



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Síntesis y caracterización de carbenos N-heterocíclicos fluorados de Ru(II) y Rh(I) derivados de imidazo[1,5-a]piridinas: estudio de su actividad catalítica y citotóxica.

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. Luis Angel Turcio García**

TUTOR

Dr. David Morales Morales  
Instituto de Química

Ciudad de México, Enero 2020

## **JURADO ASIGNADO**

<b>Presidente</b>	Dra. Larissa Alexandrova	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Herbert Höpfl Bachner	UAEMorelos
<b>Secretario</b>	Dra. Elizabeth Gómez Pérez	Instituto de Química, UNAM

---

### **Sustentante**

Q. Luis Angel Turcio García

---

### **Tutor**

Dr. David Morales Morales



El presente trabajo de investigación se desarrolló en el laboratorio Inorgánica 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección y asesoría del Dr. David Morales Morales, gracias al financiamiento del CONACYT y DGAPA-UNAM.

## AGRADECIMIENTOS

A la **UNAM** por la oportunidad de estudiar una licenciatura y un posgrado, y por todos los servicios que me ha brindado para mi formación profesional.

Al **CONACyT** por la beca No. 626610 otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al **Dr. David Morales Morales** por la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación, y haberme dado la confianza y apoyo para la realización de este trabajo.

Al **CONACyT** por el financiamiento del proyecto **CB-A1-S-33933** y a la **DGAPA** por el financiamiento del proyecto a través del programa **PAPIIT IN207317**.

Al personal técnico de los servicios analíticos del Instituto de Química, UNAM: M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso, I.Q. Luis Velasco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez por los análisis de espectrometría de masas. A la Q. María de la Paz Orta Pérez por los estudios de análisis elemental por combustión. Al M. en C. Simón Hernández Ortega por los estudios de difracción de rayos X. A la Dra. Beatriz Quiroz García y Dra. Nuria Esturau Escofet por los estudios de RMN en el Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN), que está financiado por CONACyT (Proyecto: 0224747).

A los miembros del jurado, **Dra. Larissa Alexandrova**, **Dr. Noé Zúñiga Villarreal**, **Dr. Ronan Marie Le Lagadec**, **Dr. Herbert Höpfl Bachner** y **Dra. Elizabeth Gómez Pérez**, por todas las observaciones y sugerencias convenientes para la mejora de esta tesis, junto con su amable atención y disposición.

A mis padres **Marisela García** y **José Turcio** por todos los consejos y ayuda que me han otorgado a lo largo de mis estudios de maestría. Han sido mi motivación para culminar esta etapa de mi vida profesional y superarme cada vez más. Gracias por confiar en mí y darme ánimos en los momentos más difíciles.

A **Eduardo González** por todo el apoyo que me has brindado en la finalización de este trabajo, por darme los mejores consejos en los momentos de mayor duda y creer en mis

capacidades. Gracias por todos los momentos que hemos pasado juntos y por estar siempre que lo necesito.

Al **Dr. Hugo Valdés**, por todo el conocimiento, las asesorías y los consejos que me ha brindado desde mi llegada al laboratorio. A mis amigos del laboratorio con los que he pasado buenos momentos y hacen más agradable la estadía: **Itzel Eslava, Ashly Huidobro, Susana Cruz, Mario Rodríguez, Lorena, Iván Bazany, Jordi Ruíz, Itzel Acosta, Ernesto Rufino, Eduardo Jaimes, Angel Ramos, Daniel Hernández y Carlos Contreras.**

---

# ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE REACCIONES</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>1</b>
1.1 Carbenos.....	1
1.2 Carbenos tipo Schrock y Fischer.....	2
1.3 Carbenos N-heterocíclicos (NHC).....	3
1.4 El enlace M-(NHC).....	5
1.5 Propiedades estéricas y electrónicas de NHC.....	7
1.6 Modulación del carácter aceptor $\pi$ .....	13
1.7 Arilación de aldehídos con ácidos borónicos.....	19
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b> .....	<b>22</b>
2.1 Objetivos.....	22
2.2 Hipótesis.....	22
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>23</b>
3.1 Sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio.....	23
3.2 Complejos NHC de Rh(I).....	41
3.3 Complejos NHC de Ru(II).....	57
<b>CAPÍTULO 4. ANÁLISIS CRISTALOGRAFICO</b> .....	<b>78</b>
4.1 Análisis de sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio.....	78
4.2 Análisis de complejos NHC de Rh(I).....	81
4.3 Análisis de complejos NHC de Ru(II).....	84
<b>CAPÍTULO 5. EVALUACIÓN CATALÍTICA</b> .....	<b>87</b>
5.1 Evaluación catalítica de los complejos de Rh(I).....	87
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>91</b>
<b>CAPÍTULO 7. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>92</b>
7.1 Reactivos e instrumentación.....	92
7.2 Procedimiento general para la síntesis de los precursores.....	92

---

7.3 Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de Rh(I).....	97
7.4 Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de Ru(II) .....	103
7.5 Evaluación catalítica .....	110
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>112</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>124</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Relación entre el ángulo de enlace del carbeno e hibridación.....	2
<b>Figura 1.2</b>	Representación esquemática de enlaces en complejos de carbenos .....	3
<b>Figura 1.3</b>	Primeros complejos metálicos de transición de NHCs .....	3
<b>Figura 1.4</b>	Carbeno libre 1,3-di-1-adamantilimidazolin-2-ilideno (IAd) sintetizado por Arduengo..	4
<b>Figura 1.5</b>	Tipos de diaminocarbenos cíclicos .....	5
<b>Figura 1.6</b>	Efecto push-pull en carbenos N-heterocíclicos.....	5
<b>Figura 1.7</b>	Modos de enlace en M-NHC: (a) donación $\sigma$ , (b) retrodonación $\pi$ y (c) donación $\pi$ .....	5
<b>Figura 1.8</b>	Investigación espectroscópica de retrodonación $\pi$ en compuestos NHC de rodio(I) .....	6
<b>Figura 1.9</b>	Complejo bis(NHC) de Ir(III) que presenta donación $\pi$ hacia el metal .....	7
<b>Figura 1.10</b>	Ilustración gráfica del volumen enterrado ( $\%V_{bur}$ ) .....	8
<b>Figura 1.11</b>	Métodos experimentales usados para la evaluación donador-aceptor de NHCs .....	9
<b>Figura 1.12</b>	Retrodonación del metal hacia el orbital $\pi^*$ del carbonilo .....	9
<b>Figura 1.13</b>	Descomposición de cis-[RhCl(CO) <sub>2</sub> (NHC)] por disociación de CO.....	10
<b>Figura 1.14</b>	Relación entre desplazamiento químico de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y fuerza del ligante donador.....	11
<b>Figura 1.15</b>	Relación entre las formas de resonancia de los aductos y su espectroscopía RMN $^{31}\text{P}$ ...	12
<b>Figura 1.16</b>	Relación entre las dos formas de resonancia de las selenoureas y su espectroscopía RMN $^{77}\text{Se}$ .....	13
<b>Figura 1.17</b>	Capacidad donadora $\sigma$ del NHC a través de la constante de acoplamiento $^1J(\text{C-H})$ .....	14
<b>Figura 1.18</b>	Ejemplos de NHCs con modulación del carácter aceptor $\pi$ (GEA = grupo electroattractor) .....	15
<b>Figura 1.19</b>	Ejemplos de ligantes NHC con grupos nitro y flúor en los N-sustituyentes.....	16
<b>Figura 1.20</b>	Cambios espectroscópicos en compuestos NHC-E al introducir átomos de flúor.....	16
<b>Figura 1.21</b>	Cambios espectroscópicos y estructurales al modular la capacidad aceptora $\pi$ del NHC en complejos de Rh(I) .....	17
<b>Figura 1.22</b>	Cambios espectroscópicos y estructurales en complejos de Rh(I) con NHCs 4,5-disustituídos.....	18
<b>Figura 1.23</b>	Valores de TEP y distancias de enlace en DACs de rodio(I) .....	19
<b>Figura 1.24</b>	Ejemplos de varios complejos metálicos NHC con imidazo[1,5-a]piridinas .....	20
<b>Figura 1.25</b>	Arilación de aldehídos con ácidos fenilborónicos .....	21
<b>Figura 1.26</b>	Ciclo catalítico propuesto para la arilación de aldehídos por medio de un catalizador de rodio(I) .....	22
<b>Figura 3.1</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>L2</b> (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 25 °C).....	26
<b>Figura 3.2</b>	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>L2</b> (DMSO- $d_6$ , 125 MHz, 25 °C).....	27
<b>Figura 3.3</b>	Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>L2</b> (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C) .....	28
<b>Figura 3.4</b>	Patrón de fragmentación propuesto para <b>L2</b> .....	29
<b>Figura 3.5</b>	Espectro de masas (IE) de <b>L2</b> .....	29
<b>Figura 3.6</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>L9</b> (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 25 °C).....	30
<b>Figura 3.7</b>	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>L9</b> (DMSO- $d_6$ , 125 MHz, 25 °C).....	31
<b>Figura 3.8</b>	Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>L9</b> (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C) .....	32
<b>Figura 3.9</b>	Patrón de fragmentación propuesto para <b>L9</b> .....	33
<b>Figura 3.10</b>	Espectro de masas (IE) de <b>L9</b> .....	33
<b>Figura 3.11</b>	Constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ (Hz) para el hidrógeno del fragmento NCHN .....	35
<b>Figura 3.12</b>	Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>L7</b> (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C) .....	38
<b>Figura 3.13</b>	Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>L8</b> (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C) .....	39
<b>Figura 3.14</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>Rh2</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz, 25 °C).....	44
<b>Figura 3.15</b>	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>Rh2</b> (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz, 25 °C).....	45



<b>Figura 3.16</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>Rh2</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C) .....	46
<b>Figura 3.17</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>Rh2</b> .....	47
<b>Figura 3.18</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>Rh9</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) .....	48
<b>Figura 3.19</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>Rh9</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) .....	49
<b>Figura 3.20</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>Rh9</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C) .....	50
<b>Figura 3.21</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>Rh9</b> .....	51
<b>Figura 3.22</b> Modelo de Dewar-Chartt-Duncanson .....	54
<b>Figura 3.23</b> Influencia de los ligantes <b>L</b> en las propiedades electrónicas del complejo .....	56
<b>Figura 3.24</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>Ru2</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C).....	60
<b>Figura 3.25</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>Ru2</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C).....	61
<b>Figura 3.26</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>Ru2</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C) .....	62
<b>Figura 3.27</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>Ru2</b> .....	63
<b>Figura 3.28</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>Ru12A</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) .....	64
<b>Figura 3.29</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>Ru12A</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C) .....	65
<b>Figura 3.30</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>Ru12A</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C).....	66
<b>Figura 3.31</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>Ru12A</b> .....	67
<b>Figura 3.32</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de <b>Ru12B</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C) .....	68
<b>Figura 3.33</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de <b>Ru12B</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz, 25 °C) .....	69
<b>Figura 3.34</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de <b>Ru12B</b> ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C).....	70
<b>Figura 3.35</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de <b>Ru12B</b> .....	71
<b>Figura 3.36</b> Síntesis de los compuestos de rutenio(II) .....	72
<b>Figura 3.37</b> Ciclometalación del complejo derivado del precursor <b>L12</b> .....	72
<b>Figura 3.38</b> Regioselectividad en la ciclometalación del complejo derivado del precursor <b>L10</b> .....	73
<b>Figura 3.39</b> Regioselectividad en la ciclometalación de los complejos <b>Ru3</b> y <b>Ru5</b> .....	73
<b>Figura 3.40</b> Acoplamientos $\text{C}\cdots\text{F}$ a través del espacio en los complejos <b>Ru4</b> , <b>Ru6</b> y <b>Ru11</b> .....	76
<b>Figura 4.1</b> Figura ORTEP del compuesto <b>L2</b> . Elipsoides al 50% de probabilidad.....	79
<b>Figura 4.2</b> Formas canónicas más importantes del precursor <b>L2</b> y distancias de enlace (Å).....	79
<b>Figura 4.3</b> Celda unitaria ORTEP de <b>L2</b> , elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten las moléculas de disolvente y átomos de hidrógeno para mayor claridad .....	80
<b>Figura 4.4</b> Figuras ORTEP de los precursores <b>L1</b> , <b>L5</b> , <b>L7</b> y <b>L12</b> , elipsoides al 50% de probabilidad. Moléculas de disolvente omitidas para mayor claridad .....	81
<b>Figura 4.5</b> Figuras ORTEP del complejo <b>Rh2</b> , elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten hidrógenos para mayor claridad. Vista frontal y lateral respecto al NHC.....	82
<b>Figura 4.6</b> Distancias de enlace relevantes en los complejos <b>Rh1</b> e <b>Rh7</b> .....	83
<b>Figura 4.7</b> Figuras ORTEP de complejos representativos, elipsoides al 50% de probabilidad. Hidrógenos omitidos para mayor claridad .....	84
<b>Figura 4.8</b> Figura ORTEP del complejo <b>Ru2</b> , elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten hidrógenos para mayor claridad .....	85
<b>Figura 4.9</b> Figura ORTEP mostrando interacciones $\pi\cdots\pi$ en el complejo <b>Ru12A</b> , elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad.....	86
<b>Figura 4.10</b> Figuras ORTEP de complejos de rutenio, elipsoides al 50% de probabilidad. Hidrógenos omitidos para mayor claridad .....	87

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	Rendimientos para las sales de 2-aril-imidazo[1,5-a]piridinio preparadas en esta tesis .....	25
<b>Tabla 2</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^1\text{H}$ -RMN de hidrógenos en los precursores <b>L</b> .....	34
<b>Tabla 3</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^{13}\text{C}$ -RMN de carbonos en precursores <b>L</b> .....	36
<b>Tabla 4</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^{19}\text{F}$ -RMN de flúor en precursores <b>L</b> .....	37
<b>Tabla 5</b>	Iones y abundancias relativas en espectrometría de masas por IE de los precursores <b>L</b> .....	40
<b>Tabla 6</b>	Resultados de análisis elemental de los precursores <b>L</b> .....	41
<b>Tabla 7</b>	Rendimientos de síntesis de los complejos de rodio(I) .....	43
<b>Tabla 8</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^1\text{H}$ -RMN de hidrógenos en los complejos <b>Rh</b> .....	52
<b>Tabla 9</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de carbonos en complejos <b>Rh</b> .....	53
<b>Tabla 10</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^{13}\text{C}$ -RMN de olefina trans en complejos <b>Rh</b> .....	55
<b>Tabla 11</b>	Iones y abundancias relativas en espectrometría de masas por $\text{FAB}^+$ de los complejos <b>Rh</b> .....	57
<b>Tabla 12</b>	Resultados de análisis elemental de los complejos <b>Rh</b> .....	57
<b>Tabla 13</b>	Rendimientos de síntesis de los complejos de rutenio(II) .....	59
<b>Tabla 14</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^1\text{H}$ -RMN de hidrógenos en complejos <b>Ru</b> .....	74
<b>Tabla 15</b>	Desplazamientos químicos (ppm) de $^{13}\text{C}$ -RMN de carbonos en complejos <b>Ru</b> .....	75
<b>Tabla 16</b>	Iones y abundancias relativas en espectrometría de masas por $\text{FAB}^+$ de los complejos <b>Ru</b> .....	77
<b>Tabla 17</b>	Resultados de análisis elemental de los complejos <b>Ru</b> .....	78
<b>Tabla 18</b>	Distancias de enlace (Å) selectas para los precursores <b>L</b> .....	80
<b>Tabla 19</b>	Ángulos de enlace ( $^\circ$ ) selectos para los precursores <b>L</b> .....	81
<b>Tabla 20</b>	Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace selectos de los complejos <b>Rh</b> .....	83
<b>Tabla 21</b>	Distancias de enlace (Å) selectos de los complejos <b>Ru</b> .....	86
<b>Tabla 22</b>	Ángulos de enlace y ángulos diedrales ( $^\circ$ ) selectos de los complejos <b>Ru</b> .....	86
<b>Tabla 23</b>	Optimización del disolvente y tiempo de reacción de las condiciones de reacción. ....	88
<b>Tabla 24</b>	Optimización de las condiciones de reacción para la reacción catalítica. ....	89
<b>Tabla 25</b>	Elección del mejor catalizador <b>Rh</b> para la reacción .....	89
<b>Tabla 26</b>	Conversión de distintos aldehídos manteniendo el ácido fenilborónico .....	90
<b>Tabla 27</b>	Conversión de distintos ácidos borónicos manteniendo el benzaldehído .....	91

---

## ÍNDICE DE REACCIONES

<b>Reacción 1</b> Síntesis general de las sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio .....	25
<b>Reacción 2</b> Método A para síntesis de los compuestos de rodio(I) .....	42
<b>Reacción 3</b> Método B para síntesis de los compuestos de rodio(I) .....	43
<b>Reacción 4</b> Método A para síntesis de los compuestos de rutenio(II).....	58
<b>Reacción 5</b> Método B para síntesis de los compuestos de rutenio(II) .....	59
<b>Reacción 6</b> Arilación de benzaldehído con ácido fenilborónico .....	88

## ABREVIATURAS

Å	Angstrom ( $1 \times 10^{-10}$ )	IAd	Diadamantilimidazol-2-ilideno
Ag <sub>2</sub> O	Óxido de plata(I)	IBn	Dibencilimidazol-2-ilideno
BINAP	Bis(difenilfosfin)binaftilo	IE	Impacto electrónico
°C	Grados Celsius	IR	Infrarrojo
[Rh]	Catalizador de rodio	<sup>n</sup> J <sub>A-B</sub>	Acoplamiento entre A y B a <i>n</i> enlaces de distancia
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado	<sup>TS</sup> J <sub>A...B</sub>	Acoplamiento entre A y B a través del espacio
CG-MS	Cromatografía de gases acoplado a masas	KOtBu	Tert-butóxido de potasio
COSY	Correlación espectroscópica	LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
CO	Carbonilo	[M <sup>+</sup> ]	Ion molecular
C=O	Enlace doble carbono-oxígeno	M-C	Enlace metal-carbono
C≡N	Enlace triple carbono-nitrógeno	M-NHC	Enlace metal-carbono N-heterocíclico
DAC	Diamidocarbeno	MHz	Megahertz
1,2-DCE	1,2-dicloroetano	μM	Micromolar
DFT	Teoría de funcionales de la densidad	ND	No detectado
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado	NHC	Carbena N-heterocíclico
DNP	Dinitrofenilo	NR	No reaccionó
DRX	Difracción de Rayos X	ppm	Partes por millón
eV	Electronvoltio	R	Sustituyente R
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo rápido de átomos	RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13
GEA	Grupo electroattractor	RMN <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética Nuclear de flúor-19
HEP	Parámetro electrónico de Huynh	RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno
HMBC	Conectividad Heteronuclear a Enlaces Múltiples	RMN <sup>31</sup> P	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo-31
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado	TEP	Parámetro electrónico de Tolman
HSQC	Correlación cuántica heteronuclear única	$\nu_{CO}$	Frecuencia de estiramiento del carbonilo
Hz	Hertz	%V <sub>bur</sub>	Porcentaje de volumen enterrado

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 Carbenos

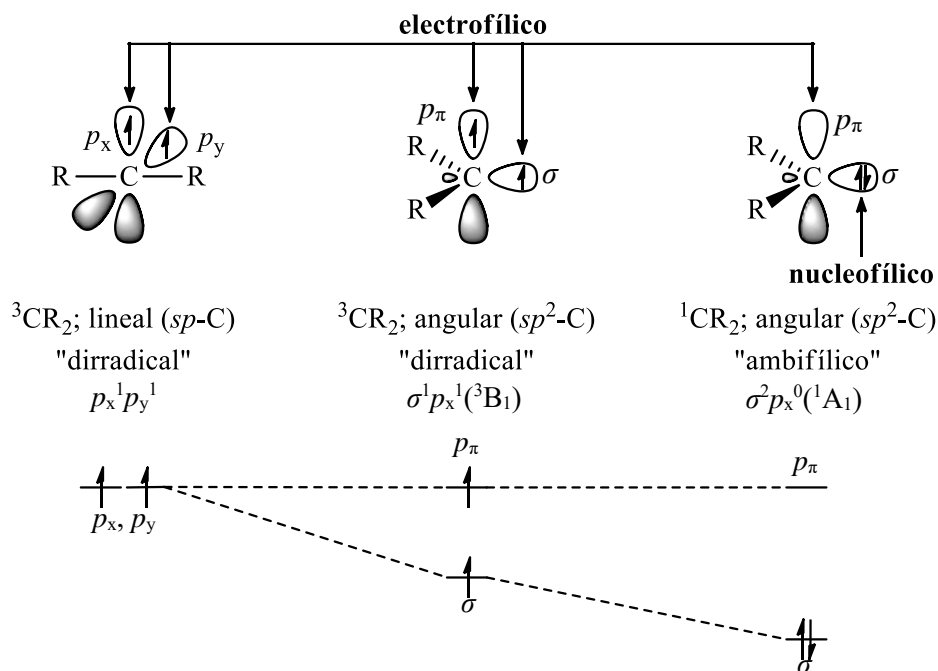
De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) un carbeno se define como “*la especie eléctricamente neutra  $H_2C$ : y sus derivados, en donde el carbono está unido covalentemente a dos grupos univalentes de cualquier tipo o un grupo divalente, y posee dos electrones libres que pueden tener espín apareado (estado singulete) o espín desapareado (estado triplete)*”.<sup>1</sup> De forma general, los carbenos son compuestos neutros  $R_2C$ : derivados del metileno ( $H_2C$ :), que consta de un átomo de carbono divalente con solo seis electrones de valencia.

La geometría del carbono carbénico puede ser lineal o angular, siendo dependiente del grado de hibridación. La geometría lineal conlleva un átomo de carbono con hibridación  $sp$  con dos orbitales  $p$  no enlazantes energéticamente degenerados ( $p_x$  y  $p_y$ ). Por su parte, la geometría angular es adoptada cuando el átomo de carbono posee una hibridación  $sp^2$ . En la transición de hibridación  $sp$  hacia  $sp^2$ , la energía de un orbital  $p$  (nombrado  $p_\pi$ ) permanece sin un cambio notable; mientras que el nuevo orbital híbrido  $sp^2$  formado (nombrado  $\sigma$ ) es energéticamente estabilizado.

El carbeno lineal puede poseer únicamente la configuración electrónica  $p_x^1 p_y^1$ , debido a la degeneración de los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  (espín total de  $S = 1$ , multiplicidad de espín  $M = 3$ ). Por otra parte, cuatro configuraciones electrónicas son las posibles para el carbono carbénico en especies angulares. Los dos electrones no enlazantes pueden ocupar individualmente los dos orbitales  $\sigma$  y  $p_\pi$  con espines paralelos ( $\sigma^1 p_\pi^1$ ) que conduce a un estado triplete basal ( $^3B_1$ ). Asimismo, los dos electrones no enlazantes pueden estar apareados en el orbital energéticamente más favorable  $\sigma$  ( $\sigma^2 p_\pi^0$ ) que lleva a un estado singulete basal ( $^1A_1$ ). Un adicional estado singulete ( $\sigma^0 p_\pi^2$ , estado  $^1A_1$ ), generalmente menos estable, y un estado singulete excitado con una ocupación de espines antiparalelos en los orbitales  $\sigma$  y  $p_\pi$  ( $\sigma^1 p_\pi^1$ , estado  $^1B_1$ ) son posibles, pero no de mayor relevancia.

Las propiedades y reactividades de los carbenos angulares están determinadas principalmente por su multiplicidad de espín del estado basal.<sup>2</sup> Los orbitales ocupados en carbenos tripletes son insaturados (capa abierta) y pueden alojar un electrón más de espín opuesto cada uno. Esto implica asignar un carácter *electrofílico* o *dirradical* al carbono carbénico triplete. Los carbenos singuletes, por otro lado, contienen un orbital  $\sigma$  ocupado plenamente (capa cerrada, nucleofílico) y un orbital  $p_\pi$  vacío (electrofílico). La existencia de un sitio electrofílico y otro nucleofílico da a los carbenos singuletes un carácter *ambifílico*.

La multiplicidad del estado basal en los carbenos es determinada por las energías relativas de los orbitales  $\sigma$  y  $p_\pi$ , **Figura 1.1**. Cálculos cuánticos realizados por Hoffman y colaboradores demostraron que una diferencia energética de alrededor 2 eV se libera para la estabilización del estado singlete basal ( $^1A_1$ ), mientras que una diferencia energética de menos de 1.5 eV entre las energías relativas de los orbitales favorece el estado triplete basal ( $^3B_1$ ).<sup>3</sup>



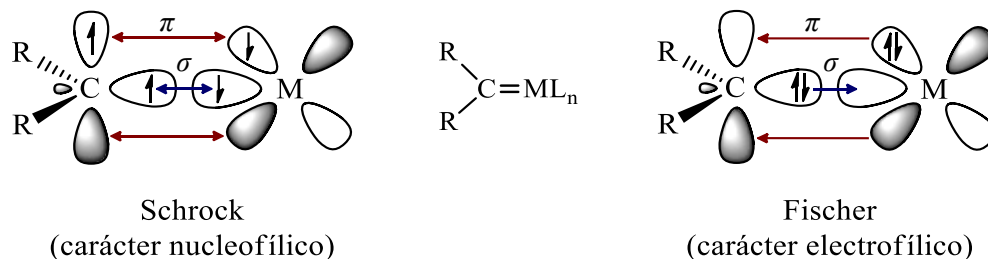
**Figura 1.1** Relación entre el ángulo de enlace del carbono e hibridación<sup>4</sup>

## 1.2 Carbenos tipo Schrock y Fischer

Existen esencialmente dos tipos de complejos de metales de transición con ligandos carbenos. Estos son los carbenos de tipo Fischer<sup>5,6</sup> y los tipo Schrock<sup>7,8</sup>, los cuales llevan el nombre en honor a sus descubridores. La fórmula general para los complejos de carbenos tipo Schrock y Fischer es  $R_2C=ML_n$ , **Figura 1.2**. Los carbenos tipos Schrock forman dos enlaces covalentes a través de la interacción del fragmento triplete  $R_2C$ : con el metal que posee dos electrones desapareados.<sup>7,8</sup> Estos tipos de carbenos estabilizan metales de transición de las primeras series en altos estados de oxidación, por ejemplo tantalio(III) y titanio(II), debido al enlace M-C polarizado hacia el átomo de carbono conduciendo a un carácter nucleofílico.

Los carbenos de tipo Fischer, poseen un enlace  $\sigma$  hacia el metal y un orbital  $p_\pi$  vacío para aceptar densidad electrónica.<sup>5,6</sup> Estos carbenos son considerados débiles donadores  $\sigma$  y su fuerte enlace M-C

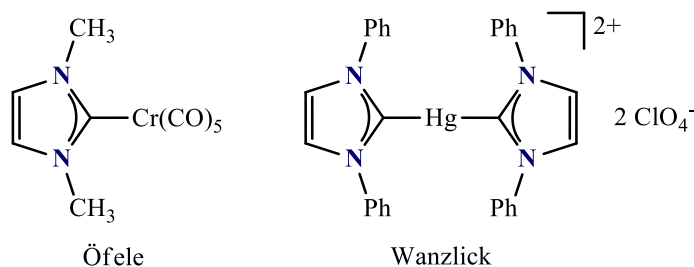
es resultado de la retrodonación  $\pi$ , por lo que metales de transición en bajos estados de oxidación que poseen alta densidad electrónica, por ejemplo cromo(0) y tungsteno(0), forman compuestos más estables.



**Figura 1.2** Representación esquemática de enlaces en complejos de carbenos<sup>9</sup>

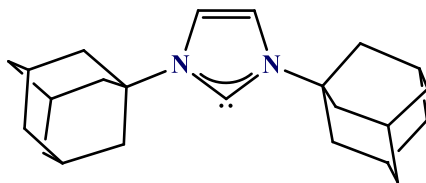
### 1.3 Carbenos N-heterocíclicos (NHC)

Los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) son una subclase especial de los carbenos tipo Fischer; sin embargo, estos últimos son considerados débiles donadores  $\sigma$ . Por su parte, los NHCs son considerados como fuertes electrodonadores  $\sigma$  con una alta nucleofilia. En un NHC al menos uno de los átomos del anillo debe ser un átomo de nitrógeno, y debe poseer un carbono divalente con un par de electrones libres.<sup>10,11,12</sup> Los compuestos derivados de estos carbenos poseen fuertes enlaces Metal-NHC. La gran mayoría de compuestos con metales de transición derivados de estos ligantes no requieren exclusión del aire y humedad, lo que facilita sus aplicaciones en diversas áreas.<sup>13,14,15</sup>



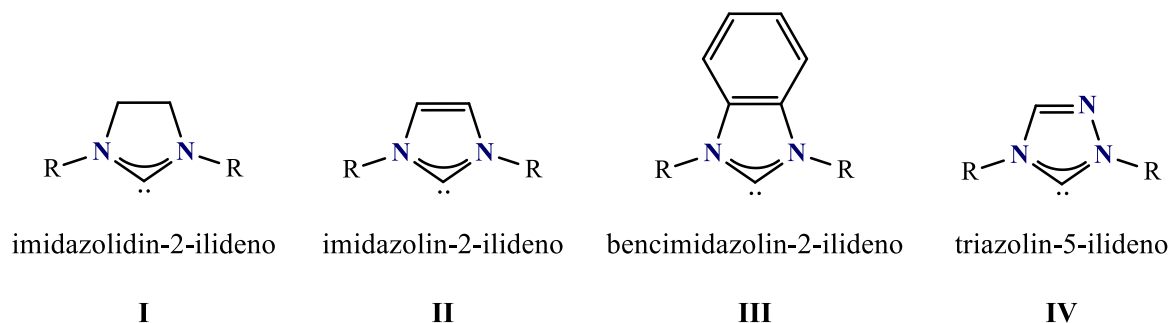
**Figura 1.3** Primeros complejos metálicos de transición de NHCs<sup>16,17</sup>

Estos carbenos fueron estudiados por Öfele<sup>16</sup> y Wanzlick<sup>17</sup> por primera vez, de forma independiente en 1968, sintetizando los primeros NHC derivados metales de transición tales como  $[\text{Cr}(\text{Ime})(\text{CO})_5]$  y  $[\text{Hg}(\text{IPh})_2](\text{ClO}_4)_2$ , **Figura 1.3**. Posteriormente, en 1991, Arduengo reportó el primer NHC libre y estable.<sup>18</sup> Este carbeno libre posee grupos adamantilo, que son estéricamente voluminosos, proporcionando la estabilidad necesaria al carbeno para ser aislado, **Figura 1.4**.



**Figura 1.4** Carbeno libre 1,3-di-1-adamantylimidazolin-2-ilideno (IAd) sintetizado por Arduengo<sup>18</sup>

Los NHCs más comunes son los diaminocarbenos cíclicos de cinco miembros, en donde el átomo de carbono está entre dos átomos de nitrógeno. Estos diaminocarbenos cíclicos pueden ser clasificados en cuatro tipos principalmente, **Figura 1.5**, los cuales son: saturado (**I**), insaturado (**II**), benzoanulado (**III**) y aquel que contiene un tercer átomo de nitrógeno (**IV**).



**Figura 1.5** Tipos de diaminocarbenos cíclicos

Los NHCs son estables y pueden ser guardados por periodos extensos de tiempo bajo atmósfera inerte. Esta inusual estabilidad es debida a la presencia de los átomos de nitrógeno, que presentan un efecto inductivo negativo y un efecto mesomérico positivo sobre el carbono carbénico, **Figura 1.6**. El efecto inductivo se debe a la electronegatividad más alta del nitrógeno en comparación con el carbono, que produce un efecto electroattractor (“*pull*”) de densidad electrónica sobre el carbono carbénico, estabilizando su orbital  $\sigma$ . Por otra parte, los pares electrónicos sobre los átomos de nitrógeno permiten la deslocalización y donación  $\pi$  (“*push*”) al orbital  $p_\pi$  vacante del carbono carbénico aumentando la densidad electrónica en este carbono. Estos dos efectos en combinación se describen como “efecto *push-pull*”.



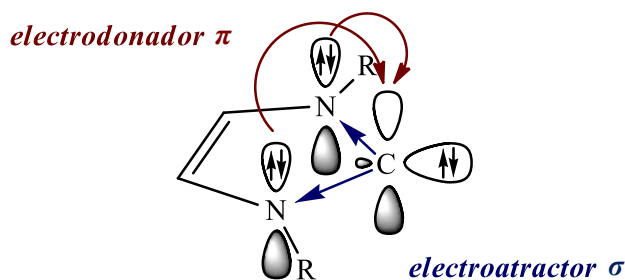


Figura 1.6 Efecto push-pull en carbenos N-heterocíclicos<sup>4</sup>

### 1.4 El enlace M-NHC

Los NHCs son clasificados como ligantes donadores  $\sigma$ /aceptores  $\pi$ ,<sup>19,20,21</sup> sin embargo, han demostrado poseer propiedades donadoras  $\pi$ .<sup>22</sup> Estas propiedades electrónicas pueden ser entendidas al considerar diagramas de orbitales moleculares, **Figura 1.7**. La capacidad donadora  $\sigma$  de los NHC es consecuencia del par electrónico en un orbital  $\sigma$  de alta energía, localizado en el carbono carbénico, lo cual confiere las propiedades donadoras  $\sigma$  que son incluso más fuertes que las fosfinas básicas.<sup>21,23</sup> Por este motivo, la principal interacción entre un NHC y un centro metálico es la donación  $\sigma$  desde el HOMO del ligante hacia los orbitales  $d$  vacíos del metal, **Figura 1.7a**.

