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H NOESY. **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (128.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 138.7 (=CH), 129.0 (=CH), 127.5 (=CH), 83.1 (C Bpin), 39.5 (CH<sub>2</sub>), 24.5 (CH<sub>3</sub> Bpin), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>), 13.1 (=CHCH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 30.5 (s).



*Datos espectroscópicos de 4-pinacolboril-(*E*)-4-octeno.*<sup>139</sup> **RMN de <sup>1</sup>H** (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 5.97 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.6, 1H, =CH), 2.27

(aparente q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 2.07 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44–1.33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.91–0.84 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  145.1 (=CH), 83.1 (C Bpin), 39.2 (CH<sub>2</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>3</sub> Bpin), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.5 (s).

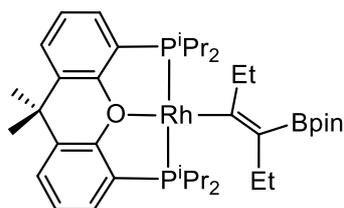
 **Datos espectroscópicos de 4-pinacolboril-(Z)-4-octeno.**<sup>139</sup> **RMN de  $^1\text{H}$**  (500.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  6.29 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ , 1H, =CH), 2.12–2.08 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.44–1.33 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.91–0.84 (m, 6H, 2 CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  146.3 (=CH), 83.4 (C Bpin), 39.3 (CH<sub>2</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>3</sub> Bpin), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.5 (ancha).



**Reacción de Rh(Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (1) con 3-hexino a baja temperatura: detección espectroscópica de Rh{(E)-C(Et)=C(Et)Bpin}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (7).** Un

tubo de RMN con cierre roscado provisto de un *septum* se cargó con una disolución de **1** (20 mg, 0.03 mmol) en tolueno-*d*<sub>8</sub> (0.5 mL), se enfrió a 195 K y se le añadió 3-hexino (3.4  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol). Inmediatamente se introdujo dicho tubo en la sonda del aparato de RMN, previamente enfriada a 253 K. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observó la conversión inmediata y cuantitativa de **1** en **7**, junto con una pequeña cantidad de Rh{(Z)-C(Et)=C(Et)Bpin}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**8**, 13%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K):  $\delta$  7.17 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.90 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.84 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 3.50 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H, Rh-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 2.83 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ , 2H, =C(Bpin)-(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 2.63 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.52 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (m, 24H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + 3 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.13 (m, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub>

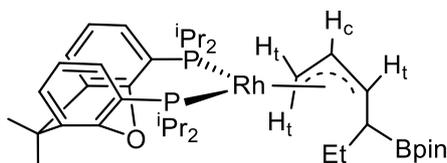
POP). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  190.5 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 38.6$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 11.8$ , Rh-C=), 155.5 (vt,  $N = 14.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.4 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.6 (vt,  $N = 4.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.4 (resonancia deducida del espectro de correlación HMBC, =C-Bpin), 125.5 (vt,  $N = 15$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 123.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 81.7 (s, C Bpin), 36.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 35.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.3 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.9$ ,  $N = 14.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.2 (s, =C(Bpin)( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )), 25.7 (s,  $\text{CH}_3$  Bpin), 25.5 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.5$ ,  $N = 16.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.3 (vt,  $N = 6.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.0 (vt,  $N = 8.8$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4, 18.1 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.9, 16.7 (ambas s, =C( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  29.7 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 195.9$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.38 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  32.4 (ancha).



**Reacción de  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (1) con 3-hexino a temperatura ambiente: Preparación de  $\text{Rh}\{\text{(Z)-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (8).** Se

adicionó 3-hexino (17  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) a una disolución de **1** (100 mg, 0.15 mmol) en pentano (5 mL) y la mezcla resultante se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se concentró hasta prácticamente sequedad, obteniéndose un residuo rojo. Éste se lavó con la mínima cantidad de pentano ( $3 \times 0.5$  mL) para obtener un sólido de color rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 100 mg (89%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Rh}$ : C, 62.08; H, 8.28; encontrado: C, 61.89; H, 7.93. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Rh} [\text{M}]^+$ : 753.3245, encontrado: 753.3340. **IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1509 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1021 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.22 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.02 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.83 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 3.65 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.61 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.57 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.76 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.71 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),

1.44 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $N = 13.9$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.42 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N = 12.8$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.27 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 14.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Bpin), 1.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  POP), 1.12 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ ,  $N = 11.8$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  197.9 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 39.0$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.9$ , Rh-C=), 155.2 (vt,  $N = 14.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.2 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 130.6 (vt,  $N = 4.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.6 (resonancia deducida gracias al espectro bidimensional de HMBC, =C-Bpin), 127.4 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 125.1 (vt,  $N = 15.0$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 123.6 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 80.9 (s, C Bpin), 38.7, 36.8 (ambas s, =C( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.2 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.5$ ,  $N = 15.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.2 (s,  $\text{CH}_3$  Bpin), 25.1 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 3.5$ ,  $N = 17.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.1 (vt,  $N = 7.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.1 (vt,  $N = 9.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.0 (s, =C( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )), 18.4 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.5 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 16.5 (s, =C( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  33.4 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 193.3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 267 K):  $\delta$  30.6 (ancha).



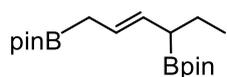
**Isomerización de 8 en  $\text{Rh}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}(\text{Bpin})\text{Et}\}\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\text{]}\}$  (9).** Una ampolla con cierre de teflón se cargó con una

disolución de **8** (100 mg, 0.13 mmol) en pentano (5 mL) y se calentó en un baño de aceite a 50 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la disolución resultante mostró la conversión cuantitativa al complejo **9**. La disolución se concentró hasta sequedad obteniéndose un aceite marrón. Tras varios ciclos de adición/evaporación de pentano, se obtuvo un sólido marrón claro de aspecto espumoso.

**Rendimiento:** 43 mg (43%). **IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1461 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1076 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.26 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.09 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.96 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.90 (m, 1H,  $\text{H}_c$  alílico), 4.00 (ancha, 1H,  $\text{H}_i$  alílico), 3.28 (ancha, 1H,  $\text{H}_t$

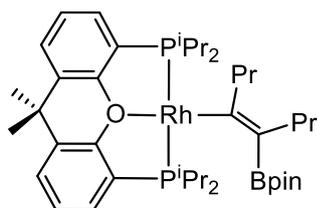
alílico), 2.74, 2.42 (ambas anchas, 2H cada una, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.83 (m, 1H, H<sub>t</sub> alílico), 1.62–1.00 (multiplete complejo, 45H, 4 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4 CH<sub>3</sub> Bpin + 2 CH<sub>3</sub> POP + 3H cadena alílica), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, 3H, CH<sub>3</sub> cadena alílica). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 160.3 (resonancia deducida mediante el espectro de correlación HMBC, C<sub>arom</sub>), 137.6 (ancha, C<sub>arom</sub>), 136.2 (ancha, C<sub>arom</sub>), 129.0 (s, CH<sub>arom</sub>), 128.9 (ancha, CH<sub>arom</sub>), 124.5, 124.3, 123.4, 122.4 (todas s, CH<sub>arom</sub>), 93.1 (s, C<sub>c</sub> alílico), 81.4 (s, C Bpin), 66.6 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 31.2, C<sub>i</sub> alílico), 42.9 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 25.1, C<sub>t</sub> alílico), 37.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (s, CH<sub>2</sub> cadena alílica), 30.8 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 20.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 16.2, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 17.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (resonancia asignada mediante el espectro de correlación HSQC, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.8 (s, CH<sub>2</sub> cadena alílica), 24.2 (resonancia asignada mediante el espectro de correlación HSQC, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 21.4 (d, J<sub>C-P</sub> = 8.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.3 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 8.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 6.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.3 (s, CH<sub>3</sub> cadena alílica). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 39.5 (ancha), 29.6 (ancha). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 193 K): a esta temperatura se observaron dos grupos de señales los cuales podrían corresponder a dos diastereoisómeros. Minoritario: δ 41.4 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 189.2, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 24.3), 39.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 194.3, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 24.3); mayoritario: δ 28.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 190.3, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 19.1), 25.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 198.3, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 19.1). **RMN de <sup>11</sup>B** (128.38 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 193 K): δ 31.7 (ancho).

**Reacción del complejo 9 con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.** Se adicionó B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (7.5 mg, 0.030 mmol) a una disolución de 9 (15 mg, 0.020 mmol) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H mostraron la transformación cuantitativa de 9 en 1 y la formación de 1,4-dipinacolboril-(*E*)-2-hexeno.



Datos espectroscópicos de 1,4-dipinacolboril-(*E*)-2-hexeno. **RMN de**

**<sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 5.73 (m, 1H, =CH), 5.49 (m, 1H, =CH), 1.97 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3, 1H, CH-Bpin), 1.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3, 2H, CH<sub>2</sub>-Bpin), 1.04 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.02 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3, 3H, CH<sub>3</sub>) (una de las resonancias CH<sub>2</sub> está solapada con las señales de **1**). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 130.7 (=CH), 126.0 (=CH), 83.0 (C Bpin), 35.3 (CH<sub>2</sub>-Bpin), 25.2 (CH-Bpin), 24.9 (CH<sub>3</sub> Bpin), 24.7 (CH<sub>3</sub> Bpin), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 32.9 (s).



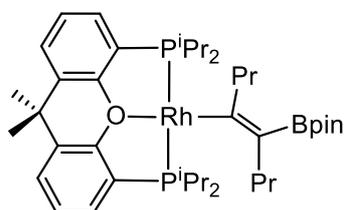
**Reacción de Rh(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**1**) con 4-**

**octino a baja temperatura: Detección espectroscópica de**

**Rh{(E)-C(Pr)=C(Pr)Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**10**). Un**

tubo de RMN con cierre roscado provisto de un *septum*, se cargó con una disolución de **1** (20 mg, 0.03 mmol) en tolueno-*d*<sub>8</sub> (0.5 mL), se enfrió a 195 K y se le añadió 4-octino (4.4 μL, 0.15 mmol). Inmediatamente se introdujo dicho tubo en la sonda del aparato de RMN, previamente enfriada a 253 K. Tanto en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H como en el de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se observó la conversión inmediata y cuantitativa de **1** en **10**, junto con una pequeña cantidad de Rh{(Z)-C(Pr)=C(Pr)Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**11**, 6%). **RMN de <sup>1</sup>H** (400.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K): δ 7.20 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>arom</sub>), 3.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.67 (m, 4H, 2H =C(Bpin)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) + 2H PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.53 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.85 (m, 2H, =C(Bpin)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.41 (m, 18H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3, 3H, =C(Bpin)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, 3H, =C(Rh)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.21 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.14 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> =

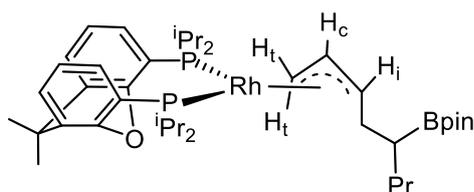
6.2,  $N = 12.3$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.62 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K):  $\delta$  187.9 (dt, <sup>1</sup> $J_{C-Rh} = 39.3$ , <sup>2</sup> $J_{C-P} = 11.7$ , Rh-C=), 155.5 (vt,  $N = 14.8$ , C<sub>arom</sub>), 131.4 (s, CH<sub>arom</sub>), 131.4 (s, CH<sub>arom</sub>), 130.8 (vt,  $N = 4.7$ , C<sub>arom</sub>), 127.6 (s, CH<sub>arom</sub>), 126.0 (resonancia asignada mediante el espectro de correlación HMBC, =C-Bpin), 125.7 (vt,  $N = 15.2$ , C<sub>arom</sub>), 123.8 (s, CH<sub>arom</sub>), 81.7 (s, C Bpin), 47.2 (s, =C(Rh)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 36.5 (s, =C(Bpin)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 34.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.2, 31.5 (ambas s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.6 (s, =C(Bpin)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 26.4 (dvt, <sup>2</sup> $J_{C-Rh} = 2.7$ ,  $N = 15.0$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 25.6 (dvt, <sup>2</sup> $J_{C-Rh} = 3.2$ ,  $N = 17.1$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.2 (s, =C(Rh)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 20.3 (vt,  $N = 7.5$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0 (vt,  $N = 9.3$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3, 18.0 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.5, 16.1 (ambas s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K):  $\delta$  29.6 (d, <sup>1</sup> $J_{P-Rh} = 197.4$ ). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 267 K):  $\delta$  33.3 (ancha).



**Reacción de Rh(Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (1) con 4-octino a temperatura ambiente: Preparación de Rh{(Z)-C(Pr)=C(Pr)Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (11).** Se añadió

4-octino (22  $\mu$ L, 0.15 mmol) a una disolución de **1** (100 mg, 0.15 mmol) en pentano (5 mL). La mezcla resultante se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Tras este tiempo, se concentró a sequedad para dar un residuo rojo, que se lavó con la mínima cantidad de pentano ( $3 \times 0.5$  mL), obteniendo un sólido de color rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 81 mg (69%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>41</sub>H<sub>66</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh: C, 62.92; H, 8.50; encontrado: C, 63.39; H, 8.06. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para C<sub>41</sub>H<sub>66</sub>BO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh [M - H]<sup>+</sup>: 781.3559, encontrado: 781.3681. **IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ (C=C) 1538 (d),  $\nu$ (C-O-C) 1031 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  7.23 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.03 (dd,  $J_{H-H} = 7.7$ ,  $J_{H-P} = 1.6$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.83 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 3.55 (m, 2H, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 3.46 (m, 2H, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 2.56 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.17 (m,

4H, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.45 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, N = 15.4, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, N = 14.6, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (m, 3H, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.30 (m, 3H, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.29 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, N = 14.6, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub> POP), 1.13 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4, N = 12.5, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 195.8 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 39.2, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.9, Rh-C=), 155.2 (vt, N = 14.6, C<sub>arom</sub>), 131.2 (s, CH<sub>arom</sub>), 130.6 (vt, N = 5.2, C<sub>arom</sub>), 127.4 (s, CH<sub>arom</sub>), 125.0 (vt, N = 15.3, C<sub>arom</sub>), 123.5 (s, CH<sub>arom</sub>), 122.8 (resonancia deducida gracias al espectro bidimensional de HMBC, =C-Bpin), 80.9 (s, C Bpin), 49.2 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 47.4 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 34.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.0 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 26.1 (dvt, <sup>2</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 2.6, N = 15.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.2 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 25.2 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.7 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 20.0 (vt, N = 8.2, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (vt, N = 9.2, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.3, 17.6 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.9, 15.6 (ambas s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 33.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 193.8). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 267 K): δ 30.5 (ancha).



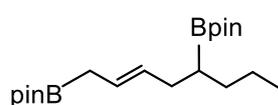
### Isomerización de **11** a **Rh{η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>CHCHCH(Bpin)Pr}{κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}**

**(12)**. Una ampolla provista con cierre de teflón se

cargó con una disolución de **11** (100 mg, 0.13 mmol) en pentano (5 mL) y se calentó en un baño de aceite a 50 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la disolución resultante mostró la conversión cuantitativa al complejo **12**. La disolución se concentró hasta sequedad obteniéndose un aceite de color marrón. Debido a la elevada solubilidad de este complejo en pentano fue imposible obtenerlo como un sólido. **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.26 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.11 (t, J<sub>H-H</sub> = 6.5, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.96 (dd, J<sub>H-H</sub> = 7.6, J<sub>H-P</sub> = 2.2, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.93 (d, J<sub>H-H</sub> = 7.7, J<sub>H-P</sub> = 2.2, 1H,

CH<sub>arom</sub>), 4.90 (m, 1H, H<sub>c</sub> alílico), 4.02 (m, 1H, H<sub>i</sub> alílico), 3.28 (m, 1H, H<sub>t</sub> alílico), 2.75 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.52 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 1H, H<sub>t</sub> alílico), 1.69–1.00 (multiplete complejo, 47H, 4 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> Bpin + 2 CH<sub>3</sub> POP + 5H cadena alífica), 0.91 (m, 3H, CH<sub>3</sub> cadena alífica). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 160.4 (resonancia deducida gracias al espectro de correlación HMBC, C<sub>arom</sub>), 137.8, 137.6 (ambas s, C<sub>arom</sub>), 128.9, 124.0, 122.3 (todas s, CH<sub>arom</sub>), 93.1 (s, C<sub>c</sub> alílico), 82.0 (s, C Bpin), 67.0 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 19.1, C<sub>i</sub> alílico), 43.0 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 28.4, C<sub>t</sub> alílico), 37.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 4.2, CH<sub>2</sub> cadena alífica), 31.4 (s, CH<sub>2</sub> cadena alífica), 30.9 (d, J<sub>C-P</sub> = 21.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (d, J<sub>C-P</sub> = 16.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.2, 23.0 (ambas resonancias se asignaron mediante el espectro de correlación HMBC, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.6 (m ancho, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 23.1 (s, CH<sub>2</sub> cadena alífica), 21.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.6 (d, J<sub>C-P</sub> = 7.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.4 (s, CH<sub>3</sub> cadena alífica). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 29.0 (muy ancha). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 193 K): δ 28.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 190.4, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 19.1), 25.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 198.4, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 19.1). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 267 K): δ 30.7 (ancha).

**Reacción del complejo 12 con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.** Una disolución de **12** (16 mg, 0.020 mmol) en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL) se trató con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (7.5 mg, 0.030 mmol) y la mezcla resultante se dejó 15 min a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostraron la conversión cuantitativa a **1** y la formación de 1,5-dipinacolboril-(*E*)-2-octeno.



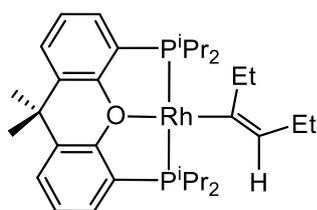
**Datos espectroscópicos de 1,5-dipinacolboril-(*E*)-2-octeno:**

**RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 5.74 (m, 1H, =CH), 5.53 (m, 1H, =CH), 2.02 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8, 2H,

CH<sub>2</sub>Bpin), 1.05 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 1.01 (s, 12H, CH<sub>3</sub> Bpin), 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3, 3H, CH<sub>3</sub>) (una resonancia CH y dos CH<sub>2</sub> se encuentran solapadas con las de **1**). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): 32.7 (s).

### Reacción de Rh{η<sup>3</sup>-CH<sub>2</sub>CHCHCH(Bpin)Et}{κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**9**) con 3-hexino.

Una disolución de **9** (15 mg, 0.02 mmol) en benceno-*d*<sub>6</sub> se trató con 3-hexino (2.3 μL, 0.02 mmol). Tras calentar 2 h a 50 °C, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostraron una mezcla de los complejos **13**, **15** y **17** en una proporción 54:31:15, además de la formación de 4-pinacolboril-(3*E*)-1,3-hexadieno.



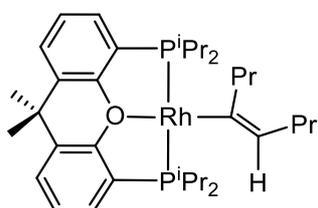
### Reacción de RhH{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**2**) con 3-hexino:

#### Preparación de Rh{(E)-C(Et)=C(Et)H}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**13**). Una disolución de **2** (100 mg, 0.18 mmol)

en pentano (5 mL) se trató con 3-hexino (21 μL, 0.18 mmol), observándose el cambio instantáneo del color de la disolución de negro a rojo. Se concentró la disolución inmediatamente hasta sequedad, obteniéndose un residuo de color rojo. Dicho residuo se lavó con la mínima cantidad de pentano (3 × 0.5 mL) obteniendo un sólido de color rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 93 mg (82%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>OP<sub>2</sub>Rh: C, 63.05; H, 8.18; encontrado: C, 63.29; H, 8.41. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh [M + O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 661.2441, encontrado: 661.2526. **IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=C) 1591 (d), ν(C-O-C) 1019 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (500.12 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.32 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.50 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5, 1H, C=CH), 2.84 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.55 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + 2 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, *N* = 15.5, 12H,

PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 18H, 2 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub> POP).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K): δ 156.9 (vt, *N* = 15.5, C<sub>arom</sub>), 153.9 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 40.8, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 12.7, Rh-C=), 131.3 (vt, *N* = 5.0, C<sub>arom</sub>), 130.7 (s, CH<sub>arom</sub>), 126.3 (s, CH<sub>arom</sub>), 125.7 (dt, <sup>2</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 1.3, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 4.8, C=CH), 124.9 (vt, *N* = 15.6, C<sub>arom</sub>), 123.6 (s, CH<sub>arom</sub>), 34.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.8 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 22.7 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 19.3 (ancha, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.2 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 18.0 (br, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.9 (ancha, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.6 (s, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (202.46 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 32.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 187.3).

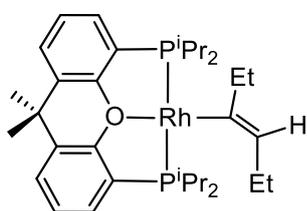


**Reacción RhH{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (2) con 4-octino:**

**Preparación de Rh{(E)-C(Pr)=C(Pr)H}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (14).** Una disolución de 2 (100 mg, 0.18 mmol)

en pentano (5 mL) se trató con 4-octino (27 μL, 0.18 mmol), observándose el cambio instantáneo del color de la disolución de negro a rojo. Se concentró la disolución inmediatamente hasta sequedad, obteniéndose un residuo de color rojo. Dicho residuo se lavó con la mínima cantidad de pentano (3 × 0.5 mL) obteniéndose un sólido de color rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 93 mg (78%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>35</sub>H<sub>55</sub>OP<sub>2</sub>Rh: C, 64.02; H, 8.44; encontrado: C, 63.98; H, 8.25. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>35</sub>H<sub>55</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh [M + O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 689.2754, encontrado: 689.2856. **IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=C) 1600 (d), ν(C-O-C) 1099 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.33 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.06 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.88 (t, *J*<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.54 (t, *J*<sub>H-H</sub> = 3.5, 1H, C=CH), 2.78 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.56 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.51 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.70 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.45 (dvt, *J*<sub>H-H</sub> = 7.7, *N* = 15.5, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.33 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3, 3H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24 (ancha, 18H, 2 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub> POP), 1.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, 3H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K): δ 157.5 (vt, *N* = 15.3, C<sub>arom</sub>), 153.1 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub>

= 40.9,  $^2J_{C-P}$  = 12.4, Rh-C=), 131.9 (vt,  $N$  = 5.3,  $C_{arom}$ ), 131.2 (s,  $CH_{arom}$ ), 126.7 (s,  $CH_{arom}$ ), 125.5 (vt,  $N$  = 15.3,  $C_{arom}$ ), 124.7 (dt,  $^2J_{C-Rh}$  = 1.4,  $^3J_{C-P}$  = 4.9, C=CH), 124.1 (s,  $CH_{arom}$ ), 44.8 (s, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.9 (s, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.9 (s, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.7 (ancha, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (s, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.4 (ancha, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (ancha, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.8, 15.3 (ambas s, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  32.4 (d,  $^1J_{P-Rh}$  = 188.0).



**Isomerización de 13 a Rh{(Z)-C(Et)=C(Et)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}** (**15**). Una disolución de **13** (100 mg, 0.16 mmol) en pentano (5 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 3 días,

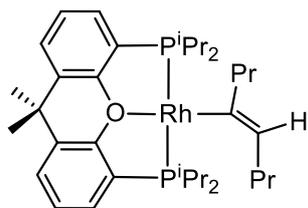
obteniendo al cabo de este tiempo una suspensión de color rojo. Se decantó el sólido rojo, se lavó con pentano (3 × 0.5 mL) y se secó a vacío. Los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{31}P\{^1H\}$  de dicho sólido en benceno-*d*<sub>6</sub> mostraron una mezcla de los isómeros *E*:*Z* en una proporción 10:90.

**Datos espectroscópicos de Rh{(Z)-C(Et)=C(Et)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}** (**15**): **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>OP<sub>2</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: 629.2543, encontrado: 629.2534. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=C) 1585 (d),  $\nu$ (C-O-C) 1032 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  7.26 (m, 2H,  $CH_{arom}$ ), 7.04 (dd,  $J_{H-H}$  = 7.7,  $J_{H-P}$  = 1.6, 2H,  $CH_{arom}$ ), 6.85 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.6, 2H,  $CH_{arom}$ ), 5.61 (m, 1H, C=CH), 3.09 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.3, 2H, =C(H)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 3.00 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.3, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.51 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.59 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.3, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38–1.47 (m, 15H, 2 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + =C(H)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.27 (dvt,  $^3J_{H-H}$  = 7.1,  $N$  = 14.2, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (dvt,  $^3J_{H-H}$  = 6.4,  $N$  = 12.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  155.5 (vt,  $N$  = 15.2,  $C_{arom}$ ), 155.4 (dt,  $^1J_{C-Rh}$  = 40.3,  $^2J_{C-P}$  = 12.2, Rh-C=), 131.1 (s,  $CH_{arom}$ ), 130.6 (vt,  $N$  = 5.0,  $C_{arom}$ ), 127.5 (s,  $CH_{arom}$ ), 124.9 (dvt,  $J_{C-Rh}$  = 1.6,  $N$  = 14.2,  $C_{arom}$ ), 123.6 (s,  $CH_{arom}$ ), 120.3 (t,  $^3J_{C-P}$

= 3.8, C=CH), 37.2 (dt,  $^2J_{C-Rh} = 2.1$ ,  $^3J_{C-P} = 2.5$ , =CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7, 32.6 (ambas s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.5 (d,  $^3J_{C-Rh} = 3.6$ , =CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25.9 (dvt,  $^2J_{C-Rh} = 2.9$ ,  $N = 15.2$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0 (dvt,  $^2J_{C-Rh} = 3.2$ ,  $N = 16.6$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.7 (vt,  $N = 8.7$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.9 (vt,  $N = 8.7$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.6, 18.0 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.0 (s, C=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.4 (s, C=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  34.6 (d,  $^1J_{P-Rh} = 184.9$ ).

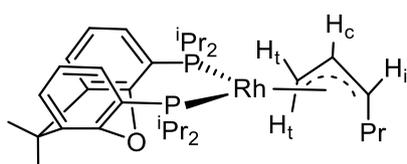
### Detección espectroscópica de Rh{(E)-C(Pr)=C(Pr)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (16).

Se añadió 4-octino (27  $\mu$ L, 0.18 mmol) a una disolución del complejo **2** (100 mg, 0.18 mmol) en pentano (5 mL) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 5 días. Tras ese tiempo, se concentró a sequedad obteniéndose un residuo rojo. Los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{31}P\{^1H\}$  del residuo en benceno-*d*<sub>6</sub> mostraron una mezcla de Rh{(E)-C(Pr)=C(Pr)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**14**), Rh{(Z)-C(Pr)=C(Pr)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**16**) y Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>CHCHPent){ $\kappa^2$ -P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**18**) en una proporción 20:50:30.



*Datos espectroscópicos de Rh{(E)-C(Pr)=C(Pr)H}{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (16).* **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  7.26 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.04 (dd,  $J_{H-H} = 7.1$ ,  $J_{H-H} = 1.6$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.85 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.68 (m, 1H, C=CH), 3.03 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.97 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.53 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.13 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.85 (m, 2H, =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 (dvt,  $J_{H-H} = 7.0$ ,  $N = 13.6$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub> POP), 1.43 (dvt,  $J_{H-H} = 6.4$ ,  $N = 15.2$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29–1.16 (m, 21H, 2 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> POP + 2 =CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (100.62 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 273 K):  $\delta$  155.9 (vt,  $N = 15.1$ , C<sub>arom</sub>), 155.0 (dt,  $^1J_{C-Rh} = 40.4$ ,  $^2J_{C-P} = 12.0$ , Rh–C=), 131.4 (s, CH<sub>arom</sub>), 130.8 (vt,  $N = 5.0$ , C<sub>arom</sub>), 127.8 (s, CH<sub>arom</sub>), 125.7 (m,

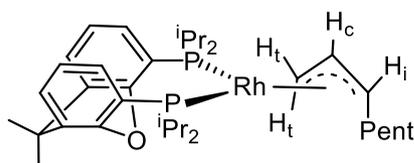
resonancia deducida gracias al espectro de correlación HMBC,  $C_{\text{arom}}$ ), 123.9 (s,  $CH_{\text{arom}}$ ), 119.4 (t,  ${}^3J_{\text{C-P}} = 4.0$ ,  $C=CH$ ), 48.6 (dt,  ${}^3J_{\text{C-P}} = 2.3$ ,  ${}^2J_{\text{C-Rh}} = 2.5$ ,  $=CCH_2CH_2CH_3$ ), 41.7 (d,  ${}^3J_{\text{C-Rh}} = 3.6$ ,  $=CCH_2CH_2CH_3$ ), 34.1 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 32.5 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 26.2 (dvt,  ${}^2J_{\text{C-Rh}} = 3.2$ ,  $N = 15.8$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 25.7 (dvt,  ${}^2J_{\text{C-Rh}} = 3.7$ ,  $N = 17.4$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 25.4 (s,  $=CCH_2CH_2CH_3$ ), 25.0 (d,  ${}^3J_{\text{C-Rh}} = 1.1$ ,  $=CCH_2CH_2CH_3$ ), 20.0 (vt,  $N = 9.0$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.3 (vt,  $N = 9.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 18.8 (vt,  $N = 6.0$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 18.2 (s,  $PCH(CH_3)_2$ ), 16.2, 15.6 (ambas s,  $=CCH_2CH_2CH_3$ ). **RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  34.2 (d,  ${}^1J_{\text{P-Rh}} = 185.3$ ).



**Isomerización de 13 a  $\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHPr})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (17).** Una ampolla provista con cierre de teflón se cargó con una disolución de **13** (100 mg, 0.16

mmol) en pentano (5 mL) y se calentó en un baño de aceite a 70 °C durante una noche. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se concentró hasta sequedad obteniendo un aceite dorado. Tras varios ciclos de adición/evaporación de pentano, se obtuvo un sólido de aspecto espumoso. **Rendimiento:** 94 mg (94%). **Anál. Elem.** calculado para  $C_{33}H_{51}OP_2Rh$ : C, 63.05; H, 8.18; encontrado: C, 63.26; H, 8.49. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{51}OP_2Rh [M]^+$ : 629.2543, encontrado: 629.2538. **IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(C=C)$  1584 (d),  $\nu(C-O-C)$  1025 (m). **RMN de  ${}^1\text{H}$**  (500.12 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  7.26 (m, 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 7.12 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 1H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 7.10 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 1H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 6.94 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $CH_{\text{arom}}$ ), 4.91 (m, 1H,  $H_c$  alílico), 4.01 (ancha, 1H,  $C_i$  alílico), 3.29 (ancha, 1H,  $H_t$  alílico), 2.78 (m, 1H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.72 (m, 1H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.47 (br, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.83 (m, 1H,  $H_t$  alílico), 1.48, 1.44 (ambas s, 3H cada una,  $CH_3$  POP), 1.39 (dd,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  ${}^3J_{\text{H-P}} = 16.1$ , 3H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.31 (m, 5H,  $PCH(CH_3)_2 + CH_2$  cadena alílica), 1.24 (dd,  ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  ${}^3J_{\text{H-P}} = 13.9$ , 3H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.13–1.03 (m, 14H, 2  $PCH(CH_3)_2 + CH_2$  cadena

alífica), 0.97 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.84 (m ancho, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 160.7 (ancha, C<sub>arom</sub>), 137.8 (s, C<sub>arom</sub>), 137.6 (s, C<sub>arom</sub>), 129.7, 128.9, 124.4, 124.3 (todas s, CH<sub>arom</sub>), 123.4 (ancha, C<sub>arom</sub>), 122.4 (s, CH<sub>arom</sub>), 93.0 (s, C<sub>c</sub> alífico), 66.6 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 20.5, C<sub>i</sub> alífico), 42.9 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 31.3, C<sub>t</sub> alífico), 37.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (s, CH<sub>2</sub> cadena alífica), 30.8 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 21.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 17.8, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.5 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.1 (muy ancha, deducida gracias al espectro de correlación HSQC, CH<sub>3</sub> POP), 26.8 (s, CH<sub>2</sub> cadena alífica), 24.0 (muy ancha, deducida gracias al espectro de correlación HSQC, CH<sub>3</sub> POP), 21.4 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 7.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.3 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 7.4, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.1 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 7.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 10.2, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.6 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 7.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.6 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 5.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.2 (s, CH<sub>3</sub> cadena alífica). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 29.0 (ancha). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 193 K): δ 33.3 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P-Rh</sub> = 190.2, <sup>2</sup>*J*<sub>P-P</sub> = 19.1), 30.3 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P-Rh</sub> = 198.1, <sup>2</sup>*J*<sub>P-P</sub> = 19.1).



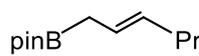
**Isomerización de **14** a Rh( $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>CHCHPent){ $\kappa^2$ -P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**18**).** Una ampolla provista con un cierre de Teflón se cargó con una disolución de **14** (100

mg, 0.15 mmol) en pentano (5 mL) y se calentó en un baño de aceite a 70 °C durante una noche. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se concentró hasta sequedad obteniéndose un aceite de color marrón claro. Tras varios ciclos de adición/evaporación de pentano, se obtuvo un sólido de color marrón claro de aspecto espumoso. **Rendimiento:** 92 mg (92%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>35</sub>H<sub>55</sub>OP<sub>2</sub>Rh: C, 64.02; H, 8.44; encontrado: C, 63.96; H, 8.29. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>OP<sub>2</sub>Rh [M + H]<sup>+</sup>: 657.2856, encontrado: 657.2804. **IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=C) 1583 (d), ν(C-O-C) 1024 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (500.12 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.26 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.12 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.6, <sup>5</sup>*J*<sub>H-H</sub> =

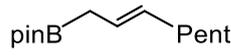
1.2, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.10 (d,  $^3J_{H-H} = 7.6$ ,  $^5J_{H-H} = 1.2$ , 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.96 (t,  $^3J_{H-H} = 7.6$ , 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.95 (t,  $^3J_{H-H} = 7.7$ , 1H, CH<sub>arom</sub>), 4.92 (m, 1H, H<sub>c</sub> alílico), 4.03 (ancha, 1H, H<sub>i</sub> alílico), 3.30 (ancha, 1H, H<sub>t</sub> alílico), 2.78 (m, 1H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72 (m, 1H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.49 (ancha, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.85 (m, 1H, H<sub>t</sub> alílico), 1.52 (muy ancha, 2H, CH<sub>2</sub> Pent), 1.49, 1.45 (ambas s, 3H cada una, CH<sub>3</sub> POP), 1.40 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.2$ ,  $^3J_{H-P} = 16.0$ , 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.3$ ,  $^3J_{H-P} = 14.6$ , 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (m, 6H, CH<sub>2</sub> Pent), 1.24 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.9$ ,  $^3J_{H-P} = 13.8$ , 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12–1.03 (m, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 (m, 3H, CH<sub>3</sub> Pent), 0.85 (muy ancha, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  160.3 (muy ancha, asignada mediante el espectro de correlación HMBC, C<sub>arom</sub>), 137.8 (s, C<sub>arom</sub>), 137.6 (s, C<sub>arom</sub>), 128.9 (ancha, CH<sub>arom</sub>), 124.5, 124.3, 122.4 (todas s, CH<sub>arom</sub>), 93.1 (s, C<sub>t</sub> alílico), 67.1 (d ancho,  $J_{C-Rh} = 26.3$ , C<sub>i</sub> alílico), 42.9 (d ancho,  $J_{C-Rh} = 32.7$ , C<sub>t</sub> alílico), 37.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.6 (d,  $J_{C-Rh} = 4.3$ , CH<sub>2</sub> Pent), 32.1 (s, CH<sub>2</sub> Pent), 31.5 (s, CH<sub>2</sub> Pent), 30.9 (d,  $^1J_{C-P} = 21.6$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.5 (d,  $^1J_{C-P} = 17.6$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.6 (ancha, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.0, 23.9 (ambas muy anchas, asignadas mediante el espectro de correlación HSQC, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.1 (s, CH<sub>2</sub> Pent), 21.4 (d,  $J_{C-P} = 8.0$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.3 (d,  $^2J_{C-P} = 8.0$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.1 (d,  $^2J_{C-P} = 7.0$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (d,  $^2J_{C-P} = 11.0$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.6 (d,  $^2J_{C-P} = 9.0$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5 (t,  $J_{C-P} = 4.9$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.4 (s, CH<sub>3</sub> Pent). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  29.5 (muy ancha). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 193 K):  $\delta$  28.2 (dd,  $^1J_{P-Rh} = 190.1$ ,  $^2J_{P-P} = 19.1$ ), 25.1 (dd,  $^1J_{P-Rh} = 198.5$ ,  $^2J_{P-P} = 19.1$ ).

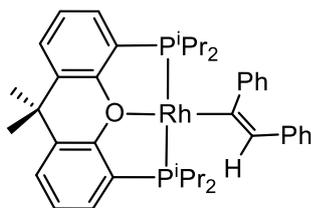
**Reacción del complejo **17** con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.** Se añadió B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (7.5 mg, 0.030 mmol) a una disolución de **17** (13 mg, 0.020 mmol) en benceno-*d*<sub>6</sub> (0.5 mL) y la mezcla resultante se dejó a temperatura ambiente durante 15 min. Transcurrido este tiempo, los espectros de

RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostraron la conversión cuantitativa a **1** y la formación de 1-pinacolboril-2-hexeno.


*Datos espectroscópicos de 1-pinacolboril-2-hexeno.<sup>140</sup>* **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  5.73 (m, 1H, =CH), 5.50 (m, 1H, =CH), 1.97 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Bpin}$ ), 1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Bpin), 0.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  130.7 (=CH), 126.0 (=CH), 82.9 (C Bpin), 35.9 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}_3$  Bpin), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  32.9 (s).

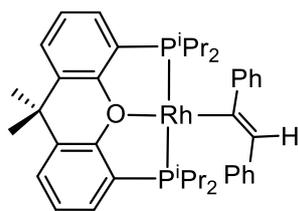
**Reacción del complejo **18** con **B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>**.** Se adicionó  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (7.5 mg, 0.030 mmol) a una disolución de **18** (14 mg, 0.020 mmol) en benceno- $d_6$  (0.5 mL) y la mezcla resultante se dejó a temperatura ambiente durante 15 min. Transcurrido ese tiempo, los espectros de RMN mostraron la conversión cuantitativa a **1** y la formación de 1-pinacolboril-2-octeno.


*Datos espectroscópicos de 1-pinacolboril-2-octeno.<sup>140</sup>* **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  5.75 (m, 1H, =CH), 5.51 (m, 1H, =CH), 2.01 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Bpin}$ ), 1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.02 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Bpin), 0.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), una de las resonancias  $\text{CH}_2$  está solapada con las señales de **1**. **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  131.0 (=CH), 125.8 (=CH), 83.1 (C Bpin), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}_3$  Bpin), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  32.9 (s).



**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con difenilacetileno: Preparación de  $\text{Rh}\{(E)\text{-C(Ph)=CHPh}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (19).** Una disolución de **2** (100 mg, 0.18

mmol) en pentano (5 mL) se trató con difenilacetileno (33 mg, 0.18 mmol), observándose un cambio instantáneo en el color de la disolución de negro a rojo. La disolución se concentró inmediatamente hasta sequedad, obteniéndose un residuo de color rojo. Dicho residuo se lavó con la mínima cantidad de pentano ( $3 \times 0.5$  mL) obteniéndose un sólido rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 118 mg (89%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 67.95; H, 7.09; encontrado: C, 67.58; H, 7.43. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{OP}_2\text{Rh} [\text{M}]^+$ : 724.2465, encontrado: 723.2455. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1577 (d), 1556 (d),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1026 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.89 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 7.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 7.27 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom POP}}$ ), 7.23 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 7.13 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 7.06-7.02 (m, 4H, 1H  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$  + 2H  $\text{CH}_{\text{arom POP}}$  + 1H  $\text{C}=\text{CH}$ ), 6.90 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 6.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom POP}}$ ), 2.36 (ancha, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.46-1.06 (ancha, 30H, 6H  $\text{CH}_3$  + 24H  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  168.4 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 40.1$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.1$ ,  $\text{Rh}-\text{C}=\text{C}$ ), 157.4 (vt,  $N = 15.7$ ,  $\text{C}_{\text{arom POP}}$ ), 152.2 (s,  $\text{C}_{\text{arom Ph}}$ ), 141.2 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 3.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom Ph}}$ ), 131.9 (vt,  $N = 5.3$ ,  $\text{C}_{\text{arom POP}}$ ), 131.5 (s,  $\text{CH}_{\text{arom POP}}$ ), 129.5, 128.8, 128.6 (todas s,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), (s,  $=\text{CH}$ ), 128.5, 127.7 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 127.2 (s,  $\text{CH}_{\text{arom POP}}$ ), 125.1 (vt,  $N = 16.0$ ,  $\text{C}_{\text{arom POP}}$ ), 124.4 (s,  $\text{CH}_{\text{arom POP}}$ ), 124.0, 123.0 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{arom Ph}}$ ), 35.3 (ancha,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.9 (ancha,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.1, 24.6 (ambas anchas,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.0, 19.5, 18.9, 18.1 (todas anchas,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  32.8 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 182.4$ ).

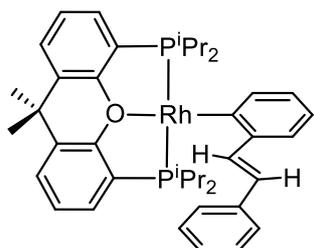


### Detección espectroscópica de $\text{Rh}\{(Z)\text{-C(Ph)=CHPh}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (20).

Se cargó un tubo de RMN con una disolución de  $\text{Rh}\{(E)\text{-C(Ph)=CHPh}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (19) (20 mg, 0.0027 mmol) en benceno- $d_6$  (0.5 mL) y se calentó a 50 °C durante 30 min. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  registrado pasado ese tiempo mostró una mezcla de los complejos **19:20:21** en una proporción 31:45:24.

*Datos de RMN seleccionados de  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C(Ph)=CHPh}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (20).*

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.29 (ancha, 2H, CH Ph), 8.35 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.5$ , 2H, CH Ph), 7.46 (m, 1H, C=CH), 7.31-6.82 (m, solapada con las resonancias de **19** y **21**, 12H, Ph y  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.23, 2.10 (ambas m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (m, solapada, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (m, solapada, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.03 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $N = 14.8$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.99 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ ,  $N = 12.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  168.6 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.5$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 11.8$ , Rh-C=), 156.0 (s, C Ph), 155.6 (vt,  $N = 14.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 144.5 (s, C Ph), 131.4 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (vt,  $N = 5.1$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 130.5 (s, CH Ph), 130.2 (s, CH Ph), 129.7 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.6$ , =CH), 128.3 (s, CH Ph), 127.7 (s, CH Ph), 127.1 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 125.6 (m,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 124.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 123.9, 122.5 (ambas s, CH Ph), 34.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.0, 25.9 (ambas m,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.6, 18.5 (anchas,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.2, 17.6 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  33.4 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 177.6$ ).



### Preparación de $\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(E-CH=CHPh)}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (21).