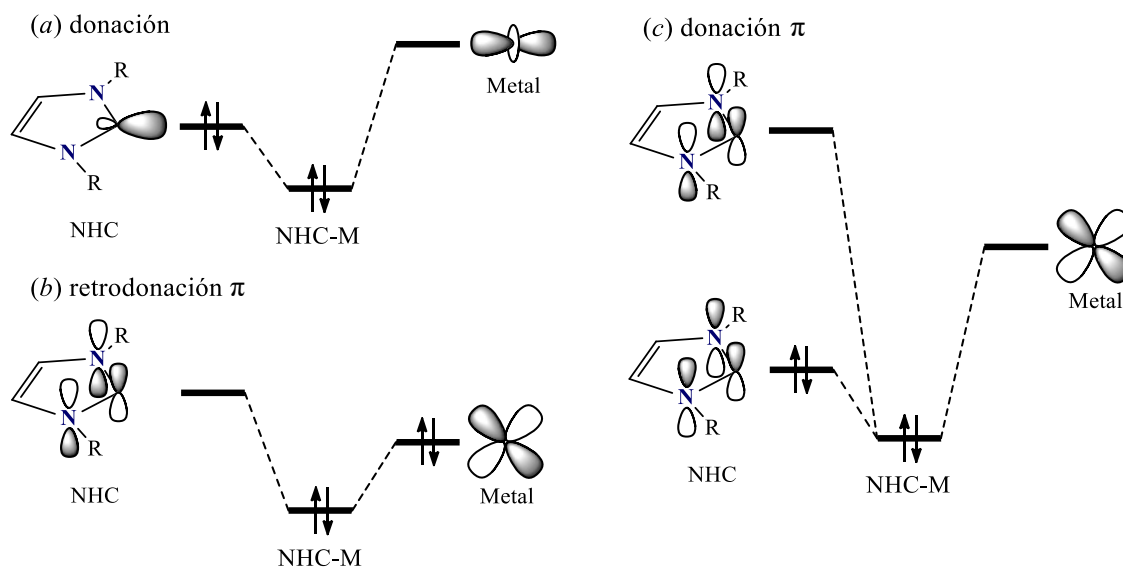


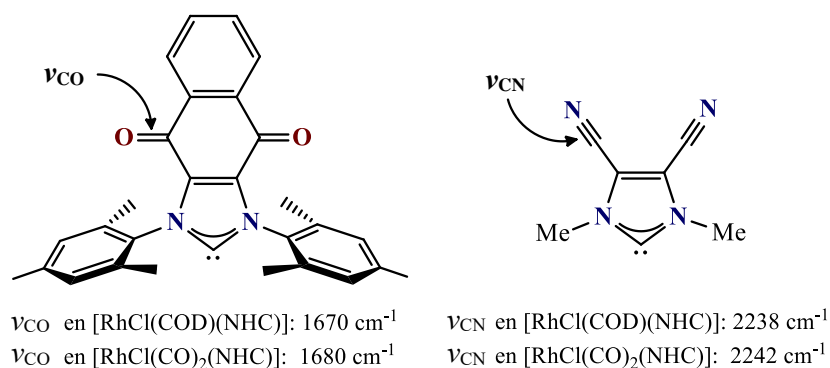
Figura 1.7 Modos de enlace en M-NHC: (a) donación  $\sigma$ , (b) retrodonación  $\pi$  y (c) donación  $\pi$ <sup>24</sup>

La característica donadora  $\sigma$  está acompañada por la capacidad aceptora  $\pi$  de los NHC. Estos pueden actuar como ligantes aceptores con metales electrónicamente ricos que puedan donar densidad electrónica de orbitales  $d$  llenos hacia orbitales  $\pi$  del NHC de similar energía, a través de una

retrodonación  $\pi$ , **Figura 1.7b**.<sup>25,26,27</sup> Por último, con metales electrónicamente deficientes, la donación del ligante NHC hacia el metal puede ser reforzada por medio de la donación de densidad electrónica desde orbitales  $\pi$  llenos en el ligante hacia orbitales  $d$  vacíos del metal, en una donación  $\pi$ , **Figura 1.7c**.<sup>28,29</sup>

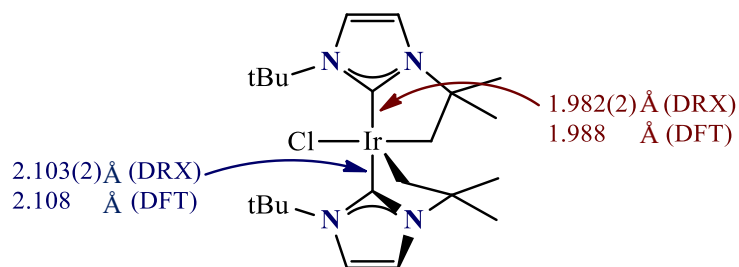
Datos estructurales fueron las primeras evidencias para evaluar el enlace  $\pi$  en algunos complejos; por ejemplo, Tulloch y colaboradores observaron que las distancias Cu-C en complejos Cu-NHC eran más cortos que los observados para enlaces  $\sigma$  Cu-C.<sup>30</sup> Por otra parte, Hu y colaboradores calcularon los orbitales moleculares en complejos de Ag-NHC, lo cual mostró interacciones  $\pi$  relevantes entre los orbitales del carbeno y los orbitales  $d$  del centro metálico.<sup>25</sup> Un posterior estudio teórico por Hu y colaboradores reveló una contribución  $\pi$  del 15-30% de la interacción de energía orbital total.<sup>26</sup>

Uno de los experimentos más representativos que demuestra la retrodonación  $\pi$  en complejos M-NHC fue reportado por Bielawski y colaboradores.<sup>31,32</sup> Utilizaron complejos Rh-NHC, donde las posiciones 4 y 5 del NHC se encontraban fusionadas con una *p*-quinona o poseían grupos nitrilos, ambos convenientes para un análisis espectroscópico por IR, **Figura 1.8**.



**Figura 1.8** Investigación espectroscópica de retrodonación  $\pi$  en compuestos NHC de rodio(I)<sup>31,32</sup>

El intercambio del COD (con poca capacidad de aceptación  $\pi$ ) por grupos CO (con alta capacidad de aceptación  $\pi$ ) permite analizar la modificación en las frecuencias de los grupos C=O y C $\equiv$ N, manifestando la presencia de la retrodonación  $\pi$  por parte del metal. El incremento en la frecuencia de estiramiento de las moléculas es indicativo del fortalecimiento de los enlaces (C=O y C $\equiv$ N) por la débil retrodonación del centro metálico en las moléculas con carbonilos.



**Figura 1.9** Complejo bis(NHC) de Ir(III) que presenta donación  $\pi$  hacia el metal<sup>28</sup>

Nolan y colaboradores presentaron un ejemplo conciso donde la donación  $\pi$  se encuentra involucrada en el enlace M-NHC. Realizaron cálculos de DFT para estudiar el enlace en complejos de iridio(III).<sup>28</sup> Las longitudes de enlace, encontrados por difracción de rayos X y calculados por DFT, para cada enlace Ir-C<sub>carbénico</sub> de la molécula no eran iguales. Ambos enlaces Ir-C<sub>carbénico</sub> están *trans* uno del otro, y esta asimetría sugiere un diferente enlace entre los dos NHCs y el átomo de iridio, **Figura 1.9**. Un análisis de orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés) indicó que el orden de enlace más corto (1.982(2) Å, 0.62) era 0.11 más grande que en el enlace más largo (2.103(2) Å, 0.51). El mayor orden de enlace, para el enlace Ir-C<sub>carbénico</sub> más corto, es resultado de la donación  $\pi$  hacia los orbitales *d* del centro metálico en este NHC.

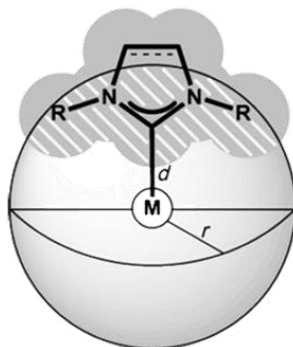
Finalmente, Jacobsen y colaboradores analizaron el enlace en una serie de complejos metálicos con cero a diez electrones *d*, para evaluar las contribuciones de donación y retrodonación  $\pi$ .<sup>22</sup> El análisis demostró que, para complejos con pocos o nulos electrones *d* existía una contribución similar de donación y retrodonación  $\pi$ . En cambio, para especies con más electrones *d* la retrodonación  $\pi$  domina en la interacción de los orbitales *p* del NHC con los orbitales *d* del metal.

Como se ha mostrado, la naturaleza del enlace M-NHC ha sido evidenciada experimental y teóricamente, mostrando la complejidad de este enlace y cómo la estructura del NHC puede afectar las propiedades electrónicas del centro metálico,

### 1.5 Propiedades estéricas y electrónicas de NHC

En general, los ligantes son caracterizados por dos parámetros que tienen influencias en la propiedades y reactividades de sus respectivos complejos. El primer parámetro es el factor estérico que un ligante impone sobre el centro metálico, y que depende en gran medida de los *N*-sustituyentes, considerando su arreglo en el espacio.

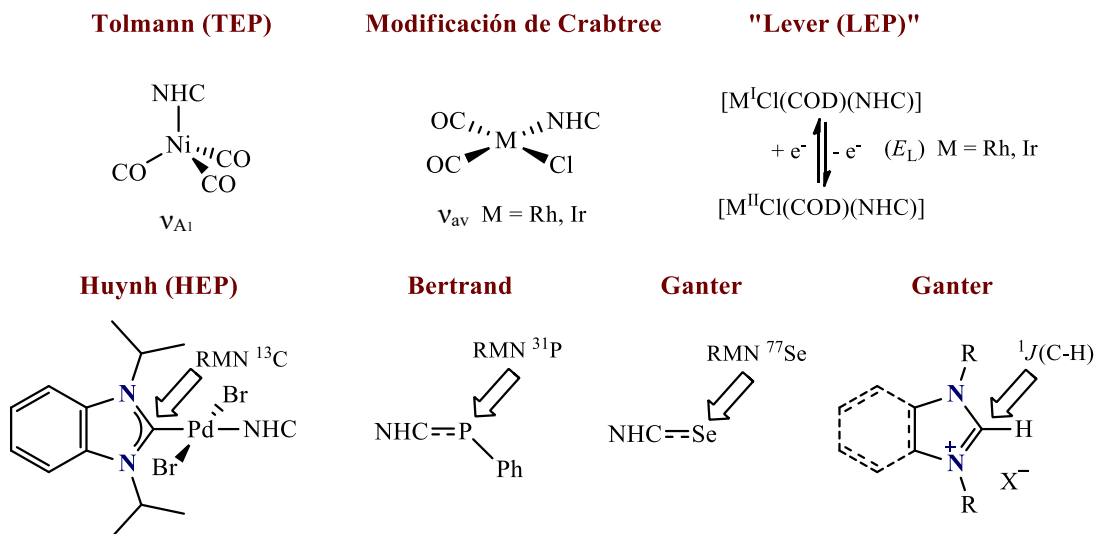
El método del “volumen enterrado”, desarrollado por Nolan, Cavallo y colaboradores, cuantifica la demanda estérica de varios NHCs utilizando un solo parámetro. El valor  $\%V_{bur}$  de un NHC se refiere al porcentaje de una esfera ocupado o “enterrado” por el ligante bajo la coordinación a un metal que se encuentra en el centro de una esfera, **Figura 1.10**.<sup>33-35</sup> Un radio de 3.5 Å para la esfera y una distancia de 2.0 Å entre el metal y el carbono carbénico coordinado son la elección común para el cálculo de este parámetro, el cual se realiza a partir de la estructura cristalina del complejo. Un ligante más estéricamente demandante conlleva a un valor de  $\%V_{bur}$  más grande.



**Figura 1.10** Ilustración gráfica del volumen enterrado ( $\%V_{bur}$ )<sup>36</sup>

El segundo es el parámetro electrónico, que contiene las contribuciones de la donación  $\sigma$  y  $\pi$ , junto con las propiedades  $\pi$ ceptoras. Este parámetro se encuentra relacionado con los orbitales moleculares de frontera del ligante. La habilidad donadora del NHC corresponde al orbital molecular ocupado más alto (HOMO); por su parte, la capacidad aceptora se asigna al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Estos dos factores característicos para todos los ligantes son llamados en conjunto propiedades estereoelectrónicas, y pueden ser moduladas por la estructura del heterociclo (saturado, insaturado o benzoanulado) y de los *N*-sustituyentes.

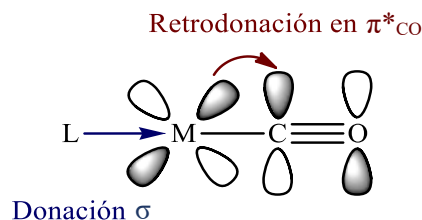
Diversas metodologías han sido desarrolladas para evaluar las propiedades estereoelectrónicas de los ligantes, **Figura 1.11**. Huynh ha analizado estos métodos, que incluyen aproximaciones experimentales y teóricas.<sup>37</sup> Algunos de las metodologías más frecuentemente usadas son:



**Figura 1.11** Métodos experimentales usados para la evaluación donador-aceptor de NHCs<sup>37</sup>

a) Parámetro electrónico de Tolman (TEP)

El parámetro electrónico de Tolman (TEP) es el método más usado para evaluar las propiedades electrónicas de los NHCs. Este método está basado en las frecuencias de estiramiento en IR de los ligantes carbonilo de los complejos  $[Ni(CO)_3L]$ .<sup>38,39</sup> Las frecuencias de estiramiento están relacionadas directamente con la densidad electrónica en el metal. Un fuerte donador induce una alta densidad electrónica en el centro metálico, lo que fortalece el enlace metal-carbono debido a la retrodonación en el orbital de antienlace  $\pi^*_{CO}$ , mientras que debilita el enlace triple carbono-oxígeno, **Figura 1.11**. Si la densidad electrónica en el metal es baja, el enlace triple carbono-oxígeno es más fuerte. El TEP fue originalmente propuesto para fosfinas terciaras y fosfitos, pero fue posteriormente aplicado a NHCs.

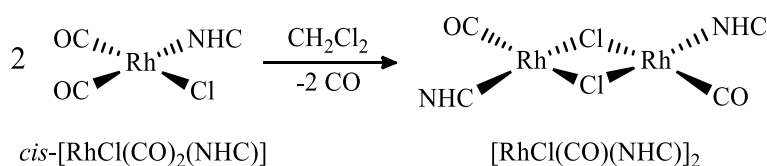


**Figura 1.12** Retrodonación del metal hacia el orbital  $\pi^*$  del carbonilo

La limitante de este método es consecuencia de la alta toxicidad, inestabilidad y bajo punto de ebullición del  $[Ni(CO)_4]$ . Por lo que, un limitado número de NHCs han sido evaluados con esta aproximación. Una alternativa para la evaluación del TEP son los complejos de iridio(I) y rodio(I) de tipo *cis*- $[MCl(CO)_2(NHC)]$ , que son estables al aire y la humedad.<sup>40</sup> Crabtree y colaboradores

establecieron una regresión lineal entre el TEP y la frecuencia promedio  $\nu_{av}(\text{CO})$  de los carbonilos, empleando los complejos del tipo  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ . Esta correlación fue posteriormente mejorada por Nolan, que usó un conjunto más amplio de valores experimentales.<sup>41</sup> Tonner y Frenking utilizaron los complejos de  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$  para establecer una regresión lineal entre el TEP y  $\nu_{av}(\text{CO})$ .<sup>19</sup> Finalmente, Plenio y colaboradores correlacionaron los valores de  $\nu_{av}(\text{CO})$  de complejos de rodio e iridio para unificar una escala entre estos centros metálicos.<sup>42</sup>

La mayoría de los complejos del tipo  $[\text{MCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$  estudiados son de rodio(I), han sido reportados como estables al aire y la humedad. Sin embargo, la descomposición puede ocurrir para algunos de estos compuestos. Esta descomposición ocurre vía pérdida de un ligante carbonilo y posterior dimerización del fragmento restante para dar  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NHC})]_2$ , **Figura 1.13**.



**Figura 1.13** Descomposición de *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$  por disociación de  $\text{CO}$ <sup>37</sup>

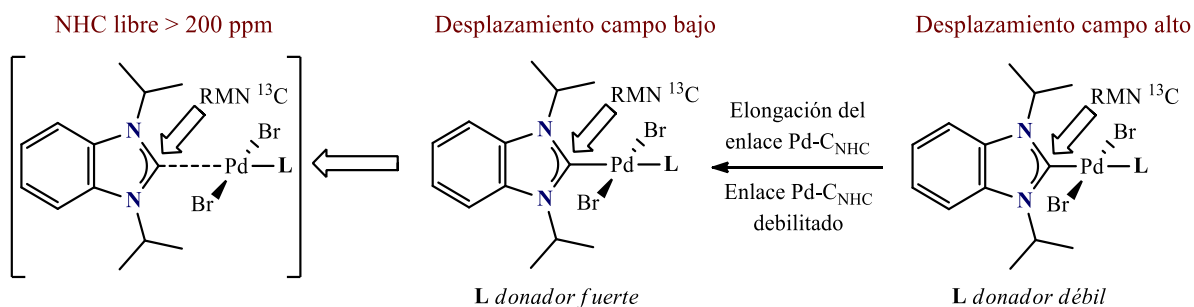
Esta dimerización puede ocurrir en solución a temperatura ambiente durante la cristalización<sup>32,42</sup> y es acelerado a altas temperaturas.<sup>43</sup> En un estudio cinético por Hermann y colaboradores se usaron tres distintos complejos NHC derivados de imidazol con sustituyentes bencilo (IBn), los cuales fueron analizados por espectroscopía IR. La velocidad de reacción incrementa en el orden  $\text{IBn} < \text{IBn}^{\text{Cl}_2} < \text{IBn}^{\text{CN}_2}$ , lo que sugiere que complejos con donadores débiles o mejores aceptores  $\pi$  son menos estables comparados con aquellos con donadores fuertes.<sup>43</sup>

#### b) Parámetro electrónico de Lever (LEP)

La metodología, introducida en 1990 por Lever<sup>44</sup>, involucra la determinación del potencial redox del centro metálico. Los valores no son una medida directa de la fuerza donadora de los ligantes, pero reflejan su capacidad para estabilizar un metal en un estado de oxidación determinado. Un incremento en la capacidad donadora del ligante, conlleva a disminuir el potencial del centro metálico. Esta técnica ha sido usada con metales que exhiben propiedades redox reversibles o cuasi reversibles, como lo son Ir<sup>45</sup>, Rh<sup>42</sup>, Fe<sup>46</sup> y Ru<sup>47</sup>; y ligantes que no contienen otros grupos con actividad redox.<sup>48,49</sup> Esta propuesta electroquímica es superior en términos de precisión y exactitud con respecto a las metodologías basadas en carbonilos, debido a que en IR se obtienen bandas de los estiramientos de los carbonilos.<sup>37</sup>

c) Parámetro electrónico de Huynh (HEP)

Huynh y colaboradores introdujeron esta metodología para la evaluación de varios tipos de fosfinas y NHCs.<sup>50,51</sup> El método se basa en el análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$  de complejos NHC de paladio(II) del tipo *trans*-[PdBr<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy)L]. El valor HEP es la medida de la influencia *trans* del ligante L en el desplazamiento de la señal en RMN de  $^{13}\text{C}$  del ligante <sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy, **Figura 1.14**.



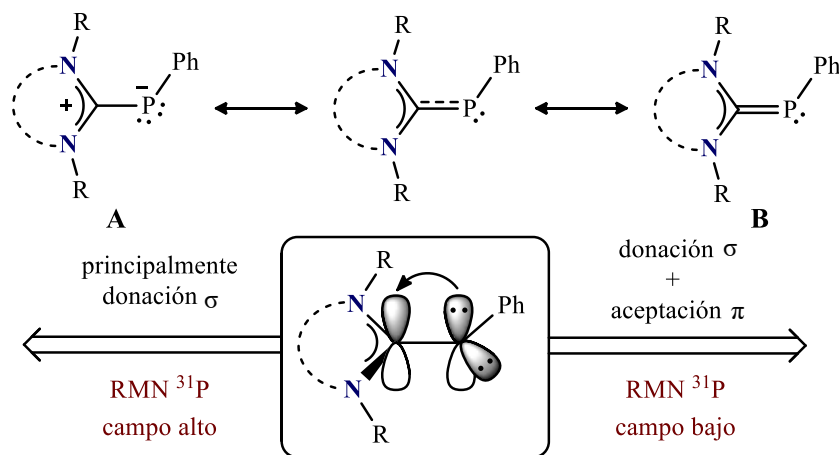
**Figura 1.14** Relación entre desplazamiento químico de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } y fuerza del ligante donador<sup>50,51</sup>

Empíricamente, se encontró que un ligante donador más fuerte induce un desplazamiento a campo bajo; mientras que, un donador débil conduce a un desplazamiento a campo alto. Por lo tanto, un donador L *trans* más fuerte debilita el enlace Pd-<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy más que uno débil (influencia *trans*), induciendo un mayor carácter “<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy libre” que conduce a un desplazamiento hacia campo bajo.

Existen diversas ventajas que hacen al HEP una metodología más eficaz en comparación con los métodos basados en carbonilos y las mediciones electroquímicas. Por ejemplo, en contraste con la espectroscopía IR (bandas) o la voltamperometría cíclica (ondas), las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } se detectan con mayor precisión como señales finas. Por otra parte, el fragmento [PdBr<sub>2</sub>(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>-bimy)] es un pobre aceptor  $\pi$ , consecuencia de la alta electronegatividad del paladio entre los metales de transición, que tiende a retener sus electrones de valencia. Esto conlleva a que el HEP detecte principalmente la habilidad donadora  $\sigma$  del ligante L. Y, finalmente, permite la detección de variaciones sutiles en la estructura de ligantes que otras metodologías son incapaces de resolver.<sup>37</sup>

d) Aductos carbeno N-heterocíclico-fosfinideno.

En 2013, Bertrand y colaboradores propusieron el uso de aductos carbeno N-heterocíclico-fosfinideno para la evaluación de las propiedades aceptoras  $\pi$  de carbenos.<sup>52</sup> Esta metodología se basa en las formas resonantes de los aductos, que pueden ser fosfinidenos (**A**) o fosfoalquenos (**B**), **Figura 1.15**.



**Figura 1.15** Relación entre las formas de resonancia de los aductos y su espectroscopía RMN  $^{31}\text{P}$  <sup>37</sup>

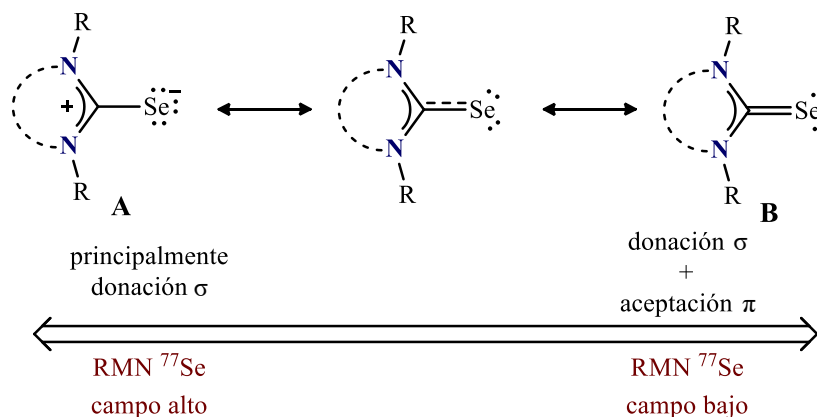
Aceptores  $\pi$  débiles adoptarían una estructura cercana a la forma **A**, en donde el carbeno actúa principalmente como un donador  $\sigma$ , conduciendo a un fósforo rico en densidad electrónica. Esto generará una resonancia de  $^{31}\text{P}$  a campo alto (menores ppm). La forma **B** está presente con fuertes aceptores  $\pi$  produciendo un fósforo desprotegido, y una resonancia de  $^{31}\text{P}$  a campo bajo (mayores ppm) es obtenida.

Es importante remarcar que este método no necesariamente determina la propiedad aceptora  $\pi$  pura de un NHC. De hecho, es la magnitud de la aceptación del carbeno lo que se está midiendo, la cual no está completamente influenciada por (i) la propiedad aceptora  $\pi$  del carbeno solamente, sino también por (ii) la densidad electrónica total en el fósforo. La última se ve afectada por la habilidad donadora del carbeno. En un enlace sinérgico clásico de un ligante hacia un centro metálico la donación de un par libre coexiste con la retrodonación, la cual produce un carácter de enlace doble. Es por esto que no puede ser independiente de la habilidad donadora.

#### e) Selenoureas

Inspirado en el trabajo de Bertrand, Ganter propuso una serie de selenoureas en el mismo año que se presentaron los aductos NHC-fosfinideno.<sup>53</sup> El uso de espectroscopía RMN de  $^{77}\text{Se}$  en estos compuestos permite la medición de la aceptación  $\pi$  en carbenos, con estructuras de resonancias similares a los fosfinidenos y fosfoalquenos que pueden ser propuestas para las selenoureas, **Figura 1.16**.<sup>54</sup> La fácil preparación de estos compuestos ha propiciado un amplio estudio de diversos NHCs, en comparación con los aductos de fósforo.





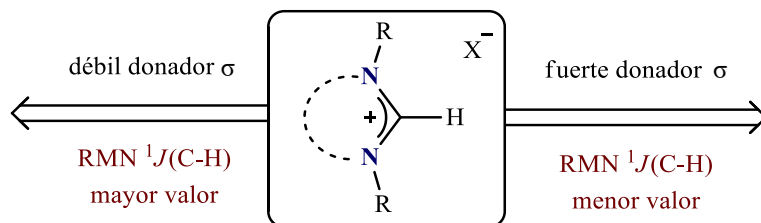
**Figura 1.16** Relación entre las dos formas de resonancia de las selenoureas y su espectroscopía RMN  $^{77}\text{Se}$ <sup>37</sup>

Los datos de RMN de  $^{77}\text{Se}$  cubren un intervalo más grande de desplazamientos comparado con el sistema fosfinideno; en acetona- $d_6$  de -4 ppm a 1180 ppm y para  $\text{CDCl}_3$  de -56 ppm a 616 ppm. Ganter y colaboradores, además, establecieron una correlación lineal entre los desplazamientos de RMN de los núcleos de  $^{31}\text{P}$  y  $^{77}\text{Se}$  de los aductos fosfinideno y las selenoureas, respectivamente.<sup>55</sup> Observaron la misma tendencia general con respecto a las propiedades aceptoras  $\pi$  para la mayoría de los casos.

Nolan y colaboradores posteriormente realizaron estudios computacionales para explorar la relación entre el apantallamiento del centro de selenio y las propiedades electrónicas de los NHCs.<sup>56</sup> El estudio demostró que el  $\delta_{\text{Se}}$  está correlacionado con la brecha energética entre el orbital del par libre en el selenio y el orbital  $\pi^*$  vacío correspondiente al enlace Se-NHC. El análisis de descomposición de la energía de enlace indicó una buena correlación entre la contribución  $\pi$  al enlace y el desplazamiento químico, con nula correlación por parte de la contribución  $\sigma$ . Esto confirma que esta metodología es capaz de cuantificar la habilidad de los NHCs a aceptar densidad electrónica  $\pi$ .

f) Constante de acoplamiento  $^1J(\text{C-H})$

Las sales de azolio son los precursores más comunes para complejos NHC, y pueden ser posiblemente considerados como “complejos”, donde el carbeno se encuentra coordinado al protón. Ganter y colaboradores propusieron que la constante de acoplamiento heteronuclear  $^1J(\text{C-H})$  de una sal de azolio puede ser usada para medir la capacidad donadora  $\sigma$  del respectivo NHC.<sup>55</sup> Se hipotetizó que la magnitud de la constante de acoplamiento también correlaciona inversamente con la fuerza donadora  $\sigma$  del NHC. Entonces, un débil donador produce un valor  $^1J(\text{C-H})$  más grande, y un fuerte donador produce un valor de la constante de acoplamiento más pequeño, **Figura 1.17**.



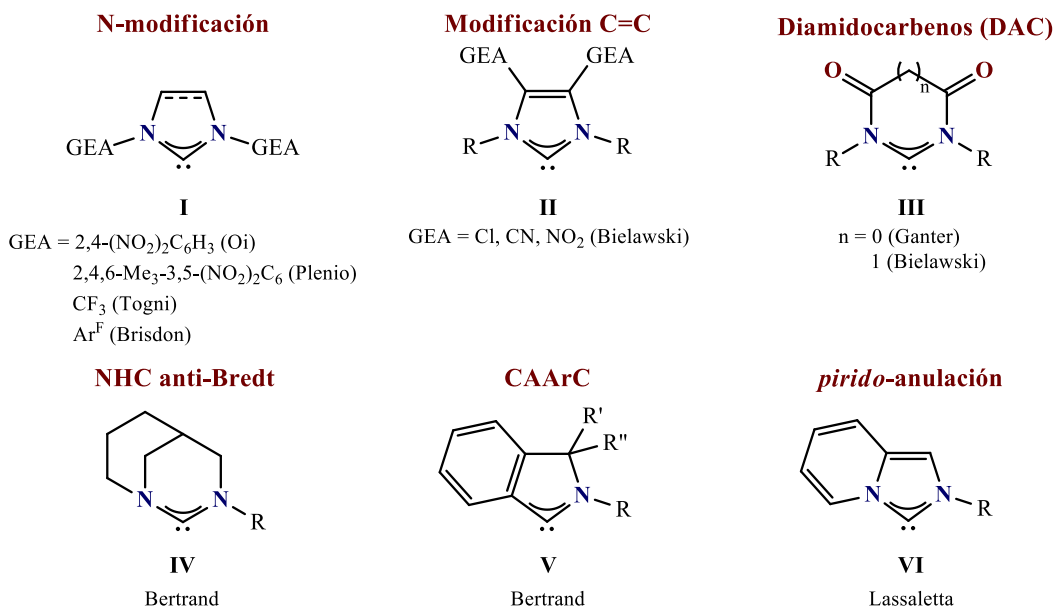
**Figura 1.17** Capacidad donadora  $\sigma$  del NHC a través de la constante de acoplamiento  $^1J(\text{C-H})$

La constante de acoplamiento puede ser obtenida del espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  acoplado a  $^1\text{H}$ , o de las señales satélites de  $^{13}\text{C}$  del espectro RMN de  $^1\text{H}$ . Un número considerable de sales de azolio han sido analizadas con este método, y las constantes de acoplamiento cubren un intervalo de 180 a 233 Hz. Nolan y colaboradores, demostraron que el anión de las sales y la concentración de las muestras tienen un menor efecto en las constantes de acoplamiento; sin embargo, el disolvente donde se realiza la medición debe ser tomado en consideración cuando se compara un conjunto de compuestos.<sup>57</sup>

Ya que las propiedades de los NHCs en catálisis dependen de factores estéricos y electrónicos, capacidad donadora  $\sigma$  y aceptora  $\pi$ , el evaluar estas propiedades con los diversos métodos mostrados permitirá comprender mejor el funcionamiento del ligante en catálisis.

### 1.6 Modulación del carácter acepto $\pi$ de NHCs

Como se ha mencionado anteriormente, en un inicio los NHCs fueron considerados primordialmente como ligantes donadores  $\sigma$ , sin embargo, estudios experimentales y computacionales de estos compuestos sugieren que hay considerable retrodonación del metal hacia un orbital p vacío del carbeno. Diversos reportes relacionados a las propiedades electrónicas de NHCs se han enfocado en controlar este carácter acepto  $\pi$  realizando modificaciones en la estructura del ligante, **Figura 1.18**. Se describen a continuación algunas opciones de modificación relevantes para este trabajo.



**Figura 1.18** Ejemplos de NHCs con modulación del carácter aceptor  $\pi$  (GEA = grupo electroattractor)

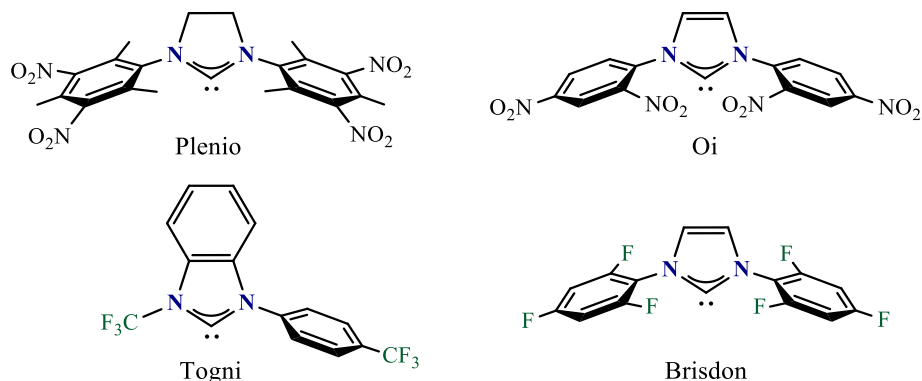
a) *N*-modificación

La introducción de grupos electroattractores (GEA) en los *N*-sustituyentes (**I**) o en el enlace doble C=C (**II**) de los NHCs, puede mejorar significativamente la retrodonación  $\pi$  del metal hacia el carbeno. Como una consecuencia de este incremento en la acidez  $\pi$  del ligante, el metal se vuelve más electrónicamente deficiente, lo que ha mostrado producir un incremento en la reactividad con respecto a aquellos que presentan una menor retrodonación  $\pi$ . Un ejemplo interesante es el trabajo realizado por Alcarazo y colaboradores.<sup>58</sup> En este estudio pudieron modular selectivamente la cicloisomerización de enealenos a través de modificar las propiedades aceptoras  $\pi$  de los ligantes NHC.