Una disolución de **19** (100 mg, 0.14 mmol) en pentano (5 mL) se calentó durante 4 h a 50 °C. Transcurrido este tiempo, se concentró hasta sequedad, obteniéndose un sólido

rojo, que se lavó con la mínima cantidad de pentano (3 x 0.5 mL). Finalmente se secó a vacío. **Rendimiento:** 78.4 mg (78%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>OP<sub>2</sub>Rh: C, 67.95; H, 7.09; encontrado: C, 67.89; H, 6.73. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>41</sub>H<sub>51</sub>OP<sub>2</sub>Rh [M]<sup>+</sup>: 724.2465, encontrado: 724.2358. **IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=C) 1594 (d), 1565 (d), ν(C-O-C) 1019 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (500.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 9.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 16.5, 1H, C=CH), 8.20 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, <sup>4</sup>J<sub>H-P</sub> = 1.9, 1H, CH Ph-Rh), 7.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0, 2H, CH Ph), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1, 1H, CH Ph-Rh), 7.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 16.5, 1H, C=CH), 7.20 (m, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 7.10 (m, 3H, CH Ph), 7.04 (m, 1H, CH Ph), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, J<sub>H-P</sub> = 1.1, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.97 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, 1H, CH Ph), 6.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 2.43 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.31 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, N = 15.5, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, N = 13.4, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, N = 14.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, N = 15.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 168.7 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 42.3, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.8, Rh-C), 156.1 (vt, N = 15.7, C<sub>arom</sub> POP), 143.2 (t, J<sub>C-P</sub> = 2.2, C Ph), 141.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 3.3, =CH), 140.4 (s, C Ph), 139.6 (t, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.6, CH Ph), 131.1 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 130.9 (vt, N = 5.3, C<sub>arom</sub> POP), 128.8 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 128.7, 126.5, 125.9 (todas s, CH Ph), 125.5 (vt, N = 15.4, C<sub>arom</sub> POP), 124.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 2.8, CH Ph), 124.1 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 123.4 (d, J<sub>C-Rh</sub> = 1.3, CH Ph), 122.3 (s, =CH), 119.4 (s, CH Ph), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7 (dvt, J<sub>C-Rh</sub> = 2.6, N = 17.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.7 (dvt, J<sub>C-Rh</sub> = 3.3, N = 18.2, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.3 (vt, N = 6.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (vt, N = 8.7, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.4 (vt, N = 4.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.9 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 36.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 174.7).

**Preparación de RhD{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]} (2-d<sub>1</sub>).** Una disolución de **2** (50 mg, 0.018 mmol) en una mezcla de tolueno-*d*<sub>8</sub> (1 mL) y 2-propanol-*d*<sub>7</sub> (1 mL) se agitó durante 24 h a

temperatura ambiente. La disolución resultante se concentró hasta sequedad, obteniéndose un sólido oscuro que se secó a vacío. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostró que la incorporación de deuterio en la posición del hidruro fue de un 85%. **Rendimiento:** 47 mg (94%).

**Reacción de  $\text{RhD}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2-d<sub>1</sub>**) con difenilacetileno.** Dos tubos de RMN se cargaron con **2-d<sub>1</sub>** (15 mg, 0.03 mmol). Al primero se le añadieron 0.5 mL de benceno, mientras que al segundo 0.5 mL de benceno- $d_6$ . Se adicionó difenilacetileno (5 mg, 0.03 mmol) a ambas muestras y se calentaron durante 4 h a 50 °C. Pasado este tiempo, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  de ambos mostraron la presencia de **21-d<sub>1</sub>**. Las resonancias observadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K) son idénticas a las del complejo **21** con la excepción de la disminución de la intensidad de las señales a 9.17 (0.15H, = CH) y la aparición de un singlete a 7.53 ppm. RMN de  $^2\text{H}$  (76.77 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.14 (s, = CD).

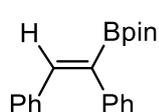
**Reacción de  $\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(E-CH=CHPh)}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**21**) con HBpin.** (a) *Con 1 equiv de HBpin:* Se cargó un tubo de RMN con una disolución de **21** (30 mg, 0.04 mmol) en benceno- $d_6$  (0.4 mL) y HBpin (6  $\mu\text{L}$ , 0.04 mmol), se calentó a 60 °C y se registraron periódicamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Transcurridas 3 h el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró señales correspondientes a **21** (58%),  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**1**, 3%) y  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2**, 40%).

(b) *Con 2 equiv de HBpin:* Se cargó un tubo de RMN con una disolución de **21** (30 mg, 0.04 mmol) en benceno- $d_6$  (0.4 mL) y HBpin (12  $\mu\text{L}$ , 0.08 mmol). Se calentó a 60 °C y se registraron periódicamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla.

Transcurridas 9 h el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  registrado mostró señales correspondientes a **21** (4%),  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**1**, 75%), junto con un doblete (21%) a 69.5 ppm ( $^1J_{\text{P-Rh}} = 128.7$ ) asignado al compuesto  $\text{RhH}(\text{Bpin})\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(E-CH=CHPh)}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**22**). El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostró una resonancia hidruro a -5.99 ppm. Pasadas 11 h el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró la conversión cuantitativa de **21** en **1**. Además, se observó la formación de un precipitado en el fondo del tubo. Tras retirar la disolución sobrenadante del tubo de RMN vía cánula, se secó el sólido a vacío y se disolvió en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  mostraron picos que concuerdan con los previamente descritos para *trans*-4,4,5,5-tetrametil-2-(2-estirilfenil)-1,3,2-dioxaborolano.<sup>141</sup> **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  143.5, 138.1, 136.2, 131.2, 130.1, 129.4, 128.8, 127.2, 126.7, 124.6, 83.4, 24.7. **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (96.29 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.2 (s).

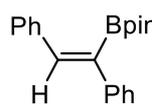
#### **Hidroborilación de difenilacetileno catalizada por $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**2**).**

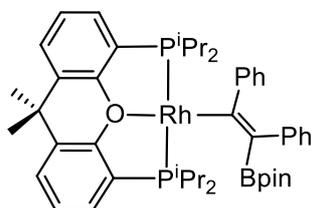
En la caja seca, se cargó un tubo de presión ACE con **2** (5 mg, 0.009 mmol), HBpin (26.6  $\mu\text{L}$ , 0.18 mmol), difenilacetileno (33 mg, 0.18 mmol) y *n*-octano (1 mL). La mezcla resultante se agitó durante 24 h a diferentes temperaturas obteniendo mezclas de los isómeros (*Z*)- y (*E*)-2-(1,2-difenilvinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (a 80 °C: *Z:E* 53%:37%; a 100 °C: *Z:E* 35%:52%; a 120 °C: *Z:E* 40%:56%). El rendimiento de las reacciones se determinó por RMN de  $^1\text{H}$  por adición de 1,2-dicloroetano como patrón interno, mientras que la relación *Z:E* se determinó por cromatografía de gases.



*Datos espectroscópicos de (Z)-2-(1,2-difenilvinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano:*<sup>142</sup> **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.36 (s, 1H, C=CH), 7.29-7.27 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.25-7.20 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.17-7.15 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),

7.11-7.09 (m, 3H, CH<sub>arom</sub>), 7.06-7.03 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 1.30 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 143.3 (C=CH), 140.5, 137.1 (ambas C<sub>ipso</sub>), 130.1, 128.9, 128.3, 127.9, 127.7, 126.4 (todas CH<sub>arom</sub>), 83.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 30.9 (ancha). **MS**: 306 [M<sup>+</sup>].


 Datos espectroscópicos de (*E*)-2-(1,2-difenilvinil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano: **RMN de <sup>1</sup>H** (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.51-7.44 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.36-7.24 (m, 7H, C=CH and CH<sub>arom</sub>), 1.29 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 142.7 (C<sub>ipso</sub>), 140.9 (=CH), 138.9 (C<sub>ipso</sub>), 128.6, 128.4, 128.2, 127.1, 127.0, 126.6 (todas CH<sub>arom</sub>), 84.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 30.9 (ancha). **MS**: 306 [M<sup>+</sup>].



**Reacción de Rh(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (1) con difenilacetileno a baja temperatura: detección espectroscópica de Rh{(E)-C(Ph)=C(Bpin)Ph}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (23).**

Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución de **1** (15 mg, 0.02 mmol) en tolueno-*d*<sub>8</sub> (0.3 mL), se enfrió a 195 K y se trató con una disolución de difenilacetileno (4 mg, 0.02 mmol) en tolueno-*d*<sub>8</sub> (0.2 mL). Se introdujo el tubo inmediatamente en la sonda del aparato de RMN previamente enfriada a 253 K. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostraron la conversión cuantitativa de **1** a Rh{(E)-C(Ph)=C(Bpin)Ph}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**23**), junto con una pequeña cantidad de Rh{(Z)-C(Ph)=C(Bpin)Ph}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**24**, 7%). **RMN de <sup>1</sup>H** (400.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K): δ 7.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, 2H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.16-7.09 (m, 4H, 2 CH<sub>arom</sub> POP + 2 CH<sub>arom</sub> Ph), 6.99-6.95 (m, 4H, 2 CH<sub>arom</sub> POP + 2 CH<sub>arom</sub> Ph), 6.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, 1H, CH<sub>arom</sub> Ph), 6.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-</sub>

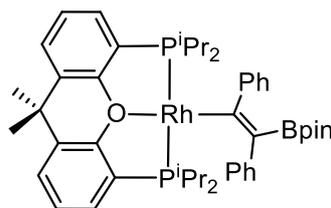
$^1\text{H} = 7.6$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  Ph), 2.85, 2.22 (ambas m, cada una 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.47 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $N = 15.3$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 14.1$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Bpin), 1.16-1.07 (m, 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  191.3 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.0$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 8.3$ , Rh-C=), 155.7 (vt,  $N = 14.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 150.5, 148.9 (ambas s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  Ph), 132.1 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  Ph), 131.2 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 131.1 (ancha,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 129.6, 128.8, 127.5, 127.2 (todas s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  Ph), 126.5 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 124.8 (vt,  $N = 15.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 124.0 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  Ph), 123.2 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 82.2 (s, C Bpin), 35.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.8 (ancha,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.5 (s,  $\text{CH}_3$  Bpin), 25.8 (ancha,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.7, 18.5, 18.0 (todas anchas,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

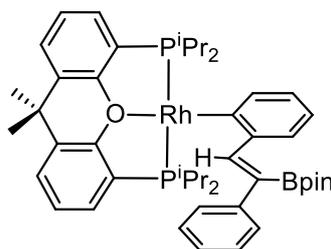
**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K):  $\delta$  30.4 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 189.8$ ).

**RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128.38 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K): 30.7 (ancha).

**Reacción de  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (1) con difenilacetileno a temperatura ambiente: formación de  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Bpin})\text{Ph}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (24) y  $\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-[E-CH}=\text{C}(\text{Bpin})\text{Ph}]\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (25):** Una disolución de **1** (100 mg, 0.15 mmol) en pentano (5 mL) a temperatura ambiente se trató con difenilacetileno (27 mg, 0.15 mmol) observándose el cambio instantáneo de color negro a rojo. Se concentró a sequedad inmediatamente obteniéndose un residuo rojo. Dicho residuo se lavó con la mínima cantidad de pentano (3 x 0.5 mL), obteniendo un sólido rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 102 mg (80%). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla de los compuestos **24** y **25** en una proporción 70:30. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{47}\text{H}_{61}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Rh}$   $[\text{M-H}]^+$ : 849.3247; encontrado: 849.3270. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1586 (d), 1513 (d),  $\nu(\text{C-O-C})$  1141 (m).

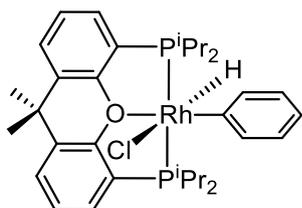


*Datos espectroscópicos de Rh{(Z)-C(Ph)=C(Bpin)Ph}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}* (**24**): **RMN de <sup>1</sup>H** (500.12 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 9.26 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.7, 2H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.94 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.35 (dd, *J*<sub>H-H</sub> = 7.1, *J*<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.26 (dd, *J*<sub>H-H</sub> = 7.1, *J*<sub>H-H</sub> = 7.7, 2H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.24-7.02 (m, 4H, 2H CH<sub>arom</sub> Ph + 2 CH<sub>arom</sub> POP), 6.99 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.7, *J*<sub>H-P</sub> = 1.5, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.80 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 2.06 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22-1.16 (m, 18H, 12H PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6H CH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 12H, Bpin), 1.06-1.02 (m, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 184.8 (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>C-Rh</sub> = 41.7, <sup>2</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 11.2, Rh-C=), 155.9 (s, C<sub>arom</sub> Ph), 155.2 (vt, *N* = 13.2, C<sub>arom</sub> POP), 147.3 (s, C<sub>arom</sub> Ph), 131.1 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 131.0 (vt, *N* = 4.9, C<sub>arom</sub> POP), 129.5 (s, CH<sub>arom</sub> Ph), 127.6 (s, CH<sub>arom</sub> Ph), 127.0 (s, CH<sub>arom</sub> Ph), 126.3 (s, CH<sub>arom</sub> Ph), 124.6 (vt, *N* = 17.7, C<sub>arom</sub> POP), 123.7 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 123.4 (s, CH<sub>arom</sub> Ph), 81.9 (s, C Bpin), 34.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (s, CH<sub>3</sub> Bpin), 25.1 (m, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.9 (vt, *N* = 7.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.1 (vt, *N* = 8.8, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.7, 17.1 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 31.6 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-Rh</sub> = 183.7). **RMN de <sup>11</sup>B** (128.38 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K): 31.0 (ancha).



*Datos espectroscópicos de Rh{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-[E-CH=C(Bpin)Ph]}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}* (**25**). **RMN de <sup>1</sup>H** (500.12 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 10.86 (s, 1H, =CH), 8.41 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.8, 1H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.72 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.2, 1H, CH<sub>arom</sub> Ph), 7.24-7.02 (m, 11H, 7 CH<sub>arom</sub> Ph + 4 CH<sub>arom</sub> POP), 6.85 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 2.59 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.35 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (dvt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.7, *N* = 15.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22-1.16 (m, 18H, 6H PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 12H Bpin), 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06-1.02 (m, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (dvt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8, *N* = 15.2, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 161.4 (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>C-Rh</sub> = 42.0, <sup>2</sup>*J*<sub>C-P</sub> = 12.7, Rh-

C), 157.4 (vt,  $N = 16.8$ ,  $C_{\text{arom}}$  POP), 147.0 (s,  $C_{\text{arom}}$  Ph), 142.6 (s,  $C_{\text{arom}}$  Ph), 139.8 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 136.9 (s, =CH), 132.0 (vt,  $N = 4.7$ ,  $C_{\text{arom}}$  POP), 131.1 (s,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 129.1 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 127.6 (s,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 127.0 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 126.4 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 126.1 (ancha,  $C_{\text{arom}}$  POP), 125.8 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 124.3 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 123.7 (s,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 118.7 (s,  $CH_{\text{arom}}$  Ph), 83.3 (s, C Bpin), 34.9 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 34.6 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 26.4 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 25.9 (vt,  $N = 17.0$ ,  $PCH(\text{CH}_3)_2$ ), 25.5 (s,  $\text{CH}_3$  Bpin), 24.5 (m,  $PCH(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 (vt,  $N = 6.9$ ,  $PCH(\text{CH}_3)_2$ ), 18.6 (vt,  $N = 8.5$ ,  $PCH(\text{CH}_3)_2$ ), 18.5 (vt,  $N = 10.8$ ,  $PCH(\text{CH}_3)_2$ ), 17.9 (s,  $PCH(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  34.2 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 187.6$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}$**  (128.38 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 253 K): 31.0 (ancha).



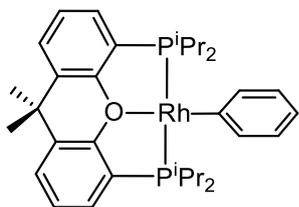
**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con clorobenceno: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (26).** Una disolución de **2** (150 mg, 0.27 mmol) en pentano (4 mL) se trató con clorobenceno (56  $\mu\text{L}$ , 0.54 mmol).

La mezcla resultante se dejó agitando durante 24 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la disolución se concentró prácticamente a sequedad para dar un precipitado beige, que se lavó con pentano (6 x 1 mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 108 mg (60%). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró que la reacción es cuantitativa, pero el rendimiento aislado fue moderado debido a la elevada solubilidad del complejo en pentano. **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ : C, 60.14; H, 7.03; encontrado: C, 59.71; H, 6.82. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 623.2073; encontrado: 623.2086. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2092 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1566 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1192 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.34 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H, *m*-CH Ph), 7.06 (m, 2H,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 6.99 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H, *p*-CH Ph), 6.86 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,

CH<sub>arom</sub> POP), 2.76, 2.26 (ambas m, 2H cada una, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.56 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, N = 15.4, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8, N = 16.0, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28, 1.16 (ambas s, 3H cada una, CH<sub>3</sub>), 1.06 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5, N = 14.6, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.2, N = 13.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -15.66 (dt, <sup>1</sup>J<sub>H-Rh</sub> = 25.5, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.8, 1H, Rh-H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 155.3 (vt, N = 12.9, C<sub>arom</sub> POP), 145.1 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 35.4, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.9, Rh-C), 142.6 (ancha, CH Ph), 132.1 (vt, N = 5.4, C<sub>arom</sub> POP), 130.8, 127.9 (ambas s, CH<sub>arom</sub> POP), 126.4 (s, CH Ph), 124.6 (vt, N = 5.0, CH<sub>arom</sub> POP), 124.0 (vt, N = 25.5, C<sub>arom</sub> POP), 121.5 (s, CH Ph), 34.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.9 (vt, N = 21.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (dvt, <sup>2</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 2.8, N = 26.2, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.8 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.0 (vt, N = 4.8, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.9 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.7 (vt, N = 4.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 40.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 114.5).

**Evolución de RhHCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (26) en acetona.** Un tubo de RMN con cierre roscado cargado con una disolución del complejo **26** (20 mg, 0.03 mmol) en acetona (0.4 mL) se calentó en un baño termostático a 40 °C y, periódicamente, se fue registrando su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Al cabo de 7 días, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró la conversión cuantitativa a RhCl{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**27**) (doblete a δ 36.0 ppm, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 141.4 Hz).<sup>20</sup>

**Reacción de RhCl{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (27) con benceno.** Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **27** (20 mg, 0.034 mmol) en benceno (0.4 mL) y, periódicamente, se fue registrando su espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Al cabo de 12 días, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró una mezcla compuesta por los complejos **27** y **26** en una proporción 87:13.

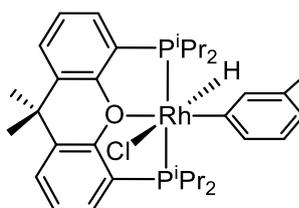


**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (26) con**

**$\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$**

**(28).** Una disolución de **26** (50 mg, 0.075 mmol) en acetona (5

mL) se trató con  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (16 mg, 0.15 mmol) y la mezcla resultante se dejó agitar durante 1 h a temperatura ambiente. Tras este tiempo, se concentró a sequedad para dar un residuo naranja. Se añadió tolueno (5 mL), y la suspensión resultante se filtró para retirar las sales potásicas, obteniéndose una disolución naranja que se evaporó hasta sequedad. La adición de pentano (3 mL) dió lugar a la aparición de un sólido naranja, que se lavó con pentano (3 x 1 mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 19 mg (40%). Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostraron que la reacción fue cuantitativa, pero el bajo rendimiento aislado se debió a la alta solubilidad del complejo en pentano. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  concuerdan con los descritos previamente para este compuesto.<sup>26</sup>

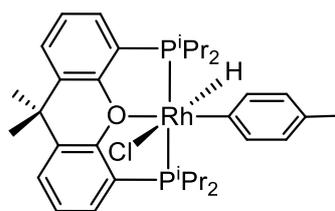


**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 3-**

**clorotolueno: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (29).** Una disolución de **2** (70 mg, 0.13 mmol) en

pentano (5 mL) se trató con 3-clorotolueno (150  $\mu\text{L}$ , 1.3 mmol), y la mezcla resultante se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, dicha mezcla se concentró prácticamente a sequedad obteniendo un precipitado beige, el cual se lavó con pentano (3 x 1 mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 52.6 mg (61%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ : C, 60.67; H, 7.19; encontrado: C, 60.78; H, 7.43. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 637.2230, encontrado: 637.2251. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2114 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1572 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1196 (m). **RMN de**

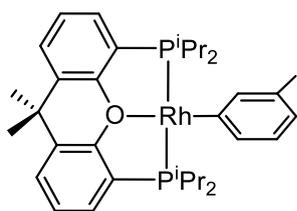
$^1\text{H}$  (400.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.49 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.20 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.17 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.11 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ , 1H, *m*-CH Ph), 6.99 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.91 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ , 1H, *p*-CH Ph), 2.89 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  Ph), 2.39 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.69 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ ,  $N = 14.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.41 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $N = 15.9$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.40, 1.27 (ambas s, 3H cada una,  $\text{CH}_3$  POP), 1.18 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 15.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.11 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $N = 14.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -15.59 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 26.3$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 13.1$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  155.1 (vt,  $N = 12.8$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 144.5 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 35.5$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.0$ , Rh-C), 134.7 (s, *C*- $\text{CH}_3$  Ph), 132.1 (vt,  $N = 5.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 128.4 (s, CH Ph), 127.9 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 126.1 (s, CH Ph), 124.6 (vt,  $N = 4.6$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 124.2 (vt,  $N = 25.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 122.4 (s, CH Ph), 34.5 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 (vt,  $N = 21.6$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.2 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.7$ ,  $N = 26.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.0 (s,  $\text{CH}_3$  Ph), 20.8, 19.1, 18.8 (todas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.41 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  40.8 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 117.8$ ).



**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 4-clorotolueno: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (30).** Una disolución de 2 (130 mg, 0.24

mmol) en pentano (5 mL) se trató con 4-clorotolueno (56  $\mu\text{L}$ , 0.47 mmol). La mezcla resultante se agitó durante 28 h a temperatura ambiente. Tras este tiempo, la disolución se concentró prácticamente a sequedad, obteniéndose un residuo beige, el cual se lavó con pentano (3  $\times$  1 mL) y, para finalizar, se secó a vacío. **Rendimiento:** 72.3 mg (47%). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró que la reacción fue cuantitativa, pero el bajo rendimiento aislado se debió a la alta solubilidad del complejo en pentano. **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ : C, 60.67; H, 7.19; encontrado: C, 60.39; H, 6.89. **HRMS**

(electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{34}H_{48}OP_2Rh$  ( $[M - Cl]^+$ ): 637.2230, encontrado: 637.2222. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Rh-H)$  2100 (d),  $\nu(C=C)$  1582 (m),  $\nu(C-O-C)$  1192 (m). **RMN de  $^1H$**  (400.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  8.48 (ancha, 2H,  $o$ -CH Ph), 7.20 (m, 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.17 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.04 (d,  $^3J_{H-H} = 7.9$ , 2H,  $m$ -CH Ph), 6.99 (t,  $^3J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 2.88, 2.39 (ambas m, 2H cada una,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.36 (s, 3H,  $CH_3$  Ph), 1.69 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.4$ ,  $N = 15.3$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.41 (s, 3H,  $CH_3$  POP), 1.40 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.7$ ,  $N = 15.5$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.27 (s, 3H,  $CH_3$  POP), 1.19 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.3$ ,  $N = 15.5$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.11 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.1$ ,  $N = 14.6$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -15.59 (dt,  $^1J_{H-Rh} = 26.4$ ,  $^2J_{H-P} = 13.2$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (75.48 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  155.1 (vt,  $N = 12.6$ ,  $C_{arom}$  POP), 139.9 (dt,  $^1J_{C-Rh} = 35.0$ ,  $^2J_{C-P} = 10.1$ , Rh-C Ph), 132.2 (vt,  $N = 5.2$ ,  $C_{arom}$  POP), 130.8 (s,  $CH_{arom}$  POP), 129.9 (s, C- $CH_3$  Ph), 128.4, 127.8 (ambas s, CH Ph), 127.4, 124.6 (ambas s,  $CH_{arom}$  POP), 124.2 (vt,  $N = 25.4$ ,  $C_{arom}$  POP), 34.5 (s,  $C_{arom}$  POP), 34.1 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 29.0 (vt,  $N = 22.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 28.4 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 27.3 (dvt,  $^2J_{C-Rh} = 2.5$ ,  $N = 25.9$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 21.0 (s,  $CH_3$  Ph), 20.9, 19.1, 19.0, 18.9 (todas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (161.41 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  40.8 (d,  $^1J_{P-Rh} = 116.5$ ).



**Reacción de  $RhHCl(C_6H_4-3-Me)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**29**)**

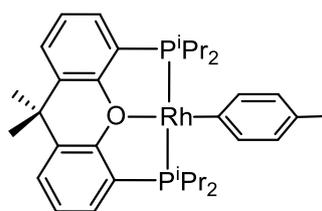
**con  $KO^tBu$ : Preparación de  $Rh(C_6H_4-3-Me)\{\kappa^3-P,O,P-$**

**$[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**31**). Este compuesto se preparó de forma análoga**

a la descrita para **28**, partiendo de **29** (100 mg, 0.15 mmol) y  $KO^tBu$  (31.8 mg, 0.30 mmol).

Sólido naranja. **Rendimiento:** 87.2 mg (91%). Los espectros de RMN de  $^1H$  y de  $^{31}P\{^1H\}$

concuerdan con los datos publicados previamente para este compuesto.<sup>26</sup>



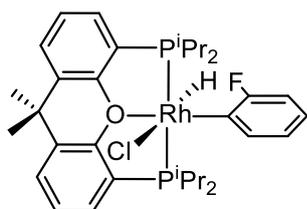
**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$**

**(30) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (32).** Este compuesto se preparó de forma

análoga a la descrita para **28**, partiendo de **30** (100 mg, 0.148 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (31.8 mg, 0.30 mmol). Sólido naranja. **Rendimiento:** 84.2 mg (89%). Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  concuerdan bien con los descritos previamente para este compuesto.<sup>26</sup>

**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (29) en acetona.** Un tubo con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **29** (20 mg, 0.03 mmol) en acetona (0.4 mL), y se registró periódicamente su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Transcurrido 1 día a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla de los compuestos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**29**),  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**30**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**31**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**32**) en una relación 43:20:15:22.

**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (30) en acetona.** Un tubo con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **30** (20 mg, 0.03 mmol) en acetona (0.4 mL) y se registró de manera periódica su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Al cabo de 1 día a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla formada por los compuestos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**29**),  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**30**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**31**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**32**) en proporciones 43:20:15:22.

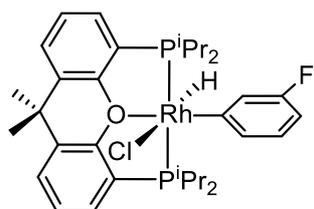


**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 1,2-fluoroclorobenceno: Preparación de  $\text{RhHCl(C}_6\text{H}_4\text{-2-F)}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (33).**

Una disolución de **2** (130 mg, 0.24 mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,2-fluoroclorobenceno (62.1 mg, 0.48 mmol), y la mezcla resultante se dejó agitar a temperatura ambiente durante 8 horas. Pasado este tiempo, dicha mezcla se concentró prácticamente a sequedad, obteniéndose un sólido beige, que se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y finalmente se secó a vacío. **Rendimiento:** 59 mg (36%). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró que la reacción fue cuantitativa, sin embargo, el bajo valor del rendimiento aislado se debió a la alta solubilidad del compuesto en pentano. **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{ClFOP}_2\text{Rh}$ : C, 58.54; H, 6.70; encontrado: C, 58.45; H, 6.36. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{FOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 641.1979, encontrado: 641.1989. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2160 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1577 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1431 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.34 (dd,  $^4J_{\text{H-F}} = 6.2$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.10–6.88 (m, 9H, 6H  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP + 3H CH Ph), 2.74, 2.29 (ambas m, 2H cada una, PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 1.56 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 15.3$ , 6H, PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 1.30, 1.21 (ambas s, 3H cada una,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $N = 15.5$ , 6H, PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 1.08 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ ,  $N = 17.0$ , 6H, PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 1.03 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ ,  $N = 16.0$ , 6H, PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), -14.78 (ddt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 21.8$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.8$ ,  $^4J_{\text{H-F}} = 6.2$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  166.6 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 229.3$ , C-F Ph), 155.5 (vt,  $N = 12.6$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 143.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 12.0$ , CH Ph), 132.2 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 131.6, 128.6, 124.9 (todas s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 124.3 (vt,  $N = 25.6$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 123.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 7.5$ , CH Ph), 122.7 (s, CH Ph), 113.4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 31.0$ , CH Ph), 34.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.4, 29.8 (ambas s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.3 (vt,  $N = 21.9$ , PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 28.4 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.7$ ,  $N = 26.3$ , PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 21.3, 19.2, 18.9, 18.8 (todas s, PCH( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ); la señal correspondiente al átomo de carbono unido al

rodio no se observa. **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  43.8 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 111.0$ ). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  -85.2 (d,  $^3J_{\text{F-Rh}} = 19.1$ ).

**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 1,3-fluoroclorobenceno.** Una disolución de **2** (130 mg, 0.24 mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,3-fluoroclorobenceno (62.1 mg, 0.48 mmol) y la disolución resultante se dejó agitar durante 3 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla formada por los compuestos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-Cl-6-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**36**) en una proporción 91:9. La mezcla se concentró prácticamente a sequedad para obtener un sólido beige, el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 132.2 mg (82%). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de una disolución del sólido en benceno- $d_6$  mostró únicamente señales asignables al complejo  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**).

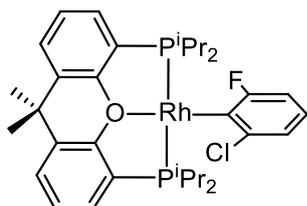


Datos del compuesto  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**). **Anál. Elem.** calculado para

$\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{ClFOP}_2\text{Rh}$ : C, 58.54; H, 6.70; encontrado: C, 58.11; H,

6.36. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{FOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 641.1979, encontrado: 641.1958. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2138 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1582 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1191 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.15 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.15 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.88 (dd,  $^3J_{\text{H-F}} = 15.0$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 1H, *p*-CH Ph), 6.86 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.71 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ ,  $^4J_{\text{H-F}} = 2.2$ , 1H, *m*-CH Ph), 2.73, 2.21 (ambas m, 2H cada una,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.53 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 15.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $N = 16.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ),

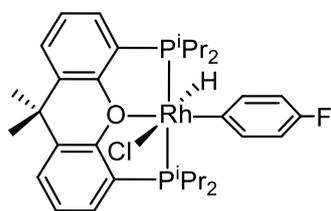
1.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, N = 16.0, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3, N = 14.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -15.58 (dt, <sup>1</sup>J<sub>H-Rh</sub> = 26.0, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 12.9, 1H, Rh-H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.4 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 161.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 246.0, C-F Ph), 155.7 (vt, N = 12.8, C<sub>arom</sub> POP), 147.8 (dtd, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 36.5, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.6, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 4.2, Rh-C), 132.5 (vt, N = 5.0, C<sub>arom</sub> POP), 131.1, 128.3 (ambas s, CH<sub>arom</sub> POP), 126.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 7.2, m-CH Ph), 125.0 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 124.2 (vt, N = 12.8, C<sub>arom</sub> POP), 108.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 20.9, p-CH Ph), 35.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.4 (vt, N = 21.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.8 (dvt, <sup>2</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 2.8, N = 26.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.1, 19.8, 19.0 (todas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 41.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 113.7). **RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (282.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ -121.0 (s).



*Datos espectroscópicos característicos del compuesto Rh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2-Cl-6-F){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (36). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 8.42 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub> = 11.3, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8, 1H, m-CH Ph), 7.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, 1H, p-CH Ph). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 40.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 164.5, <sup>4</sup>J<sub>P-F</sub> = 3.0).*

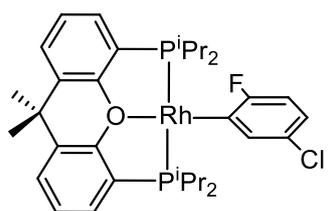
**Reacción del RhH{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (2) con 1,4-fluoroclorobenceno.** Una disolución de **2** (100 mg, 0.18 mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,4-fluoroclorobenceno (39.2 mg, 0.36 mmol), y la mezcla resultante se agitó durante 8 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró una mezcla de los compuestos RhHCl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**37**) y Rh(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-Cl-6-F){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**39**) en proporciones 61:39. La mezcla se concentró hasta prácticamente sequedad, obteniéndose un sólido beige. El lavado con pentano (5 x 1

mL) de este sólido permitió obtener el compuesto **37** de forma pura, debido a la mayor solubilidad de **39** en este disolvente.



Datos del compuesto  $RhHCl(C_6H_4-4-F)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**37**). Rendimiento: 69 mg (56%). Anál. Elem. calculado para  $C_{33}H_{45}ClFOP_2Rh$ : C, 58.54; H, 6.70; encontrado

C, 58.45; H, 6.26. HRMS (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{44}FOP_2Rh$  ( $[M - H - Cl]^+$ ): 641.1979, encontrado: 641.1983. IR ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(Rh-H)$  2093 (d),  $\nu(C=C)$  1573 (m),  $\nu(C-O-C)$  1188 (m). RMN de  $^1H$  (300.13 MHz,  $C_7D_8$ , 298 K):  $\delta$  8.01 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.09 (d,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.08 (m, 2H,  $CH_{arom}$  POP), 6.91 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 6.76 (t,  $^3J_{H-H} = 8.7$ , 2H, *m*-CH Ph), 2.65, 2.19 (ambas m, 2H cada una,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.48 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.4$ ,  $N = 15.3$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.31 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.21 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.4$ ,  $N = 15.9$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.14 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.99 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.7$ ,  $N = 16.3$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.96 (dvt,  $^3J_{H-H} = 8.0$ ,  $N = 16.0$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -15.70 (dt,  $^1J_{H-Rh} = 26.3$ ,  $^2J_{H-P} = 13.2$ , 1H, Rh-H). RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (100.62 MHz,  $C_7D_8$ , 298 K):  $\delta$  167.7 (d,  $^1J_{C-F} = 221.3$ , C-F), 156.8 (vt,  $N = 15.8$ ,  $C_{arom}$  POP), 156.2 (m, Rh-C), 132.5 (vt,  $N = 5.0$ ,  $C_{arom}$  POP), 131.6, 128.2, 124.4 (todas s,  $CH_{arom}$  POP), 124.2 (t,  $N = 12.8$ ,  $C_{arom}$  POP), 105.0 (d,  $^2J_{C-F} = 21.1$ , *m*-CH Ph), 35.0 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 34.3 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 29.4 (vt,  $N = 21.7$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 28.6 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 27.8 (dvt,  $^2J_{C-Rh} = 6.3$ ,  $N = 26.6$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 21.2, 19.6, 19.0, 18.9 (todas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  40.8 (d,  $^1J_{P-Rh} = 114.0$ ). RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  (282.2 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  -125.1 (s).

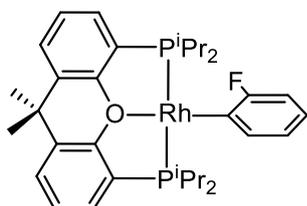


Datos espectroscópicos característicos del compuesto

$Rh(C_6H_4-3-Cl-6-F)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**39**). RMN de  $^1H$  (300.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  7.78 (dt,  $^3J_{H-Rh} = 2.9$ ,  $^4J_{H-P} =$

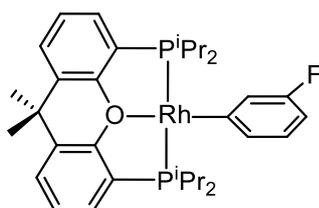
2.9, *o*-CH Ph), 6.30 (dd,  $^3J_{H-H} = 8.3$ ,  $^4J_{H-F} = 1.3$ , 1H, *p*-CH Ph), 6.08 (dd,  $^3J_{H-H} = 8.3$ ,  $^3J_{H-F}$

= 9.0, 1H, *m*-CH Ph). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  40.7 (dd,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 164.8$ ,  $^4J_{\text{P-F}} = 4.0$ ).



**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (33) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (40).** Este compuesto se preparó de manera

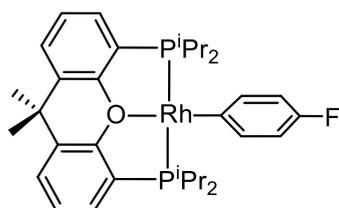
análoga a la descrita para el compuesto **28**, partiendo de **33** (50 mg, 0.074 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (16 mg, 0.15 mmol). Sólido naranja. **Rendimiento:** 53.3 mg (89%). Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  concuerdan con los publicados previamente para este compuesto.<sup>26</sup>



**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (34) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (41).** Este compuesto se preparó de manera

análoga a la descrita para el compuesto **28**, partiendo de **34** (100 mg, 0.15 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (31 mg, 0.28 mmol), pero agitando la mezcla de reacción durante 1 h a temperatura ambiente. Sólido naranja. **Rendimiento:** 83.2 mg (88%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FOP}_2\text{Rh}$ : C, 61.88; H, 6.92; encontrado: C, 61.45; H, 7.06. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 640.1901, encontrado: 640.1872. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1573 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1192 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.90 (dt,  $^3J_{\text{H-F}} = 10.8$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.6$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.82 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.04 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 1H, *m*-CH Ph), 7.02 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.83 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.69 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ ,  $^3J_{\text{H-F}} = 7.8$ , 1H, *p*-CH Ph), 2.35 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ ,  $N = 15.9$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.14 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 14.1$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN**

de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  167.0 (dtd,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 41.4$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.7$ ,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.3$ , Rh-C), 161.9 (dt,  $^1J_{\text{C-F}} = 245.7$ ,  $^4J_{\text{C-P}} = 3.9$ , C-F), 156.2 (vt,  $N = 15.7$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 135.4 (dt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.1$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 2.1$ , *o*-CH Ph), 131.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.7 (vt,  $N = 5.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 127.9 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 125.6 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 7.7$ , *m*-CH Ph), 125.4 (vt,  $N = 15.6$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 125.1 (dt,  $^2J_{\text{C-F}} = 13.4$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.0$ , *o*-CH Ph), 124.1 (vt,  $N = 3.6$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 104.5 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 21.1$ , *p*-CH Ph), 34.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.2 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.8$ ,  $N = 18.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 (vt,  $N = 8.3$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.5 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  37.3 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 174.1$ ). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  -118.4 (s).



**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$**

**(37) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (42).** Este compuesto se preparó de forma

análoga a la descrita para el compuesto **28**, partiendo de **37** (100 mg, 0.15 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (31 mg, 0.28 mmol). Sólido naranja. **Rendimiento:** 88 mg (93%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FOP}_2\text{Rh}$ : C, 61.88; H, 6.92; encontrado: C, 62.23; H, 7.10. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 640.1901, encontrado: 640.1892. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1579 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1191 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.93 (ddt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $^4J_{\text{H-F}} = 7.3$ ,  $^3J_{\text{H-Rh}} = 2.9$ , 2H, *o*-CH Ph), 7.35 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.24 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ , 2H, *m*-CH Ph), 7.09 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.95 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.45 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $N = 14.7$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 13.9$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  159.3 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 233.7$ , C-F), 156.3 (vt,  $N = 16.6$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 153.3 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.0$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.7$ , Rh-C), 139.2 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 2.3$ , *o*-CH Ph), 131.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 127.9 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$

POP), 125.8 (vt,  $N = 8.3$ ,  $C_{\text{arom}}$  POP), 124.1 (s,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 112.5 (d,  ${}^2J_{\text{C-F}} = 16.8$ ,  $m\text{-CH Ph}$ ), 34.1 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 33.0 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 25.3 (dvt,  ${}^2J_{\text{C-Rh}} = 4.0$ ,  $N = 19.3$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4, 18.6 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  36.6 (d,  ${}^1J_{\text{P-Rh}} = 174.3$ ). **RMN de  ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  -128.8 (s).

**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (33) en acetona.** Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **33** (20 mg, 0.029 mmol) en acetona (0.4 mL), y se registró periódicamente su espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Tras 7 días a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla compuesta por los derivados  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**33**),  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**40**) en una proporción de 57:16:27.

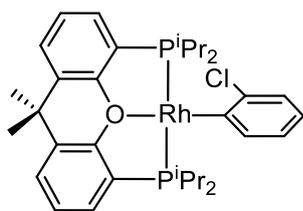
**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (34) en acetona.** Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **34** (20 mg, 0.029 mmol) en acetona (0.4 mL), y periódicamente se registró su espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Pasados 7 días a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla compuesta por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**),  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**33**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**40**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**41**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-Cl-6-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**36**) en una proporción 34:8:27:17:14.

**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (37) en acetona.** Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **37** (20 mg, 0.029 mmol)

en acetona (0.4 mL), y se registró periódicamente su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Transcurridos 7 días a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla compuesta por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**37**),  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**34**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**40**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**41**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3-Cl-6-F})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**39**) en una proporción de 7:7:21:22:43.

**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2**) con 1,2-diclorobenceno.** Una disolución de **2** (100 mg, 0.18 mmol) en pentano (4 mL) se trató con 1,2-diclorobenceno (23  $\mu\text{L}$ , 0.18 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 3 días a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se midió el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla, que mostró una mezcla formada por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**43**),  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**44**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**46**) en una proporción 32:51:17. La mezcla se evaporó a sequedad y se redisolvió en acetona (5 mL). A esta disolución se le añadió  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (20 mg, 0.18 mmol) y se dejó agitando durante 5 min a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se concentró a sequedad, obteniéndose un residuo naranja. Se añadió tolueno (2 mL), y la suspensión resultante se filtró con el fin de retirar las sales de potasio formadas, dando como resultado una disolución naranja que se evaporó a sequedad. La posterior adición de pentano (3 mL) produjo la aparición de un sólido naranja, el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío.

**Rendimiento:** 97 mg. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en benceno- $d_6$  del sólido mostró una mezcla de los derivados plano-cuadrados  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**44**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**46**) en una proporción 75:25.



Datos para  $Rh(C_6H_4-2-Cl)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**44**).

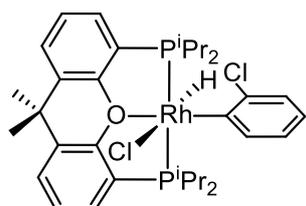
**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{44}ClOP_2Rh$

$([M]^+)$ : 656.1605, encontrado: 656.1610. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(C=C)$  1553

(m),  $\nu(C-O-C)$  1192 (m). **RMN de  $^1H$**  (400.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  7.99 (dt,  $^3J_{H-H} = 7.3$ ,  $^4J_{H-P} = 2.2$ , 1H, CH Ph), 7.42 (d,  $^3J_{H-H} = 7.7$ , 1H, CH Ph), 7.24 (m, 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.04 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.6$ ,  $^3J_{H-H} = 1.4$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 6.99 (td,  $^3J_{H-H} = 7.7$ ,  $^4J_{H-H} = 1.3$ , 1H, CH Ph), 6.85 (t,  $^3J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 6.81 (t,  $^3J_{H-H} = 7.7$ , 1H, CH Ph), 2.51, 2.41 (ambas m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.30 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.24 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.7$ ,  $N = 16.4$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.23 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.8$ ,  $N = 14.5$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.19 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.16 (dvt,  $^3J_{H-H} = 8.4$ ,  $N = 17.1$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.10 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.9$ ,  $N = 16.1$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$**  (100.61 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  161.6 (dt,  $^1J_{C-Rh} = 43.8$ ,  $^2J_{C-P} = 13.0$ , Rh-C), 156.5 (vt,  $N = 15.8$ ,  $C_{arom}$  POP), 144.2 (s, C-Cl), 142.0 (s, CH Ph), 131.1 (s,  $CH_{arom}$  POP), 130.8 (s,  $C_{arom}$  POP), 127.7 (s,  $CH_{arom}$  POP), 126.4 (s, CH Ph), 125.4 (vt,  $N = 14.9$ ,  $C_{arom}$  POP), 124.2 (s, CH Ph), 123.1 (s,  $CH_{arom}$  POP), 120.2 (s, CH Ph), 35.0 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 34.1 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 30.2 (s,  $PCH(CH_3)_2$ ), 26.5 (vt,  $N = 17.8$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 24.4 (vt,  $N = 14.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.1 (vt,  $N = 8.7$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 18.9 (vt,  $N = 7.7$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 18.2 (s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (161.98 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  38.1 (d,  $^1J_{P-Rh} = 171.9$ ).