Plenio y colaboradores, por su parte, reportaron un complejo de rutenio tipo Grubbs con ligantes NHC mezclados, uno de ellos contenía grupos nitro en los *N*-sustituyentes siendo electrónicamente deficiente en comparación con el otro NHC que contenía *N*-sustituyentes mesitilo, **Figura 1.19**.<sup>59</sup> Utilizaron este catalizador en reacciones de metátesis de olefinas, encontrando una alta conversión (>99%) con una carga de catalizador baja (0.1% mol). Esta alta eficiencia fue consecuencia de que el ligante con grupos nitro es un mejor grupo saliente para generar la especie catalítica activa.

Los grupos nitro fueron usados igualmente por Oi y colaboradores para modular las propiedades electrónicas del ligante NHC.<sup>60</sup> Determinaron que los *N*-sustituyentes del tipo 2,4-dinitrofenilo (DNP)

disminuían la capacidad donadora  $\sigma$  y aumentaban la capacidad aceptora  $\pi$  del ligante, realizando mediciones IR del derivado  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ . Además, utilizando el respectivo complejo de oro(I) comprobaron su alta actividad catalítica en la reacción de hidroalcoxilación de ciclohexeno.



**Figura 1.19** Ejemplos de ligantes NHC con grupos nitro y flúor en los *N*-sustituyentes

Inspirados en el estudio de Gusev<sup>61</sup> sobre el cálculo de TEP de diversos NHCs, Togni y colaboradores sintetizaron una serie de sales de benzimidazolio asimétricas con un *N*-sustituyente trifluorometilo, **Figura 1.19**.<sup>62</sup> El análisis por IR de los complejos del tipo  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NHC})]$  derivados de estas sales reveló un comportamiento electrónico similar a los ligantes de Plenio y Oi. Además, se realizó el estudio por RMN de <sup>77</sup>Se de los aductos con selenio para apoyar esta suposición. Finalmente, se determinó la eficiencia de estos ligantes en el sistema catalítico de hidroalcoxilación de ciclohexeno, encontrando una mejor eficiencia catalítica a los reportes de Oi y colaboradores.

	NHC	I <sup>Ph</sup>	I <sup>Ph</sup> F <sub>3</sub>
E = H	<sup>1</sup> J <sub>C-H</sub> (Hz)	225.7	231.1
E = Se	δ <sup>77</sup> Se (ppm)	24.1	73.0
E = Rh	δ <sup>13</sup> C (ppm)	181.5	194.9
	<sup>1</sup> J <sub>C-Rh</sub> (Hz)	48.6	59.7

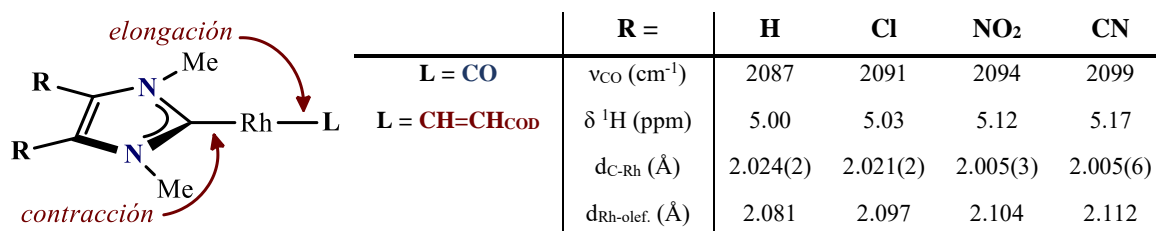
**Figura 1.20** Cambios espectroscópicos en compuestos NHC-E al introducir átomos de flúor<sup>63</sup>

Por último, Brisdon y colaboradores realizaron un estudio sistemático utilizando sales de imidazolio simétricas fluoradas, **Figura 1.20**.<sup>63</sup> La introducción de flúor en los *N*-sustituyentes arilo permitió modular las propiedades electrónicas del ligante. Utilizando la constante de acoplamiento <sup>1</sup>J(C-H) de las sales se determinó que el ligante menos donador  $\sigma$  era el fluorado, y haciendo uso del desplazamiento de <sup>77</sup>Se de las selenoureas aquel que presento un mayor carácter aceptor  $\pi$  fue también

el fluorado. Finalmente, al probar la actividad catalítica de los complejos de Rh(I) en la reacción de transferencia de hidrógeno sobre acetofenona, se observó que las conversiones de los NHCs fluorados eran mejores que con la contraparte no fluorada.

b) Modificación C=C

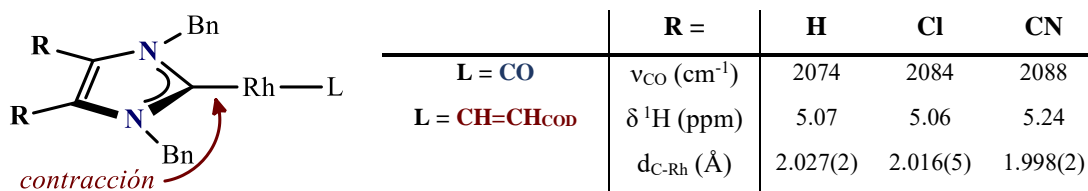
Con respecto a la modificación del enlace doble C=C (**II**) en el heterociclo, Bielawski y colaboradores sintetizaron una serie de sales de imidazolio 4,5-disustituidas con grupos H, Cl, CN y NO<sub>2</sub>, y sus respectivos complejos de Rh(I).<sup>31</sup> Haciendo uso de los desplazamientos químicos de la olefina *trans* y las frecuencias de estiramiento del carbonilo *trans* al NHC correlacionaron el carácter aceptor  $\pi$  del ligante, **Figura 1.21**.



**Figura 1.21** Cambios espectroscópicos y estructurales al modular la capacidad aceptor  $\pi$  del NHC en complejos de Rh(I)<sup>31</sup>

Los desplazamientos químicos de la olefina son indicativos de la densidad electrónica en el metal influenciada por el NHC; una alta densidad electrónica en el metal conlleva una disminución del orden de enlace en la olefina. El desplazamiento de RMN de <sup>1</sup>H de los hidrógenos *trans* a campo bajo es indicativo de un centro metálico más deficiente electrónicamente, como se observa para el grupo ciano. Con respecto a los carbonilos, la mayor frecuencia corresponde también para el grupo ciano indicando una menor retrodonación por parte del metal hacia el carbonilo. Para confirmar los datos de RMN e IR, se realizó el análisis estructural de los complejos tipo [RhCl(COD)(NHC)]. Particularmente, la longitud de enlace promedio Rh-(olefina) se elonga, mientras que la longitud de enlace Rh-C se contrae conforme el carácter aceptor  $\pi$  del ligante se incrementa.

Herrmann y colaboradores realizaron un estudio similar con sales de imidazolio 4,5-disustituidas, usando igualmente complejos de Rh(I).<sup>43</sup> Utilizando los desplazamientos químicos del carbono carbénico y de las olefinas, junto con las frecuencias del carbonilo *trans* al NHC encontraron una correlación similar a la descrita por Bielawski. El grupo ciano induce una mayor acidez  $\pi$  en el NHC, como lo demuestran los datos espectroscópicos, **Figura 1.22**. Al mismo tiempo, la longitud de enlace Rh-C se contrae al introducir un grupo electroattractor más fuerte, indicando una mayor retrodonación del metal hacia el NHC.



**Figura 1.22** Cambios espectroscópicos y estructurales en complejos de Rh(I) con NHCs 4,5-disustituidos<sup>43</sup>

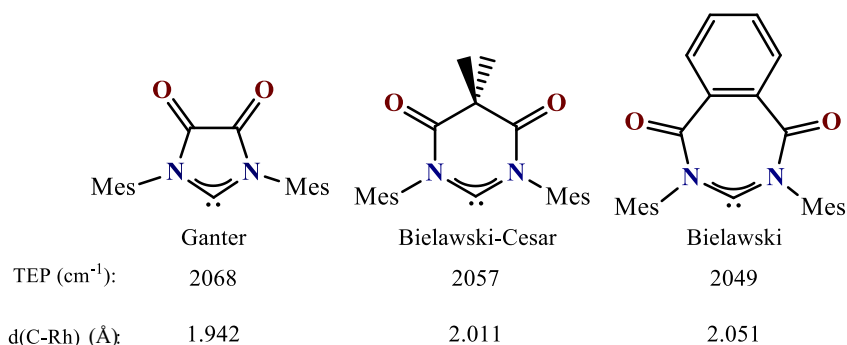
c) *N,N'*-diamidocarbenos (DAC)

La poca capacidad que poseen los diaminocarbenos para realizar reacciones de inserción de enlaces C-H no activados, activar H<sub>2</sub>, ciclopropanación de olefinas y fijar CO para formar cetenas, como consecuencia de su reducido carácter electrofílico, esto inspiró a Bielawski y colaboradores a diseñar una alternativa para la activación de moléculas pequeñas. Este reducido carácter electrofílico es principalmente debido al carácter donador de los pares electrónicos de los grupos amino hacia el orbital p vacío del carbono carbénico. Para modular esta donación se pensó en mantener estos pares electrónicos lejos del orbital vacío con la inclusión de grupos carbonilo adyacentes a los nitrógenos. Los carbenos libres derivados de estos *N,N'*-diamidocarbenos (DACs) mostraron no sólo carácter electrofílico al activar enlaces C-H, fijar CO reversiblemente y forma cetoiminas; además, mantuvieron su carácter nucleofílico.<sup>64</sup>

A partir del DAC prepararon el complejo [IrCl(COD)(NHC<sup>DAC</sup>)] donde el estudio de RMN mostró un desplazamiento del carbono carbénico en 231.3 ppm, que está significativamente desplazado a campo bajo en comparación con los complejos de iridio(I) derivados de imidazol y benzimidazol (180-208 ppm).<sup>41</sup> Este inusual desplazamiento es atribuido a la reducida densidad electrónica en el carbono carbénico debido a la deslocalización entre los átomos de nitrógeno y los carbonilos adyacentes. Para medir su capacidad donadora prepararon el derivado [IrCl(CO)<sub>2</sub>(NHC<sup>DAC</sup>)]. Utilizando el método de Nolan, el TEP fue calculado con un valor de 2057 cm<sup>-1</sup>, un valor similar al obtenido para complejos metálicos análogos que contienen PCy<sub>3</sub>.<sup>41</sup>

Bielawski, Cesar y colaboradores reportaron posteriormente el derivado con mesitilos como *N*-sustituyentes y obtuvieron el complejo de Rh(I) del tipo [RhCl(COD)(DAC)].<sup>65</sup> El desplazamiento químico del carbono carbénico en 245.2 ppm se encuentra desplazado hacia campo bajo, teniendo como referencia los NHCs convencionales (175-225 ppm). La estructura cristalina del complejo presenta una distancia de enlace C-Rh de 2.011 Å, un valor más corto que para aquellos NHCs de seis miembros. Esta distancia refleja una fuerte interacción entre el carbeno y el centro metálico,

debido probablemente a una mayor retrodonación del centro metálico al NHC, **Figura 1.23**. El valor de TEP para el complejo con carbonilos [RhCl(CO)<sub>2</sub>(DAC)] es de 2057 cm<sup>-1</sup>.



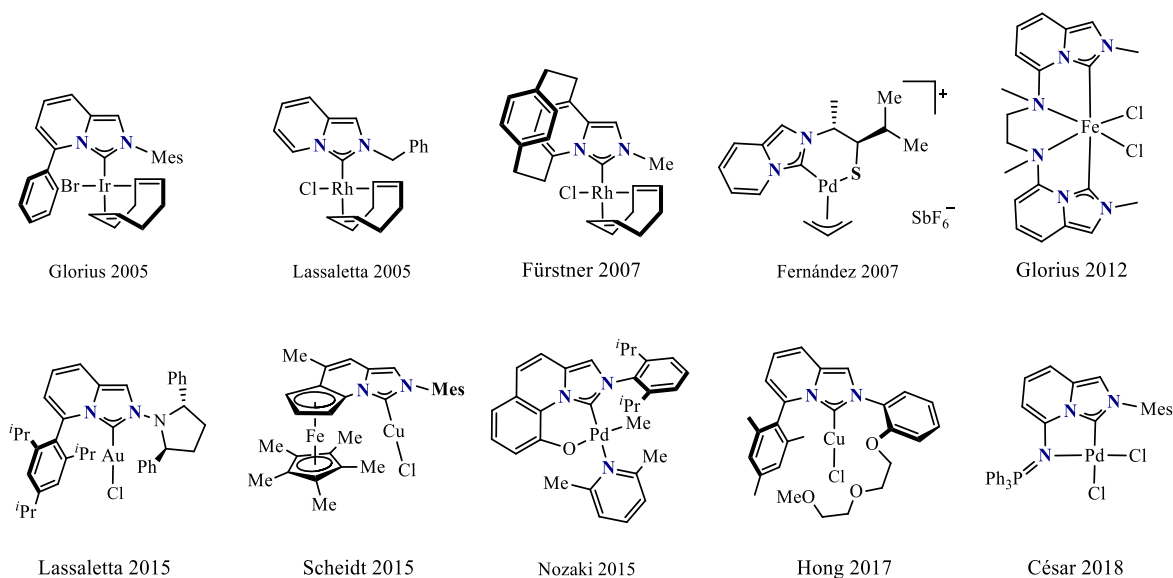
**Figura 1.23** Valores de TEP y distancias de enlace en DACs de rodio(I) <sup>65,66,67</sup>

El interés sobre estos nuevos NHCs conllevó la síntesis de dos DACs de cinco y siete miembros por parte de Ganter<sup>66</sup> y Bielawski<sup>67</sup>, respectivamente. El complejo del tipo [RhCl(CO)<sub>2</sub>(DAC)] derivado del anillo de cinco miembros mostró un TEP de 2068 cm<sup>-1</sup>, siendo uno de los mayores valores reportados de TEP para complejos de NHCs (2032-2069 cm<sup>-1</sup>).<sup>37</sup> Este alto valor de TEP para la oxolamida de Ganter es indicativo de un ligante donador neto más débil o un mejor aceptor. La distancia de enlace C-Rh de 1.942 Å en el complejo [RhCl(COD)(DAC)] es la más pequeña reportada para NHCs derivados de imidazol, lo cual es indicativo de una fuerte retrodonación que aumenta el orden de enlace C-Rh.<sup>68</sup> El trabajo teórico por Roesler indicó que esta oxolamida poseía un LUMO particularmente bajo, indicando un carácter aceptor  $\pi$  considerable.<sup>69</sup> Finalmente, el DAC de siete miembros reportado por Bielawski es sorprendentemente un donador más fuerte que incluso el derivado de imidazol (2051 cm<sup>-1</sup>), como lo indica su valor de TEP de 2049 cm<sup>-1</sup> (para el derivado con carbonilos), y la distancia de enlace C-Rh que es de 2.051 Å (para el derivado con COD).<sup>67</sup>

#### d) *Pirido*-anulación

Lassaletta y Glorius desarrollaron independientemente esta clase de ligantes NHC donde un anillo aromático se encuentra fusionado al imidazol. La estructura de éstos permite funcionalizar el fragmento piridina para bloquear una cara del centro metálico coordinado, o inclusive aumentar la cantidad de anillos aromáticos fusionados, **Figura 1.24**. Un único *N*-sustituyente funcionalizable en el heterociclo es consecuencia de la *pirido*-anulación. Esta clase de NHCs han sido coordinados a diversos centros metálicos como plata, oro<sup>70,71</sup>, níquel<sup>72</sup>, mercurio<sup>73,74</sup>, hierro<sup>75,76</sup>, iridio<sup>77,78</sup>, molibdeno<sup>79</sup>, cobre<sup>80</sup>, rutenio<sup>81</sup>, rodio<sup>82</sup>, paladio<sup>83</sup> y platino<sup>84</sup>, lo cual demuestra su amplia versatilidad como ligante.

Los primeros en enfocarse en las propiedades electrónicas de estos NHCs fueron Shibahara y Murai. Ellos estudiaron el efecto de los sustituyentes en las imidazo[1,5-a]piridinas, por medio de espectroscopía UV-visible, y determinaron que su comportamiento se encontraba linealmente controlado por la influencia electrónica de los sustituyentes.<sup>85</sup> Haciendo uso de esto, posteriormente reportaron complejos NHC de Rh(I), los cuales fueron aplicados en la reacción de transferencia de hidrógeno de aldehídos y cetonas, exhibiendo una actividad catalítica muy alta en comparación con aquellos NHCs derivados de imidazol.<sup>86</sup> Esta alta actividad catalítica es atribuida al carácter aceptor  $\pi$  del ligante, de acuerdo a lo reportado por Kühn y Oro.<sup>87,88</sup> Sin embargo, el estudio de NHCs derivados de imidazo[1,5-a]piridinas con *N*-sustituyentes electrónicamente deficientes no ha sido investigado hasta el momento. La suma de ambas características se prevé que module mejor las propiedades electrónicas de los ligantes, y esto se refleje en la actividad catalítica.



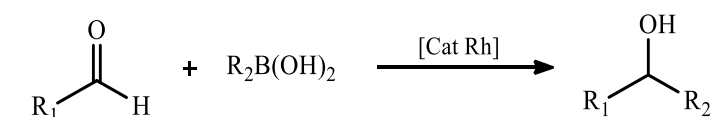
**Figura 1.24** Ejemplos de varios complejos metálicos NHC con imidazo[1,5-a]piridinas

### 1.7 Arilación de aldehídos con ácidos borónicos

La reacción de arilación de aldehídos con ácidos borónicos fue primeramente reportada por Miyaura y colaboradores utilizando catalizadores de Rh(I), **Figura 1.25**. Utilizando enonas y aldehídos se llevó a cabo esta reacción para formar cetonas y alcoholes secundarios, respectivamente.<sup>89,90</sup> La obtención de alcoholes secundarios puede ser convenientemente realizada sin ningún catalizador metálico utilizando un compuesto carbonilo y reactivos litiados o de Grignard; sin embargo, la razón de utilizar catalizadores metálicos para este tipo de reacción es la combinación de una amplia variedad de compuestos carbonílicos y ácidos arilborónicos sustituidos, sin la necesidad de condiciones anhidras para los reactivos litiados y de Grignard.



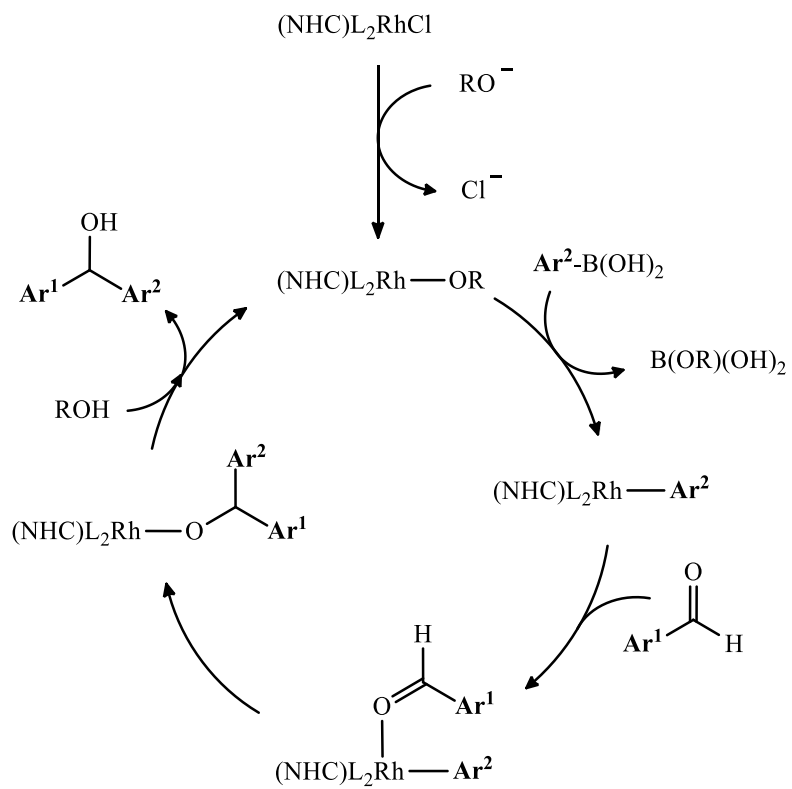
En un inicio se utilizaron fosfinas como ligantes, demostrando una alta actividad catalítica en esta reacción, e inclusive el uso de fosfinas quirales como (*S*)-BINAP producía conversiones desde 55% hasta >99%, y excesos enantioméricos superiores a 91%.<sup>91,92</sup> En 2001, Fürstner y colaboradores reportaron el uso de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y diversos NHCs formados *in situ* como catalizadores en la arilación y vinilación de aldehídos.<sup>93</sup> Estas condiciones permitieron abrir un extenso campo en el uso de NHCs en esta reacción catalítica. Buchmeiser y Ozdemir estudiaron, independientemente, el uso de complejos NHC de rodio(I) derivados de tetrahidropirimidinas en esta reacción.<sup>94,95</sup> Catalizadores soportados en polímeros y ligantes polidentados han sido también objeto de estudio por diversos grupos de investigación.<sup>96-98</sup>



**Figura 1.25** Arilación de aldehídos con ácidos fenilborónicos

La versatilidad de los ligantes NHC para realizar modificaciones estructurales en ellos, y que estas afecten las propiedades electrónicas y estéricas sobre el centro metálico ha forjado un amplio estudio en esta reacción catalítica. La inclusión de grupos voluminosos derivados de [2,2]paraciclofano<sup>99-101</sup>, *N*-sustituyentes quirales<sup>102-104</sup> y *N*-sustituyentes lábiles<sup>105</sup> son algunos ejemplos de las modificaciones posibles en el ligante, y que generan una influencia notable sobre las propiedades catalíticas.

El ciclo catalítico de arilación ha sido estudiado y se sabe que involucra inicialmente la reacción entre la especie de rodio(I) y el ácido fenilborónico. Un mecanismo propuesto se muestra en la **Figura 1.25**, la primera etapa involucra la formación de la especie activa de rodio(I). Una vez formada esta especie, el primer paso es la reacción del ácido fenilborónico con el catalizador de rodio que produce el intermediario fenilrodio.<sup>105</sup> Un segundo paso involucra la coordinación del sustrato aldehído y, en un tercer paso, se produce la inserción del enlace doble C=O del aldehído en el enlace C-Rh para formar el complejo alcoxirodio(I). Finalmente, la alcoholisis de la especie diarilmetanol resulta en su liberación y regeneración de la especie catalíticamente activa.<sup>106,107</sup>



**Figura 1.26** Ciclo catalítico propuesto para la arilación de aldehídos por medio de un catalizador de rodio(I)

## CAPÍTULO 2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 Hipótesis

El uso de átomos de flúor y grupos trifluorometilo en el *N*-sustituyente las 2-arilimidazo[1,5-*a*]piridinas modificará las propiedades electrónicas de los ligantes NHC. La influencia electrónica del NHC fluorado se reflejará en la actividad catalítica de los complejos de Rh(I) en la reacción de arilación de aldehídos. Los complejos de Ru(II) presentarán ciclometalación formando un ciclo de cinco miembros donde la regioselectividad se verá reflejada por la posición de los sustituyentes. Finalmente, los complejos pueden presentar buena actividad citotóxica en diversas líneas celulares cancerígenas.

### 2.2 Objetivos

- **Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar una serie de complejos de Ru(II) y Rh(I) con ligantes fluorados del tipo carbeno *N*-heterocíclico (NHC) derivados de 2-aril-imidazo[1,5-*a*]piridinas. Además, evaluar su actividad catalítica y citotóxica.

- **Objetivos Específicos**

- a) Obtener una serie de sales de azolio fluoradas derivadas de imidazo[1,5-*a*]piridinas, variando la cantidad y posición de átomos de flúor o grupos trifluorometilo en el *N*-sustituyente, para su uso como precursores de ligantes NHC.
- b) Preparar una serie de complejos NHC de Rh(I) y Ru(II) mediante una reacción de transmetalación utilizando los precursores de ligantes NHC.
- c) Estudiar las propiedades electrónicas de los ligantes NHC mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .
- d) Evaluar la actividad catalítica de los complejos de Rh(I) en reacciones de arilación de aldehídos con ácidos fenilborónicos.
- e) Determinar la influencia de la posición de los átomos de flúor y grupos trifluorometilo sobre la regioselectividad en la reacción de ciclometalación de los complejos de Ru(II).
- f) Evaluar la actividad citotóxica de las sales de azolio y complejos frente a diversas líneas celulares cancerígenas.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

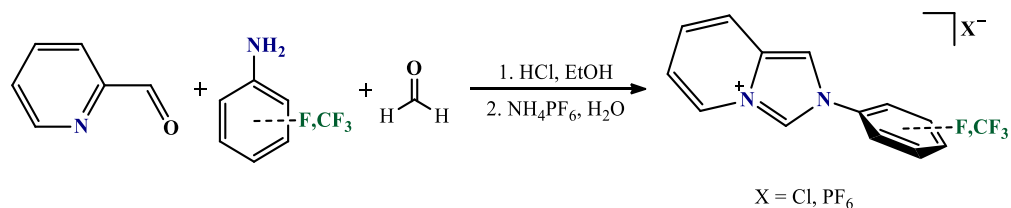
Este capítulo se encuentra dividido en tres secciones. La primera corresponde a la síntesis y caracterización de los precursores de ligantes sintetizados. En una segunda sección se discute la ruta sintética seguida para la obtención de los complejos de rodio(I), junto con su caracterización y análisis. Posteriormente, en la tercera sección se hace mención de la ruta sintética de los compuestos ciclometalados de rutenio(II), su caracterización y análisis. Todos los compuestos fueron caracterizados por las técnicas de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , COSY, HSQC y HMBC), espectrometría de masas (IE o FAB<sup>+</sup>) y análisis elemental. Debido a la similitud estructural de los precursores de ligantes y complejos, se describen a detalle los datos únicamente de dos precursores de ligante junto con sus correspondientes compuestos de rodio(I) y rutenio(II).

### 3.1 Sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio

Con el objetivo de preparar una serie sistemática de complejos con ligantes NHC fluorados, únicamente variando el número de átomos de flúor y grupos trifluorometilo junto con las posiciones en el sustituyente arilo, se preparó una serie de precursores de los ligantes NHC.

Los primeros planteamientos sintéticos generales para estos precursores de ligantes implicaron *N*-alquilaciones de imidazo[1,5-a]piridinas con electrófilos reactivos, ciclización de derivados de *N*-formil-picolinaminas<sup>108</sup>, y condensaciones de bases de Schiff derivadas de 2-piridincarboxaldehídos con biselectrúfilos activados.<sup>109</sup> Las condiciones de reacción, los rendimientos bajos, y los restringidos métodos limitaban el acceso a una diversidad de análogos estructurales. En el 2011, Hutt y Aron reportaron un método de reacción tricomponente, haciendo uso de aminas primarias, 2-piridincarboxaldehído y formaldehído para la síntesis de sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinas.<sup>110</sup>

Haciendo uso del método de Hutt y Aron, con ciertas modificaciones, se realizó la síntesis de doce precursores de ligantes NHC. Una disolución de 2-piridinacarboxaldehído, formaldehído acuoso y ácido clorhídrico con la anilina correspondiente en etanol fue agitada durante 24 horas a temperatura ambiente, **Reacción 1**. Transcurrido este tiempo, la disolución fue concentrada a un mínimo de volumen y se adicionó acetona fría para el caso de las sales de cloruros, precipitando un sólido blanco, el cual fue filtrado y lavado con acetona fría. En el caso de las sales de hexafluorofosfato, a la disolución concentrada se adicionó una disolución de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  en agua, precipitando un sólido blanco que se filtró y lavó con agua.



**Reacción 1** Síntesis general de las sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio<sup>110</sup>

El cambio de anión fue requerido en los casos que el derivado de cloruro no pudo ser aislado debido a la alta solubilidad de estos compuestos. El intercambio de anión no presentó problema alguno para obtener buenos rendimientos de los precursores de ligante, **Tabla 1**. Los rendimientos de las sales se encuentran en un intervalo de 70-90%, indicando ser buena esta metodología para la síntesis de los precursores de ligante.

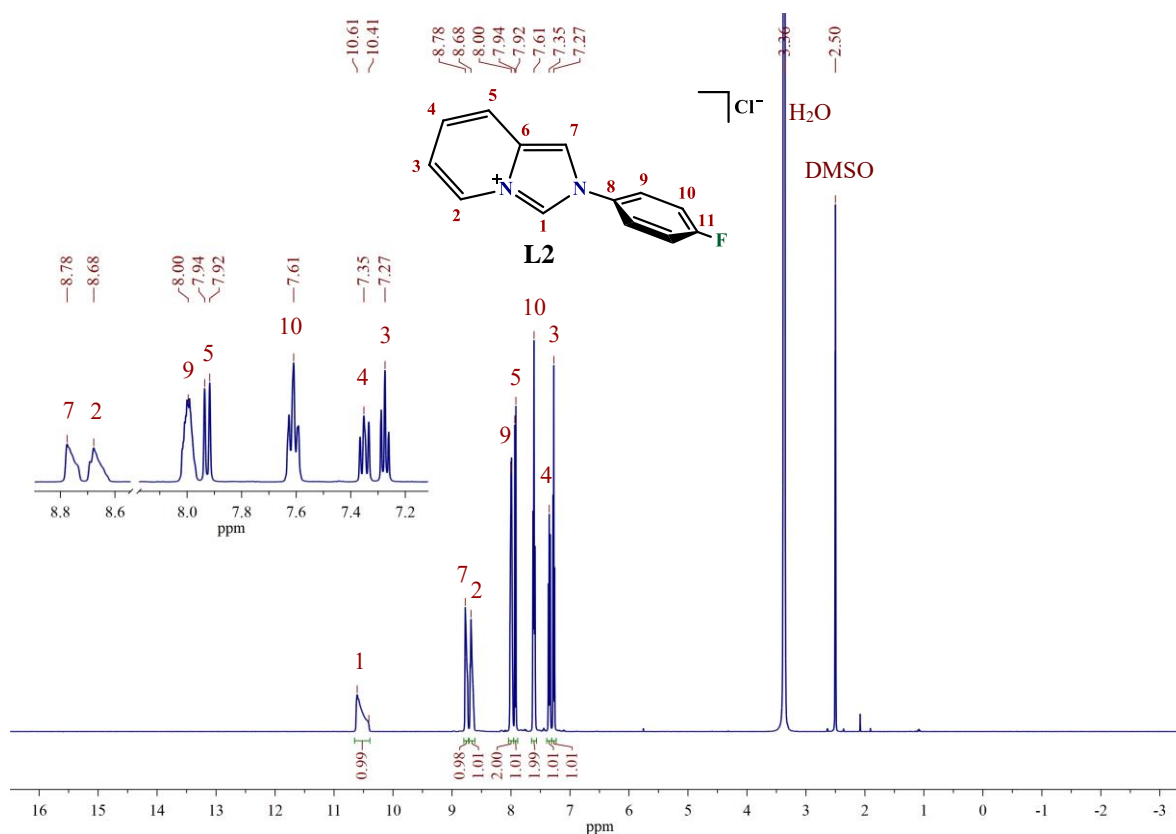
**Tabla 1** Rendimientos para las sales de 2-aril-imidazo[1,5-a]piridinio preparadas en esta tesis

Precursor	N-sustituyente	Anión	Rendimiento (%)
L1	Ph	Cl	87
L2	PhF-4	Cl	83
L3	PhF-3	PF <sub>6</sub>	88
L4	PhF-2	PF <sub>6</sub>	86
L5	PhF <sub>2</sub> -3,4	Cl	87
L6	PhF <sub>2</sub> -2,3	PF <sub>6</sub>	81
L7	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	Cl	75
L8	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	PF <sub>6</sub>	70
L9	PhCF <sub>3</sub> -4	Cl	88
L10	PhCF <sub>3</sub> -3	Cl	84
L11	PhCF <sub>3</sub> -2	PF <sub>6</sub>	80
L12	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	Cl	79

3.1.1 Caracterización del precursor de ligante **L2**

 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **L2**

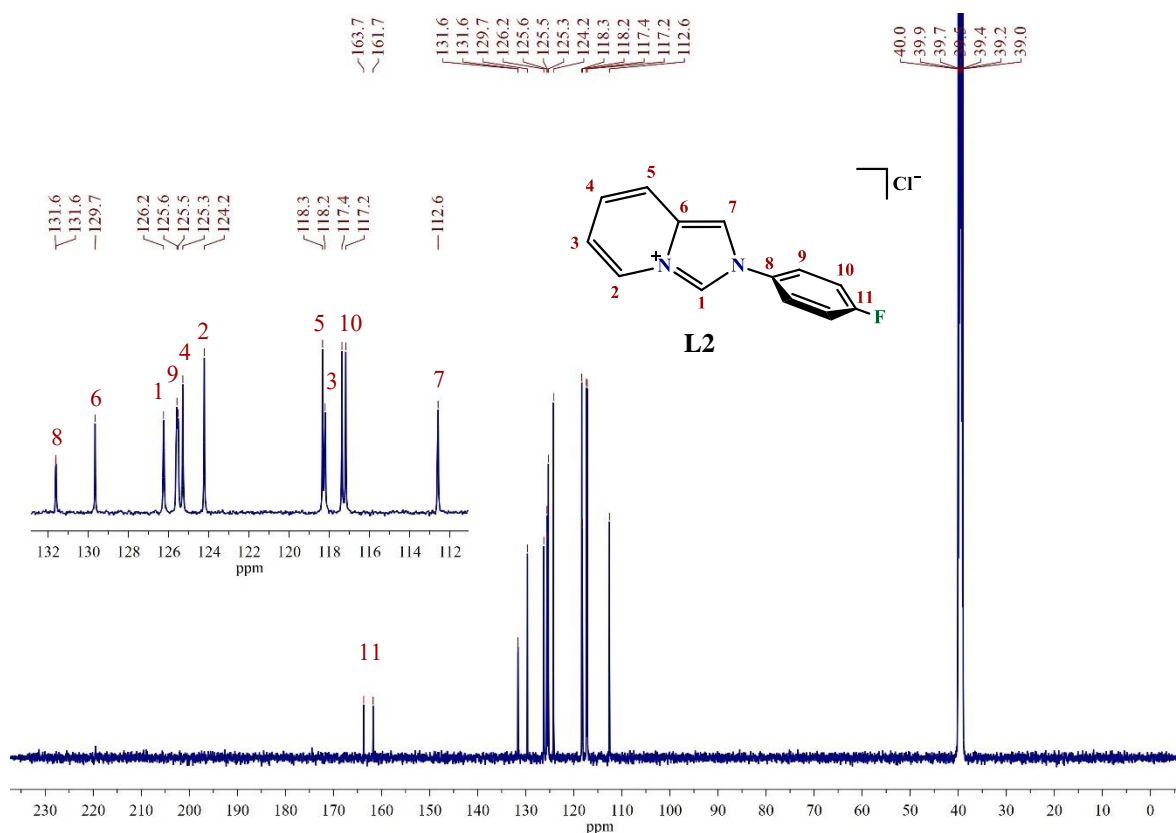
En la **Figura 3.1** se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **L2**. Los espectros de todos los precursores de ligantes se realizaron utilizando DMSO- $d_6$  como disolvente. El número e integración de las señales presentes en el espectro concuerdan con la estructura propuesta. La señal característica de los precursores de NHC corresponde al fragmento NCHN, la cual es un multiplete y se encuentra en un desplazamiento medio de 10.55 ppm (H-1). Esta señal no es un singulete, indicando la posible interacción entre dos moléculas en disolución influenciada por la presencia del átomo de flúor en posición *para*, como se observa también para los precursores **L5** y **L7**. La señal correspondiente al hidrógeno restante del anillo de imidazolio se encuentra en 8.80-8.72 (H-7) ppm y es un multiplete. Las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo fusionado aparecen en 8.71-8.61 (H-2), 7.94 (H-5), 7.39-7.32 (H-4) y 7.27 (H-3) ppm, y fueron asignadas haciendo uso del espectro bidimensional COSY. Las dos señales restantes pertenecen al *N*-sustituyente 4-fluorofenilo se encuentran en 8.05-7.96 (H-9) y 7.65-7.58 (H-10) ppm, y se asignaron haciendo uso del espectro HSQC.