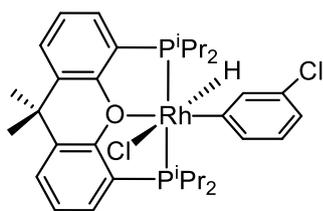
**Reacción de la mezcla de  $Rh(C_6H_4-2-Cl)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**44**) y  $Rh(C_6H_3-2,3-Cl_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**46**) con HCl: Preparación de la mezcla de  $RhHCl(C_6H_4-2-Cl)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**43**) y  $RhHCl(C_6H_3-2,3-Cl_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**51**).** Se adicionó, gota a gota, una disolución de HCl en tolueno a la disolución naranja oscura de la mezcla de **44** y **46** (proporción 75:25; 100 mg). La mezcla resultante se concentró a sequedad, obteniéndose un residuo beige. La adición de pentano produjo la

precipitación de un sólido beige que se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL). **Rendimiento:** 79.4 mg. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del sólido mostró una mezcla compuesta por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**43**) y  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**51**) en una proporción 75:25.



*Datos de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**43**).*

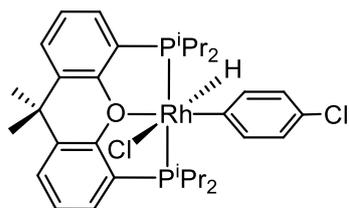
**HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 691.1294; encontrado: 691.1243; calculado para ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 657.1684, encontrado: 657.1615. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2188 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1561 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1196 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.59 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.41 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ , 1H, *m*-CH Ph), 7.07 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.04 (m, 2H  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.96 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ , 1H, *m*-CH Ph), 6.86 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.81 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ , 1H, *p*-CH Ph), 2.68, 2.56 (ambas m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.63 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 15.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29, 1.20 (ambas s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $N = 15.9$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.98 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ ,  $N = 16.2$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 13.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -14.19 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 22.3$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.1$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  154.7 (vt,  $N = 9.7$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 149.0 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.5$ , Rh-C), 143.8 (s, C-Cl), 143.5, 141.6 (ambas s, CH Ph), 131.4 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 131.0, 128.9 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 124.3, 124.2 (ambas s, CH Ph), 123.7 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 122.9 (vt,  $N = 25.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.8 (vt,  $N = 25.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.3 (vt,  $N = 21.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.6, 18.9, 18.1, 17.4 (todas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  42.7 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 112.7$ ).



**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 1,3-diclorobenceno: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (47).** Una disolución de 2 (100 mg, 0.18

mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,3-diclorobenceno (42  $\mu\text{L}$ , 0.36 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 6 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se concentró a sequedad, obteniéndose un residuo beige. La adición de pentano produjo la precipitación de un sólido blanco, que se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío.

**Rendimiento:** 91.2 mg (72%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 57.16; H, 6.54; encontrado: C, 56.91; H, 6.50. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{ClOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 657.1684, encontrado: 657.1649. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2116 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1557 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1195 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.44 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.06 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, *p*-CH Ph), 6.99 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.88 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 1H, *m*-CH Ph), 2.79 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.30 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.58 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 15.1$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $N = 15.7$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $N = 15.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.01 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 14.7$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -16.04 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 25.9$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.8$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  155.3 (vt,  $N = 12.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 147.7 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 36.6$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.1$ , Rh-C), 132.1 (vt,  $N = 5.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 131.3 (br, C-Cl) 130.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 128.3 (s, CH Ph), 126.9 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 124.7 (vt,  $N = 5.0$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 123.7 (vt,  $N = 26.3$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 121.5 (s, CH Ph), 34.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 (vt,  $N = 21.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.4 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.7$ ,  $N = 26.5$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.8 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.0 (vt,  $N = 4.7$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.9 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.7 (vt,  $N = 4.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  41.1 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 113.8$ ).

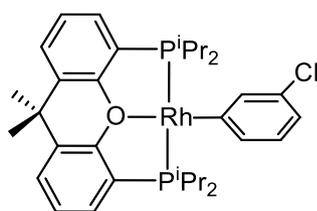


**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 1,4-diclorobenceno: Preparación de  $\text{RhHCl(C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl)}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (48).**

Una disolución de 2 (150 mg, 0.27 mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,4-diclorobenceno (80 mg, 0.54 mmol), y la mezcla resultante se agitó durante 4 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, la disolución se concentró a sequedad obteniéndose un residuo beige. La adición de pentano produjo la aparición de un sólido blanco el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 143.5 mg (75%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 57.16; H, 6.54; encontrado: C, 56.97; H, 6.62. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{ClOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 657.1684, encontrado: 657.1706. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2098 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1549 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1192 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.18 (br, 2H, *o*-CH Ph), 7.10 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ , 2H, *m*-CH Ph), 7.06 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.05 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.87 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.71 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.19 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.53 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 15.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 16.2$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ ,  $N = 16.3$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.95 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $N = 15.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -15.66 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 26.1$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 13.0$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  155.0 (vt,  $N = 12.8$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 142.7 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 38.2$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.0$ , Rh-C), 132.1 (vt,  $N = 5.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 128.4 (s, C-Cl), 128.5 (s, *m*-CH Ph), 126.1, 124.7 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 123.8 (vt,  $N = 26.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 34.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.9 (vt,  $N = 21.8$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.4 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.5$ ,  $N = 26.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.8 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.0 (vt,  $N = 4.7$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.9 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.8 (vt,  $N = 4.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  41.2 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 113.9$ ).

**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (47) en acetona.** Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **47** (20 mg, 0.029 mmol) en acetona (0.4 mL) y periódicamente se registró su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Al cabo de 3 días a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla compuesta por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**47**) y  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**48**) en una proporción 70:30.

**Evolución de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (48) en acetona.** Un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución del complejo **48** (20 mg, 0.029 mmol) en acetona (0.4 mL), y se registró, de manera periódica, su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Transcurridos 2 días a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla compuesta por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**48**) y  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**47**) en una proporción 30:70.

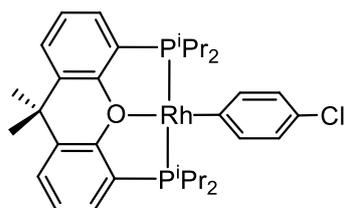


**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (47) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (49).** Este compuesto se preparó de forma

análoga a la descrita para **28**, partiendo de **47** (100 mg, 0.14 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (31 mg, 0.28 mmol), pero en este caso la mezcla se dejó agitando durante 30 min. Sólido naranja.

**Rendimiento** 89.2 mg (94%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ : C, 60.33; H, 6.75; encontrado: C, 59.88; H, 6.43. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{ClOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 657.1684, encontrado: 657.1674. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1550 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1195(m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.07 (t,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.8$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.89 (dt, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.4$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.22 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP),

7.01 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.96 (m, 2H, *m*-CH Ph y *p*-CH Ph), 6.83 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.33 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 16.2$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $N = 14.0$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  166.6 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 41.5$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 15.8$ , Rh-C), 155.9 (vt,  $N = 15.8$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 138.7 (s, *o*-CH Ph), 138.0 (s, *o*-CH Ph), 131.8 (s, C-Cl), 131.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.6 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 127.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 127.2 (s, CH Ph), 125.5 (vt,  $N = 14.2$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 124.1 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 118.2 (s, CH Ph), 34.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.3 (vt,  $N = 15.6$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 (vt,  $N = 7.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.6 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  37.3 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 173.3$ ).



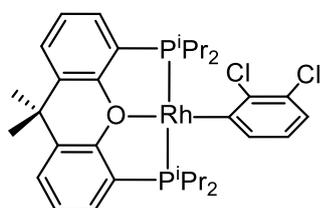
**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$**

**(48) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (50).** Este compuesto se preparó de forma

análoga a la descrita para **28**, partiendo de **48** (100 mg, 0.14 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (31 mg, 0.28 mmol), pero en este caso se dejó agitando durante 30 min a temperatura ambiente. Sólido naranja. **Rendimiento:** 85.6 mg (90%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ : C, 60.33; H, 6.75; encontrado: C, 59.97; H, 6.62. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{ClOP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 656.1605, encontrado: 656.1619. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1594 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1190 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.88 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.2$ , 2H, *o*-CH Ph), 7.24 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ , 2H, *m*-CH Ph), 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.02 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.84 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.30 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 15.8$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.14 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ ,  $N = 13.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  160.6 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 41.3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 13.9$ , Rh-C), 156.2 (vt,  $N = 15.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 140.6 (s, *o*-CH Ph), 131.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (vt,  $N = 5.3$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 127.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP),

125.6 (vt,  $N = 28.2$ ,  $C_{\text{arom}}$  POP), 125.3 (s,  $m$ -CH Ph), 124.3 (s, C-Cl), 124.1 (s,  $CH_{\text{arom}}$  POP), 34.0 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 33.0 (s,  $C(\text{CH}_3)_2$ ), 25.3 (vt,  $N = 30.6$ , PCH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 19.4 (vt,  $N = 7.91$ , PCH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 18.9 (s, PCH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  37.0 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 174.0$ ).

**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**2**) con 1,2,3-triclorobenceno.** Una disolución de **2** (100 mg, 0.18 mmol) en pentano (4 mL) se trató con 1,2,3-triclorobenceno (33 mg, 0.18 mmol), y la mezcla resultante se dejó agitando durante 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se registró un espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , el cual mostró una mezcla formada por los complejos  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**51**) y  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**46**) en una proporción 67:33.

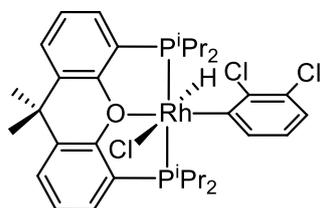


*Aislamiento de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,3-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$*

(**46**). La mezcla resultante de la reacción de **2** con 1,2,3-triclorobenceno se evaporó a sequedad y el residuo obtenido se

disolvió en acetona (5 mL). Se adicionó  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (30.8 mg, 0.28 mmol) a la disolución resultante, y la mezcla se agitó durante 5 min a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se concentró a sequedad obteniéndose un residuo rojo. Se adicionó tolueno (2 mL) y la suspensión resultante se filtró con el fin de retirar las sales de potasio formadas, obteniéndose una disolución roja que se evaporó a sequedad. La adición de pentano (3 mL) produjo la aparición de un sólido rojo, el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento** 112.5 mg (89%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 57.32; H, 6.27; encontrado: C, 57.01; H, 5.95. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 690.1216, encontrado: 690.1189. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1543 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1190 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.78

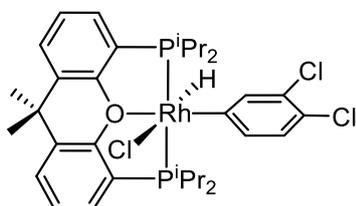
(dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.2$ , 1H, *o*-CH), 7.16 (m, 2H  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, *p*-CH Ph), 7.00 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.80 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.74 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, *m*-CH Ph), 2.34 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26–1.02 (m, 30H,  $\text{CH}_3 + \text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  166.9 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 44.4$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.7$ , Rh-C), 156.5 (vt,  $N = 15.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 139.9 (s, *o*-CH Ph), 139.7, 131.1 (ambas s, C-Cl), 130.9 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.0 (s,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 127.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 125.0 (vt,  $N = 15.3$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 124.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 123.8 (s, *m*-CH Ph), 120.9 (s, *p*-CH Ph), 35.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.4 (vt,  $N = 17.5$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.3 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 3.1$ ,  $N = 18.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.9 (vt,  $N = 7.5$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.8 (vt,  $N = 7.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.1 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  38.4 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 170.4$ ).



**Reacción de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,3\text{-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (46) con HCl: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,3\text{-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (51).** Se adicionó, gota a gota, una disolución de

HCl en tolueno (1.5 mL, 0.25 M) a una disolución naranja oscura de **46** (100 mg, 0.14 mmol) en tolueno (5 mL). La mezcla beige resultante, se concentró a sequedad, obteniéndose un residuo beige. La adición de pentano produjo la precipitación de un sólido beige, el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 91 mg (86%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 54.45; H, 6.09; encontrado: C, 54.08; H, 6.41. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 691.1294, encontrado: 691.1343. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2205 (d),  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1552 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1196 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.52 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.10 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.5$ , 1H, *p*-CH Ph), 7.04 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.00 (m, 2H  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.89 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP),

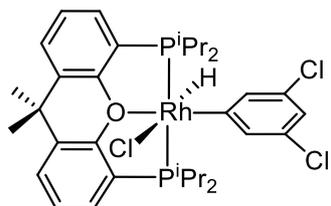
6.72 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 1H, *m*-CH Ph), 2.65, 2.47 (ambas m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.59 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 15.6$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27, 1.18 (ambas s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 16.6$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 17.0$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $N = 13.9$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -14.13 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 21.5$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 11.8$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  154.7 (vt,  $N = 12.5$ , C<sub>arom</sub> POP), 149.1 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 41.9$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 11.6$ , Rh-C), 141.6 (s, *o*-CH Ph), 140.3 (vt,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.1$ ,  $N = 6.2$ , *o*-C-Cl), 131.4 (vt,  $N = 5.1$ , C<sub>arom</sub> POP), 131.0 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 130.7 (s, *m*-C-Cl), 129.0 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 124.8 (s, *p*-CH Ph), 124.5 (s, *m*-CH Ph), 124.4 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 122.5 (vt,  $N = 26.4$ , C<sub>arom</sub> POP), 34.2, 31.4 (ambas s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.8 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.6$ ,  $N = 26.6$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.2 (vt,  $N = 22.5$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.5 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.0 (vt,  $N = 5.5$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.2 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  48.0 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 111.7$ ).



**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 1,2,4-triclorobenceno: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,4-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (52).** Una disolución de 2

(150 mg, 0.27 mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,2,4-triclorobenceno (68  $\mu\text{L}$ , 0.54 mmol), y la mezcla resultante se agitó durante 15 min a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se concentró prácticamente a sequedad, obteniéndose un residuo beige. La adición de pentano produjo la aparición de un sólido beige, el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 123 mg (61.5%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>3</sub>OP<sub>2</sub>Rh: C, 54.45; H, 6.09; encontrado: C, 54.14; H, 6.33. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>Rh ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 691.1294, encontrado: 691.1351. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{Rh-H})$  2102 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1540 (d),  $\nu(\text{C-O-C})$  1194 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  8.26 (br, 2H, *o*-CH Ph), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ , 1H, *p*-CH Ph), 7.02

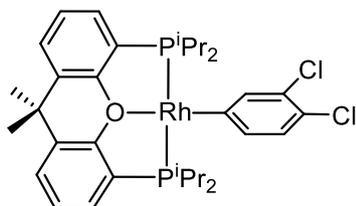
(dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.01 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.85 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.66 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.14 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.48 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 15.7$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N = 16.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ ,  $N = 17.2$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.90 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $N = 15.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -15.59 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 25.8$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.9$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  155.3 (vt,  $N = 13.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 145.4 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 37.8$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.1$ , Rh-C), 132.1 (vt,  $N = 5.2$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 128.4 (s, C-Cl), 128.0 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 127.3 (s, *m*-CH Ph), 125.3 (s, C-Cl), 124.8 (vt,  $N = 5.3$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 123.6 (vt,  $N = 26.7$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 34.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.0 (vt,  $N = 22.3$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.5 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.4$ ,  $N = 26.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.8 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.0 (vt,  $N = 5.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.0 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.7 (vt,  $N = 4.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  41.7 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 111.7$ ).



**Reacción de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (2) con 1,3,5-triclorobenceno: Preparación de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (53).** Una disolución de 2 (150 mg, 0.27

mmol) en pentano (5 mL) se trató con 1,3,5-triclorobenceno (100 mg, 0.54 mmol), y la mezcla resultante se agitó durante 5 min a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se concentró prácticamente a sequedad, obteniéndose un residuo beige. La adición de pentano dió lugar a la aparición de un sólido beige, el cual se lavó con pentano ( $3 \times 1$  mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 132.5 mg (63%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 54.45; H, 6.09; encontrado: C, 54.30; H, 6.39. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ): 691.1294, encontrado 691.1277. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Rh-H})$  2106 (d),  $\nu(\text{C=C})$  1539 (m),  $\nu(\text{C-O-C})$  1195 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13

MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  8.44 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.11 (s, 1H, *p*-CH Ph), 7.02 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.4$ , 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.99 (m, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.84 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 2.66 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.15 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $N = 15.7$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.21 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N = 16.4$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N = 15.8$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $N = 14.9$ , 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -15.53 (dt,  $^1J_{\text{H-Rh}} = 25.5$ ,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.7$ , 1H, Rh-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  155.5 (vt,  $N = 12.8$ , C<sub>arom</sub> POP), 149.7 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 37.7$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.8$ , Rh-C), 132.3 (vt,  $N = 5.5$ , C<sub>arom</sub> POP), 131.5 (s, C-Cl), 131.0 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 128.1 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 125.1 (vt,  $N = 5.2$ , CH<sub>arom</sub> POP), 123.7 (vt,  $N = 26.9$ , C<sub>arom</sub> POP), 121.7 (s, *p*-CH Ph), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.2 (vt,  $N = 22.3$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.7 (dvt,  $^3J_{\text{C-Rh}} = 2.7$ ,  $N = 26.9$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.9 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (vt,  $N = 4.1$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.9 (vt,  $N = 3.7$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  41.9 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 111.2$ ).

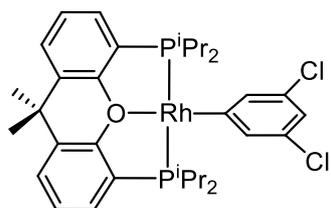


**Reacción de RhHCl(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-Cl<sub>2</sub>){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (52) con KO<sup>t</sup>Bu: Preparación de Rh(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-Cl<sub>2</sub>){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (54).** Este

compuesto se preparó de manera análoga a la descrita para el complejo **28**, partiendo de **52** (100 mg, 0.14 mmol) y KO<sup>t</sup>Bu (31 mg, 0.28 mmol), pero en este caso la disolución se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. El compuesto **54** se aisló como un sólido naranja.

**Rendimiento:** 91.6 mg (95%). **Anál. Elem.** calculado para C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>Rh: C, 57.32; H, 6.27; encontrado: C, 57.25; H, 6.13. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>Rh ([M]<sup>+</sup>): 691.1294, encontrado: 691.1293. **IR** (cm<sup>-1</sup>):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1530 (d),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1191 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  8.19 (s, 1H, *o*-CH Ph), 7.71 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.8$ , 1H, *o*-CH Ph), 7.16 (m, 3H, CH<sub>arom</sub> POP + *m*-CH Ph),

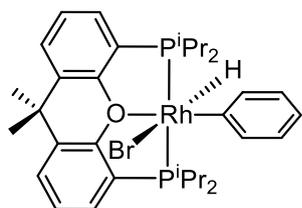
6.98 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.79 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.26 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.11 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ,  $N = 16.5$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.08 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $N = 14.2$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.62 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  165.1 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 46.6$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 14.9$ , Rh-C), 156.1 (vt,  $N = 15.9$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 140.2 (s, *o*-CH Ph), 139.3 (s, *o*-CH Ph), 131.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 130.8 (vt,  $N = 5.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 129.0 (s, C-Cl), 127.9 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 126.5 (s, *m*-CH Ph), 125.2 (vt,  $N = 16.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 124.1 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 121.2 (s, C-Cl), 34.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.4 (dvt,  $^2J_{\text{C-Rh}} = 2.7$ ,  $N = 18.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 (vt,  $N = 8.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.5 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  37.7 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 171.3$ ).



**Reacción de  $\text{RhHCl}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$**   
**(53) con  $\text{KO}^t\text{Bu}$ : Preparación de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-Cl}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$**  (55). Este compuesto se preparó de

forma análoga a la descrita para **28**, partiendo de **53** (100 mg, 0.14 mmol) y  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (31 mg, 0.28 mmol), pero en este caso se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. Sólido naranja. **Rendimiento:** 86.5 mg (91%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$ : C, 57.32; H, 6.27; encontrado: C, 57.67; H, 5.89. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Rh}$  ( $[\text{M}]^+$ ): 690.1217, encontrado: 690.1216. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1525 (m),  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  1197 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  8.05 (t,  $^4J_{\text{H-P}} = 2.4$ , 2H, *o*-CH Ph), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.06 (s, 1H, *p*-CH Ph), 6.99 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.80 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 2.26 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ ,  $N = 16.6$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.05 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 14.0$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.45 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  170.7 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 42.5$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.5$ , Rh-C), 156.1 (vt,  $N = 16.7$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 137.0 (t,  $^3J_{\text{C-P}} =$

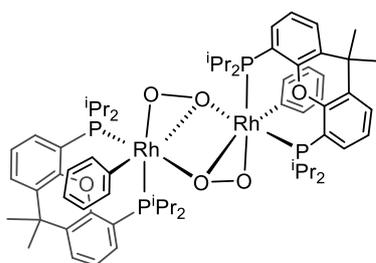
2.8, *o*-CH Ph), 131.4 (s, C-Cl), 131.1 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 130.8 (vt, *N* = 5.4, C<sub>arom</sub> POP), 127.9 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 124.9 (vt, *N* = 17.6, C<sub>arom</sub> POP), 124.2 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 117.9 (s, *p*-CH Ph), 34.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (dvt, <sup>2</sup>*J*<sub>C-Rh</sub> = 2.6, *N* = 18.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (vt, *N* = 8.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.5 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 38.1 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-Rh</sub> = 170.0).



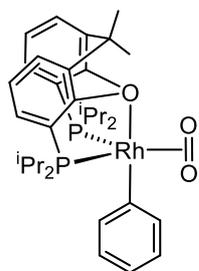
**Reacción de RhH{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (2) con bromobenceno: Preparación de RhHBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}. Una disolución de **2** (100 mg, 0.18 mmol) en**

pentano (4 mL) se trató con bromobenceno (39 μL, 0.36 mmol) y la mezcla resultante se dejó agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se concentró prácticamente a sequedad, obteniéndose un precipitado beige, el cual se lavó con pentano (6 x 1 mL) y, finalmente, se secó a vacío. **Rendimiento:** 62 mg (49%). El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró que la reacción fue cuantitativa, pero el rendimiento aislado fue moderado debido a la elevada solubilidad del complejo en pentano. **IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(C=C) 1601 (m), ν(C-O-C) 1211 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 8.34 (ancha, 2H, *o*-CH Ph), 7.11 (m, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 7.07 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.7, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.4, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 7.04 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.9, 2H, *m*-CH Ph), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.0, 1H, *p*-CH Ph), 6.90 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 2.85 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.29 (m, 2H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.62 (dvt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.4, *N* = 15.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 1.27 (dvt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3, *N* = 15.6, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (dvt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3, *N* = 15.5, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (dvt, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.8, *N* = 14.4, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -15.12 (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>H-Rh</sub> = 27.6, <sup>2</sup>*J*<sub>H-P</sub> = 12.6, 1H, Rh-H). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 39.7 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P-Rh</sub> = 115.1).

**Reacción de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\}$  (**28**) con oxígeno.** Una disolución de **28** (100 mg, 0.16 mmol) en pentano (5 mL) se agitó durante 30 min a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxígeno. Durante este tiempo se observó la formación de un precipitado amarillo.



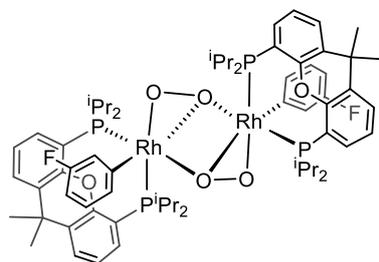
El sólido formado (**57**) se lavó con pentano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 96 mg (91%). **Anál. Elem.** calculado para  $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{O}_6\text{P}_4\text{Rh}_2$ : C, 60.55; H, 6.93; encontrado: C, 60.58; H, 6.95. **IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-O})$  873 (m).



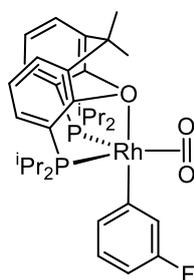
**Datos característicos de 61:** **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ): calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{O}_3\text{P}_2\text{Rh}$   $[\text{M}]^+$ : 655.1972, encontrado: 655.2017. **IR** ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-O})$  1064 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.52 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.48 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.35-7.25 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP y  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.83-6.74 (m, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.82 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.51 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.20 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 16.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.92 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 16.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.81 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 16.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  39.4 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 154.3$ ). La baja estabilidad y solubilidad del compuesto en diclorometano- $d_2$  impidieron su caracterización por espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

**Reacción de  $\text{Rh}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\}$  (**41**) con oxígeno.** Una disolución de **41** (100 mg, 0.16 mmol) en pentano (5 mL) se agitó durante 10 min a temperatura ambiente

bajo atmósfera de oxígeno. Durante este tiempo se observó la formación de un precipitado amarillo.



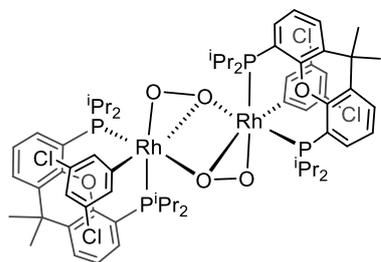
El sólido formado (**58**) se lavó con pentano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 97.4 mg (93%). **Anál. Elem.** calculado para  $C_{66}H_{88}F_2O_6P_4Rh_2$ : C, 58.93; H, 6.59; encontrado: C, 58.69; H, 6.62 **IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-O)$  875 (m).



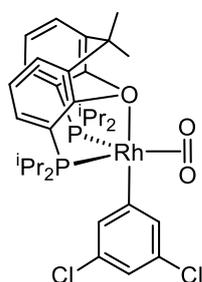
**Datos característicos de 62: HRMS** (electrospray,  $m/z$ ): calculado para  $C_{33}H_{45}FO_3P_2Rh$   $[M + H]^+$ : 673.1878, encontrado: 673.1866. **IR** ( $CCl_4$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-O)$  1064 (m). **RMN de  $^1H$**  (400.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  7.53 (dd,  $J_{H-H} = 7.5$ ,  $J_{H-H} = 1.3$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.48 (ddd,  $J_{H-H} = 7.5$ ,  $J_{H-P} = 5.7$ ,  $J_{H-H} = 1.3$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.30 (dt,  $J_{H-H} = 7.5$ ,  $J_{H-P} = 1.3$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.12 (d,  $J_{H-H} = 8.5$ , 1H,  $o-CH$  3- $FC_6H_4$ ), 7.09 (br d,  $J_{H-F} = 10.0$ , 1H,  $o-CH$  3- $FC_6H_4$ ), 6.71 (dt,  $J_{H-H} = 7.0$ ,  $J_{H-F} = 7.0$ , 1H,  $m-CH$  3- $FC_6H_4$ ), 6.50 (ddd,  $J_{H-H} = 8.1$ ,  $J_{H-F} = 8.1$ ,  $J_{H-H} = 2.3$ , 1H,  $p-CH$  3- $FC_6H_4$ ), 2.84 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.49 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.85 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.37 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.31 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.4$ ,  $^3J_{H-P} = 13.7$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.20 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.0$ ,  $^3J_{H-P} = 16.8$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.92 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.0$ ,  $^3J_{H-P} = 14.2$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.81 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.9$ ,  $^3J_{H-P} = 16.8$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.48 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  40.0 (d,  $^1J_{P-Rh} = 152.5$ ). La baja estabilidad y solubilidad del compuesto en diclorometano- $d_2$  impidieron su caracterización por espectroscopía de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ .

**Reacción de  $Rh(3,5-Cl_2C_6H_3)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**55**) con oxígeno.** Una disolución de **55** (100 mg, 0.14 mmol) en pentano (5 mL) se agitó durante 5 min a

temperatura ambiente bajo atmósfera de oxígeno. Durante este tiempo se observó la formación de un precipitado amarillo.

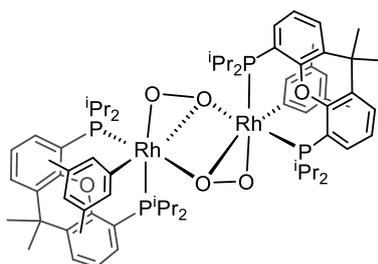


El sólido formado (**59**) se lavó con pentano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 91 mg (87%). **Anál. Elem.** calculado para  $C_{66}H_{86}Cl_4O_6P_4Rh_2$ : C, 54.79; H, 5.99; encontrado: C, 54.63; H, 5.85.. **IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-O)$  874 (m).

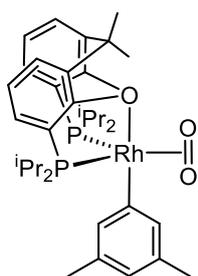


**Datos característicos de 63: HRMS** (electrospray,  $m/z$ ): calculado para  $C_{35}H_{47}Cl_2NO_3P_2Rh$   $[M + CH_3CN + H]^+$ : 764.1458, encontrado: 764.1430. **IR** ( $CCl_4$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-O)$  1064 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.08 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  7.54 (d,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.49 (m, 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.31 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.22 (s, 2H,  $o-CH$  3,5- $Cl_2C_6H_3$ ), 6.84 (s,  $J_{H-H} = 1.6$ , 1H,  $p-CH$  3,5- $Cl_2C_6H_3$ ), 2.85 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.48 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.85 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.36 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.30 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.7$ ,  $^3J_{H-P} = 13.8$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.20 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.9$ ,  $^3J_{H-P} = 17.0$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.92 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.1$ ,  $^3J_{H-P} = 14.6$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.85 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.4$ ,  $^3J_{H-P} = 17.4$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.48 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  40.1 (d,  $^1J_{P-Rh} = 147.6$ ). La baja estabilidad y solubilidad del compuesto en diclorometano- $d_2$  impidieron su caracterización por espectroscopía de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ .

**Reacción de  $Rh(3,5-Me_2C_6H_3)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**56**) con oxígeno.** Una disolución de **56** (100 mg, 0.15 mmol) en pentano (5 mL) se agitó durante 10 min a temperatura ambiente bajo atmósfera de oxígeno. Durante este tiempo se observó la formación de un precipitado amarillo.

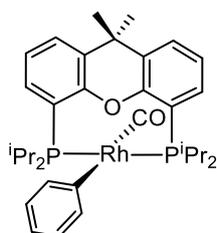


El sólido formado (**60**) se lavó con pentano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 92 mg (88%). **Anál. Elem.** calculado para  $C_{70}H_{98}O_6P_4Rh_2$ : C, 61.58; H, 7.23; encontrado: C, 61.23; H, 7.18. **IR** (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-O)$  875 (m).



**Datos característicos de 64:** **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ): calculado para  $C_{37}H_{53}NO_3P_2Rh$   $[M + CH_3CN + H]^+$ : 724.2550, encontrado: 724.2518. **IR** ( $CCl_4$ ,  $cm^{-1}$ ):  $\nu(O-O)$  1064 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  7.52 (d,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.44 (dd,  $J_{H-H} = 7.6$ ,  $J_{H-P} = 7.0$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 7.23 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $CH_{arom}$  POP), 6.84 (s, 2H,  $o-CH$  3,5- $Me_2C_6H_3$ ), 6.38 (s, 1H,  $p-CH$  3,5- $Me_2C_6H_3$ ), 2.79 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.53 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.08 (s, 6H,  $CH_3$  Ph), 1.85 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.34 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.22 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.0$ ,  $^3J_{H-P} = 16.6$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.19 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.8$ ,  $^3J_{H-P} = 13.7$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.93 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.0$ ,  $^3J_{H-P} = 14.6$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.88 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.9$ ,  $^3J_{H-P} = 16.5$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.48 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  38.9 (d,  $^1J_{P-Rh} = 155.3$ ).

La baja estabilidad y solubilidad del compuesto en diclorometano- $d_2$  impidieron su caracterización por espectroscopía de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ .



**Reacción de  $Rh(C_6H_5)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**28**) con CO:**

**Formación de  $Rh(C_6H_5)(CO)\{\kappa^2-P,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**65**).** Una

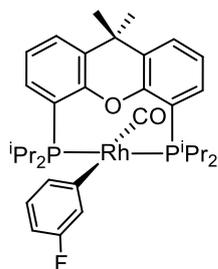
disolución del complejo **28** (50 mg, 0.07 mmol) en pentano (5 mL) se

expuso a una atmosfera de CO, cambiando el color de la disolución a amarillo.

Inmediatamente se evaporó a sequedad obteniéndose un sólido amarillo. **Rendimiento:** 36

mg (70%). **Anál. Elem.** calculado para  $C_{34}H_{45}O_2P_2Rh$ : C, 62.77; H, 6.97; encontrado: C,

62.33; H, 7.20. **IR** (pentano,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1938 (s). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  7.22 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.9$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.10 (ancha, 2H, Ph), 6.95 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.56 (ancha, 3H, Ph), 2.22 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.5$ ,  $N = 19.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $N = 17.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ ,  $N = 12.8$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.28 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 13.9$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 273 K):  $\delta$  201.6 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 58.6$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 14.0$ , Rh-CO), 161.8 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 25.2$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 14.3$ , Rh-C), 155.3 (vt,  $N = 9.2$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 138.8 (s, CH Ph), 133.3 (vt,  $N = 3.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.2 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.0 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 125.9 (s, CH Ph), 123.6 (s, CH arom), 121.2 (s, CH Ph), 119.65 (vt,  $N = 30.0$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 35.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.5 (vt,  $N = 24.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.1 (vt,  $N = 18.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4 (vt,  $N = 16.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2, 18.1, 17.5 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.50 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  39.7 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 166.5$ ).



**Reacción de  $\text{Rh}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (41) con CO:**

**Formación de  $\text{Rh}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (66).** Una

disolución del complejo 41 (50 mg, 0.08 mmol) en pentano (5 mL) se agitó bajo atmosfera de CO durante 5 min a temperatura ambiente,

cambiando de color de naranja a amarillo. Transcurrido ese tiempo, se evaporó a sequedad

obteniéndose un sólido amarillo. **Rendimiento:** 36 mg (70%). **Anál. Elem.** calculado para

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{FO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ : C, 61.08; H, 6.63; encontrado: C, 60.76; H, 6.85. **HRMS** (electrospray,

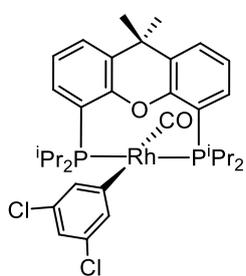
$m/z$ ): calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{FO}_2\text{P}_2\text{Rh}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 657.1928, encontrado: 657.1895. **IR**

(pentano,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1958 (s). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  7.29 (d,  $J_{\text{H-H}}$

$= 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.23 (ancha, 1H, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ), 7.00 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP),

6.94-6.90 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP + 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ), 6.49 (ancha, 1H, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ), 6.33 (m, 1H, 3-

FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.26 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.6, N = 13.5, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.34 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8, N = 15.0, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4, N = 12.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.36 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, N = 14.4, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.62 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 273 K): δ 201.6 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 58.8, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.9, Rh-CO), 167.9 (m, Rh-C), 161.0 (d ancho, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 231.0, C-F), 155.5 (vt, N = 8.9, C<sub>arom</sub> POP), 134.8 (ancha, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.7 (vt, N = 4.1, C<sub>arom</sub> POP), 131.6 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 126.7 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 125.0 (dt, J<sub>C-F</sub> = 14.4, J<sub>C-P</sub> = 3.4, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-F), 124.3 (dt, J<sub>C-F</sub> = 18.3, J<sub>C-P</sub> = 2.0, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.2 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 119.7 (vt, N = 30.4, C<sub>arom</sub> POP), 107.9 (d, J<sub>C-F</sub> = 21.4, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 35.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (vt, N = 23.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (vt, N = 20.5, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.6, 18.6, 17.8 (todas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 40.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 163.2).



**Reacción de Rh(3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (55) con**

**CO: Formación de Rh(3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CO){κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (67).**

Una disolución del complejo 55 (50 mg, 0.07 mmol) en pentano

(5 mL) se agitó bajo atmosfera de CO durante 1 min a temperatura

ambiente, cambiando el color de naranja a amarillo. Transcurrido ese tiempo, se evaporó a

sequedad obteniéndose un sólido amarillo. **Rendimiento:** 43 mg (83%). **Anál. Elem.**

calculado para C<sub>34</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Rh: C, 56.76; H, 6.02; encontrado: C, 56.43; H, 6.23. **HRMS**

(electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>Rh [M-CO+H]<sup>+</sup>: 691.1294, encontrado:

691.1292. **IR** (pentano, cm<sup>-1</sup>): ν(CO) 1952 (s). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ

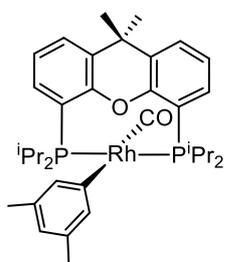
7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.81 (m, 2H,

CH<sub>arom</sub> POP), 6.70 (ancho, 1H, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.18 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>),

1.23 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0, N = 14.4, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7, N = 16.2, 6H,

PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5, N = 12.1, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2, N = 13.9, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 213 K, resonancias de los protones del grupo 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>): δ 8.57 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 5.48 (s, 1H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75.48 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 273 K): δ 200.7 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 59.2, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.9, Rh-CO), 172.1 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 28.4, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 15.2, Rh-C), 155.2 (vt, N = 8.4, C<sub>arom</sub> POP), 137.0, 135.7 (ambas singletes anchos, *o*-CH 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 133.5 (s, C<sub>arom</sub> POP), 131.5 (s, *p*-CH 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 130.1 (s ancho, C 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 126.9, 124.4, 120.8 (todas s, CH<sub>arom</sub> POP), 118.1 (vt, N = 31.6, C<sub>arom</sub> POP), 35.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.8 (vt, N = 22.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (vt, N = 18.0, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.4, 18.6, 17.3 todas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.50 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 41.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 157.9).

**Reacción de Rh(3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (56) con CO: Formación de Rh(3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CO){κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (68) y Rh{C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}(CO){κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (72).** Una disolución del complejo **56** (50 mg, 0.07 mmol) en pentano (5 mL) se expuso a una atmosfera de CO. El color de la disolución cambió inmediatamente a amarillo. La disolución se evaporó a sequedad obteniéndose un sólido amarillo. El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} mostró una mezcla de los compuestos **68** y **72** en una relación molar de 65:35. El burbujeo de CO a través de disoluciones del sólido en tolueno-*d*<sub>8</sub> condujo a **72**. A vacío, se regeneró la mezcla de los compuestos **68** y **72**.

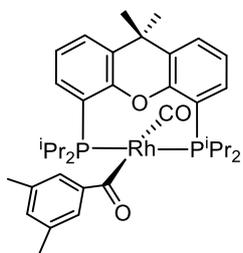


**Datos espectroscópicos de 68:** IR (pentano, cm<sup>-1</sup>): ν(CO) 1937 (s).

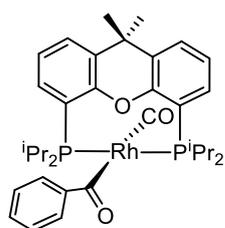
**RMN de <sup>1</sup>H** (400.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 7.23 (d, J<sub>H-H</sub> = 7.3, J<sub>H-H</sub> = 1.9, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 7.12 (m, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 7.0-6.9 (m, 4H, 2CH POP + 2 *o*-CH 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.56 (s, *p*-CH 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.23 (m, 4H,

PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.59 (s, 6H, 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.33 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.1, N = 17.0, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0, N = 16.7, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>),

0.92 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ ,  $N = 12.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.29 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $N = 13.9$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 263 K):  $\delta$  201.5 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 58.2$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 14.5$ , Rh-CO), 161.8 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 24.1$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 13.5$ , Rh-C), 155.3 (vt,  $N = 9.1$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 138.7 (s, CH Ph), 133.7 (vt,  $N = 4.0$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 133.3 (s, C Ph), 131.2, 125.9, 123.6 (todas s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 121.2 (s, CH Ph), 119.5 (vt,  $N = 30.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 35.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.4 (vt,  $N = 24.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.0 (vt,  $N = 19.1$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.4 (vt,  $N = 15.9$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 17.4 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  39.2 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 166.8$ ).



**Datos espectroscópicos de 69:** **IR** (pentano,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1937 (s),  $\nu(\text{C=O})$  1723 (w). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 273 K):  $\delta$  8.29 (ancha, 2H, 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.30 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.98 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.84 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.74 (s, 1H, 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2.24 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.19 (s, 6H, 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.30-1.23 (m, 18H, 2  $\text{CH}_3$  POP + 2  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.88, 0.48 (m, cada uno 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 273 K):  $\delta$  258.7 (br,  $\text{RhC}(\text{O})\text{Ph}$ ), 202.8 (dt,  $^1J_{\text{C-Rh}} = 57.3$ ,  $^2J_{\text{C-P}} = 14.6$ , Rh-CO), 157.3 (vt,  $N = 8.5$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 150.9 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.8$ , C 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 137.0 (s, C 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 134.1 (vt,  $N = 5.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 131.2 (s, CH 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 131.0 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 129.6 (s, CH 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), 126.7, 123.5 (ambas s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 116.5 (vt,  $N = 33.1$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 36.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.4, 26.9 (ambas s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.2, 29.9 (ambas anchas,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.8 (s,  $\text{CH}_3$  Ph), 19.7 (m,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2, 18.8 (ambas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  42.4 (d,  $^1J_{\text{P-Rh}} = 179.9$ ).



**Reacción de  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**65**) con CO:**

**Formación de  $\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**69**).** Se

burbujeó CO a través de una disolución de **65** en tolueno o durante 20

s. Pasado este tiempo, la atmósfera de CO se reemplazó por atmósfera

de argón, e, inmediatamente se registraron los espectros de RMN y de IR. **IR** (pentano,  $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu(\text{CO})$  1938 (s),  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1723 (w). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298K):  $\delta$  8.57

(ancha, 2H, CH Ph), 7.25 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 7.12-6.84 (m, 6H, 2H Ph + 4H

$\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.56 (ancha, 1H, CH Ph), 2.23 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.33-1.19 (m, 18H, 2

$\text{CH}_3$  +  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.92-0.81 (m, 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100.63 MHz,

$\text{C}_7\text{D}_8$ , 273 K):  $\delta$  258.1 (ancha, Rh-C(O)Ph), 202.0 (dt,  $J_{\text{C-Rh}} = 56.8$ ,  $J_{\text{C-P}} = 15.4$ , Rh-C),

156.9 (vt,  $N = 8.2$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 150.2 (t,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.6$ , C Ph), 138.9 (s, CH Ph), 133.7 (vt,  $N = 4.2$ ,

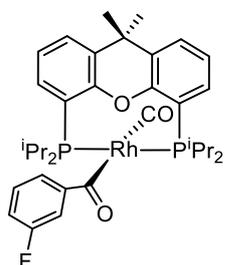
$\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 130.5 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 129.2 (s, CH Ph), 126.3 (s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 123.1

(s,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 121.2 (s, CH Ph), 116.0 (vt,  $N = 34.4$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  POP), 35.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.2

(s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.5 (m,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.1 (vt,  $N = 19.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),

19.4 (vt,  $N = 16.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.2, 18.1, 17.5 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (161.98

MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K):  $\delta$  42.8 (d,  $J_{\text{P-Rh}} = 179.2$ ).