**Figura 3.1** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **L2** (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 25 °C)

Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de L2

La **Figura 3.2** muestra el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **L2**, realizado en DMSO- $d_6$  como disolvente. La señal correspondiente al fragmento NCHN se encuentra en 126.3 ppm, junto con las señales correspondientes a los carbonos restantes del anillo de imidazolio en 129.7 (C-6) y 112.6 (C-7) ppm; mientras que, las señales correspondientes a los carbonos del anillo piridina fusionado se encuentran en 125.3 (C-2), 124.2 (C-2), 118.3 (C-5) y 118.2 (C-3) ppm, los cuales fueron asignados haciendo uso de los experimentos bidimensionales HSQC y HMBC.



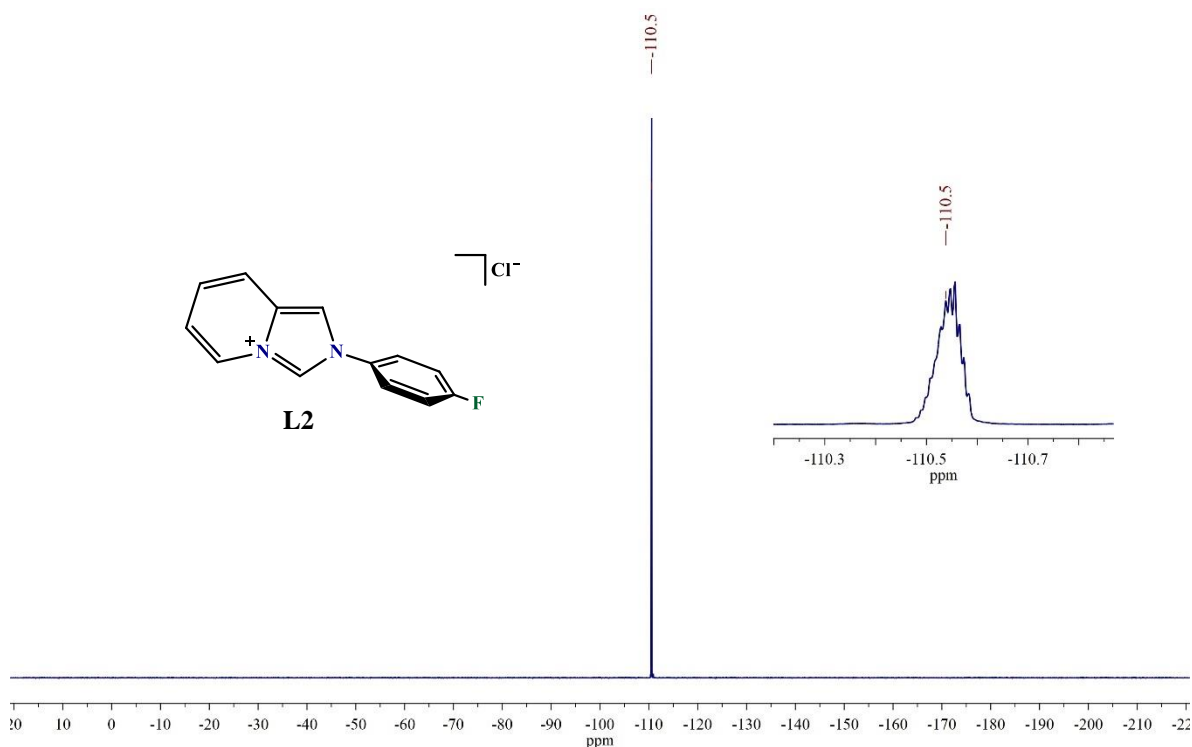
**Figura 3.2** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de L2 (DMSO- $d_6$ , 125 MHz, 25 °C)

Las señales del *N*-sustituyente 4-fluorofenilo son características, ya que muestran acoplamientos  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ , con los que es posible determinar su identidad en la molécula. La señal más desplazada a campo bajo en 162.3 ppm corresponde al carbono cuaternario C-11; esto debido al fuerte efecto electroattractor del átomo de flúor en el enlace C-F. El acoplamiento presente en esta señal es de 248.3 Hz, y concuerda con lo reportado en la literatura para un enlace de distancia ( $^1J_{\text{C-F}} = 245.1$  Hz).<sup>111</sup> La señal correspondiente al carbono C-10 se encuentra en 117.3 ppm, y presenta un acoplamiento de 23.6 Hz, que corresponde con un acoplamiento de dos enlaces de distancia ( $^2J_{\text{C-F}} = 21.0$  Hz).<sup>111</sup> La tercera señal perteneciente al *N*-sustituyente corresponde al carbono C-9 y aparece en 125.6 ppm,

junto con una constante de acoplamiento de 8.1 Hz, la cual corresponde a un acoplamiento de tres enlaces ( $^3J_{C-F} = 7.8$  Hz).<sup>111</sup> Y, por último, la señal correspondiente al carbono cuaternario C-8 tiene un desplazamiento en 131.6 ppm con una constante de acoplamiento de 2.1 Hz, cercano al valor de un acoplamiento a cuatro enlaces ( $^4J_{C-F} = 3.2$  Hz).<sup>111</sup>

*Espectro de RMN de  $^{19}F$  de L2*

La **Figura 3.3** muestra el espectro RMN de  $^{19}F$  del compuesto **L2**, realizado en DMSO- $d_6$  como disolvente. En el espectro se observa una única señal perteneciente al único flúor en la molécula. Esta señal es un multiplete y se encuentra de -110.6 a -110.5 ppm. La multiplicidad de esta señal es debido a los acoplamientos del flúor con los hidrógenos restantes del *N*-sustituyente.



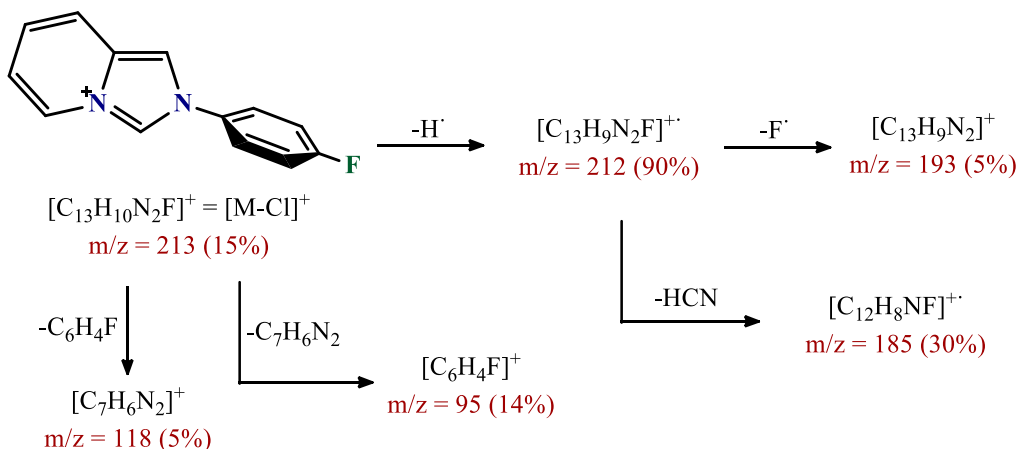
**Figura 3.3** Espectro de RMN de  $^{19}F$  de **L2** (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C)

*Espectrometría de masas (IE) y análisis elemental de L2*

El espectro de masas IE se muestra en la **Figura 3.5**. En el espectro se observa el ión molecular en 213 m/z correspondiente al fragmento  $[M-Cl]^+$ , y abundancia del 15%. La pérdida del anión es típica para sales de imidazolio, y en el caso de esta serie de precursores también se observa la pérdida de un hidrógeno. En el espectro aparece un ion en 212 m/z correspondiente al fragmento  $[M-HCl]^+$ , con

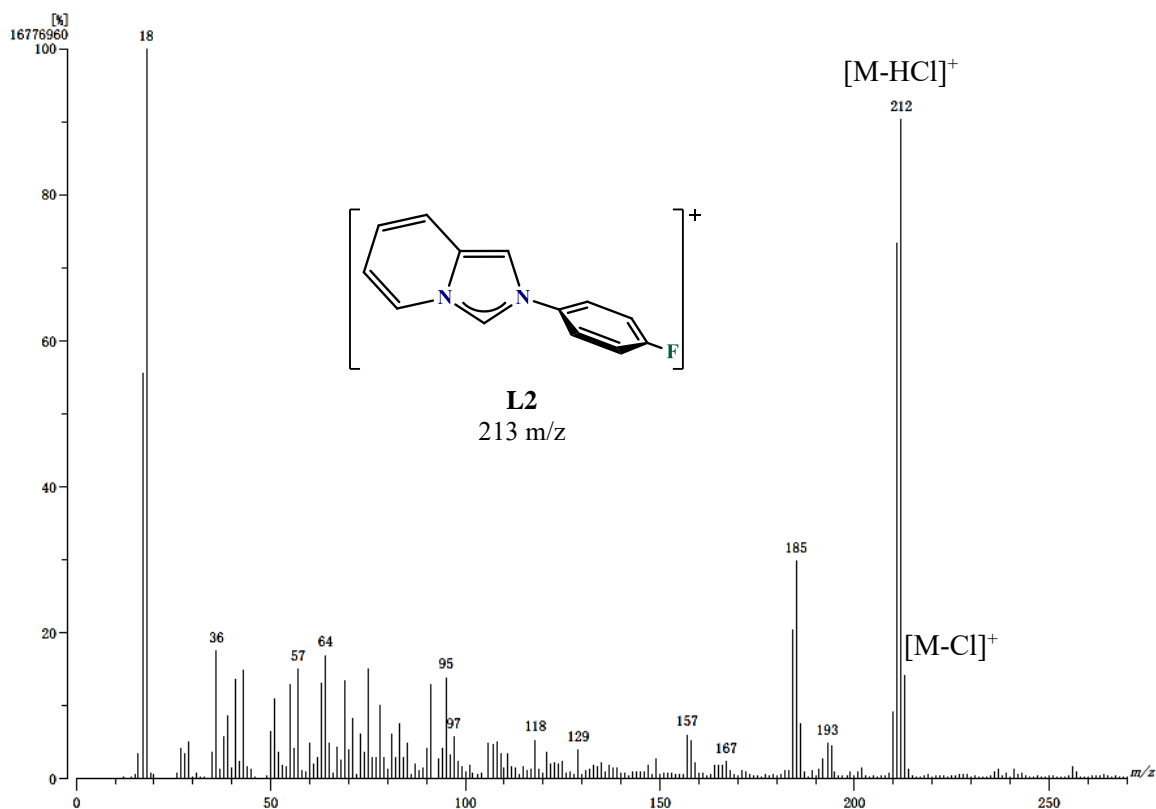


abundancia del 90%. Se detectan otros iones en 193 y 185 m/z, asignados a una pérdida de F y HCN, respectivamente. El patrón de fragmentación se muestra en la **Figura 3.4**.



**Figura 3.4** Patrón de fragmentación propuesto para **L2**

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 58.33, 4.46 y 10.27%, respectivamente. Estos valores experimentales obtenidos coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto **L2** junto con una molécula de agua ( $C_{13}H_{10}ClFN_2 \cdot H_2O$ ). Los valores teóricos son de 58.55, 4.54, 10.50% para C, H y N, respectivamente.

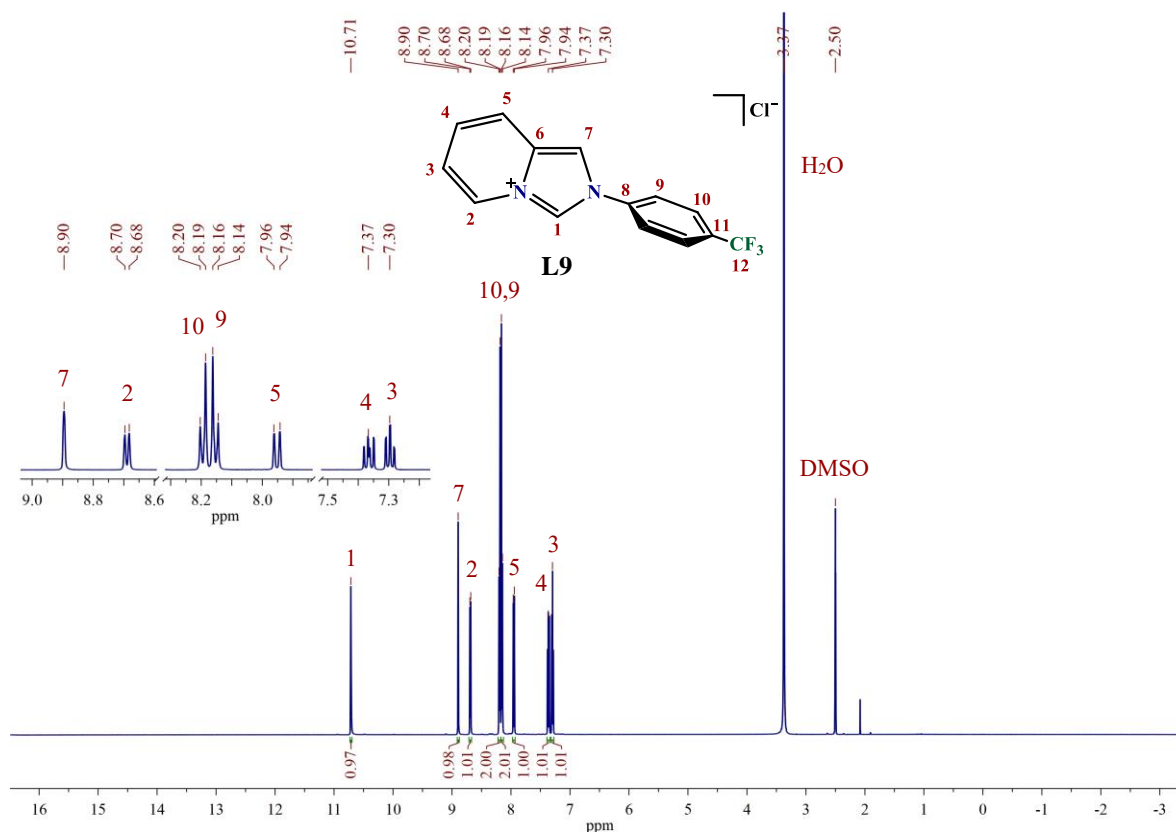


**Figura 3.5** Espectro de masas (IE) de **L2**

## 3.1.2 Caracterización del precursor de ligante L9

 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de L9

En la **Figura 3.6** se aprecia el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **L9**. El número e integración de las señales en el espectro concuerdan con la estructura propuesta para **L9**. La señal característica corresponde al fragmento NCHN, la cual es un singulete y se encuentra en 10.71 (H-1) ppm. La otra señal perteneciente al anillo de imidazolio se encuentra en 8.90 ppm (H-7) y es un singulete, indicando el no acoplamiento con el hidrógeno del fragmento NCHN. Las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo fusionado se encuentran en 8.69 (H-2), 7.97-7.93 (H-5), 7.39-7.34 (H-4) y 7.32-7.27 (H-3) ppm. Las dos señales restantes pertenecen al *N*-sustituyente 4-(trifluorometil)fenilo, son ambas dobletes y se encuentran en 8.19 (H-10) y 8.15 (H-9) ppm.



**Figura 3.6** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de L9 (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 25 °C)

 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de L9

La **Figura 3.7** muestra el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **L9**, el cual se realizó en DMSO- $d_6$  como disolvente. La señal correspondiente al fragmento NCHN se encuentra en 126.5 ppm, además de las

señales correspondientes a los carbonos restantes del anillo de imidazolio en 129.8 (C-6) y 112.3 (C-7) ppm. Las respectivas señales asociadas a los carbonos del anillo fusionado se encuentran en 125.5 (C-4), 124.3 (C-2), 118.5(C-3) y 118.4 (C-5) ppm.

Las señales pertenecientes al *N*-sustituyente 4-(trifluorometil)fenilo se caracterizan por presentar acoplamientos C-F. La señal perteneciente al carbono del grupo -CF<sub>3</sub> (C-12) se encuentra en 123.6 ppm, y posee una multiplicidad de cuarteto con constante de acoplamiento de 272.6 Hz, la cual concuerda con lo reportado en la literatura de  $^1J_{C-F} = 272.2$  Hz.<sup>111</sup> La señal del carbono C-11 tiene un desplazamiento de 130.5 ppm con constante de acoplamiento de 32.6 Hz, y se acerca al valor reportado de  $^2J_{C-F} = 36.6$  Hz.<sup>111</sup> La siguiente señal corresponde al carbono C-10 que posee un desplazamiento de 127.6 ppm y constante de acoplamiento de 3.8 Hz; siendo cercano al valor teórico de  $^3J_{C-F} = 3.7$  Hz.<sup>111</sup> Las últimas dos señales no poseen acoplamientos C-F, y fueron asignadas haciendo uso de los experimentos bidimensionales HSQC y HMBC, mostrando desplazamientos de 124.0 (C-9) y 138.2 (C-8) ppm.

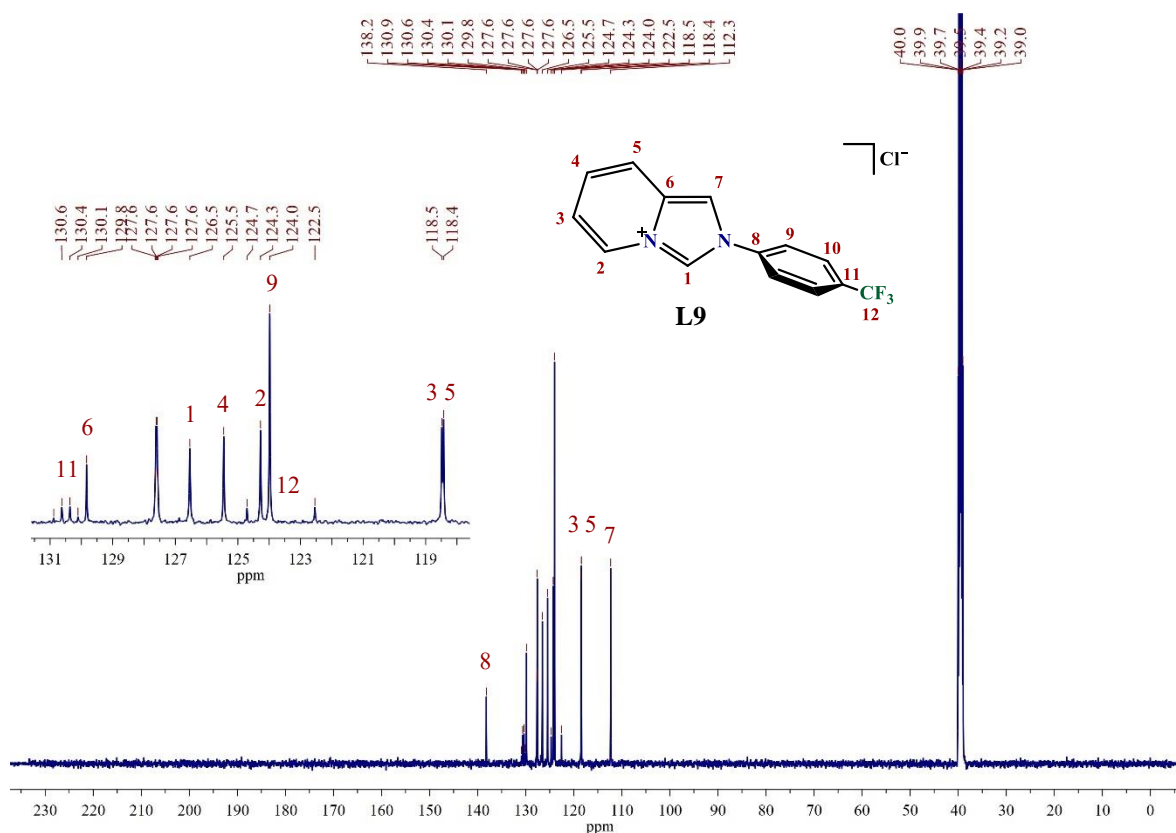
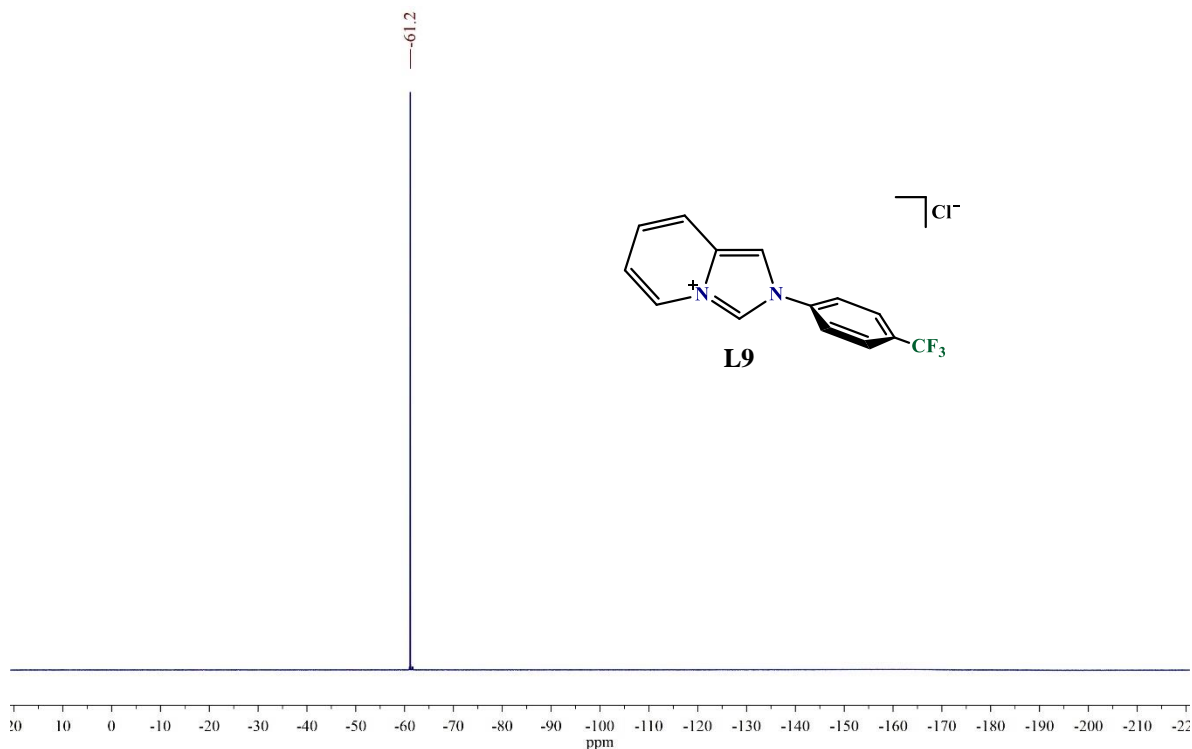


Figura 3.7 Espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de L9 (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz, 25 °C)

Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **L9**

La **Figura 3.8** muestra el espectro de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **L9**, realizado en  $\text{DMSO-}d_6$  como disolvente. La molécula posee tres átomos de flúor equivalentes, por lo que se observa una única señal en  $-61.2$  ppm.



**Figura 3.8** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **L9** ( $\text{DMSO-}d_6$ , 471 MHz, 25 °C)

Espectrometría de masas (IE) y análisis elemental de **L9**

El espectro de masas por IE se muestra en la **Figura 3.10**. En el espectro se observa el ión molecular en  $263$  m/z correspondiente al fragmento  $[\text{M-Cl}]^+$ , y abundancia relativa del 29%. La pérdida del anión es típica para sales de imidazolio, y en el caso de esta serie de precursores también se observa la pérdida de un hidrógeno. En el espectro aparece un ion en  $262$  m/z correspondiente al fragmento  $[\text{M-HCl}]^+$ , con abundancia del 100%. Se detecta otro ion en  $235$  m/z, asignado a una pérdida de HCN. Finalmente, en  $524$  m/z se encuentra un ion asignado a la dimerización de dos fragmentos  $[\text{M-HCl}]^+$ , formando la especie tetraaminoetileno. El patrón de fragmentación propuesto se muestra en la **Figura 3.9**.

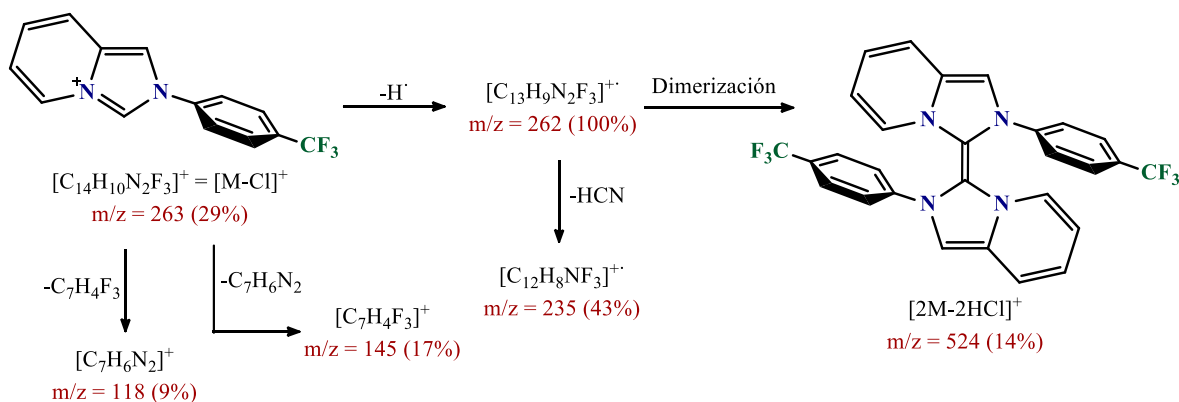


Figura 3.9 Patrón de fragmentación propuesto para L9

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 53.35, 3.56 y 8.88%, respectivamente. Estos valores experimentales obtenidos coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto L9 junto con una molécula de agua ( $C_{14}H_{10}ClF_3N_2 \cdot H_2O$ ). Los valores teóricos son de 53.09, 3.82, 8.85% para C, H y N, respectivamente.

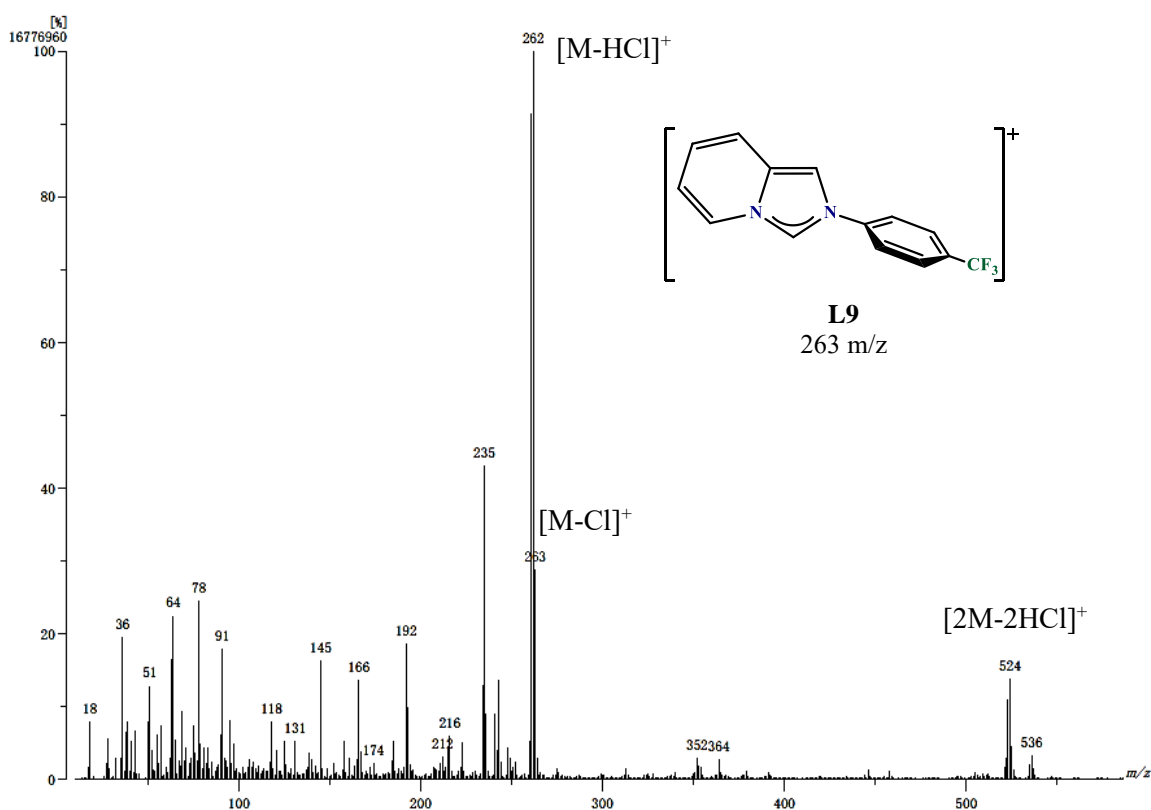


Figura 3.10 Espectro de masas (IE) de L9

### 3.1.3 Análisis comparativo de sales de imidazo[1,5-a]piridinio

En las anteriores dos secciones se examinaron los análisis de dos precursores de ligantes representativos de la serie sintetizada. Los métodos de análisis fueron RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$ ), espectrometría de masas (IE) y análisis elemental.