**Reacción de  $\text{Rh}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**68**) con CO:**

**Formación de  $\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{-}3\text{-FC}_6\text{H}_4\}(\text{CO})\{\kappa^2\text{-P,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**72**).**

Se burbujeó CO a través de una disolución de **68** en tolueno o pentano

durante 1 min. Pasado este tiempo, la atmósfera de CO se reemplazó por

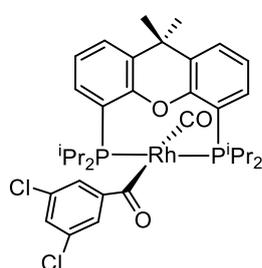
atmósfera de argón, e, inmediatamente se registraron los espectros de RMN y de IR. **IR**

(pentano,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1936 (s),  $\nu(\text{CO})$  1723 (w). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298

K):  $\delta$  8.60 (ancha, 1H, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ), 8.09 (ancha, 1H, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4$ ), 7.28 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$

POP), 6.96 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP), 6.88-6.80 (m, 3H, 2  $\text{CH}_{\text{arom}}$  POP + CH 3-

FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.75 (m, 1H, 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.20 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30-1.16 (m, 18H, 2 CH<sub>3</sub> + 2 PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.86 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, *N* = 13.6, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.32 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1, *N* = 14.1, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100.63 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 253 K): δ 258.1 (m, Rh-C(O)-3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 201.5 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C-Rh</sub> = 56.0, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 16.0, Rh-CO), 163.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 246.0, C-F), 156.7 (vt, *N* = 8.4, C<sub>arom</sub> POP), 152.3 (dt, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6.1, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 2.2, C 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.6 (vt, *N* = 4.0, C<sub>arom</sub> POP), 131.1 (s, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.4 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 129.1 (s, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126.4 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 123.7 (s, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123.1 (s, CH<sub>arom</sub> POP), 115.7 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 21.7, CH 3-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 115.4 (vt, *N* = 32.9, C<sub>arom</sub> POP), 35.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (vt, *N* = 28.1, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (vt, *N* = 20.9, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.6 (vt, *N* = 12.7, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.9, 17.1 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 43.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 174.6).



**Reacción de Rh(3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CO){κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (67) con CO: Formación de Rh{C(O)-3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}(CO){κ<sup>2</sup>-P,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (71).** Se burbujeó CO a través de una disolución de

67 en tolueno o pentano durante 1 min. Pasado este tiempo, la atmósfera de CO se reemplazó por una atmósfera de argón, e, inmediatamente se registraron los espectros de RMN y de IR. **IR** (pentano, cm<sup>-1</sup>): ν(CO) 1935 (s), ν(CO) 1717 (w). **RMN de <sup>1</sup>H** (400.13 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 273 K): δ 7.21 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 7.6, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.98 (s, 2H, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.94 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.83 (m, 2H, CH<sub>arom</sub> POP), 6.75 (s, 1H, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.18 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6, *N* = 17.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7, *N* = 15.0, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.85 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6, *N* = 13.1, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.41 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.5, *N* = 12.8, 6H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.98 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 298 K): δ 43.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> =

170.2). El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  no pudo ser registrado debido a la baja estabilidad del compuesto.

### P.E.5. Análisis cinéticos

Los estudios cinéticos se monitorizaron mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (161.98 MHz). Previamente al estudio cinético, se determinaron los tiempos de relajación del núcleo de  $^{31}\text{P}$  de los compuestos  $\text{Rh}\{(E)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**3**),  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**4**) y de la triciclohexilfosfina (usada como patrón) realizando una serie de experimentos empleando diferentes tiempos de relajación y ajustando estos datos a una curva utilizando el programa Bruker Topspin. Los tiempos de relajación para cada especie se muestran en la Tabla PE.1. Una vez obtenidos estos valores, se decidió usar un tiempo de relajación (d1) de 25 segundos en los estudios cinéticos, con el fin de asegurar la correcta relajación de los núcleos.

**Tabla PE.1.** Tiempos de relajación (s) de **3**, **4** y  $\text{PCy}_3$  a 303 K y 353 K

| Compuesto   | Temperatura |                |
|---|-------------|----------------|
|   | 303 K       | 353 K          |
| $\text{Rh}\{(E)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ( <b>3</b> ) | 2.6         | - <sup>a</sup> |
| $\text{Rh}\{(Z)\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{Bpin}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ( <b>4</b> ) | 2.5         | 4.4            |
| $\text{PCy}_3$  | 3.8         | 4.8            |

<sup>a</sup> Este valor no se pudo determinar debido a la rápida isomerización a **4** a esta temperatura.

**Estudio de espectroscopía de RMN de la isomerización de  $\text{Rh}\{(E)\text{-C(Me)=C(Me)Bpin}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (3) a  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C(Me)=C(Me)Bpin}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (4).** El procedimiento experimental se describe para un caso particular, pero se usó el mismo método en todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, se cargó un tubo de RMN con una disolución de **3** (10 mg, 0.014 mmol) en tolueno- $d_8$  (0.42 mL), y se introdujo en el tubo de RMN un capilar sellado que contenía una disolución en tolueno- $d_8$  del patrón usado ( $\text{PCy}_3$ ). El tubo se introdujo inmediatamente en el aparato de RMN, cuya sonda se precalentó a la temperatura deseada, y la reacción se monitorizó mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a diferentes intervalos de tiempo. Las constantes de velocidad se obtuvieron representando la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{[\mathbf{3}]}{[\mathbf{3}]_0} = -k_1 t \quad (\text{ec. 1.3})$$

**Estudio de espectroscopía de RMN de la reacción de  $\text{Rh}\{(Z)\text{-C(Me)=C(Me)Bpin}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (4) con  $\text{B}_2\text{pin}_2$ .** *Determinación del orden de la reacción con respecto a  $\text{B}_2\text{pin}_2$ .* El procedimiento experimental fue análogo al descrito para la isomerización de **3** a **4**, partiendo de **4** (10 mg, 0.014 mmol, 0.035 M) y con concentraciones variables de  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (desde 1.64 hasta 2.95 M) en tolueno- $d_8$  (0.42 mL). Los experimentos se llevaron a cabo a 333 K.

**Determinación de  $k_3$ .** El procedimiento experimental fue análogo al descrito para la isomerización de **3** a **4**, partiendo de **4** (10 mg, 0.014 mmol) y  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (245 mg, 1 mmol, 2.30 M) en tolueno- $d_8$  (0.42 mL). Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados tras la reacción de **4** con  $\text{B}_2\text{pin}_2$  mostraron la presencia de  $(E)\text{-pinBC(Me)=C(Me)Bpin}$ , junto con resonancias asignadas a  $\text{B}_2\text{pin}_2$  y a **1**.

**Estudio de espectroscopía de RMN de la reacción de Rh{(E)-C(Me)=C(Me)Bpin}{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>]} (3) con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>.** El procedimiento experimental fue análogo al descrito para la isomerización de **3** a **4**, partiendo de **3** (10 mg, 0.014 mmol) y B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (253 mg, 1 mmol, 2.45 M) en tolueno-*d*<sub>8</sub> (0.42 mL). Con este experimento se pudieron calcular las constantes de velocidad *k*<sub>1</sub> (usando la ecuación 1.3) y *k*<sub>3</sub> (empleando la ecuación 1.9, por ajuste de mínimos cuadrados).

$$[1] = [3]_0 + \frac{[3]_0}{k_1 - k_{\text{obs}}} [k_{\text{obs}}e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_{\text{obs}} t}] \quad (\text{ec. 1.9})$$

### P.E.6. Cálculo de la barrera de rotación del grupo arilo de los compuestos **26**, **30**, **37**, **48** y **53**.

El cálculo de los valores de la energía de activación para la rotación del grupo arilo de los compuestos **26**, **30**, **37**, **48** y **53** se llevó a cabo aplicando la ecuación de Gutowski:

$$\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_c} = \ln\left(\frac{\sqrt{2}R}{\pi N h}\right) + \ln\frac{T_c}{\delta\nu} = 22.96 + \ln\left(\frac{T_c}{\delta\nu}\right)$$

donde *R* es la constante de los gases (1.987·10<sup>-3</sup> kcal/mol·K), *T*<sub>c</sub> es la temperatura de coalescencia (en Kelvin) de las dos resonancias de los protones *orto* del grupo arilo y δν es la diferencia en Hz entre estas resonancias a la menor temperatura a la que se han registrado los espectros de RMN de <sup>1</sup>H en acetona-*d*<sub>6</sub>.

El caso de los compuestos **29**, **34**, **47** y **52**, en los que debido a la asimetría introducida por los sustituyentes del grupo arilo se observaron dos rotámeros en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H registrados en acetona-*d*<sub>6</sub> a baja temperatura, el tratamiento fue como sigue: El valor de la energía de activación para cada rotámero se determinó de forma

análoga a la descrita para los complejos **26**, **30**, **37**, **48** y **53**, mientras que el valor global del proceso se estimó usando la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{\text{rotámero A}} \cdot \chi_{\text{rotámero A}} + \Delta G^\ddagger_{\text{rotámero B}} \cdot \chi_{\text{rotámero B}}$$

donde  $\chi_{\text{rotámero A}}$  es la fracción molar del rotámero A y  $\chi_{\text{rotámero B}}$  es la fracción molar del rotámero B.

## *Referencias*



1. Moulton, C. J.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
2. van Koten, G., *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681-1694.
3. (a) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779; (b) Gunanathan, C.; Milstein, D., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087; (c) Szabó, K. J.; Wendt, O. F., *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley-VCH, 2014; (d) Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S., *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357-12384; (e) Schneck, F.; Ahrens, J.; Finger, M.; Stückl, A. C.; Würtele, C.; Schwarzer, D.; Schneider, S., *Nat Commun* **2018**, *9*, 1161; (f) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurency, G., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372-433; (g) Valdés, H.; Rufino-Felipe, E.; Morales-Morales, D., *J. Organomet. Chem.* **2019**, *898*, 12084-12095.
4. (a) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M., *The Chemistry of pincer compounds*, Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2007; (b) Morales-Morales, D., *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2018.
5. (a) Bézier, D.; Guan, C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S.; Brookhart, M., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2579-2586; (b) Daw, P.; Chakraborty, S.; Leitus, G.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2500-2504; (c) Azofra, L. M.; Morlanés, N.; Poater, A.; Samantaray, M. K.; Vidjayacoumar, B.; Albahily, K.; Cavallo, L.; Basset, J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15812-15816; (d) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S., *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681-2751.
6. Schwartsburd, L.; Iron, M. A.; Konstantinovski, L.; Ben-Ari, E.; Milstein, D., *Organometallics* **2011**, *30*, 2721-2729.
7. (a) Montag, M.; Efremenko, I.; Cohen, R.; Shimon, L. J. W.; Leitus, G.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Salem, H.; Martin, J. M. L.; Milstein, D., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 328-353; (b) Kent, M. A.; Woodall, C. H.; Haddow, M. F.; McMullin, C. L.; Pringle, P. G.; Wass, D. F., *Organometallics* **2014**, *33*, 5686-5692; (c) Kosanovich, A. J.; Shih, W.-C.; Ozerov, O. V., *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 545-547; (d) Lindley, B. M.; Walden, A. G.; Brasacchio, A. M.; Casuras, A.; Lease, N.; Chen, C.-H.; Goldman, A. S.; Miller, A. J. M., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9326-9330; (e) Martínez-Prieto, L. M.; Palma, P.; Cámpora, J., *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1351-1366.
8. (a) Timpa, S. D.; Pell, C. J.; Ozerov, O. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14772-14779; (b) Cherry, S. D. T.; Kaminsky, W.; Heinekey, D. M., *Organometallics* **2016**, *35*, 2165-2169; (c) Eberhardt, N. A.; Wellala, N. P. N.; Li, Y.; Krause, J. A.; Guan, H., *Organometallics* **2019**, *38*, 1468-1478; (d) Himmelbauer, D.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Pignitter, M.; Kirchner, K., *Organometallics* **2019**, *38*, 4669-4678; (e) Zhang, J.; Ding, Y.; Ma, Q.-Q.; Cao, B.; Chang, J.; Li, S.; Chen, X., *J. Organomet. Chem.* **2019**, *882*, 50-57.
9. (a) Huber, R.; Passera, A.; Mezzetti, A., *Organometallics* **2018**, *37*, 396-405; (b) Kumar, A.; Feller, M.; Ben-David, Y.; Diskin-Posner, Y.; Milstein, D., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5365-5368; (c) Bruffaerts, J.; von Wolff, N.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16486-16493; (d) Hood, T. M.; Leforestier, B.; Gyton,

M. R.; Chaplin, A. B., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7593-7601; (e) Lapointe, S.; Khaskin, E.; Fayzullin, R. R.; Khusnutdinova, J. R., *Organometallics* **2019**, *38*, 4433-4447; (f) Pabst, T. P.; Obligacion, J. V.; Rochette, É.; Pappas, I.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15378-15389; (g) Tang, S.; Milstein, D., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8990-8994.

10. Adams, G. M.; Weller, A. S., *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 150-172.

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

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

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

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

15. Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 676-683.

16. Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E., *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11314-11323.

17. Antiñolo, A.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E.; Ramos, A., *Organometallics* **2019**, *38*, 310-318.

18. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2265-2269.

19. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E., *Organometallics* **2017**, *36*, 2298-2307.

20. Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5339-5349.

21. Curto, S. G.; de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2019**, *38*, 3074-3083.

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

23. Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12108-12119.

24. Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12321-12329.

25. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4712-4717.
26. Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A., *Organometallics* **2015**, *34*, 1911-1924.
27. Adams, G. M.; Colebatch, A. L.; Skornia, J. T.; McKay, A. I.; Johnson, H. C.; Lloyd-Jones, G. C.; Macgregor, S. A.; Beattie, N. A.; Weller, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495.
28. Esteruelas, M. A.; Nolis, P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vallribera, A.; Vélez, A., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7176-7181.
29. (a) Tobisu, M.; Kinuta, H.; Kita, Y.; Rémond, E.; Chatani, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 115-118; (b) Kinuta, H.; Kita, Y.; Rémond, E.; Tobisu, M.; Chatani, N., *Synthesis* **2012**, *44*, 2999-3002.
30. Jover, J.; Miloserdov, F. M.; Benet-Buchholz, J.; Grushin, V. V.; Maseras, F., *Organometallics* **2014**, *33*, 6531-6543.
31. Bakhmutov, V. I.; Bozoglian, F.; Gómez, K.; González, G.; Grushin, V. V.; Macgregor, S. A.; Martín, E.; Miloserdov, F. M.; Novikov, M. A.; Panetier, J. A.; Romashov, L. V., *Organometallics* **2012**, *31*, 1315-1328.
32. Ishiyama, T.; Miyaura, N., *Chem. Rec.* **2004**, *3*, 271-280.
33. Crudden, C. M.; Glasspoole, B. W.; Lata, C. J., *Chem. Commun.* **2009**, 6704-6716.
34. Hall, D. H., *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, Wiley-VCH, 2011.
35. (a) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931; (b) Hartwig, J. F., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992-2002; (c) Hartwig, J. F., *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864-873; (d) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229-3243; (e) Xu, L.; Wang, G.; Zhang, S.; Wang, H.; Wang, L.; Liu, L.; Jiao, J.; Li, P., *Tetrahedron* **2017**, *73*, 7123-7157.
36. Lee, C.-I.; Zhou, J.; Ozerov, O. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3560-3566.
37. (a) Deloux, L.; Skrzypczak-Jankun, E.; Cheesman, B. V.; Srebnik, M.; Sabat, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10302-10303; (b) Renaud, J.; Graf, C.-D.; Oberer, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3101-3104; (c) Gandon, V.; Leca, D.; Aechtner, T.; Vollhardt, K. P. C.; Malacria, M.; Aubert, C., *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3405-3407; (d) Huang, J.; Macdonald, S. J. F.; Harrity, J. P. A., *Chem. Commun.* **2009**, 436-438; (e) Hussain, M. M.; Li, H.; Hussain, N.; Ureña, M.; Carroll, P. J.; Walsh, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6516-6524; (f) Auvinet, A.-L.; Harrity, J. P. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2769-2772; (g)

Nishihara, Y.; Okada, Y.; Jiao, J.; Suetsugu, M.; Lan, M.-T.; Kinoshita, M.; Iwasaki, M.; Takagi, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8660-8664.

38. (a) Lee, C.-I.; DeMott, J. C.; Pell, C. J.; Christopher, A.; Zhou, J.; Bhuvanesh, N.; Ozerov, O. V., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6572-6582; (b) Zhou, J.; Lee, C.-I.; Ozerov, O. V., *ACS Catal.* **2018**, *8*, 536-545.

39. Wei, D.; Carboni, B.; Sortais, J.-B.; Darcel, C., *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3649-3654.

40. Pell, C. J.; Ozerov, O. V., *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 720-724.

41. Romero, E. A.; Jazzar, R.; Bertrand, G., *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 165-168.

42. Tsuchimoto, T.; Utsugi, H.; Sugiura, T.; Horio, S., *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 77-82.

43. (a) Yoshida, H., *Acs Catal* **2016**, *6*, 1799-1811; (b) Ansell, M. B.; Navarro, O.; Spencer, J., *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *336*, 54-77.

44. Beletskaya, I.; Moberg, C., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320-2354.

45. (a) Issa, F.; Kassiou, M.; Rendina, L. M., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5701-5722; (b) Martin, A. R.; Vasseur, J. J.; Smietana, M., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5684-5713.

46. (a) Jin, S.; Cheng, Y.; Reid, S.; Li, M.; Wang, B., *Med. Res. Rev.* **2010**, *30*, 171-257; (b) Bull, S. D.; Davidson, M. G.; Van den Elsen, J. M. H.; Fossey, J. S.; Jenkins, A. T. A.; Jiang, Y.-B.; Kubo, Y.; Marken, F.; Sakurai, K.; Zhao, J.; James, T. D., *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 312-326.

47. Wilson, M. R.; Taylor, R. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4078-4087.

48. Planells, M.; McCulloch, I.; Donaghey, J.; Martin, R. Small molecule heteroacenes as semiconductors. WO2015/097078 A2, 2015.

49. Mishra, A. K.; Vaidyanathan, S.; Noguchi, H.; Doetz, F.; Zu, B.; Basuki, J. S. Semiconductor materials prepared from bridged bithiazole copolymers, US2013/0144065 A1, 2013.

50. (a) Takaya, J.; Iwasawa, N., *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1993-2006; (b) Alfaro, R.; Parra, A.; Alemán, J.; Tortosa, M., *Synlett* **2013**, *24*, 804-812.

51. Nakagawa, N.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4257-4261.

52. (a) Adams, C. J.; Baber, R. A.; Batsanov, A. S.; Bramham, G.; Charmant, J. P. H.; Haddow, M. F.; Howard, J. A. K.; Lam, W. H.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Norman, N. C.;

Orpen, A. G., *Dalton Trans.* **2006**, 1370-1373; (b) Ferrand, L.; Lyu, Y.; Rivera-Hernández, A.; Fallon, B. J.; Amatore, M.; Aubert, C.; Petit, M., *Synthesis* **2017**, *49*, 3895-3904.

53. Iwadate, N.; Suginome, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2548-2549.

54. Ansell, M. B.; da Silva, V. H. M.; Heerdt, G.; Braga, A. A. C.; Spencer, J.; Navarro, O., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7461-7467.

55. (a) Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Miyaura, N.; Suzuki, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11019; (b) Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Murata, M.; Ozawa, F.; Suzuki, A.; Miyaura, N., *Organometallics* **1996**, *15*, 713-720; (c) Thomas, R. L.; Souza, F. E. S.; Marder, T. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1650-1656; (d) Abu Ali, H.; El Aziz Al Quntar, A.; Goldberg, I.; Srebnik, M., *Organometallics* **2002**, *21*, 4533-4539; (e) Lillo, V.; Mata, J.; Ramírez, J.; Peris, E.; Fernández, E., *Organometallics* **2006**, *25*, 5829-5831; (f) Grirrane, A.; Corma, A.; Garcia, H., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2467-2478; (g) Mora-Radó, H.; Bialy, L.; Czechtizky, W.; Méndez, M.; Harrity, J. P. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5834-5836.

56. Lillo, V.; Fructos, M. R.; Ramírez, J.; Braga, A. A. C.; Maseras, F.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J.; Fernández, E., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2614-2621.

57. Chen, Q.; Zhao, J.; Ishikawa, Y.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Jin, T. N., *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5766-5769.

58. (a) Cui, Q.; Musaev, D. G.; Morokuma, K., *Organometallics* **1998**, *17*, 742-751; (b) Yoshida, H.; Kawashima, S.; Takemoto, Y.; Okada, K.; Ohshita, J.; Takaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 235-238; (c) Alonso, F.; Moglie, Y.; Pastor-Pérez, L.; Sepúlveda-Escribano, A., *ChemCatChem* **2014**, *6*, 857-865.

59. (a) Krautwald, S.; Bezdek, M. J.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3868-3875; (b) Royes, J.; Cuenca, A. B.; Fernández, E., *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2728-2739.

60. (a) Nagashima, Y.; Hirano, K.; Takita, R.; Uchiyama, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8532-8535; (b) Nagao, K.; Ohmiya, H.; Sawamura, M., *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1304-1307.

61. Obligacion, J. V.; Neely, J. M.; Yazdani, A. N.; Pappas, I.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5855-5858.

62. (a) Onozawa, S.; Tanaka, M., *Organometallics* **2001**, *20*, 2956-2958; (b) Zhang, L.; Cheng, J.; Carry, B.; Hou, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14314-14317.

63. (a) Braun, T.; Noveski, D.; Neumann, B.; Stammeler, H.-G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2745-2748; (b) Itazaki, M.; Yoda, C.; Nishihara, Y.; Osakada, K., *Organometallics* **2004**, *23*, 5402-5409; (c) Kumazawa, S.; Castanon, J. R.; Onishi, N.; Kuwata, K.; Shiotsuki, M.; Sanda, F., *Organometallics* **2012**, *31*, 6834-6842; (d) Onishi, N.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.; Sano, N.; Sanda, F., *Organometallics* **2013**, *32*, 846-853.

64. (a) Murakami, M.; Yoshida, T.; Kawanami, S.; Ito, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6408-6409; (b) Chung, L. W.; Wu, Y.-D.; Trost, B. M.; Ball, Z. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11578-11582; (c) Trost, B. M.; Ball, Z. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644-17655; (d) Pawley, R. J.; Huertos, M. A.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S.; Willis, M. C., *Organometallics* **2012**, *31*, 5650-5659; (e) Ding, S.; Song, L.-J.; Chung, L. W.; Zhang, X.; Sun, J.; Wu, Y.-D., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13835-13842; (f) Pérez-Torrente, J. J.; Nguyen, D. H.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Puerta-Oteo, R.; Gómez-Bautista, D.; Iglesias, M.; Oro, L. A., *Organometallics* **2016**, *35*, 2410-2422; (g) Teo, W. J.; Wang, C.; Tan, Y. W.; Ge, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4328-4332; (h) Fiorito, D.; Folliet, S.; Liu, Y. B.; Mazet, C., *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1392-1398; (i) Zhang, S.; Ibrahim, J. J.; Yang, Y., *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6265-6269.
65. Tanke, R. S.; Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984-7989.
66. Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P., *Organometallics* **1990**, *9*, 3127-3133.
67. Karmel, C.; Li, B.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1460-1470.
68. (a) Johnson, H. C.; McMullin, C. L.; Pike, S. D.; Macgregor, S. A.; Weller, A. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9776-9780; (b) Johnson, H. C.; Leitao, E. M.; Whittell, G. R.; Manners, I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078-9093.
69. Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578-2592.
70. Connors, K. A., *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, Wiley-VCH, 1990.
71. (a) Lesley, M. J. G.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Starbuck, J., *New J. Chem.* **2000**, *24*, 115-117; (b) Oschmann, W.; Borner, C.; Kleeberg, C., *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5318-5327.
72. Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2015**, *34*, 941-946.
73. Werner, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 927-949.
74. (a) Manger, M.; Wolf, J.; Teichert, M.; Stalke, D.; Werner, H., *Organometallics* **1998**, *17*, 3210-3221; (b) Bosch, M.; Laubender, M.; Weberndörfer, B.; Werner, H., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2203-2211; (c) Bleeke, J. R.; Donnay, E.; Rath, N. P., *Organometallics* **2002**, *21*, 4099-4112; (d) Itazaki, M.; Nishihara, Y.; Takimoto, H.; Yoda, C.; Osakada, K., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *241*, 65-71; (e) Sivaramakrishna, A.; Hager, E.; Zheng, F.; Su, H.; Smith, G. S.; Moss, J. R., *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5125-5132; (f) Ho, H.-A.; Gray, T. S.; Baird, B.; Ellern, A.; Sadow, A. D., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6500-6514.
75. (a) Jones, W. D.; Feher, F. J., *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91-100; (b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M., *C-H Activation Coupling Reactions, in Applied Homogeneous Catalysis with*

*Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, 3rd Edition (B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Eds), Wiley, 2017, Capítulo 23, 1307-1332.

76. (a) Darensbourg, D. J.; Grötsch, G.; Wiegrefe, P.; Rheingold, A. L., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3827-3830; (b) Boyd, S. E.; Field, L. D.; Hambley, T. W.; Partridge, M. G., *Organometallics* **1993**, *12*, 1720-1724; (c) Krug, C.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1674-1679; (d) Krug, C.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2694-2695; (e) Macgregor, S. A.; Roe, D. C.; Marshall, W. J.; Bloch, K. M.; Bakmutov, V. I.; Grushin, V. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15304-15321; (f) Sun, Z.-M.; Zhao, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6726-6730; (g) Truscott, B. J.; Fortman, G. C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P., *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7038-7041.

77. Las resonancias olefínicas C-H en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  fueron asignadas en base al espectro de RMN de HSQC- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . Los desplazamientos químicos están de acuerdo con los publicados previamente para otros complejos con ligandos orto-alquénilarilo. Ver referencias 78-82.

78. Semproni, S. P.; Milsmann, C.; Chirik, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9211-9224.

79. (a) Vicente, J.; Abad, J.-A.; Bergs, R.; Jones, P. G.; Bautista, D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3093-3095; (b) Vicente, J.; Abad, J.-A.; Bergs, R.; de Arellano, M. C. R.; Martínez-Viviente, E.; Jones, P. G., *Organometallics* **2000**, *19*, 5597-5607.

80. (a) Vicente, J.; Abad, J.-A.; Martínez-Viviente, E.; de Arellano, M. C. R.; Jones, P. G., *Organometallics* **2000**, *19*, 752-760; (b) Fernández-Rodríguez, M. J.; Martínez-Viviente, E.; Vicente, J.; Jones, P. G., *Organometallics* **2015**, *34*, 2240-2254.

81. Miller, R. G.; Stauffer, R. D.; Fahey, D. R.; Parnell, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1511-1521.

82. Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Sola, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 89-99.

83. Los complejos **1** y **2** son observados espectroscópicamente durante el proceso debido a que las velocidades de las reacciones de **21** y **2** con HBpin son comparables.

84. El aumento de la contribución de la forma resonante zwitteriónica a la estructura alquénica da lugar a un incremento de la fortaleza del enlace M-C debido a su mayor carácter de doble enlace.

85. Corbet, J. P.; Mignani, G., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710.

86. Grushin, V. V.; Alper, H., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047-1062.

87. Littke, A. F.; Fu, G. C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.

88. (a) Bedford, R. B.; Limmert, M. E., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8669-8682; (b) Lewis, J. C.; Wiedemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A., *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35-38; (c) Ueura, K.; Satoh, T.; Miura, M., *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2229-2231; (d) Takahashi, H.; Inagaki, S.; Nishihara, Y.; Shibata, T.; Takagi, K., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3037-3040; (e) Kim, M.; Chang, S., *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1640-1643; (f) Jiang, Q.; Guo, T.; Wang, Q.; Wu, P.; Yu, Z., *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1874-1880.
89. (a) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, F. M.; Martín, M.; Oro, L. A., *Organometallics* **1999**, *18*, 1110-1112; (b) Díaz, J.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Moralejo, L.; Oliván, M., *J. Catal.* **2000**, *195*, 187-192; (c) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4009-4091; (d) Fujita, K.; Owaki, M.; Yamaguchi, R., *Chem. Commun.* **2002**, 2964-2965; (e) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oliván, M., *Organometallics* **2004**, *23*, 3891-3897; (f) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Niembro, S.; Oliván, M.; Orzechowski, L.; Pelayo, C.; Vallribera, A., *Organometallics* **2010**, *29*, 4375-4383.
90. Grushin, V. V.; Marshall, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3068-3069.
91. Douglas, T. M.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S., *Organometallics* **2008**, *27*, 2918-2921.
92. Willems, S. T. H.; Budzelaar, P. H. M.; Moonen, N. N. P.; de Gelder, R.; Smits, J. M. M.; Gal, A. W., *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1310-1320.
93. Chen, S.; Li, Y.; Zhao, J.; Li, X., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1198-1206.
94. Qian, Y. Y.; Lee, M. H.; Yang, W.; Chan, K. S., *J. Organomet. Chem.* **2015**, *791*, 82-89.
95. (a) Mukherjee, A.; Milstein, D., *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11435-11469; (b) Valdés, H.; García-Eleno, M. A.; Canseco-Gonzalez, D.; Morales-Morales, D., *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3136-3172; (c) Junge, K.; Papa, V.; Beller, M., *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122-143.
96. Ito, J.; Miyakawa, T.; Nishiyama, H., *Organometallics* **2008**, *27*, 3312-3315.
97. (a) Gatard, S.; Çelenligil-Çetin, R.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2808-2809; (b) Gatard, S.; Guo, C.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V., *Organometallics* **2007**, *26*, 6066-6075; (c) Puri, M.; Gatard, S.; Smith, D. A.; Ozerov, O. V., *Organometallics* **2011**, *30*, 2472-2482.
98. Wu, H.; Hall, M. B., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11706-11712.
99. (a) Moxham, G. L.; Randell-Sly, H. E.; Brayshaw, S. K.; Woodward, R. L.; Weller, A. S.; Willis, M. C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7618-7622; (b) Moxham, G. L.; Randell-Sly, H.; Brayshaw, S. K.; Weller, A. S.; Willis, M. C., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8383-8397; (c) Julian, L. D.; Hartwig, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13813-13822; (d) Pawley, R. J.; Moxham, G. L.; Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Brayshaw, S. K.; Weller, A. S.; Willis, M. C., *Organometallics* **2010**, *29*, 1717-1728; (e) Pike, S. D.; Pawley, R. J.; Chaplin,

A. B.; Thompson, A. L.; Hooper, J. A.; Willis, M. C.; Weller, A. S., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5558-5565; (f) Williams, G. L.; Parks, C. M.; Smith, C. R.; Adams, H.; Haynes, A.; Meijer, A. J. H. M.; Sunley, G. J.; Gaemers, S., *Organometallics* **2011**, *30*, 6166-6179; (g) Arambasic, M.; Hooper, J. F.; Willis, M. C., *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5162-5165; (h) Johnson, H. C.; Torry-Harris, R.; Ortega, L.; Theron, R.; McIndoe, J. S.; Weller, A. S., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3486-3494; (i) Ren, P.; Pike, S. D.; Pernik, I.; Weller, A. S.; Willis, M. C., *Organometallics* **2015**, *34*, 711-723.

100. (a) Johnson, C. E.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6531-6540; (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Oro, L. A., *Organometallics* **1995**, *14*, 3486-3496; (c) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oro, L. A., *Organometallics* **1996**, *15*, 814-822; (d) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-5*, 557-618.

101. (a) Fan, L.; Parkin, S.; Ozerov, O. V., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16772-16773; (b) Ben-Ari, E.; Cohen, R.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Martin, J. M. L.; Milstein, D., *Organometallics* **2006**, *25*, 3190-3210.

102. (a) Bartlett, K. L.; Goldberg, K. I.; Borden, W. T., *Organometallics* **2001**, *20*, 2669-2678; (b) Crumpton-Bregel, D. M.; Goldberg, K. I., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9442-9456; (c) Batuecas, M.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; González-Rodríguez, C.; Oñate, E.; Saá, C., *Organometallics* **2014**, *33*, 3474-3480.

103. (a) Clot, E.; Mégret, C.; Eisenstein, O.; Perutz, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7817-7827; (b) Evans, M. E.; Burke, C. L.; Yaibuathes, S.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Jones, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13464-13473; (c) Tanabe, T.; Brennessel, W. W.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Jones, W. D., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10495-10509.

104. Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749-823.

105. (a) Matsuda, T.; Suzuki, K.; Miura, N., *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3396-3400; (b) Nakamura, K.; Yasui, K.; Tobisu, M.; Chatani, N., *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4484-4489; (c) König, A.; Fischer, C.; Alberico, E.; Selle, C.; Drexler, H.-J.; Baumann, W.; Heller, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2040-2047.

106. (a) Raza, A. L.; Panetier, J. A.; Teltewskoi, M.; Macgregor, S. A.; Braun, T., *Organometallics* **2013**, *32*, 3795-3807; (b) Källäne, S. I.; Braun, T.; Braun, B.; Mebs, S., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6786-6801; (c) Källäne, S. I.; Teltewskoi, M.; Braun, T.; Braun, B., *Organometallics* **2015**, *34*, 1156-1169.

107. (a) Segarra, C.; Mas-Marzá, E.; Lowe, J. P.; Mahon, M. F.; Poulten, R. C.; Whittlesey, M. K., *Organometallics* **2012**, *31*, 8584-8590; (b) Schwartsburd, L.; Mahon, M. F.; Poulten, R. C.; Warren, M. R.; Whittlesey, M. K., *Organometallics* **2014**, *33*, 6165-6170.

108. (a) Yamamoto, M.; Onitsuka, K.; Takahashi, S., *Organometallics* **2000**, *19*, 4669-4671; (b) Walters, A. J. C.; Jellema, E.; Finger, M.; Aarnoutse, P.; Smits, J. M. M.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B., *ACS Catal.* **2012**, *2*, 246-260.

109. Zámostná, L.; Sander, S.; Braun, T.; Laubenstein, R.; Braun, B.; Herrmann, R.; Kläring, P., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9450-9469.
110. Lahoz, F. J.; Martin, E.; Tiburcio, J.; Torrens, H.; Terreros, P., *Transition Met. Chem.* **1994**, *19*, 381-383.
111. (a) Hayashi, T.; Takahashi, M.; Takaya, Y.; Ogasawara, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052-5058; (b) Ukai, K.; Aoki, M.; Takaya, J.; Iwasawa, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8706-8707.
112. (a) Ishiyama, T.; Hartwig, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12043-12044; (b) Suga, T.; Saitou, T.; Takaya, J.; Iwasawa, N., *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1454-1462.
113. (a) Zhang, J.; Liu, J.-F.; Ugrinov, A.; Pillai, A. F. X.; Sun, Z.-M.; Zhao, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17270-17273; (b) Drover, M. W.; Schafer, L. L.; Love, J. A., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19487-19493.
114. (a) Krug, C.; Hartwig, J. F., *Organometallics* **2004**, *23*, 4594-4607; (b) Zhao, P.; Hartwig, J. F., *Organometallics* **2008**, *27*, 4749-4757.
115. (a) Kloek, S. M.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4736-4738; (b) Hanson, S. K.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2008**, *27*, 1454-1463.
116. Gair, J. J.; Qiu, Y.; Chan, N. H.; Filatov, A. S.; Lewis, J. C., *Organometallics* **2017**, *36*, 4699-4706.
117. Alonso, D. A.; Nájera, C.; Pastor, I. M.; Yus, M., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5274-5284.
118. Yang, L.; Huang, H., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3468-3517.
119. (a) McGinnet, J. A.; Payne, N. C.; Ibers, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6301-6310; (b) Nolte, M. J.; Singleton, E., *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 2223-2227; (c) Nolte, M. J.; Singleton, E., *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 1410-1413; (d) Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Proserpio, D. M.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P., *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, C6-C10; (e) Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Moneti, S.; Orlandini, A.; Scapacci, G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3371-3376; (f) Lindner, E.; Wang, Q.; Mayer, H. A.; Fawzi, R.; Steimann, M., *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 289-293; (g) Osakada, K.; Hataya, K.; Yamamoto, T., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2360-2365; (h) Vigalok, A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *Chem. Commun.* **1996**, 1673-1674; (i) Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-oka, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3074-3077; (j) Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Pérez, P. J.; Pizzano, A.; Poveda, M. L.; Rey, L.; Sirol, S.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Monge, A.; Ruiz, C.; Carmona, E., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 180-188; (k) Paneque, M.; Sirol, S.; Trujillo, M.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ruiz, C.; Malbosc, F.; Serra-Le Berre, C.; Kalck, P.; Etienne, M.; Daran, J. C., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3868-3879; (l) Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Guerrero-Leal, J.; Bautista, D., *Organometallics* **2004**, *23*, 4871-4881; (m) Ahijado, M.; Braun, T.; Noveski, D.; Kocher,

N.; Neumann, B.; Stalke, D.; Stammeler, H.-G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6947-6951; (n) Bleeke, J. R.; Shokeen, M.; Wise, E. S.; Rath, N. P., *Organometallics* **2006**, *25*, 2486-2500; (o) Yu, X.-Y.; Patrick, B. O.; James, B. R., *Organometallics* **2006**, *25*, 4870-4877; (p) Carlton, L.; Mokoena, L. V.; Fernandes, M. A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8696-8703; (q) Penner, A.; Schröder, T.; Braun, T.; Ziemer, B., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4464-4470; (r) Hounjet, L. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Cowie, M., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5361-5378; (s) Meier, G.; Braun, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3280-3284; (t) Penner, A.; Braun, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2579-2587; (u) Teets, T. S.; Nocera, D. G., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7192-7201; (v) Nakajima, T.; Sakamoto, M.; Kurai, S.; Kure, B.; Tanase, T., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5250-5252; (w) Cheung, W.-M.; Chiu, W.-H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Leung, W.-H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2961-2968; (x) Halbach, R. L.; Teets, T. S.; Nocera, D. G., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7335-7344.

120. (a) Cipot-Wechsler, J.; Covelli, D.; Praetorius, J. M.; Hearn, N.; Zenkina, O. V.; Keske, E. C.; Wang, R.; Kennepohl, P.; Crudden, C. M., *Organometallics* **2012**, *31*, 7306-7315; (b) Palacios, L.; Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Lahoz, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5777-5789.

121. (a) Frech, C. M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1730-1739; (b) Praetorius, J. M.; Allen, D. P.; Wang, R.; Webb, J. D.; Grein, F.; Kennepohl, P.; Crudden, C. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3724-3725; (c) Verat, A. Y.; Fan, H.; Pink, M.; Chen, Y.-S.; Caulton, K. G., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7680-7686; (d) Zenkina, O. V.; Keske, E. C.; Wang, R.; Crudden, C. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8100-8104; (e) Hayashi, Y.; Szalda, D. J.; Grills, D. C.; Hanson, J. C.; Huang, K.-W.; Muckerman, J. T.; Fujita, E., *Polyhedron* **2013**, *58*, 106-114; (f) Keske, E. C.; Zenkina, O. V.; Asadi, A.; Sun, H.; Praetorius, J. M.; Allen, D. P.; Covelli, D.; Patrick, B. O.; Wang, R.; Kennepohl, P.; James, B. R.; Crudden, C. M., *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7414-7423; (g) Kleinhans, G.; Guisado-Barrios, G.; Liles, D. C.; Bertrand, G.; Bezuidenhout, D. I., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3504-3507; (h) Palacios, L.; Meheut, Y.; Galiana-Cameo, M.; Artigas, M. J.; Di Giuseppe, A.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A., *Organometallics* **2017**, *36*, 2198-2207.

122. Bennett, M. J.; Donaldson, P. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3307-3308.

123. Tejel, C.; Ciriano, M. A.; Jiménez, S.; Passarelli, V.; López, J. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2093-2096.

124. Ahrens, T.; Ahrens, M.; Braun, T.; Braun, B.; Herrmann, R., *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4716-4728.

125. Miyaji, T.; Kujime, M.; Hikichi, S.; Moro-oka, Y.; Akita, M., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5286-5295.

126. (a) Pregosin, P. S.; Kumar, P. G. A.; Fernández, I., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977-2998; (b) Barberá, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4487-4492.

127. Una coordinación *mer-κ<sup>3</sup>*-P,O,P debería dar lugar a dobletes de virtuales tripletes.

128. Una pirámide de base cuadrada con una coordinación *fac*- $\kappa^3$ -P,O,P de la difosfina no presenta equivalencia en los grupos P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>.

129. En principio, también podría ser posible una estructura similar con el ligando dioxo dispuesto *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina. Sin embargo, es poco probable porque en dicha disposición los tres átomos de oxígeno de la molécula deberían competir por el mismo orbital metálico.

130. La carbonilación de **4a** para dar **5a** es tan rápida que fue imposible el aislamiento de **4a** en forma pura. Como consecuencia, se obtuvo una mezcla de **4a** y **5a** en una relación 65:35 (véase la parte experimental).

131. Rosini, G. P.; Boese, W. T.; Goldman, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9498-9505.

132. (a) Anaby, A.; Feller, M.; Ben-David, Y.; Leitun, G.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9941-9950; (b) Zhou, C.; Hu, J.; Wang, Y.; Yao, C.; Chakraborty, P.; Li, H.; Guan, C.; Huang, M. H.; Huang, K. W., *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 721-724.

133. Si la activación C-H estuviera favorecida cinéticamente, los complejos arilo plano-cuadrados deberían ser los productos principales en lugar de los productos de activación C-Cl, debido a la pérdida de H<sub>2</sub>.

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

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

136. Lu, E.; Zhou, Q.; Li, Y.; Chu, J.; Chen, Y.; Leng, X.; Sun, J., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3403-3405.

137. (a) Greenhalgh, M. D.; Thomas, S. P., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11230-11232; (b) Zhao, J.; Niu, Z.; Fu, H.; Li, Y., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2058-2060.

138. Los datos espectroscópicos de RMN de <sup>1</sup>H de la olefina concuerdan con los publicados previamente para el compuesto 5-pinacolboril-(2*E*,4*E*)-nonadieno, que posee una estructura similar. Ver: Xu, S.; Zhang, Y.; Li, B.; Liu, S.-Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14566-14569.

139. Zhang, L.; Jiao, L., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 607-610.

140. Este compuesto ha sido caracterizado previamente, pero su espectro de RMN fue registrado en CDCl<sub>3</sub>. Ver: Mao, L.; Bertermann, R.; Rachor, S. G.; Szabó, K. J.; Marder, T. B., *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6590-6593.

141. Fyfe, J. W. B.; Seath, C. P.; Watson, A. J. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12077-12080.

142. Kim, H. R.; Yun, J., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2943-2945.