En RMN de  $^1\text{H}$ , se observa un desplazamiento típico de las señales correspondientes a sistemas NCHN que poseen una carga positiva. El desplazamiento hacia campo bajo de las señales de los hidrógenos cercanos a esta carga positiva es apreciable si se compara con las señales de la imidazo[1,5-a]piridina.<sup>112</sup> En este caso, la señal correspondiente al hidrógeno del fragmento NCHN (H-1) es la que posee un mayor desplazamiento de alrededor 2 ppm para todos los precursores, con referencia a la señal en 8.11 ppm del compuesto neutro, encontrándose así esta señal en un desplazamiento mayor a 10 ppm. No existe correlación notable entre el grado de fluoración y el desplazamiento de este hidrógeno (H-1).

**Tabla 2** Desplazamientos químicos (ppm) de  $^1\text{H}$ -RMN de hidrógenos en los precursores **L**

Compuesto	N-sustituyente	H-1	$^1J_{\text{C-H}}$ (Hz)	H-7	H-2
	-	8.11	-	7.42	7.91
<b>L1</b>	Ph	10.58	228.6	8.80	8.66
<b>L2</b>	PhF-4	10.52*	ND	8.76*	8.66*
<b>L3</b>	PhF-3	10.39	229.3	8.78	8.60*
<b>L4</b>	PhF-2	10.22	231.2	8.64*	8.66*
<b>L5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	10.68*	ND	8.82*	8.68*
<b>L6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	10.22	231.3	8.66*	8.67*
<b>L7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	10.32*	232.5	8.64*	8.75*
<b>L8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	10.22	233.4	8.60	8.73
<b>L9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	10.71	229.3	8.90	8.69
<b>L10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	10.77	229.7	8.94	8.70
<b>L11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	10.19	232.0	8.62	8.69
<b>L12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	10.77*	231.2	9.02	8.71*

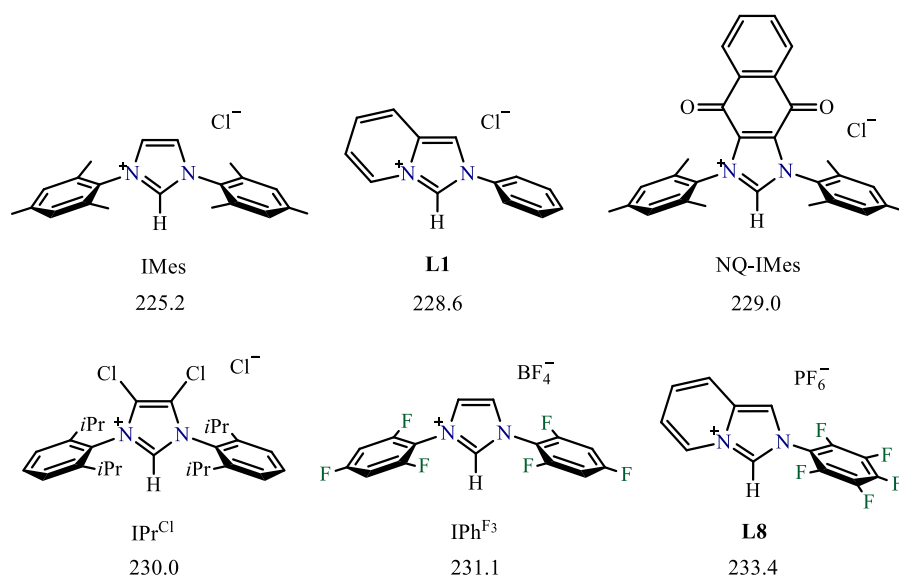
\* Señal multiplete, se tomó el punto medio.

ND = No detectado

No obstante, a partir de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se pudieron determinar las constantes de acoplamiento  $^1J_{\text{C-H}}$  del hidrógeno ácido (H-1) de algunos precursores. En este parámetro sí existe una

correlación notable entre el grado de fluoración y las constantes de acoplamiento, que son indicativas de la capacidad donadora  $\sigma$  del NHC.<sup>55,57</sup> El donador  $\sigma$  más fuerte en la serie es el precursor no fluorado **L1**, con una constante de acoplamiento de 228.6 Hz, la cual es similar al NHC derivado de una quinona NQ-IMes con 229.0 Hz, y más grande que el común IMes con 225.2 Hz, **Figura 3.11**.<sup>32</sup> En el otro extremo de la serie se encuentra el donador  $\sigma$  más débil, correspondiente al precursor más fluorado **L8** con un valor de 233.4 Hz, el cual es mayor al reportado por Brisdon (IPh<sup>F3</sup>) con un valor de 231.1 Hz. El resto de valores de los precursores de esta tesis se encuentran en el intervalo de estos dos.

Por otra parte, la posición 7 perteneciente al anillo de cinco miembros posee un desplazamiento de alrededor 1.5 ppm hacia campo bajo con respecto al compuesto neutro. Mientras que la señal de la posición 2 está desplazada en promedio 0.5 ppm hacia campo bajo, como consecuencia de no encontrarse conjugado con la carga positiva del fragmento NCHN adyacente. Los hidrógenos en las posiciones 2 y 7, de igual forma, no tienen una influencia notable del *N*-sustituyente.



**Figura 3.11** Constantes de acoplamiento  $^1J_{C-H}$  (Hz) para el hidrógeno del fragmento NCHN

En RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ , las sales de imidazo[1,5-a]piridinio poseen un desplazamiento del carbono perteneciente al fragmento NCHN (C-1) cercano a 126.0 ppm, tomando como referencia el precursor **L1** no fluorado. En el caso de los precursores monofluorados, el mayor desplazamiento en 127.6 ppm corresponde al precursor **L4**, que posee un flúor en posición *orto* al carbono *ipso*. Por su parte, en los difluorados el mayor desplazamiento es aquel del precursor **L6** con dos átomos de flúor en posiciones 2 y 3, teniendo un desplazamiento de 127.8 ppm. Por lo que respecta a los precursores **L7** y **L8**, trifluorado y pentafluorado respectivamente, poseen un desplazamiento similar en 128.8 ppm del carbono 1 (C-1). De igual forma, en los derivados con grupos trifluorometilo el mayor desplazamiento

hacia campo bajo ocurre cuando el sustituyente está en posición *orto*, como se observa en el precursor **L11** con un desplazamiento en 128.6 ppm. En conjunto, el mayor desplazamiento hacia campo bajo del carbono 1 corresponde a los precursores con mayor cantidad de flúor, consecuencia del mayor efecto electroatractor neto del *N*-sustituyente, **Tabla 3**.

El carbono 7 (C-7) presenta un ligero desplazamiento a campo bajo en los derivados con sustituyentes en las posiciones *orto*. Esto es indicativo de que los sustituyentes en posiciones *orto* en el *N*-sustituyente tienen una mayor influencia sobre el carbono del fragmento NCHN (C-1) y el carbono 7. Sin embargo, los carbonos 2 (C-2) y 6 (C-6) no muestran un cambio significativo con respecto al derivado no fluorado, lo cual es debido a la poca influencia del *N*-sustituyente fluorado por su lejanía de estos carbonos.

**Tabla 3** Desplazamientos químicos (ppm) de <sup>13</sup>C-RMN de carbonos en precursores **L**

Compuesto	<i>N</i> -sustituyente	C-1	C-2	C-6	C-7	C <sub>ipso</sub>
<b>L1</b>	Ph	126.0	124.3	130.4	112.2	135.1
<b>L2</b>	PhF-4	126.2	124.2	129.7	112.6	131.6 <sup>a</sup>
<b>L3</b>	PhF-3	126.2	124.2	129.7	112.3	136.3 <sup>a</sup>
<b>L4</b>	PhF-2	127.6	124.2	129.4	114.4	123.1 <sup>a</sup>
<b>L5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	126.5	124.2	129.6	112.6	131.6 <sup>b</sup>
<b>L6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	127.8	124.3	129.5	114.3	124.7 <sup>a</sup>
<b>L7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	128.8	124.5	129.6	115.4	110.3 <sup>d</sup>
<b>L8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	128.8	124.6	129.9	115.2	111.2 <sup>c</sup>
<b>L9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	126.5	124.3	129.8	112.3	138.2
<b>L10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	126.7	124.2	129.7	112.6	135.8
<b>L11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	128.6	124.2	129.1	116.5	132.3
<b>L12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	127.2	124.2	129.5	113.0	136.7

<sup>a</sup> doblete; <sup>b</sup> doble de doble; <sup>c</sup> triplete; <sup>d</sup> triple de doble.

El carbono *ipso* del *N*-sustituyente en el compuesto no fluorado se encuentra en 135.1 ppm y es un singulete. Al introducir sustituyentes flúor las señales presentan mayor multiplicidad como consecuencia de los acoplamientos C-F, como se presentó en el análisis del compuesto **L2**. De igual forma, la presencia de átomos de flúor en las posiciones *orto* conlleva un desplazamiento hacia campo alto de la señal del carbono *ipso*, como ocurre en los compuestos **L4**, **L6**, **L7** y **L8**. Los compuestos con un solo sustituyente flúor en posición *orto* (**L4** y **L6**) poseen un desplazamiento de alrededor de 123 ppm, mientras que, aquellos que poseen dos sustituyentes *orto* (**L7** y **L8**) presentan un desplazamiento de 110 ppm aproximadamente. Estos desplazamientos indican que existen efectos mesoméricos positivos de los átomos de flúor adyacentes en las posiciones *orto* hacia este carbono.



Inclusive, se pueden apreciar en menor medida estos efectos mesoméricos sobre los desplazamientos de los carbonos *ipso* en compuestos que poseen átomos de flúor en posición *para* (**L2** y **L5**), en un desplazamiento promedio de 131 ppm.

En el caso de los sustituyentes trifluorometilo existe una tendencia con la cercanía al carbono *ipso*. Mientras más alejado se encuentre el sustituyente del carbono existe un desplazamiento a campo bajo. El sustituyente en posición *para* tiene un desplazamiento en 138.2 ppm (**L9**), mientras que en la posición *orto* genera un desplazamiento menor a 132.3 ppm (**L11**).

**Tabla 4** Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{19}\text{F}$ -RMN de flúor en precursores **L**

Compuesto	<i>N</i> -sustituyente	$F_{orto}$	$F_{meta}$	$F_{para}$	$\text{PF}_6^-$
<b>L1</b>	Ph	–	–	–	–
<b>L2</b>	PhF-4	–	–	-110.6 <sup>a</sup>	–
<b>L3</b>	PhF-3	–	-109.9 <sup>a</sup>	–	-70.2 <sup>b</sup>
<b>L4</b>	PhF-2	-124.4 <sup>a</sup>	–	–	-70.1 <sup>b</sup>
<b>L5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	–	-135.3 <sup>a</sup>	-134.6 <sup>c</sup>	–
<b>L6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	-135.7 <sup>d</sup>	-147.3 <sup>c</sup>	–	-70.2 <sup>b</sup>
<b>L7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	-117.2 <sup>e</sup>	–	-102.0 <sup>f</sup>	–
<b>L8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	-146.3 <sup>b</sup>	-160.8 <sup>e</sup>	-149.9 <sup>e</sup>	-70.4 <sup>b</sup>
<b>L9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	–	–	-61.2	–
<b>L10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	–	-61.1	–	–
<b>L11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	-57.8	–	–	-70.2 <sup>b</sup>
<b>L12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	–	-61.2	–	–

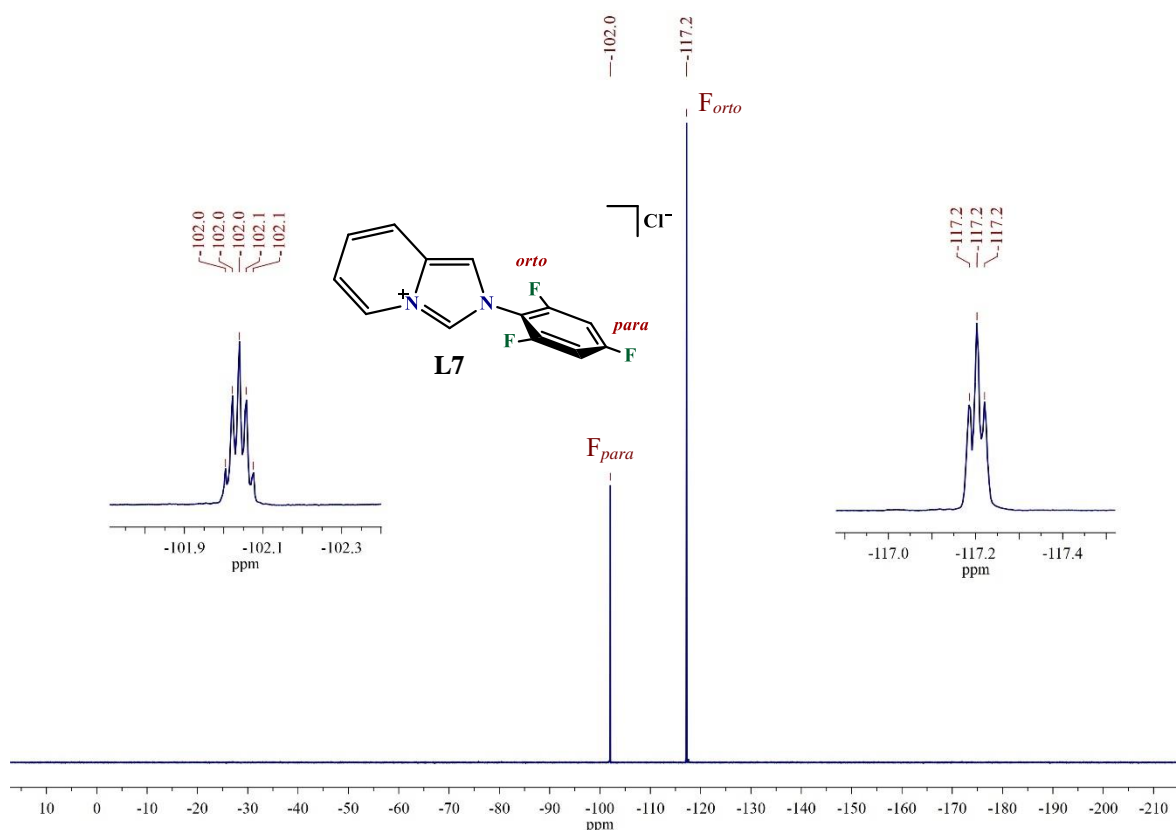
<sup>a</sup> multiplete; <sup>b</sup> doblete; <sup>c</sup> doble de doble de doble; <sup>d</sup> doble de triple; <sup>e</sup> triplete; <sup>f</sup> triple de triple.

En RMN  $^{19}\text{F}$ , para los precursores monofluorados (**L2**, **L3** y **L4**) se observa una única señal correspondiente al único flúor en el *N*-sustituyente. Estas señales son multipletes debido al acoplamiento con los hidrógenos restantes del anillo aromático. El desplazamiento de los átomos de flúor en los precursores monofluorados se encuentra en un intervalo de -110 a -125 ppm, siendo el que posee un flúor *orto* el que se encuentra desplazado a campo alto, **Tabla 4**.

En el caso de los precursores difluorados (**L5** y **L6**), se observan dos señales correspondientes a cada flúor en la molécula. Sin embargo, la multiplicidad de estas señales no es un multiplete en comparación con los precursores monofluorados. Esto es debido a dos factores: el primero es la menor cantidad de hidrógenos, y el segundo es el valor más grande de la constante de acoplamiento flúor-flúor ( $^3J_{\text{F-F}} = 21$  Hz) en comparación con la constante de acoplamiento flúor-hidrógeno ( $^3J_{\text{F-H}} = 9$  Hz)

a tres enlaces de distancia. El desplazamiento en estos precursores difluorados se encuentra a campo alto con respecto a los monofluorados, en un intervalo de -134 a -147 ppm. Este desplazamiento se debe a la proximidad entre átomos de flúor, los cuales poseen una alta densidad electrónica, induciendo una mutua protección desplazando las señales a campo alto.

El precursor trifluorado (**L7**) presenta dos señales correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto* y *para*, **Figura 3.12**. El flúor en posición *para* con desplazamiento en -102.0 ppm, posee una multiplicidad de triple de triple, con constantes de acoplamiento  ${}^3J_{F-H} = 8.3$  Hz y  ${}^4J_{F-F} = 8.3$  Hz. La señal con multiplicidad de doble de dobles en -117.2 ppm, corresponde a los átomos de flúor *orto*, los cuales presentan constantes de acoplamiento de  ${}^3J_{F-H} = 8.2$  Hz y  ${}^4J_{F-F} = 8.2$  Hz. Los desplazamientos se encuentran cercanos a los valores de los precursores monofluorados **L2**, **L3** e **L4**, consecuencia de la separación de los átomos de flúor en el *N*-sustituyente.



**Figura 3.12** Espectro de RMN de  ${}^{19}\text{F}$  de **L7** (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C)

Por lo que respecta al precursor pentafluorado (**L8**), se observan tres grupos de señales correspondientes a los tres tipos de flúor en el *N*-sustituyente, **Figura 3.13**. El espectro de flúor presenta una señal centrada en -146.3 ppm con multiplicidad de doblete, con una constante de acoplamiento de  ${}^3J_{F-F} = 18.9$  Hz, la cual corresponde a los átomos de flúor de las posiciones *orto*. También, se observa una señal triplete con un desplazamiento en -149.9 ppm asignado al flúor *para*,

con una constante de acoplamiento de  ${}^3J_{F-F} = 22.6$  Hz. Por último, se presenta una señal en  $-160.8$  ppm correspondiente a los átomos de flúor en posiciones *meta* con una multiplicidad de triplete, y una constante de acoplamiento  ${}^3J_{F-F} = 20.6$  Hz. De forma similar a los precursores difluorados que poseían cercanía entre los átomos de flúor, los desplazamientos en este precursor se encuentran desplazados a campo alto, dada la alta densidad electrónica del flúor.

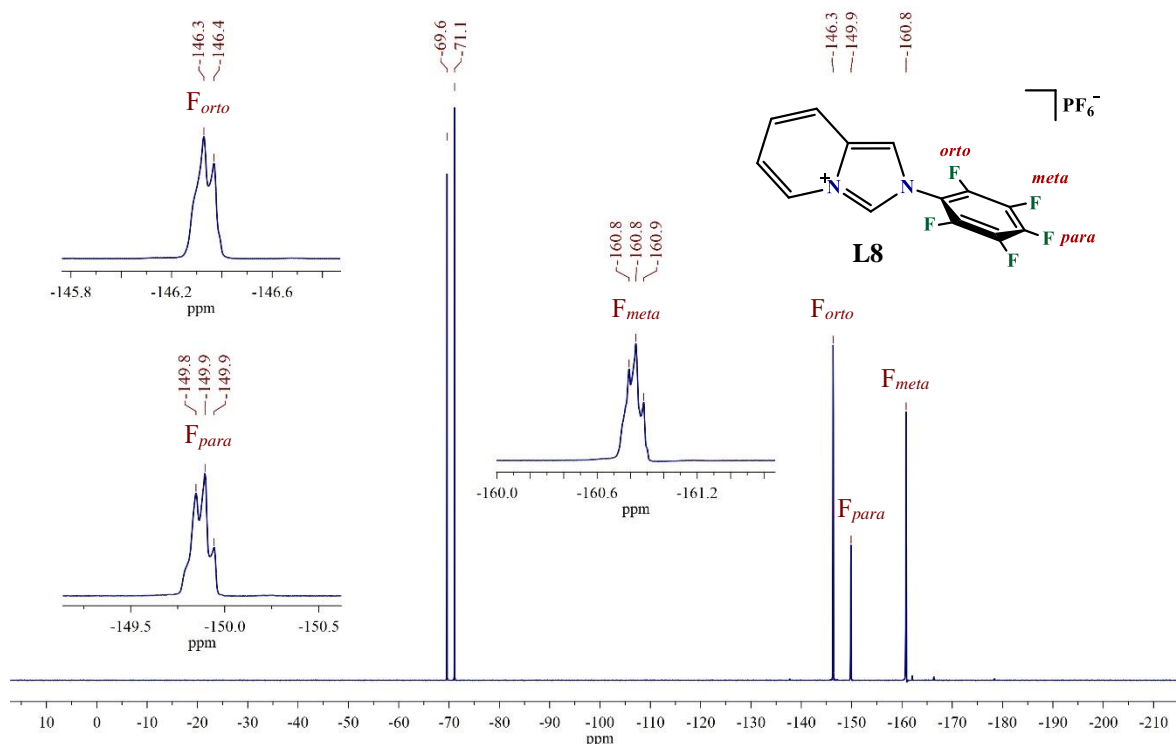


Figura 3.13 Espectro de RMN de  ${}^{19}\text{F}$  de **L8** (DMSO- $d_6$ , 471 MHz, 25 °C)

Por último, en el caso de los precursores monosustituídos (**L9**, **L10** y **L11**) y el disustituído (**L12**) con grupos trifluorometilo se observa una única señal correspondiente a un único flúor. Esta única señal es debida a la equivalencia química entre los tres átomos de flúor en el trifluorometilo; por su parte, en el precursor **L12** ambos grupos trifluorometilo son equivalentes por la simetría del *N*-sustituyente. Los desplazamientos de los átomos de flúor son  $-61.2$ ,  $-61.1$ ,  $-57.8$  y  $-61.2$  ppm para los precursores **L9**, **L10**, **L11** y **L12**, respectivamente. Todos los desplazamientos son similares entre sí, a excepción del precursor con el trifluorometilo en posición *orto* en el *N*-sustituyente. Esto es posiblemente debido a que se encuentre formando un puente de hidrógeno intramolecular con los hidrógenos H-1 y H-7 de la imidazo[1,5-*a*]piridina, desplazando la señal hacia campo bajo.

En espectrometría de masas por impacto electrónico (IE), se observa para toda la serie de precursores el ion molecular  $[M-X]^+$  correspondiente a la pérdida del anión X respectivo ( $X = Cl, PF_6$ ), **Tabla 5**. La pérdida del anión es típica para las sales de imidazolio. Además, se observa para toda la serie de precursores el ion  $[M-HX]^+$ , el cual corresponde a la pérdida del anión X y un hidrógeno, siendo este el pico base del espectro para la mayoría de los precursores. Particularmente, en tres precursores (**L1**, **L9** y **L10**) se observa en el espectro un ion asignado a la dimerización de dos fragmentos  $[M-HX]^+$ , formando la especie tetraaminoetileno de las respectivas 2-aril-imidazo[1,5-a]piridinas.

**Tabla 5** Iones y abundancias relativas en espectrometría de masas por IE de los precursores **L**

Compuesto	$[M-X]^+$	$[M-HX]^+$	$[2M-2HX]^+$
<b>L1</b>	195 (16%)	194 (100%)	388 (8%)
<b>L2</b>	213 (15%)	212 (90%)	-
<b>L3</b>	213 (38%)	212 (100%)	-
<b>L4</b>	213 (27%)	212 (100%)	-
<b>L5</b>	231 (18%)	230 (100%)	-
<b>L6</b>	231 (29%)	230 (100%)	-
<b>L7</b>	249 (31%)	248 (100%)	-
<b>L8</b>	285 (27%)	284 (100%)	-
<b>L9</b>	263 (29%)	262 (100%)	524 (14%)
<b>L10</b>	263 (30%)	262 (100%)	524 (25%)
<b>L11</b>	263 (71%)	262 (100%)	-
<b>L12</b>	331 (17%)	330 (100%)	-

En análisis elemental se observa para toda la serie de precursores la coincidencia entre los valores teóricos calculados con los valores experimentales de los átomos de C, H y N, **Tabla 6**. Los valores teóricos de algunos de los compuestos fueron ajustados con moléculas de agua para coincidir con los valores experimentales. Los compuestos higroscópicos fueron la mayoría de precursores con átomos de cloro como anión, y estos fueron **L1**, **L2**, **L5**, **L9** y **L10**.

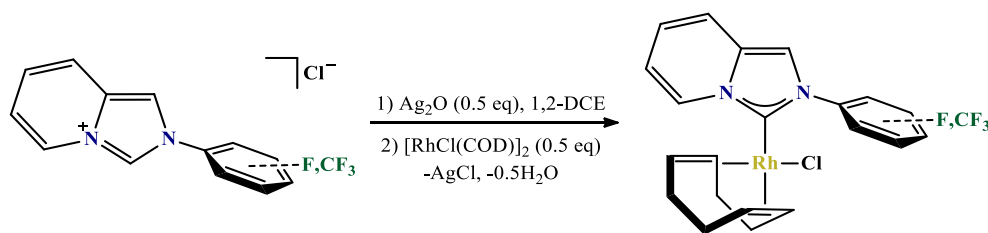
**Tabla 6** Resultados de análisis elemental de los precursores **L**

<b>Compuesto</b>	<b>%C (calc/exp)</b>	<b>%H (calc/exp)</b>	<b>%N (calc/exp)</b>
<b>L1</b>	58.54/58.32	5.67/5.59	10.50/10.33
<b>L2</b>	58.55/58.33	4.54/4.46	10.50/10.27
<b>L3</b>	43.59/43.46	2.81/2.93	7.82/7.79
<b>L4</b>	43.59/43.84	2.81/2.94	7.82/7.95
<b>L5</b>	54.85/54.84	3.89/3.69	9.84/9.76
<b>L6</b>	41.51/41.71	2.41/2.75	7.45/7.40
<b>L7</b>	54.85/55.03	2.83/2.79	9.84/9.63
<b>L8</b>	36.30/36.29	1.41/1.64	6.51/6.76
<b>L9</b>	53.09/53.35	3.82/3.56	8.85/8.88
<b>L10</b>	54.65/54.35	3.60/3.42	9.10/9.02
<b>L11</b>	41.19/41.40	2.47/2.53	6.86/7.06
<b>L12</b>	49.13/49.35	2.47/2.28	7.64/7.70

### 3.2 Complejos NHC de Rh(I)

Una vez sintetizadas y caracterizadas todas las sales de 2-aryl-imidazo[1,5-a]piridinio se elaboraron los complejos de Rh(I). Estos compuestos fueron obtenidos a través de una reacción de transmetalación del NHC de plata(I), que inicialmente fue formado en un primer paso a través de la reacción de las sales con  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Este método de síntesis reportado por Wang y Lin es conveniente en comparación con otros, donde se requiere una atmósfera de nitrógeno y una base fuerte (KHMDS,  $n\text{BuLi}$  o  $t\text{BuOK}$ ) o un ligante básico en el precursor metálico.<sup>113</sup> Los primeros reportes de esta metodología para obtener NHCs de oro(I) y paladio(II), hasta que Crabtree y colaboradores hicieron uso de la transmetalación para sintetizar compuestos de iridio(I) y rodio(I).<sup>40</sup> La metodología es usada ampliamente para la síntesis de complejos NHC de metales de transición.<sup>27, 114, 115</sup>

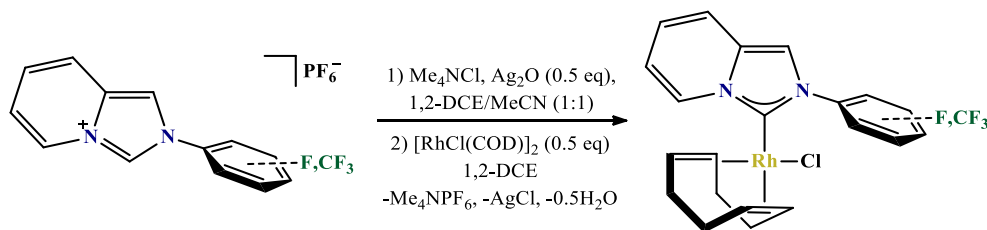
Los complejos de rodio(I) fueron sintetizados mediante la reacción de la respectiva sal de cloruro con  $\text{Ag}_2\text{O}$  en 1,2-dicloroetano, **Reacción 2**. La mezcla de reacción fue agitada por 2 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz. Posteriormente fue adicionado  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ , y la disolución fue agitada por 4 horas. Después de esto, la disolución fue filtrada sobre celita y el disolvente de la disolución resultante eliminado al vacío. Se realizó una columna flash sobre sílica utilizando diclorometano como eluyente. Se colectó la fracción amarilla, la cual fue concentrada y se adicionó hexano precipitando un sólido amarillo. Este sólido fue filtrado y secado al vacío.



**Reacción 2** Método A para síntesis de los compuestos de rodio(I)

Para el caso de las sales con hexafluorofosfato fue necesario la formación del complejo  $[(\text{NHC})\text{AgCl}]$ , para su posterior transmetalación. No obstante, la reacción de la sal de hexafluorofosfato con  $\text{Ag}_2\text{O}$  produce una especie  $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]\text{PF}_6$  junto con  $\text{AgPF}_6$ . La posterior transmetalación formaría la especie  $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{COD})]\text{PF}_6$ , ya que la especie  $\text{AgPF}_6$  produciría la precipitación del contraion cloruro como  $\text{AgCl}$ . Por consiguiente, se optó por realizar un procedimiento semejante al realizado por Kilpin y colaboradores donde se utiliza cloruro de tetrametilamonio.<sup>116</sup> La reacción de metalación se realizó adicionando  $\text{Me}_4\text{NCl}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$  a una disolución del precursor de ligante en acetonitrilo/1,2-dicloroetano (1:1) manteniendo la agitación por 2 horas en ausencia de luz, **Reacción 3**. Posteriormente, el disolvente se eliminó y se redisolvió el sólido en 1,2-dicloroetano para luego

adicionar el precursor  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ , manteniendo en agitación por 4 horas. La purificación se realizó de manera similar que para las sales de cloruro.



**Reacción 3** Método B para síntesis de los compuestos de rodio(I)

Los rendimientos de los complejos de rodio(I) se encuentran en un intervalo de 80-91%, resultando ser esta metodología conveniente para la síntesis de estos compuestos, **Tabla 7**.

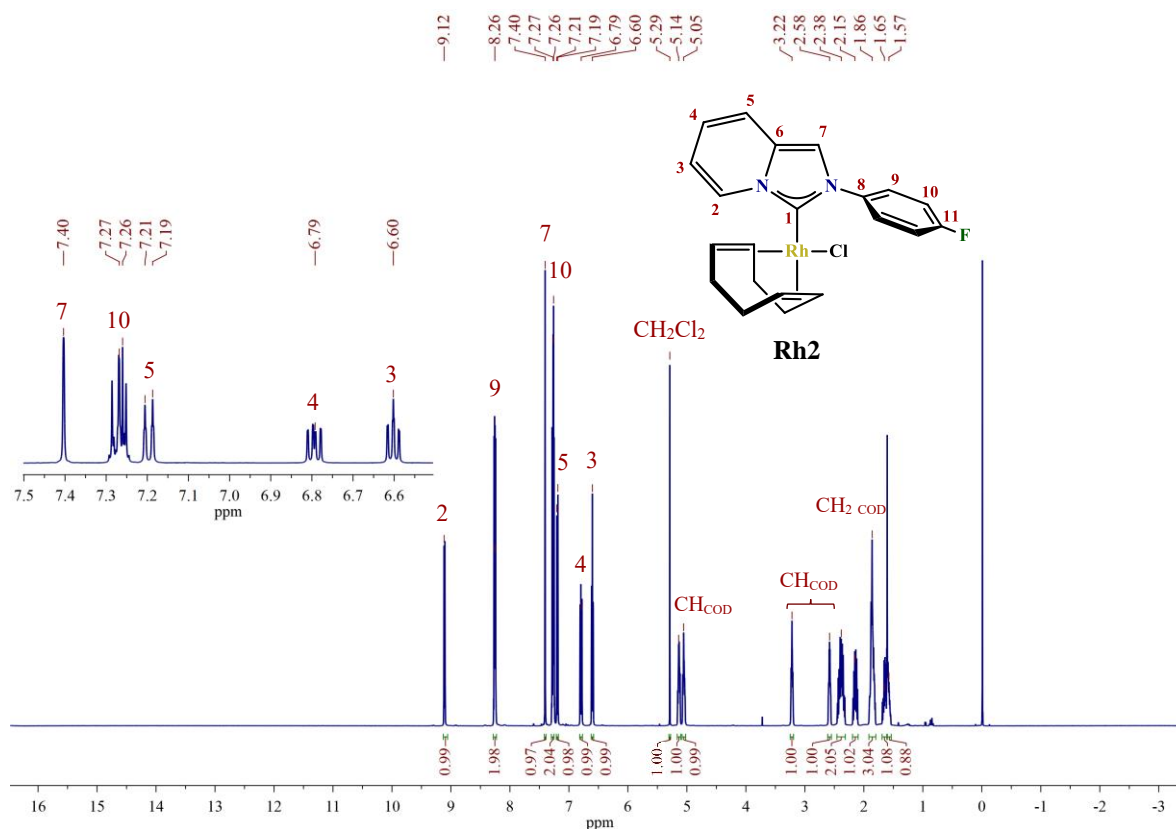
**Tabla 7** Rendimientos de síntesis de los complejos de rodio(I).

Complejo	N-sustituyente	Método	Rendimiento (%)
<b>Rh1</b>	Ph	A	90
<b>Rh2</b>	PhF-4	A	85
<b>Rh3</b>	PhF-3	B	81
<b>Rh4</b>	PhF-2	B	82
<b>Rh5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	A	85
<b>Rh6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	B	79
<b>Rh7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	A	91
<b>Rh8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	B	82
<b>Rh9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	A	88
<b>Rh10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	A	80
<b>Rh11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	B	82
<b>Rh12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	A	88

3.2.1 Caracterización del complejo **Rh2**

 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **Rh2**

En la **Figura 3.14** se encuentra el espectro de RMN del  $^1\text{H}$  del complejo **Rh2** preparado a partir del precursor de ligante **L2**. Los espectros de todos los complejos se realizaron en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente; el número e integración de las señales corresponde a la estructura propuesta. La principal característica del espectro, que indica la coordinación hacia el centro metálico, es la desaparición del hidrógeno 1 (H-1) del fragmento NCHN.



**Figura 3.14** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **Rh2** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C)

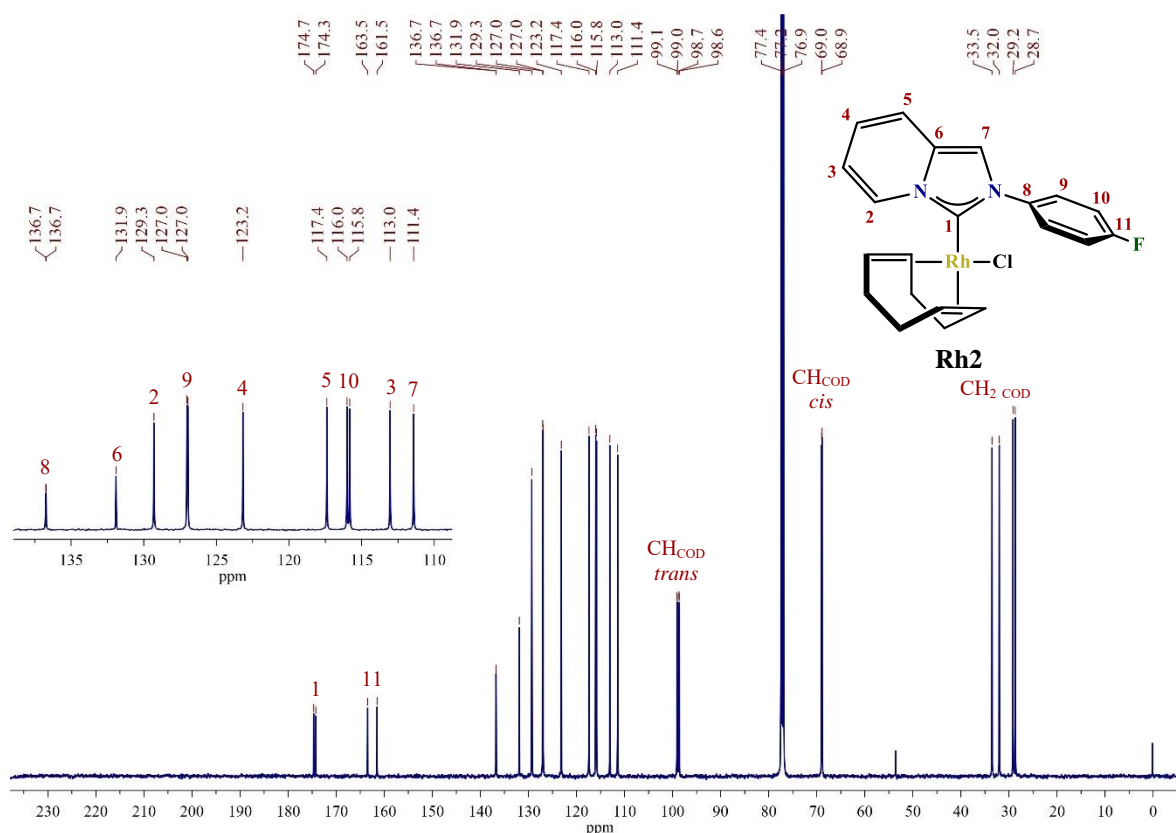
Los hidrógenos pertenecientes a la imidazo[1,5-a]piridina poseen desplazamientos de 9.13-9.09 (H-2), 7.40 (H-7), 7.20 (H-5), 6.82-6.77 (H-4) y 6.62-6.58 (H-3) ppm. Las dos señales restantes en la región aromática corresponden al *N*-sustituyente 4-fluorofenilo, encontrándose como multipletes en 8.28-8.23 (H-9) y 7.30-7.24 (H-10) ppm. Con respecto al ligante COD, los hidrógenos *trans* al carbeno aparecen en 5.14 y 5.08-5.02 ppm; mientras que los hidrógenos *cis* al carbeno se encuentran como multipletes en 3.24-3.19 y 2.61-2.55 ppm. El mayor desplazamiento de los hidrógenos del



metileno *trans* es debido a la influencia del cloro adyacente a este enlace doble.<sup>40</sup> Las señales restantes pertenecen a los metilenos del ligante bidentado.

*Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de Rh2*

En la **Figura 3.15** se encuentra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Rh2**. El carbono carbónico (C-1) se observa como una señal doble con un desplazamiento de 174.5 ppm y tiene una constante de acoplamiento  $J_{\text{C-Rh}} = 52.5$  Hz, la cual se encuentra dentro del intervalo de 51.0-53.0 Hz reportado para otros complejos rodio(I) derivados de imidazol e imidazo[1,5-a]piridinas.<sup>82</sup> Los carbonos restantes del anillo heterocíclico tienen desplazamientos en 131.9 (C-6), 129.3 (C-2), 123.2 (C-4), 117.4 (C-5), 113.0 (C-3) y 111.4 (C-7) ppm. Las señales correspondientes al *N*-sustituyente aparecen como dobletes, al acoplarse los carbonos con el flúor presente en el anillo. El carbono enlazado directamente al flúor (C-11) tiene un desplazamiento de 162.5 ppm con constante de acoplamiento de 248.9 Hz. Los carbonos restantes tienen desplazamientos en 136.7 (C-8), 127.0 (C-9) y 115.9 (C-10) con constantes de acoplamiento de 2.3 ( $^4J_{\text{C-F}}$ ), 8.4 ( $^3J_{\text{C-F}}$ ) y 22.9 ( $^2J_{\text{C-F}}$ ) Hz, respectivamente.

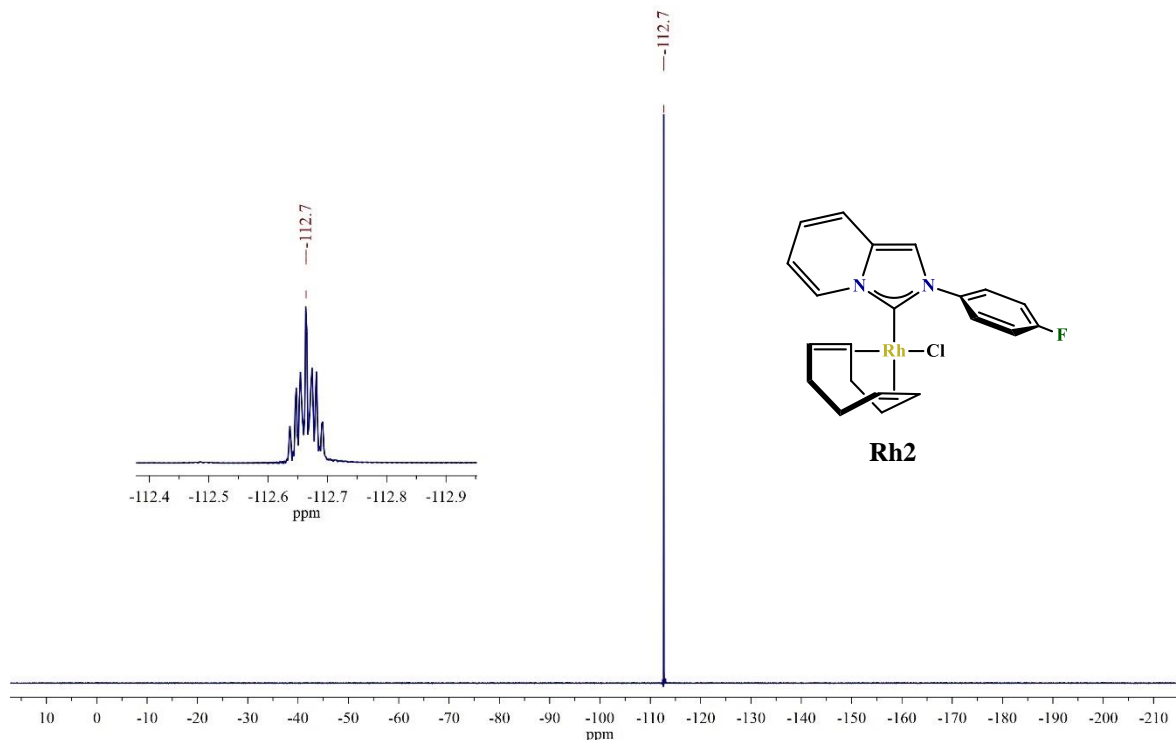


**Figura 3.15** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Rh2** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C)

Con respecto al ligante bidentado COD, los carbonos de los enlaces dobles tienen multiplicidad de dobletes debido al acoplamiento con el centro metálico. Los carbonos *trans* al carbeno tienen desplazamientos medios de 99.0 y 98.6 ppm, con constantes de acoplamiento similares de 7.0 Hz ( $^1J_{C-Rh}$ ). Mientras que, los carbonos del enlace doble *cis* poseen desplazamientos de 68.9 ppm y constantes de acoplamiento de 14.6 Hz ( $^1J_{C-Rh}$ ). El resto de las señales pertenecen a los carbonos de los metilenos del COD.

#### *Espectro de RMN de $^{19}F$ de Rh2*

La **Figura 3.16** muestra el espectro de RMN de  $^{19}F$  del compuesto **Rh2**, realizado en  $CDCl_3$  como disolvente. En el espectro se observa una única señal perteneciente al único flúor en la molécula. Esta señal es un multiplete y se encuentra en el intervalo de -112.6 a -112.7 ppm. La señal es un multiplete debido a los acoplamientos  $^{19}F-^1H$  con los hidrógenos restantes del *N*-sustituyente.



**Figura 3.16** Espectro de RMN de  $^{19}F$  de **Rh2** ( $CDCl_3$ , 471 MHz, 25 °C)

#### *Espectrometría de masas ( $FAB^+$ ) y análisis elemental de Rh2*

El espectro de masas por  $FAB^+$  se muestra en la **Figura 3.17**. En el espectro se encuentra el ion molecular esperado  $[M]^+$  en 458 m/z y con una abundancia relativa del 8%. Además, se observa un

ion en 423 m/z correspondiente a la pérdida del átomo de cloro  $[M-Cl]^+$ , con una abundancia relativa de 13%.

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 51.52, 4.42 y 5.59%, respectivamente, y coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto **Rh2** junto con media molécula de diclorometano. Los valores teóricos son de 51.74, 4.53 y 5.86% para C, H y N, respectivamente.

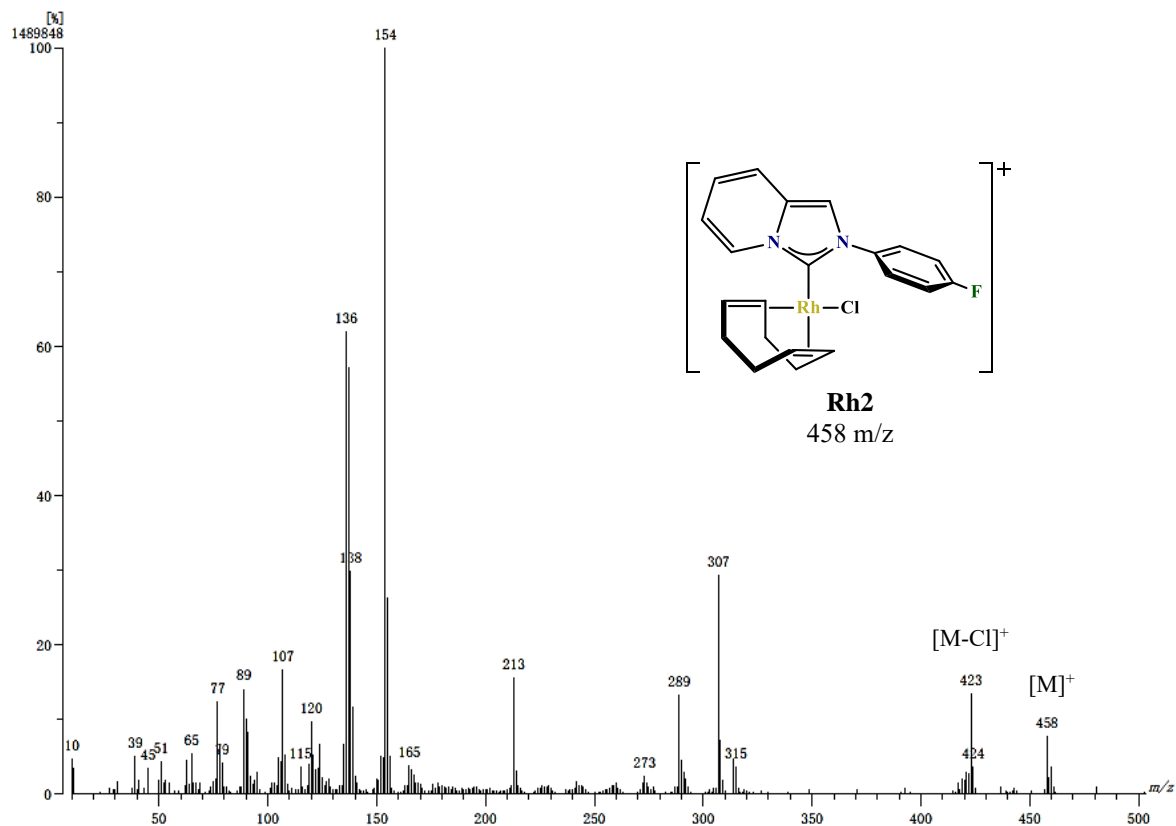


Figura 3.17 Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **Rh2**

### 4.2.3 Caracterización del complejo **Rh9**

#### Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **Rh9**

En la **Figura 3.16** se encuentra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **Rh9** preparado a partir del precursor de ligante **L9**. En el espectro se observa la ausencia del hidrógeno (H-1) del fragmento NCHN, indicando la coordinación al centro metálico. Los hidrógenos de la imidazo[1,5-a]piridina poseen desplazamientos de 9.17-9.11 (H-2), 7.48 (H-7), 7.22 (H-5), 6.85-6.79 (H-4) y 6.66-6.60 (H-

3) ppm. Las dos señales restantes en la región aromática corresponden al sustituyente 4-(trifluorometil)fenilo, apareciendo como dobletes en 8.50 (H-9) y 7.86 (H-10) ppm, con constantes de acoplamiento 8.2 y 8.3 Hz, respectivamente. Con respecto al ligante COD, los hidrógenos *trans* al carbeno aparecen en 5.18 y 5.12-5.06 ppm; mientras que los hidrógenos *cis* al carbeno se encuentran como multipletes en 3.25-3.17 y 2.54-2.46 ppm. Las señales restantes pertenecen a los grupos metileno del ligante bidentado.

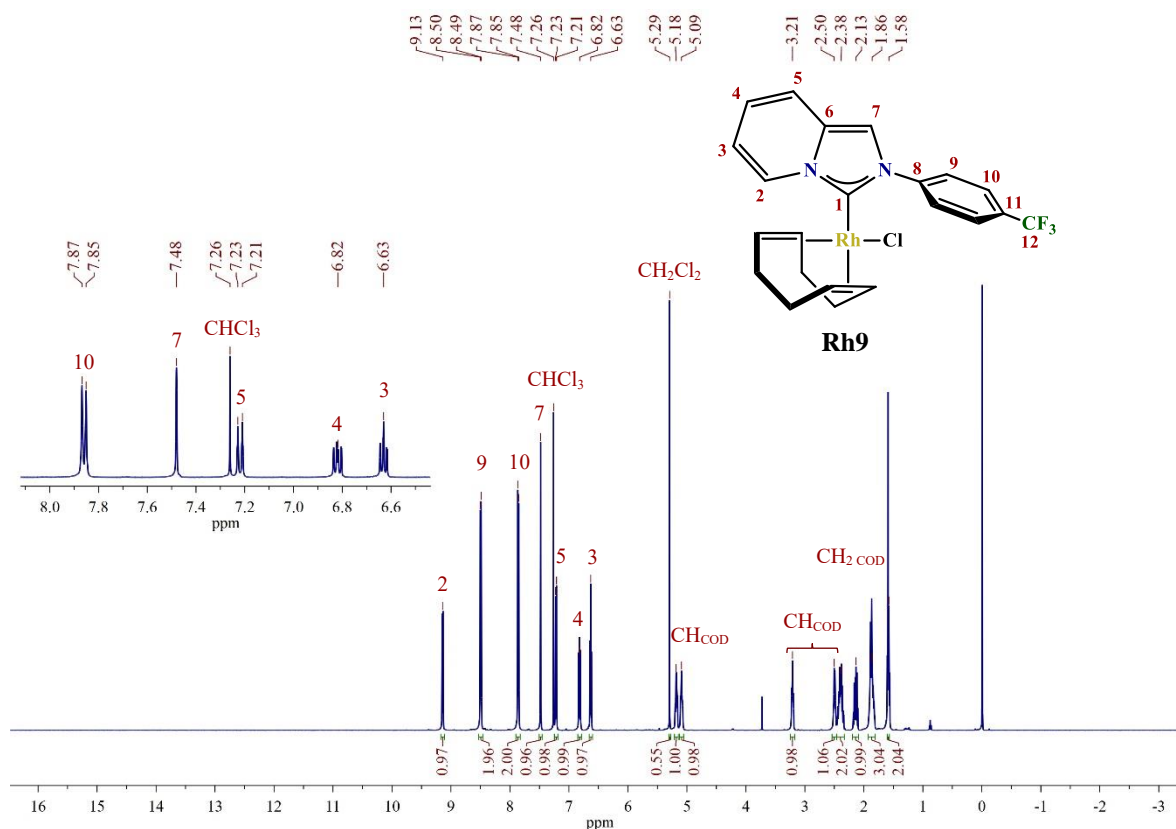


Figura 3.18 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **Rh9** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C)

#### Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **Rh9**

En la **Figura 3.19** se encuentra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Rh9**, realizado en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. El carbono carbénico (C-1) posee un desplazamiento de 175.5 ppm y tiene una constante de acoplamiento de 52.6 Hz ( $^1J_{\text{C-Rh}}$ ). Los carbonos restantes del anillo heterocíclico tienen un desplazamiento en 130.8 (C-6), 129.4 (C-2), 123.5 (C-4), 117.5 (C-5), 113.3 (C-3) y 111.1 (C-7) ppm. Las señales correspondientes al *N*-sustituyente muestran multiplicidad de cuarteto para tres carbonos, al acoplarse con los tres átomos de flúor del grupo trifluorometilo. El carbono del grupo  $-\text{CF}_3$  (C-12) tiene un desplazamiento de 123.9 ppm, con constante de acoplamiento de 272.3 Hz ( $^1J_{\text{C-F}}$ ). Los demás carbonos que presentan acoplamientos tienen desplazamientos en 130.8 (C-11) y 126.2

(C-10) ppm, y sus constantes de acoplamiento son 32.9 ( $^2J_{C-F}$ ) y 3.3 ( $^3J_{C-F}$ ) Hz, respectivamente. Los carbonos restantes del *N*-sustituyente no poseen acoplamientos por la lejanía con los átomos de flúor, y fueron asignados haciendo uso de experimentos bidimensionales como HSQC y HMBC. Éstos tienen desplazamientos en 143.3 (C-8) y 125.5 (C-9) ppm.

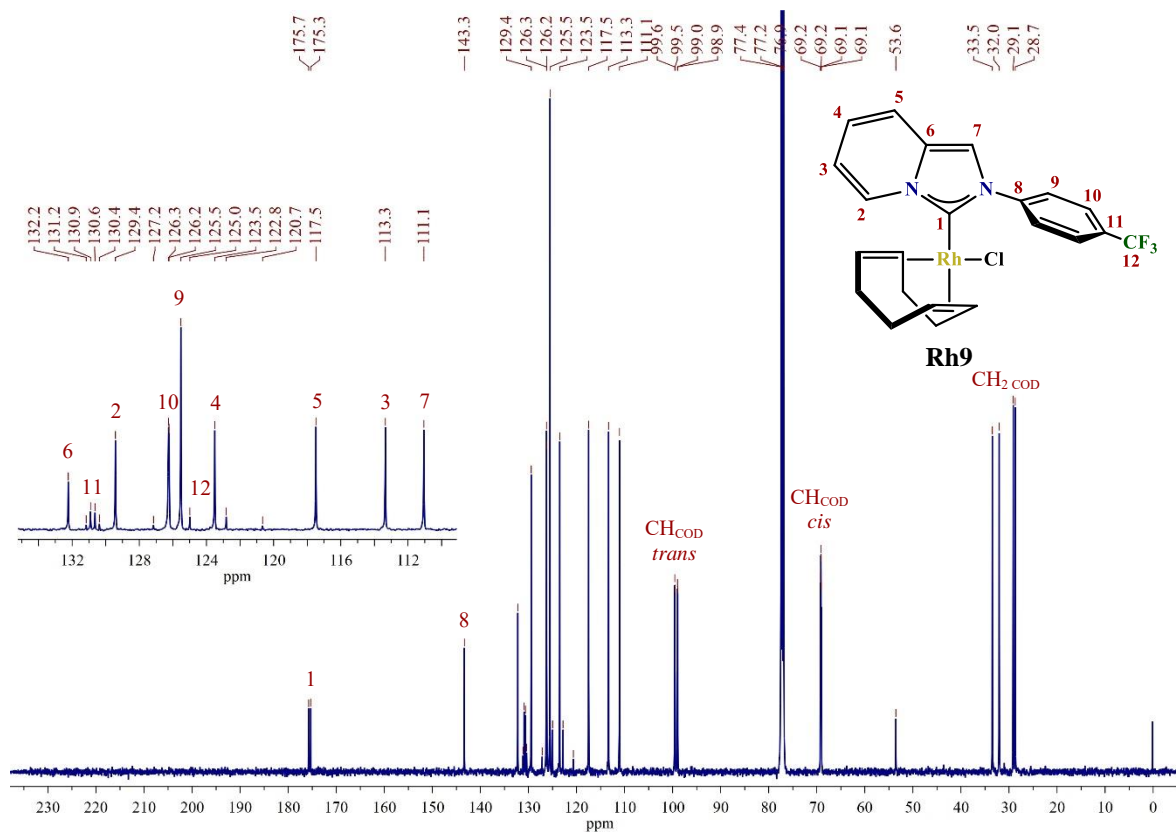
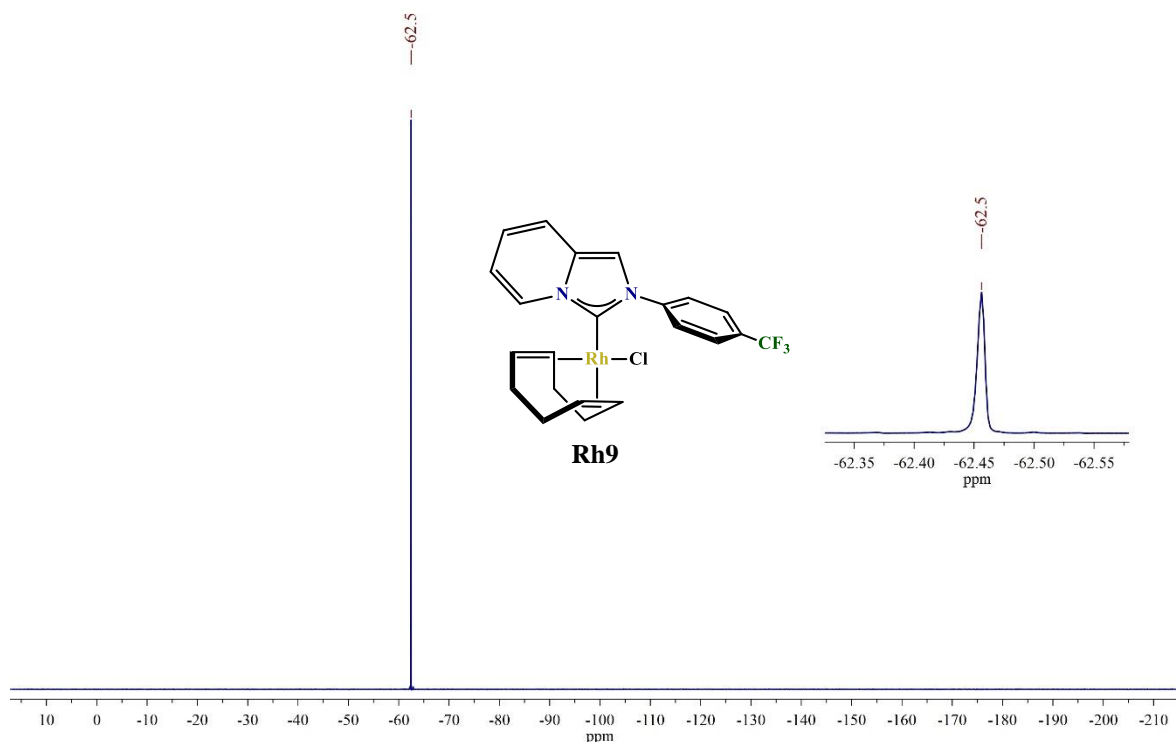


Figura 3.19 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Rh9** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C)

Con respecto al ligante bidentado COD, los carbonos *trans* al carbeno tienen desplazamientos de 99.5 y 99.0 ppm, con constantes de acoplamiento de 6.9 y 7.0 Hz ( $^1J_{C-Rh}$ ), respectivamente. Mientras que, los carbonos del enlace doble *cis* poseen desplazamientos de 69.2 y 69.1 ppm, con constantes de acoplamiento de 14.3 y 14.1 Hz ( $^1J_{C-Rh}$ ), respectivamente. El resto de las señales pertenecen a los carbonos de los metilenos del COD.

#### Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de **Rh9**

La Figura 3.20 muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **Rh9**, realizado en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. La molécula posee tres átomos de flúor equivalentes, por lo que se observa una única señal en -62.5 ppm.

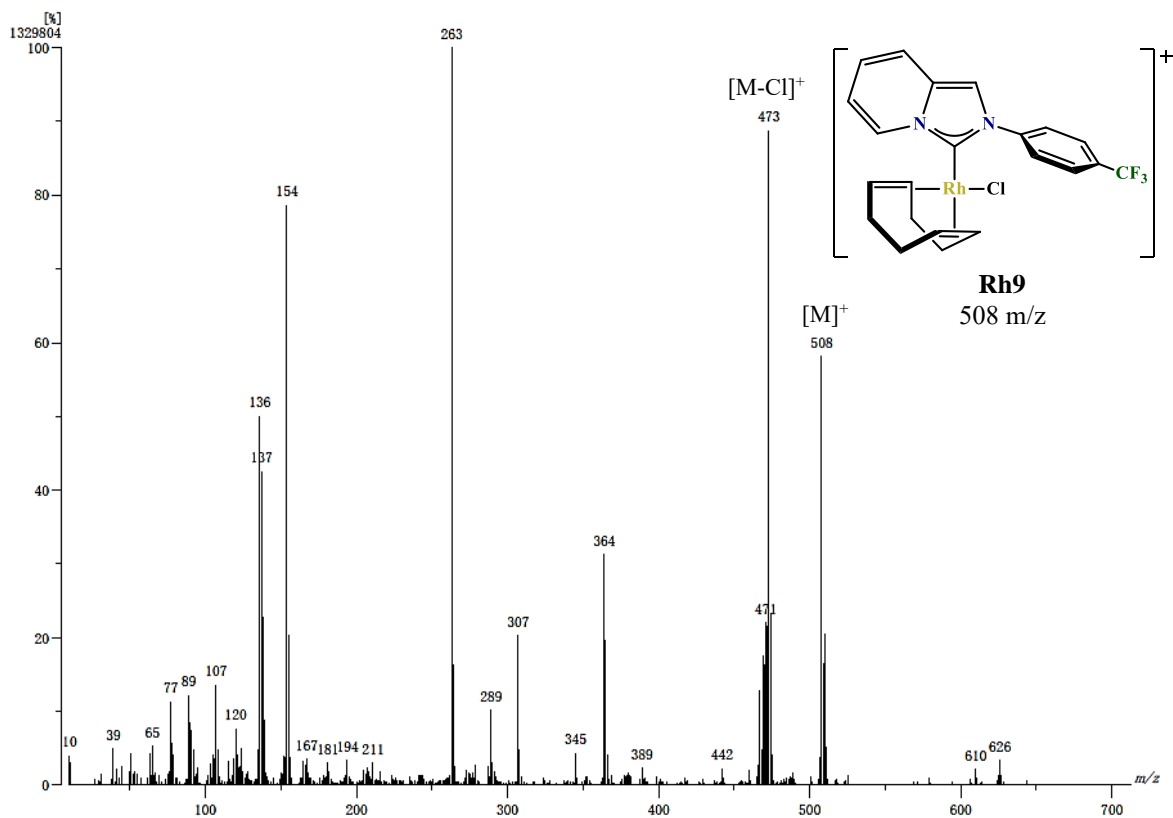


**Figura 3.20** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **Rh9** ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C)

*Espectrometría de masas ( $\text{FAB}^+$ ) y análisis elemental de **Rh9***

El espectro de masas por  $\text{FAB}^+$  se muestra en la **Figura 3.21**. En el espectro se encuentra el ion molecular esperado  $[\text{M}]^+$  en 508 m/z con abundancia relativa del 58%. Se observa, además, el ion correspondiente a la pérdida del átomo de cloro en 473 m/z, correspondiente al ion  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  con abundancia relativa de 87%.

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 49.24, 4.15 y 4.83%, respectivamente. Estos valores experimentales obtenidos coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto **Rh9** junto con media molécula de diclorometano. Los valores teóricos son de 49.02, 4.02 y 5.08% para C, H y N, respectivamente.



**Figura 3.21** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **Rh9**

### 3.2.3 Análisis comparativo de complejos NHC de Rh(I)

En las anteriores dos secciones se examinaron los análisis de dos complejos de rodio(I) representativos de la serie de sintetizada. Los métodos de análisis fueron RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F), espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) y análisis elemental. En esta tercera sección se analizan comparativamente los estudios de RMN.

En RMN de <sup>1</sup>H, se aprecia en todos los complejos la ausencia del hidrógeno 1 (H-1) del fragmento NCHN, indicando la coordinación al centro metálico. Se observan cambios notables, principalmente sobre dos hidrógenos del fragmento imidazo[1,5-a]piridina al realizarse la coordinación. El principal efecto es sobre el hidrógeno 2 (H-2) el cual tiene un desplazamiento hacia campo bajo, con respecto a los precursores de ligantes, indicando una desprotección de este hidrógeno. El desplazamiento promedio en los complejos de rodio es de 9.1 ppm, en comparación con el de los precursores de ligantes en 8.5 ppm, **Tabla 8**.

Por otra parte, para el hidrógeno 7 (H-7) existe un desplazamiento hacia campo alto, indicando una protección de este hidrógeno. Existe un desplazamiento en todos los complejos hacia campo alto (7.4 ppm en promedio), realizando la comparación contra el promedio de los precursores de ligante en 8.8 ppm. Particularmente, los desplazamientos hacia campo alto para ambos hidrógenos corresponden a las moléculas más fluoradas con sustituyentes en posiciones *orto* en el *N*-sustituyente (**Rh7** y **Rh8**). Esto resulta interesante, ya que debería haber un desplazamiento hacia campo bajo en estos dos compuestos por poseer *N*-sustituyentes con un mayor efecto neto electroatractor. El desplazamiento hacia campo alto indica una mayor densidad electrónica sobre estos hidrógenos para estos dos complejos más fluorados.

**Tabla 8** Desplazamientos químicos (ppm) de <sup>1</sup>H-RMN de hidrógenos en los complejos **Rh**

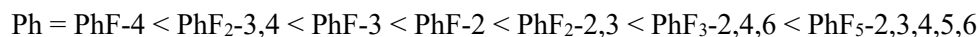
Complejo Rh	<i>N</i> -sustituyente	H-2*	H-7
<b>Rh1</b>	Ph	9.13	7.43
<b>Rh2</b>	PhF-4	9.11	7.40
<b>Rh3</b>	PhF-3	9.14	7.44
<b>Rh4</b>	PhF-2	9.07	7.45
<b>Rh5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	9.08	7.42
<b>Rh6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	9.08	7.45
<b>Rh7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	9.07	7.24
<b>Rh8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	9.04	7.27
<b>Rh9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	9.14	7.48
<b>Rh10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	9.09	7.50
<b>Rh11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	9.07	7.41
<b>Rh12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	9.09	7.58

\* Señales multipletes, se tomó el punto medio.

En RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, para el fragmento heterocíclico destaca el desplazamiento del carbono carbénico (C-1) como un doblete en un intervalo de 174-180 ppm. Como se observa en la **Tabla 9**, los desplazamientos hacia campo alto corresponden para los compuestos **Rh1** y **Rh2**, con desplazamientos similares en 174.6 y 174.5 ppm, respectivamente. En el caso de los complejos monofluorados, el mayor desplazamiento hacia campo bajo en 175.9 ppm corresponde al complejo **Rh4**, el cual posee un flúor *orto* al carbono *ipso*. Por su parte, en los difluorados el mayor desplazamiento hacia campo bajo es para el complejo **Rh6**, el cual tiene dos átomos de flúor en las posiciones 2 y 3, con un desplazamiento de 176.4 ppm. Con respecto a los complejos más fluorados **Rh7** y **Rh8**, poseen el mayor desplazamiento hacia campo bajo de toda la serie de complejos en 178.8 y 179.7 ppm, respectivamente. En los derivados con grupos trifluorometilo, el mayor desplazamiento



a campo bajo corresponde a aquel con dos grupos trifluorometilo **Rh12**, teniendo un desplazamiento de 176.7 ppm. Siguiendo una tendencia, el mayor desplazamiento hacia campo bajo corresponde a los complejos más fluorados; mientras que, el desplazamiento hacia campo alto es para los complejos menos fluorados.



Los desplazamientos hacia campo bajo de **Rh7** y **Rh8** son atribuidos a la reducida densidad electrónica en el carbono carbénico, consecuencia del alto grado de fluoración del *N*-sustituyente. Similarmente, las dos constantes de acoplamiento  $^1J_{\text{C-Rh}}$  más grandes corresponden a estos dos complejos con valores de 53.2 y 53.4 Hz, respectivamente. Los mayores valores de constante de acoplamiento son indicativos de una fuerte interacción entre el centro metálico y el carbono carbénico.

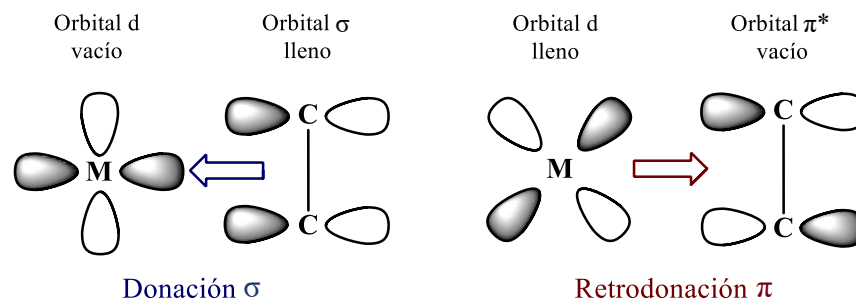
**Tabla 9** Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de carbonos en complejos **Rh**

Complejo	<i>N</i> -sustituyente	C-1	$^1J_{\text{C-Rh}}$ (Hz)	C-2	C-7
<b>Rh1</b>	Ph	174.6	52.4	129.6	111.3
<b>Rh2</b>	PhF-4	174.5	52.5	129.3	111.4
<b>Rh3</b>	PhF-3	175.2	52.5	129.5	111.1
<b>Rh4</b>	PhF-2	175.9	52.6	129.2	113.3*
<b>Rh5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	174.8	52.5	129.1	111.2
<b>Rh6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	176.4	52.7	129.2	113.0*
<b>Rh7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	178.8	53.2	129.5	114.1
<b>Rh8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	179.7	53.4	129.4	114.0
<b>Rh9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	175.5	52.6	129.4	111.1
<b>Rh10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	175.2	52.5	129.2	111.1
<b>Rh11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	176.0	52.7	129.0	113.8
<b>Rh12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	176.6	52.6	129.2	110.7

\*Presentan acoplamientos C···F a través del espacio

El carbono 2 (C-2) no presenta un cambio notable en su desplazamiento en la serie de complejos. Sin embargo, el carbono 7 (C-7) presenta un ligero desplazamiento a campo bajo en los derivados con sustituyentes en posiciones *orto* en el *N*-sustituyente. Este desplazamiento es debido a la cercanía entre este carbono 7 y los átomos de flúor, e inclusive dos complejos presentan acoplamientos C···F a través del espacio como consecuencia. Estos complejos son **Rh4** y **Rh6**, con constantes de acoplamiento de 3.7 y 3.8 Hz, respectivamente.

Es esperado que las propiedades electrónicas de los ligantes afecten el enlace entre el centro metálico y los enlaces dobles C=C del ligante COD. Los análisis por RMN de  $^1\text{H}$  de complejos metal-olefina ha demostrado ser un método para evaluar la capacidad aceptora  $\pi$  de los NHCs en complejos metálicos.<sup>31,117</sup> El enlace metal-olefina puede ser explicado con el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson<sup>118,119</sup> La olefina se enlaza al metal por donación  $\sigma$  de sus electrones  $\pi$ , y también por retrodonación  $\pi$  de densidad electrónica de un orbital d lleno del metal hacia un orbital  $\pi^*$  del enlace C=C, **Figura 3.22**.



**Figura 3.22** Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson<sup>118,119</sup>

Con un incremento en el carácter donador  $\sigma$  del ligante *trans* a la olefina, la retrodonación del metal a la olefina incrementa, y esto produce un decremento en el orden de enlace C-C. Esta interacción causa que los átomos de carbono se rehibridicen parcialmente de  $sp^2$  a  $sp^3$ . Como resultado, las señales de las olefinas se desplazan hacia campo alto. El carácter aceptor del ligante *trans* afecta también los desplazamientos químicos de la olefina, y en el caso de un ligante fuerte aceptor  $\pi$ , la olefina mantiene su carácter de enlace doble C=C debido a la débil retrodonación del metal hacia la olefina *trans*, por lo que las señales deberían mostrarse hacia campo bajo.

Los desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  de la olefina *trans* al NHC en los complejos, tienden a tener un desplazamiento hacia campo alto al ir del complejo menos fluorado (**Rh1**) hacia el más fluorado (**Rh8**), lo cual indicaría que el NHC más fluorado es más donador  $\sigma$  o peor aceptor  $\pi$  que su contraparte no fluorada. Por otra parte, los desplazamientos de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la olefina muestran un desplazamiento a campo bajo para el compuesto más fluorado **Rh8** en 100.6 y 100.3 ppm, lo cual indica una menor retrodonación  $\pi$  del metal hacia la olefina. Inclusive, las constantes de acoplamiento  $^1J_{\text{C-Rh}}$  de la olefina tienden a hacer más pequeñas desde el complejo no fluorado (**Rh1**) hacia el más fluorado (**Rh8**) indicando una menor interacción metal-olefina. El desplazamiento hacia campo bajo de los carbonos de la olefina *trans* en el NHC, desde el no fluorado **Rh1** hacia el más fluorado **Rh8**, es el siguiente:



Analizando a detalle los desplazamientos de RMN de los hidrógenos de la olefina *trans*, estos muestran un desplazamiento a campo alto en aquellos sustituidos en posición *orto* en el *N*-sustituyente, **Tabla 10**. Tal como se aprecia en la serie con grupos trifluorometilo, el compuesto **Rh11** que posee un sustituyente en posición *orto*, tiende a desplazarse hacia campo alto. Mientras que el complejo con dos grupos trifluorometilo **Rh12** sí muestra un desplazamiento de sus hidrógenos hacia campo bajo, como es de esperarse. Es por esto que los desplazamientos de los carbonos son una mejor opción para identificar esta influencia de retrodonación a la olefina, en comparación con los hidrógenos que pueden presentar interacciones intramoleculares que modifiquen sus desplazamientos químicos.

**Tabla 10** Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{13}\text{C}$ -RMN de olefina *trans* en complejos **Rh**

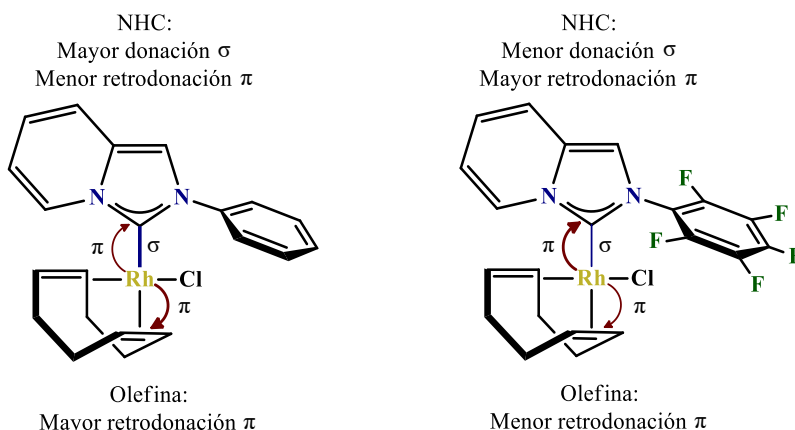
Complejo	<i>N</i> -sustituyente	$\delta$ $^1\text{H}_{\text{trans-CH=CH}^*}$	$\delta$ $^{13}\text{C}_{\text{trans-CH=CH}}$	$J_{\text{C-Rh}}$ (Hz)
<b>Rh1</b>	Ph	5.16, 5.05	98.8, 98.4	7.1, 7.0
<b>Rh2</b>	PhF-4	5.14, 5.05	99.0, 98.6	7.0, 7.0
<b>Rh3</b>	PhF-3	5.22, 5.06	99.0, 98.9	7.1, 7.1
<b>Rh4</b>	PhF-2	5.10, 5.02	99.1, 99.0	7.0, 7.0
<b>Rh5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	5.18, 5.05	99.2, 99.0	6.9, 6.9
<b>Rh6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	5.10, 5.05	99.5, 99.1	6.9, 7.0
<b>Rh7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	5.00	100.0, 99.6	6.9, 6.8
<b>Rh8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	5.06, 4.98	100.6, 100.3	6.8, 6.7
<b>Rh9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	5.18, 5.09	99.5, 99.0	6.9, 7.0
<b>Rh10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	5.17, 5.08	99.4, 99.0	6.9, 7.0
<b>Rh11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	4.98	98.9, 98.6	6.9, 6.8
<b>Rh12</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	5.21, 5.14	100.4, 99.9	6.7, 6.9

\*Señales multipletes, se tomó el punto medio.

Estos resultados sugieren, en primer lugar, que la inclusión de átomos de flúor y grupos trifluorometilo en el *N*-sustituyente, junto con su posición cercana al carbono *ipso* induce gradualmente la desprotección del carbono carbénico, con respecto al complejo no fluorado. Y, retomando el análisis de la constante de acoplamiento  $^1J_{\text{C-H}}$ , los NHCs más fluorados poseían el menor carácter donador  $\sigma$ . Esto permite confirmar que en el complejo más fluorado **Rh8** la donación  $\sigma$  hacia el centro metálico es la menor.

En segundo lugar, la mayor constante de acoplamiento  $^1J_{\text{C-Rh}}$  es indicativo de la existencia de otro tipo de enlace que refuerce la interacción metal-carbeno. Como se ha discutido en los antecedentes,

la retrodonación  $\pi$  del metal hacia el carbeno debe ser considerada con carbenos electrónicamente deficientes, como son en este caso los NHCs más fluorados.



**Figura 3.23** Influencia de los ligandos **L** en las propiedades electrónicas del complejo

Por otra parte, el estudio por RMN de  $^1\text{H}$  de la olefina *trans* al NHC permitió establecer que la retrodonación por parte del metal hacia la olefina es menor conforme aumenta el grado de fluoración del NHC. En conjunto, esto permite determinar lo observado en la **Figura 3.23**, donde la menor donación  $\sigma$  del ligante NHC hacia el centro metálico produce una mayor retrodonación  $\pi$  hacia el NHC, teniendo como consecuencia la menor retrodonación  $\pi$  hacia la olefina *trans* en el complejo **Rh8**.

En espectrometría de masas por  $\text{FAB}^+$ , se observa para toda la serie de complejos de rodio(I) el ion molecular  $[\text{M}]^+$  correspondiente al compuesto, **Tabla 11**. Se observa también para toda la serie de complejos el ion  $[\text{M-X}]^+$  en el espectro, el cual corresponde a la pérdida del anión cloro coordinado al centro metálico, y la abundancia relativa de este ion  $[\text{M-Cl}]^+$  es mayor que la del ion  $[\text{M}]^+$  para toda la serie de complejos. Particularmente, en tres complejos (**Rh8**, **Rh10** y **Rh12**) se observa en el espectro un ion asignado a la dimerización de dos fragmentos  $[\text{M}]^+$  con la pérdida de un cloro, formando el ion  $[\text{2M-Cl}]^+$ .

**Tabla 11** Iones y abundancias relativas en espectrometría de masas por FAB<sup>+</sup> de los complejos **Rh**

Compuesto	[M] <sup>+</sup>	[M-Cl] <sup>+</sup>	[2M-Cl] <sup>+</sup>
<b>Rh1</b>	440 (11%)	405 (20%)	-
<b>Rh2</b>	458 (8%)	423 (14%)	-
<b>Rh3</b>	458 (12%)	423 (22%)	-
<b>Rh4</b>	458 (19%)	423 (29%)	-
<b>Rh5</b>	476 (24%)	441 (37%)	-
<b>Rh6</b>	476 (10%)	441 (15%)	-
<b>Rh7</b>	494 (21%)	459 (37%)	-
<b>Rh8</b>	530 (59%)	495 (94%)	1025 (17%)
<b>Rh9</b>	508 (59%)	473 (89%)	-
<b>Rh10</b>	508 (48%)	473 (69%)	981 (6%)
<b>Rh11</b>	508 (31%)	473 (49%)	-
<b>Rh12</b>	576 (51%)	541 (83%)	1117 (6%)

En análisis elemental se observa para toda la serie de complejos la coincidencia entre los valores teóricos calculados con los valores experimentales de los átomos de C, H y N, **Tabla 12**. Los valores teóricos de dos compuestos (**Rh2** y **Rh9**) fueron calculados con media molécula de diclorometano, al observarse en sus respectivos espectros de RMN <sup>1</sup>H, para ajustar los valores experimentales.

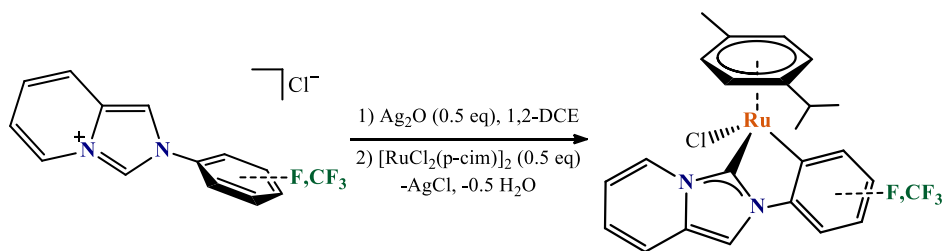
**Tabla 12** Resultados de análisis elemental de los complejos **Rh**

Compuesto	%C (calc/exp)	%H (calc/exp)	%N (calc/exp)
<b>Rh1</b>	57.22/56.99	5.03/4.97	6.36/6.14
<b>Rh2</b>	51.52/51.63	4.42/4.52	5.59/5.67
<b>Rh3</b>	54.98/55.14	4.61/4.64	6.11/5.84
<b>Rh4</b>	54.98/55.20	4.61/4.57	6.11/5.92
<b>Rh5</b>	52.90/53.15	4.23/4.19	5.88/5.68
<b>Rh6</b>	52.90/53.05	4.23/4.20	5.88/5.65
<b>Rh7</b>	50.98/50.82	3.87/3.88	5.66/5.46
<b>Rh8</b>	47.52/47.26	3.23/3.16	5.28/5.48
<b>Rh9</b>	49.02/4.02	4.02/4.15	5.08/4.83
<b>Rh10</b>	51.94/51.70	4.16/4.32	5.51/5.23
<b>Rh11</b>	51.94/52.07	4.16/3.90	5.51/5.31
<b>Rh12</b>	47.90/48.16	3.50/3.21	4.86/4.59

### 3.3 Complejos NHC de Ru(II)

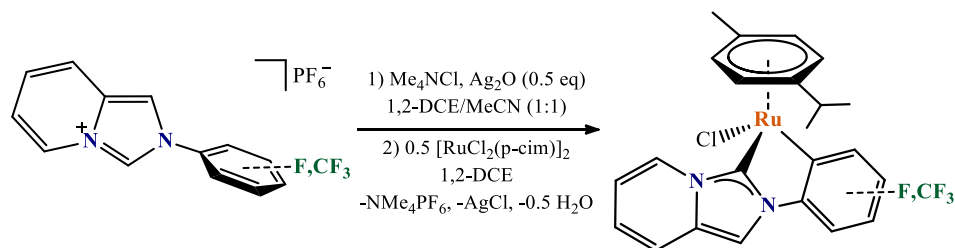
Las sales de 2-aril-imidazo[1,5-a]piridinio fueron utilizadas también para preparar los complejos de Ru(II). Estos fueron igualmente preparados a través de la reacción de transmetalación del correspondiente NHC de plata(I). Este método de transmetalación resultó ser el más conveniente para esta síntesis, ya que el uso de bases como  $K_2CO_3$  o  $KOtBu$  producía la descomposición del precursor de rutenio(II) hacia rutenio metálico. A diferencia del método one-pot reportado por Strassner y colaboradores<sup>120</sup>, fue necesario generar primero el NHC de plata(I) *in situ* y posteriormente adicionar el precursor metálico de rutenio(II) ya que se producía también la descomposición del rutenio.

Los complejos de rutenio(II) fueron sintetizados, en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando la respectiva sal de cloruro con  $Ag_2O$  en 1,2-dicloroetano, **Reacción 4**. La mezcla de reacción fue agitada por 2 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz y bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionó  $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ , y la disolución se agitó por 24 horas. Transcurrido el tiempo indicado, la disolución fue filtrada sobre celita y el disolvente removido al vacío. Se realizó una columna flash sobre sílica utilizando un gradiente diclorometano-acetona. La fracción amarilla resultante fue concentrada y se adicionó hexano precipitando un sólido naranja. Este sólido fue filtrado y secado al vacío.



**Reacción 4** Método A para síntesis de los compuestos de rutenio(II)

Para las sales de hexafluorofosfato fue necesario adicionar cloruro de tetrametilamonio, como ocurrió con los complejos de rodio(I). La metalación se realizó adicionando  $Me_4NCl$  y  $Ag_2O$  a una disolución del precursor de ligante en acetonitrilo/1,2-dicloroetano (1:1) manteniendo la agitación por 2 horas en ausencia de luz y bajo atmósfera de nitrógeno, **Reacción 5**. Posteriormente, el disolvente se eliminó y redisolvió el sólido en 1,2-dicloroetano para luego adicionar el precursor  $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ , manteniendo en agitación por 24 horas. La purificación se realizó de forma similar que para las sales de cloruro.


**Reacción 5** Método B para síntesis de los compuestos de rutenio(II)

Todos los compuestos fueron obtenidos ciclometalados, a excepción de aquellos que poseían átomos de flúor en ambas posiciones *orto* en el *N*-sustituyente (**Ru7** y **Ru8**). Esto fue indicativo de que la activación C-F por parte del rutenio no se lleva a cabo bajo las condiciones utilizadas, pero sí la activación C-H. Al utilizar el precursor de ligante **L12** se obtuvo una mezcla del compuesto ciclometalado y aquel que no lo está, la cual pudo separarse por cromatografía y se discute posteriormente. Los rendimientos de los complejos de rutenio(II) se encuentran en un intervalo de 46-81%, **Tabla 13**. Estos rendimientos son buenos teniendo como referencia aquellos realizados por Strassner y colaboradores con un método one-pot, y utilizando otras sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio.<sup>121</sup>

**Tabla 13** Rendimientos de síntesis de los complejos de rutenio(II)

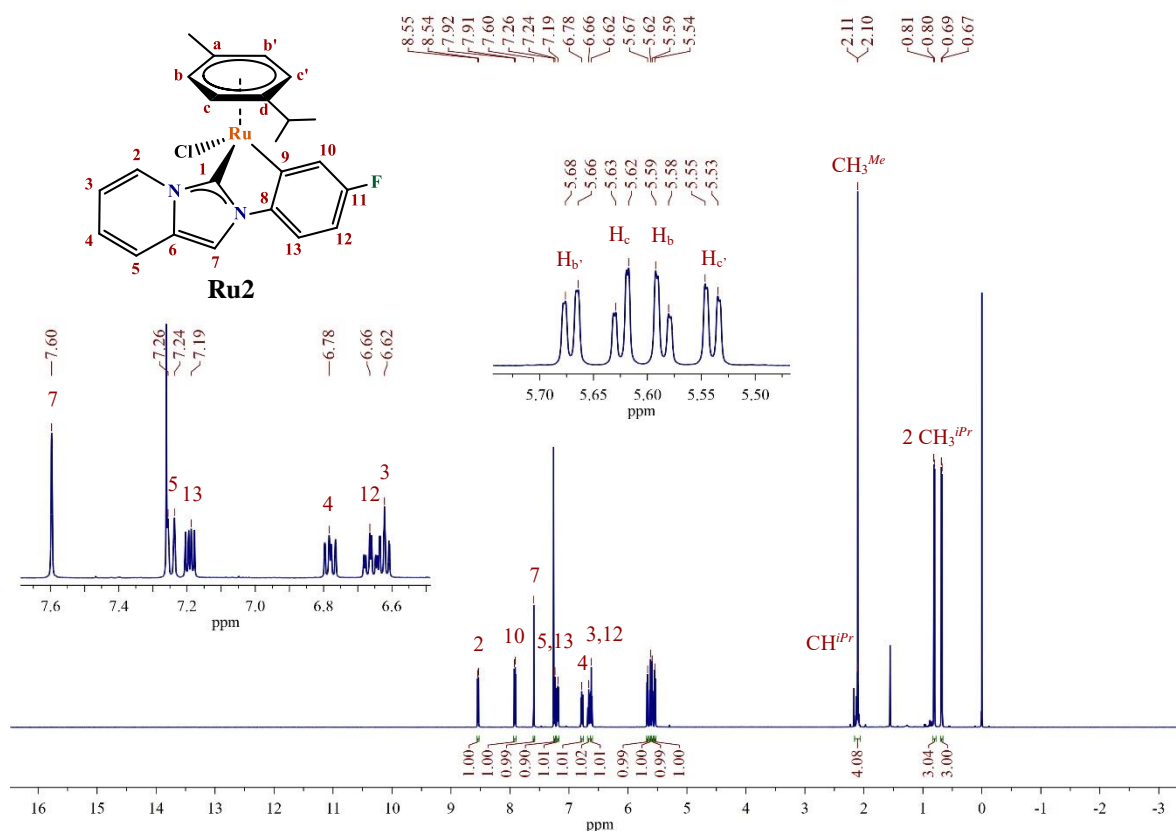
Complejo	<i>N</i> -sustituyente	Método	Rendimiento (%)
<b>Ru1</b>	Ph	A	63
<b>Ru2</b>	PhF-4	A	53
<b>Ru3</b>	PhF-3	B	58
<b>Ru4</b>	PhF-2	B	48
<b>Ru5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	A	49
<b>Ru7</b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	A	80
<b>Ru8</b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	B	81
<b>Ru9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	A	56
<b>Ru10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	A	51
<b>Ru11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	B	61
<b>Ru12A</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	A	20 (46*)
<b>Ru12B</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	A	65 (36*)

\* 72 horas de reacción

### 3.3.1 Caracterización del complejo **Ru2**

#### *Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **Ru2***

En la **Figura 3.22** se muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **Ru2** preparado del precursor de ligante **L2**. El espectro se realizó utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente; el número e integración de las señales corresponde a la estructura propuesta. Tal como ocurre en los complejos de rodio(I), en el espectro se observa la ausencia del hidrógeno 1 (H-1) del fragmento NCHN. Los hidrógenos pertenecientes a la imidazo[1,5-a]piridina poseen un desplazamiento de 8.56-8.52 (H-2), 7.60 (H-7), 7.25 (H-5), 6.78 (H-4) y 6.64-6.60 (H-3) ppm.



**Figura 3.24** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **ImPy-Ru2** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 25 °C)

Las señales de los hidrógenos que corresponden al *N*-sustituyente son tres. El primer hidrógeno se encuentra en 7.92 ppm (H-10), y tiene multiplicidad de doble de doble con constantes de acoplamiento de 8.8 (<sup>2</sup>J<sub>H-F</sub>) y 2.7 (<sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>) Hz. El siguiente hidrógeno en 7.19 ppm (H-13) tiene multiplicidad de doble de doble, y sus constantes de acoplamiento son 8.4 (<sup>2</sup>J<sub>H-H</sub>) y 4.6 (<sup>3</sup>J<sub>H-F</sub>) Hz.

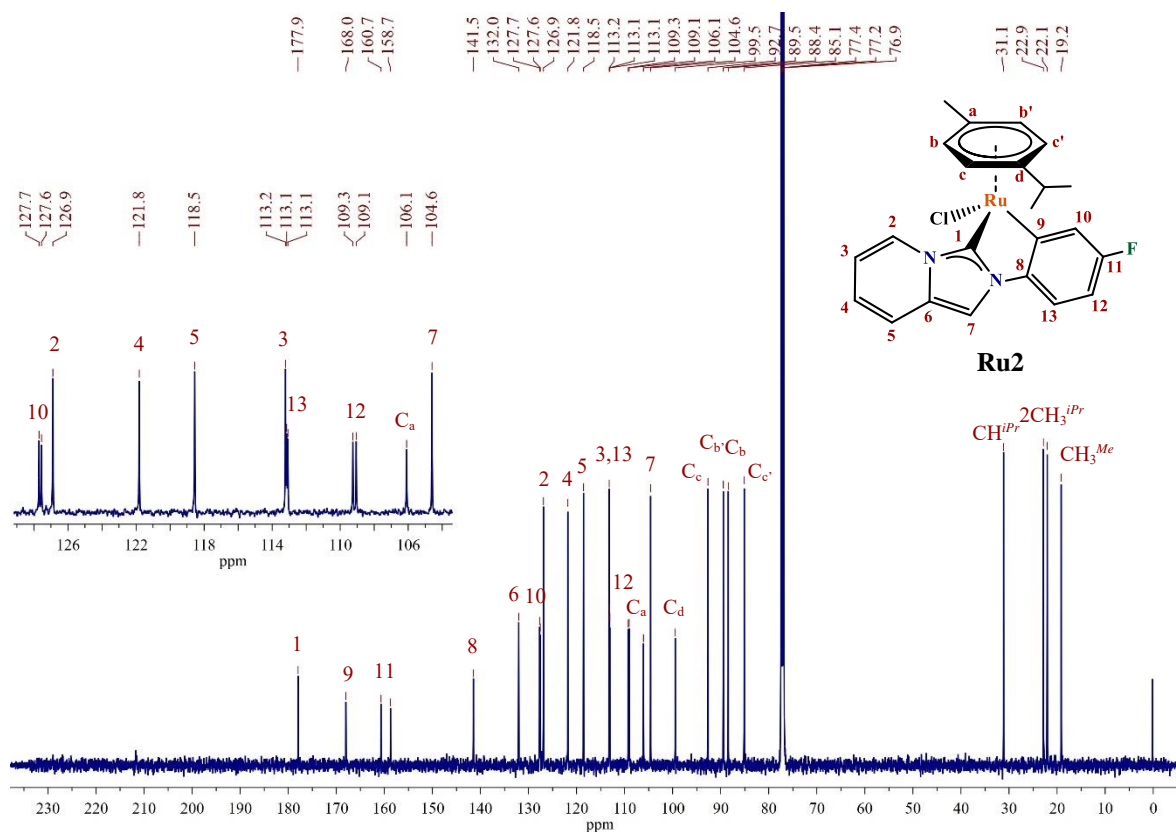


Finalmente, el último hidrógeno tiene un desplazamiento de 6.66 ppm (H-12) y multiplicidad de triple de doble con constantes de acoplamiento de 8.6 ( $^2J_{H-F}$ ,  $^2J_{H-H}$ ) y 2.6 ( $^3J_{H-H}$ ) Hz.

Con respecto al *p*-cimeno, los hidrógenos aromáticos son cuatro señales y son consecuencia de la pérdida de simetría por la ciclometalación al volverse el rutenio un centro quiral. Estas cuatro señales en 5.68-5.66 (H<sub>b'</sub>), 5.64-5.61 (H<sub>c</sub>), 5.60-5.57 (H<sub>b</sub>) y 5.55-5.53 (H<sub>c'</sub>) ppm son multipletes. El grupo metilo aparece como un singulete en 2.10 ppm, mientras que el metino del grupo isopropilo es un heptuplete en 2.11 ppm. Finalmente, los grupos metilo del isopropilo, debido a la pérdida de simetría ya mencionada, aparecen como dos dobletes en 0.81 y 0.68 ppm.

### Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **Ru2**

En la **Figura 3.25** se encuentra el espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Ru2**. El carbono carbénico (C-1) posee un desplazamiento de 177.9 ppm, mientras que el carbono del *N*-sustituyente enlazado al rutenio (C-9) posee un desplazamiento medio de 168.0 ppm, y tiene una constante de acoplamiento de 3.5 Hz ( $^3J_{C-F}$ ). Los carbonos restantes del heterociclo tienen un desplazamiento en 132.0 (C-6), 126.9 (C-2), 121.8 (C-4), 118.5 (C-5), 113.2 (C-3) y 104.6 (C7) ppm.



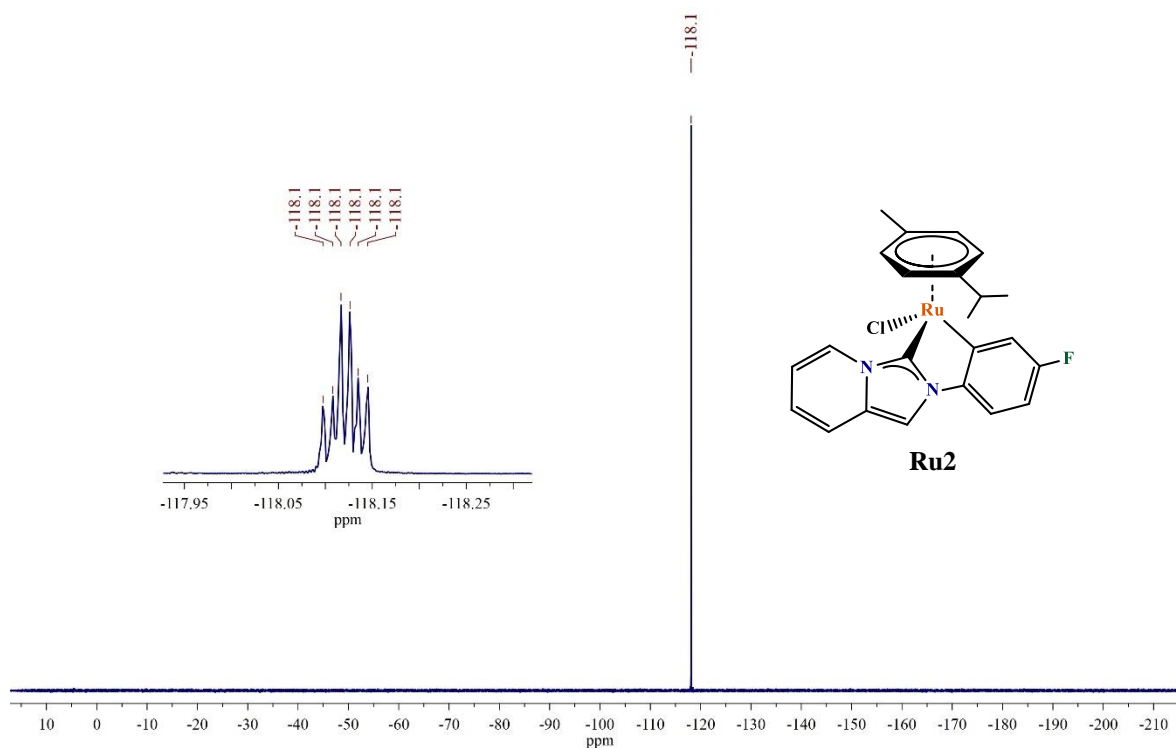
**Figura 3.25** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Ru2** ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C)

Las señales respectivas al *N*-sustituyente tienen multiplicidad de doblete en su mayoría por el acoplamiento con el átomo de flúor. Estos carbonos tienen desplazamientos en 159.7 (C-11), 141.5 (C-8), 127.6 (C-10), 113.1 (C-13) y 109.2 (C-12) ppm, con constantes de acoplamiento de 247.3 ( $^1J_{C-F}$ , C-11), 18.5 ( $^2J_{C-F}$ , C-10), 8.7 ( $^3J_{C-F}$ , C-13) y 24.4 ( $^2J_{C-F}$ , C-12) Hz.

Como consecuencia de la ciclometalación, el rutenio se vuelve un centro quiral por lo que los carbonos del *p*-cimeno son todos distintos entre sí, y poseen desplazamientos de 106.1 (C<sub>a</sub>), 99.5 (C<sub>d</sub>), 92.7 (C<sub>c</sub>), 89.5 (C<sub>b'</sub>), 88.4 (C<sub>b</sub>) y 85.1 (C<sub>c'</sub>) ppm. El resto de las señales pertenece a los carbonos de los grupos metilo e isopropilo del *p*-cimeno.

#### Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de **Ru2**

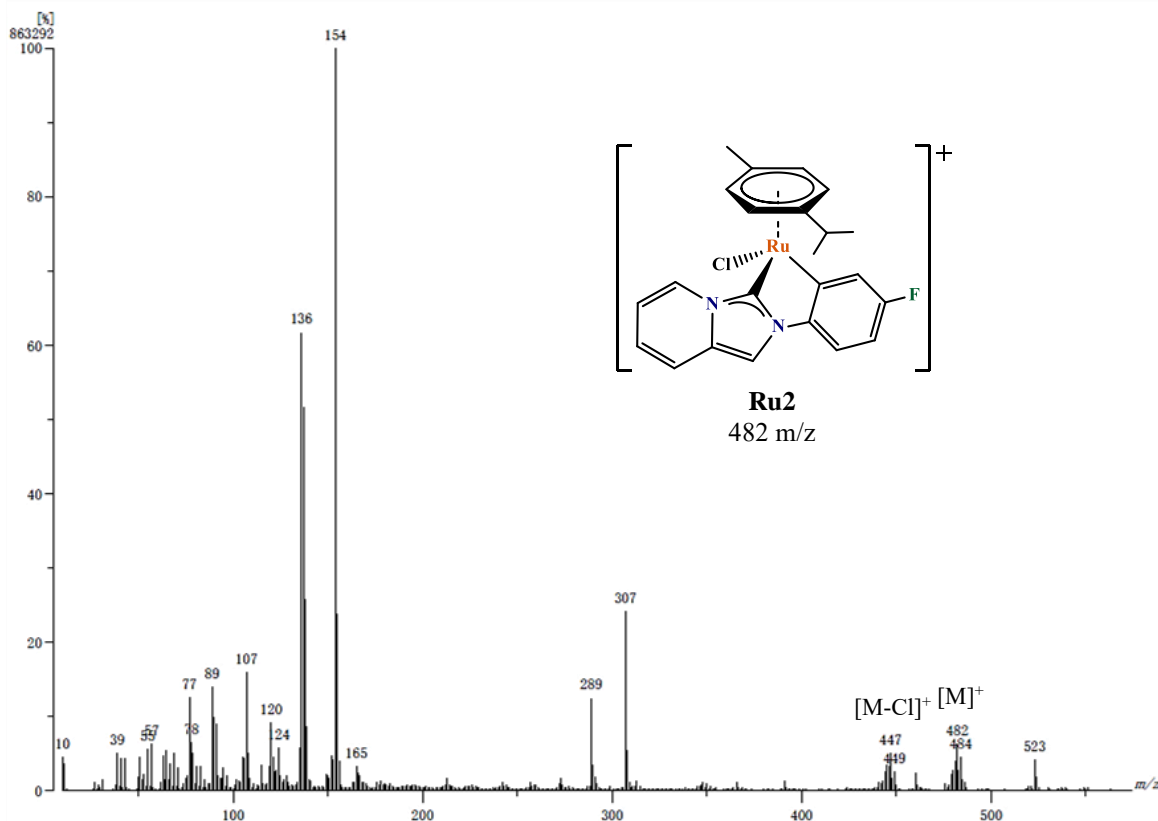
La **Figura 3.26** muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **Ru2**, realizado en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. La molécula posee un átomo de flúor, por lo que se observa una señal en el espectro con multiplicidad de triple de dobles en -118.1 ppm. Las constantes de acoplamiento de este triple de dobles son 8.9 ( $^3J_{F-H}$ ) y 4.6 ( $^4J_{F-H}$ ) Hz.



**Figura 3.26** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **Ru2** ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C)

*Espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) y análisis elemental de Ru2*

El espectro de masas por FAB<sup>+</sup> se muestra en la **Figura 3.27**. En el espectro se encuentra el ion molecular esperado [M]<sup>+</sup> en 482 m/z con abundancia relativa del 4%. Se observa, además, el ion correspondiente a la pérdida del átomo de cloro en 447 m/z, correspondiente al ion [M-Cl]<sup>+</sup> con abundancia relativa del 4%.



**Figura 3.27** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **Ru2**

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 57.09, 4.57 y 5.55%, respectivamente. Estos valores experimentales obtenidos coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto **Ru2**. Los valores teóricos son de 57.32, 4.60 y 5.81% para C, H y N, respectivamente.

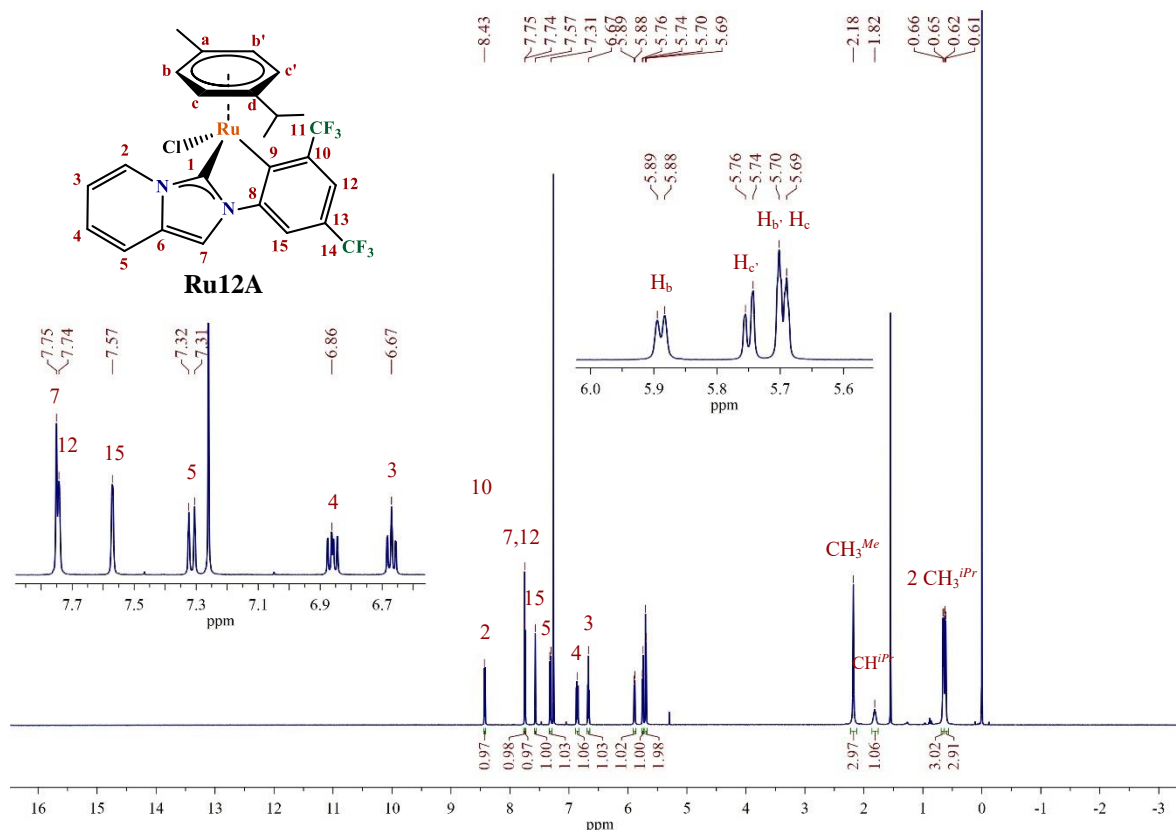
### 3.3.2 Caracterización del complejo **Ru12A**

Algunos complejos de rutenio se obtuvieron como no ciclometalados al poseer dos átomos de flúor en las posiciones *orto* del *N*-sustituyente, y también por el impedimento estérico de dos grupos

trifluorometilo. Al utilizar el precursor **L12** se pudo aislar tanto el complejo ciclometalado como aquel que no lo está, los cuales se discuten en dos subsecciones.

*Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **Ru12A***

En la **Figura 3.28** se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **Ru12A** preparado del precursor de ligante **L12**. La ausencia del hidrógeno 1 (H-1) del fragmento NCHN es indicativo de la coordinación al centro metálico. Los hidrógenos pertenecientes al fragmento imidazo[1,5-a]piridina poseen desplazamientos de 8.44-8.41 (H-2), 7.75 (H-7), 7.33-7.29 (H-5), 6.89-6.83 (H-4) y 6.69-6.64 (H-3) ppm. Los hidrógenos correspondientes al *N*-sustituyente son dos y poseen multiplicidad de singlete, encontrándose en 7.74 (H-12) y 7.57 (H-15) ppm.



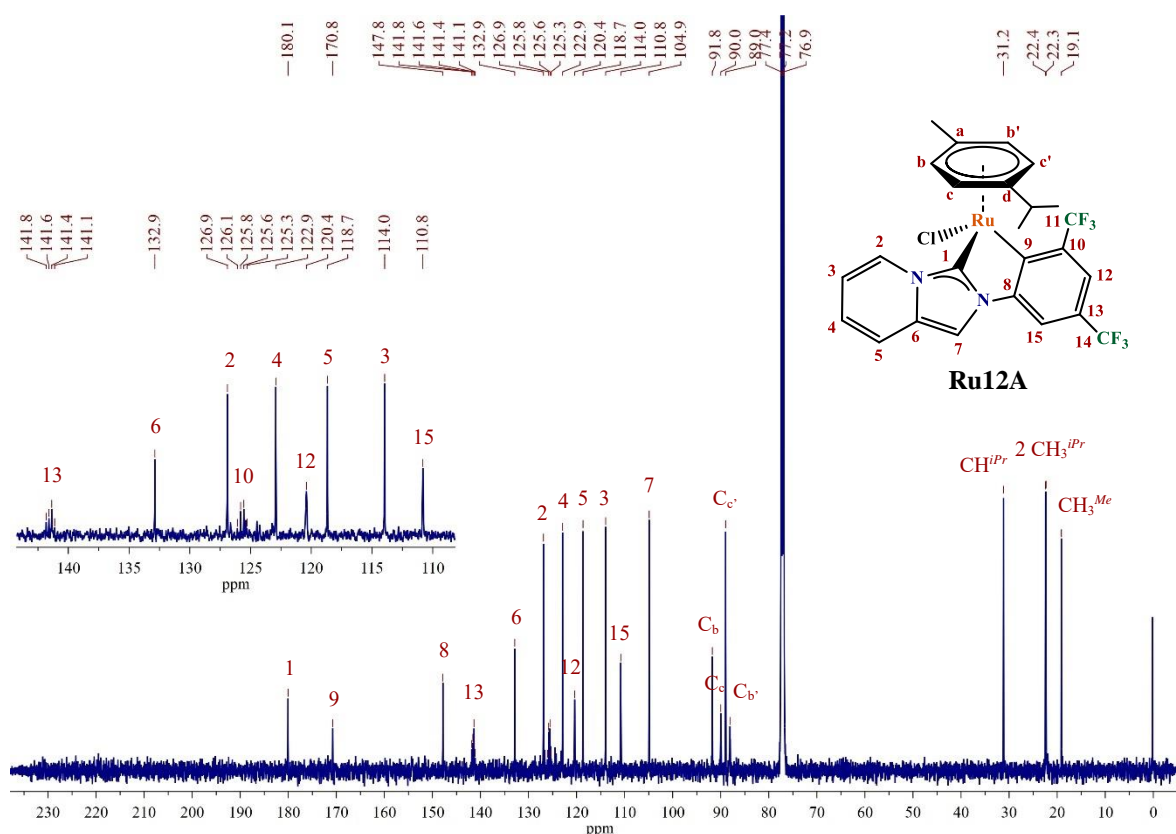
**Figura 3.28** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **Ru12A** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C)

En lo que respecta al *p*-cimeno, las señales de los hidrógenos aromáticos son tres debido a la ciclometalación que vuelve un centro quiral al rutenio. Estas tres señales son dos dobletes y un multiplete, integrando para dos hidrógenos el multiplete. Los dos dobletes tienen desplazamientos en 5.89 ( $\text{H}_b$ ) y 5.75 ( $\text{H}_c$ ) ppm, mientras tanto el multiplete se encuentra en 5.71-5.68 ppm ( $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_b$ ). El

grupo metilo tiene una multiplicidad de singulete y un desplazamiento en 2.18 ppm. Por su parte, el metino del grupo isopropilo es un multiplete con desplazamiento en 1.87-1.76 ppm. Por último, los dos metilos del isopropilo aparecen como dobletes en 0.65 y 0.62 ppm.

*Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de Ru12A*

En la **Figura 3.29** se encuentra el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Ru12A**. El carbono carbénico (C-1) poseen un desplazamiento de 180.1 ppm, mientras que el carbono enlazado al *N*-sustituyente tiene un desplazamiento de 170.8 ppm. Los carbonos restantes del heterociclo tienen desplazamientos de 132.9 (C-6), 126.9 (C-2), 122.9 (C-4), 118.7 (C-5), 114.0 (C-3) y 104.9 (C-7) ppm.



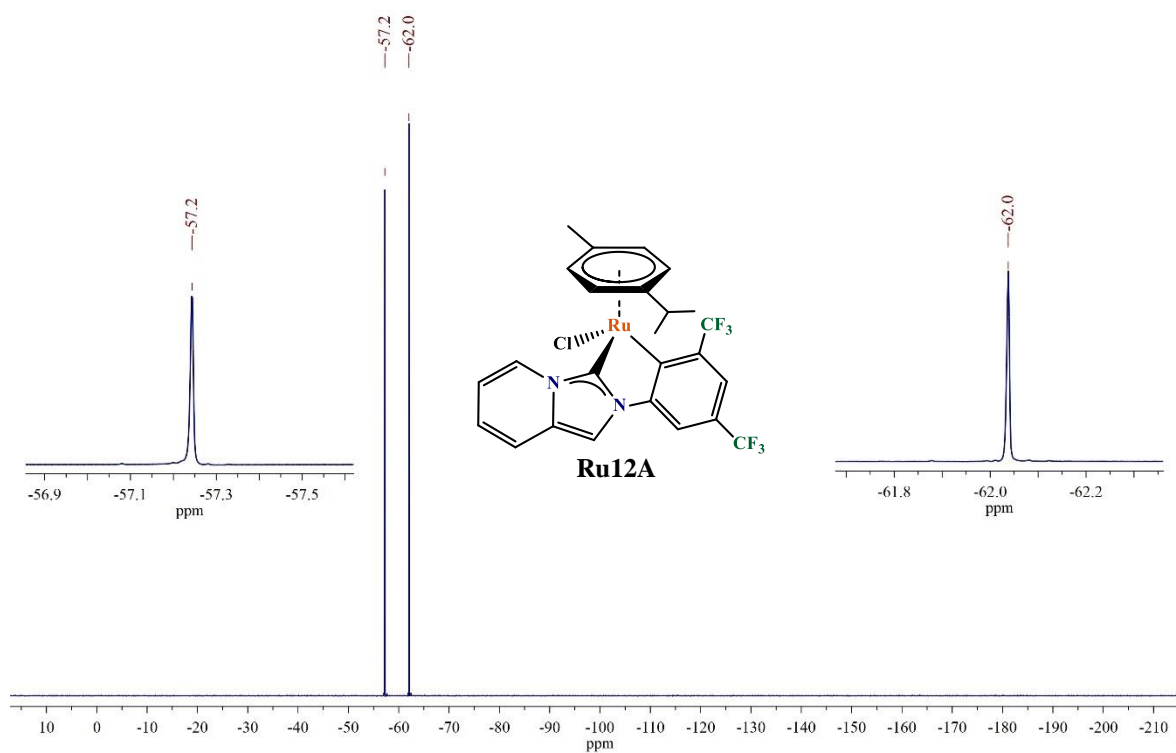
**Figura 3.29** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Ru12A** ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 25 °C)

En el *N*-sustituyente las señales pertenecientes a ambos grupos trifluorometilo no son detectadas. Los carbonos que presentan acoplamiento son los enlazados a los grupos  $\text{CF}_3$ , que poseen un desplazamiento en 141.5 (C-13) y 125.7 (C-10) ppm, con constantes de acoplamiento 29.3 y 33.4 Hz ( $^2J_{\text{C-F}}$ ), respectivamente. Los carbonos adyacentes a algún sustituyente  $\text{CF}_3$  son multipletes y tienen desplazamientos en 120.5-120.3 (C-12) y 110.9-110.7 (C-15) ppm. La señal restante se encuentra en 147.8 ppm (C-8).

Los carbonos del *p*-cimeno son todos distintos entre sí debido a la ciclometalación; además, los carbonos cuaternarios (C<sub>a</sub> y C<sub>d</sub>) no son detectados en el espectro. Los carbonos aromáticos tienen desplazamientos de 91.8 (C<sub>b</sub>), 90.1-89.8 (C<sub>c</sub>), 89.0 (C<sub>c'</sub>), 88.2-88.0 (C<sub>b'</sub>) ppm. Las señales restantes pertenecen a los carbonos de los sustituyentes metilo e isopropilo del *p*-cimeno.

*Espectro de RMN de <sup>19</sup>F de Ru12A*

La **Figura 3.30** muestra el espectro de RMN de <sup>19</sup>F del compuesto **Ru12A**. La molécula posee dos grupos trifluorometilo que no son equivalentes entre sí, por lo que se observan dos señales en el espectro con desplazamientos de -57.2 y 62.0 ppm.



**Figura 3.30** Espectro de RMN de <sup>19</sup>F de **Ru12A** (CDCl<sub>3</sub>, 471 MHz, 25 °C)

*Espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) y análisis elemental de Ru12A*

El espectro de masas por FAB<sup>+</sup> se muestra en la **Figura 3.31**. En el espectro se encuentra el ion molecular esperado [M]<sup>+</sup> en 600 m/z y con abundancia relativa del 100%. Se observa, además, el ion correspondiente a la pérdida del átomo de cloro en 565 m/z, correspondiente al ion [M-Cl]<sup>+</sup> con abundancia relativa del 76%.

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 50.22, 3.27 y 4.43%, respectivamente. Estos valores experimentales obtenidos coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto **Ru12A**. Los valores teóricos son de 50.05, 3.53 y 4.67% para C, H y N, respectivamente.

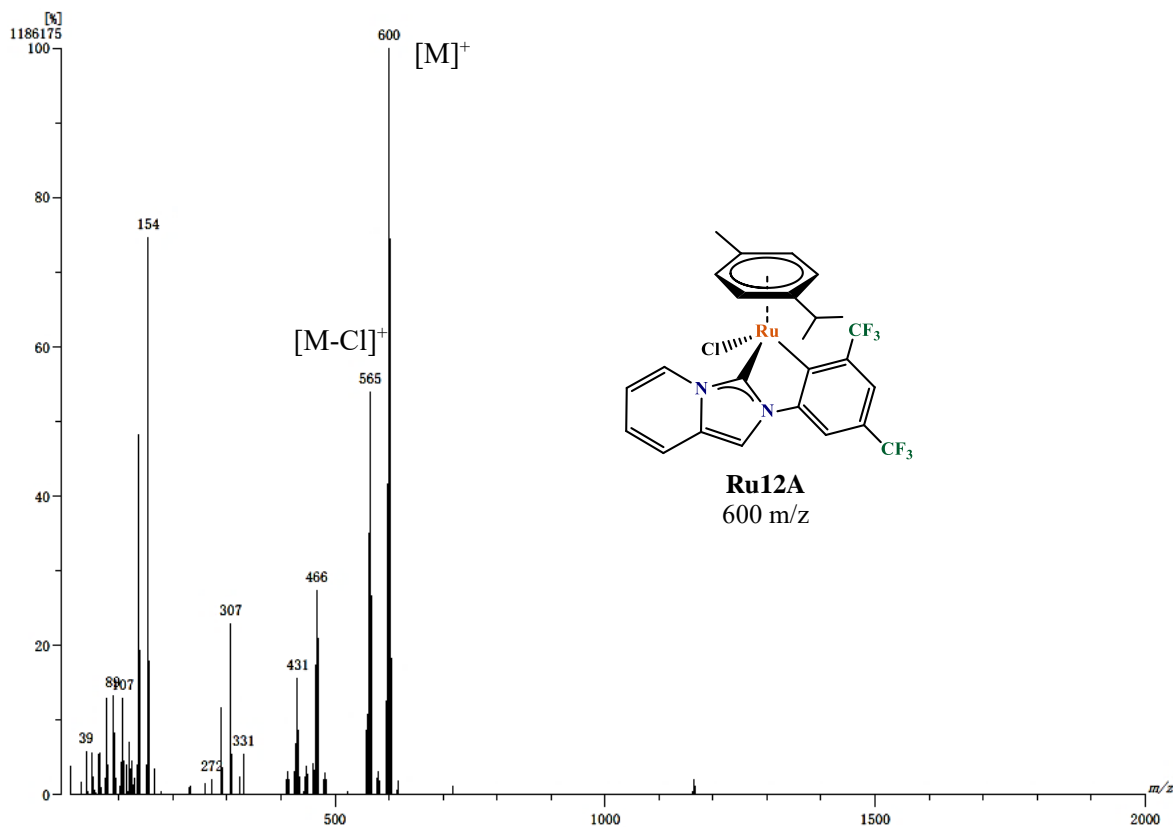


Figura 3.31 Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **Ru12A**

### 4.3.3 Caracterización del complejo **Ru12B**

#### *Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **Ru12B***

En la **Figura 3.32** se encuentra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **Ru12B**, preparado del precursor de ligante **L12**. Los hidrógenos pertenecientes al fragmento imidazo[1,5-a]piridina poseen desplazamientos de 9.08-9.04 (H-2), 7.44 (H-7), 7.30-7.26 (H-5), 6.94-6.89 (H-4) y 6.65-6.58 (H-3) ppm. Los hidrógenos de *N*-sustituyente son tres que aparecen como dos señales, y son ambas singuletes. Estos se encuentran en 7.99 (H-12) y 7.96 (H-9) ppm, integrando para dos y uno, respectivamente.

Con respecto al *p*-cimeno el número de señales disminuye con respecto a los ciclometalados, debido a que el rutenio no es un centro quiral. Los hidrógenos aromáticos del anillo son dos, poseen multiplicidad de dobletes y desplazamientos de 5.32 (H<sub>b</sub>) y 5.13 (H<sub>c</sub>) ppm. El sustituyente metilo es un singulete con desplazamiento de 2.03 ppm. En el sustituyente isopropilo, el grupo metino tiene un desplazamiento de 2.79 ppm con multiplicidad de heptuplete, mientras que ambos grupos metilo aparecen como una señal con multiplicidad de doblete y desplazamiento de 1.17 ppm.

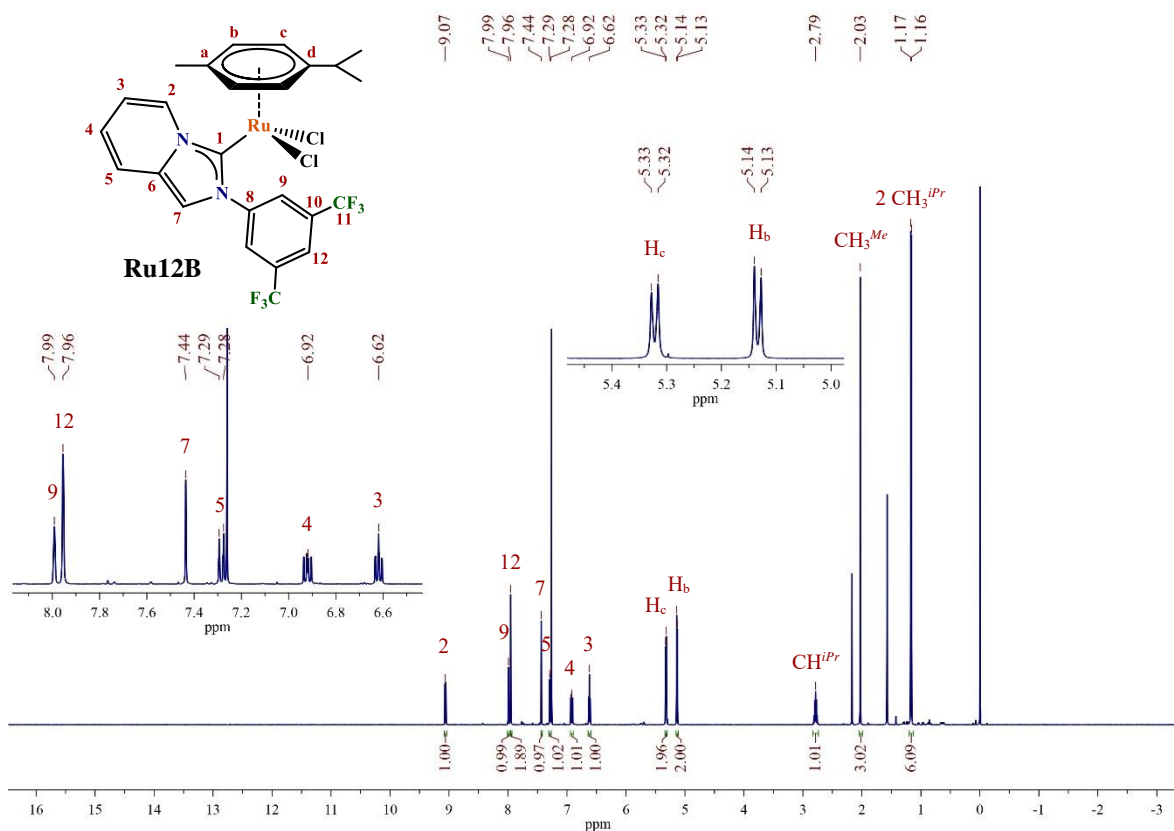


Figura 3.32 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **Ru12B** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 25 °C)

*Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de Ru12B*

En la **Figura 3.33** se encuentra el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **Ru12B**. El carbono carbénico (C-1), posee un desplazamiento de 167.1 ppm, encontrándose a menores valores que los ciclometalados. Los carbonos restantes del heterociclo tienen desplazamientos de 132.5 (C-6), 131.2 (C-2), 124.1 (C-4), 117.1 (C-5), 116.2 (C-7) y 112.8 (C-3) ppm. Las señales del *N*-sustituyente tienen multiplicidad de cuarteto, algunas de ellas debido al acoplamiento con los átomos de flúor. La señal de los grupos trifluorometilo tiene un desplazamiento de 123.0 ppm (C-11), con constante de acoplamiento de 274.5 Hz ( $^1J_{\text{C-F}}$ ). El otro carbono que posee acoplamiento tiene un desplazamiento



de 131.2 ppm (C-10), y constante de acoplamiento de 34.1 Hz ( $^2J_{C-F}$ ). El resto de señales no poseen acoplamiento, y tienen desplazamientos de 142.0 (C-8), 128.6 (C-9) y 122.9 (C-12) ppm.

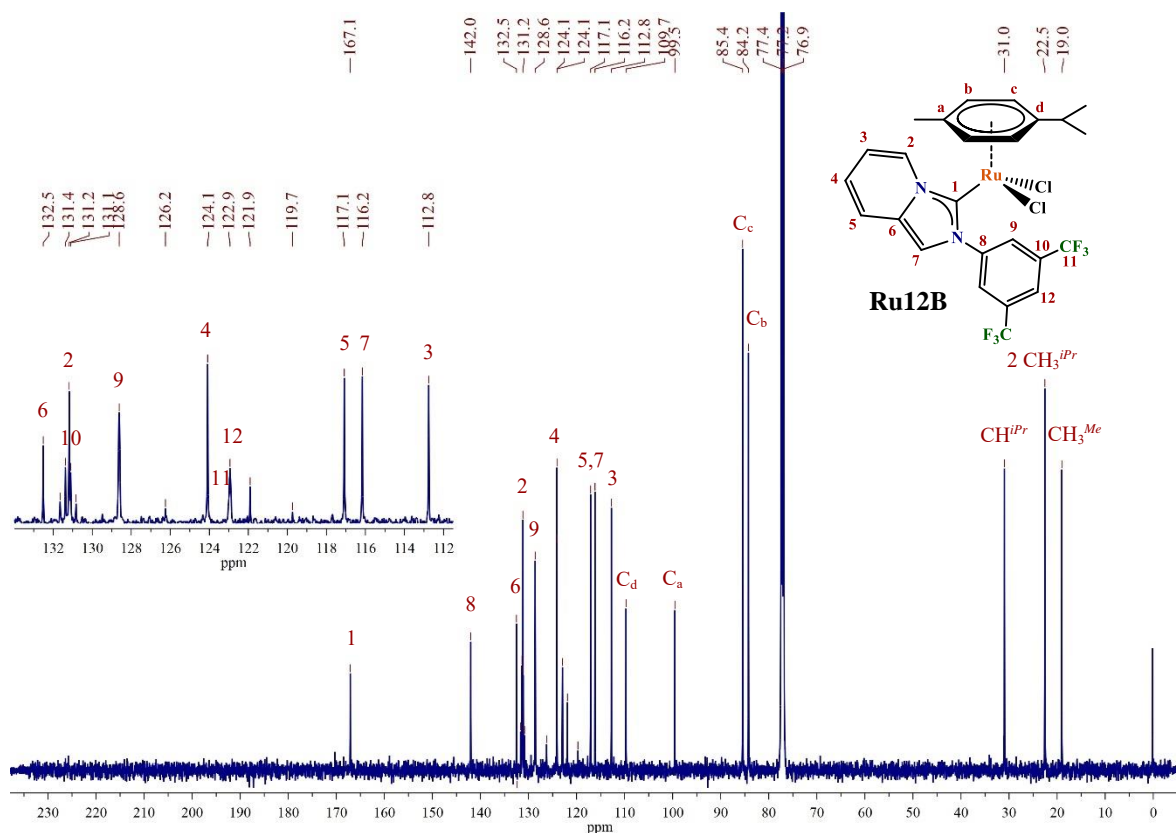
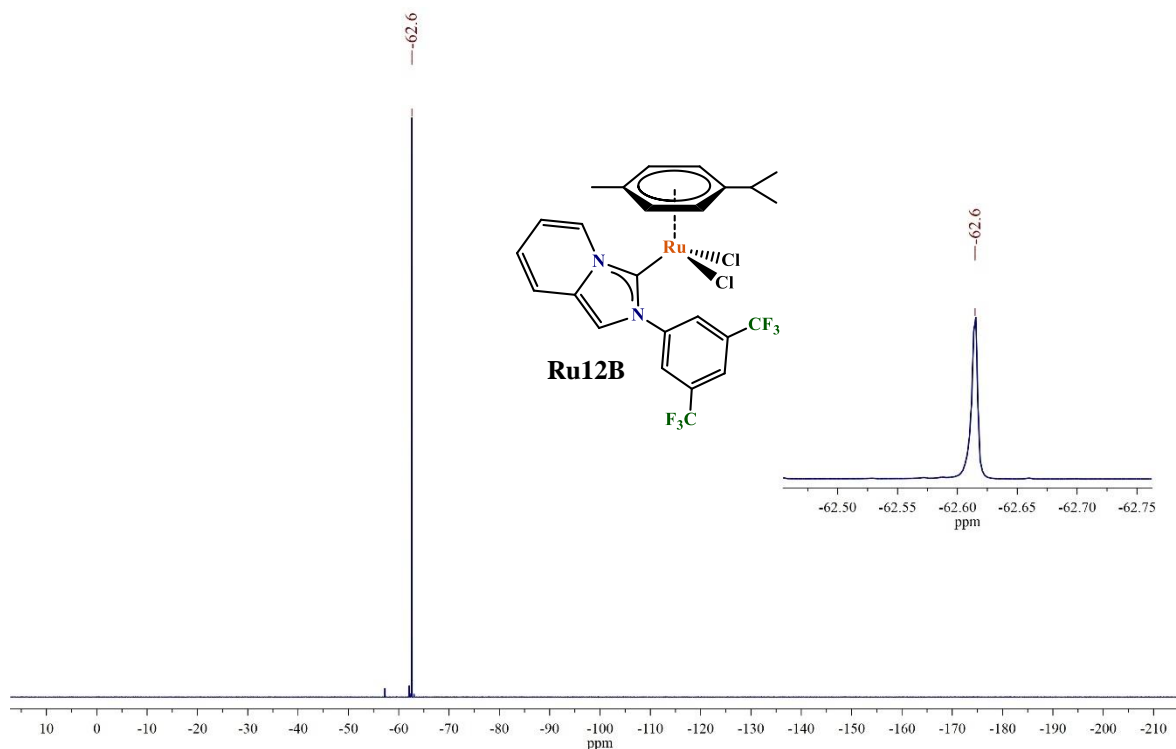


Figura 3.33 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **Ru12B** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz, 25 °C)

Las señales de los carbonos aromáticos del *p*-cimeno son cuatro, en comparación con los ciclometalados donde son seis. Estas cuatro señales tienen desplazamientos en 109.7 ( $\text{C}_d$ ), 99.5 ( $\text{C}_a$ ), 85.4 ( $\text{C}_c$ ) y 84.2 ( $\text{C}_b$ ) ppm. El resto de señales pertenecen a los sustituyentes metilo e isopropilo.

#### Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ de **Ru12B**

La **Figura 3.35** muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto **Ru12B**. La molécula posee seis átomos de flúor equivalentes entre sí, por lo que se observa una señal con desplazamiento en -62.6 ppm. El compuesto **Ru12A** posee dos señales debido a la no equivalencia de los dos grupos trifluorometilo en el ciclometalado, encontrándose ambas señales en -57.2 y -62.0 ppm con un desplazamiento a campo bajo en comparación con **Ru12B**.



**Figura 3.34** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **Ru12B** ( $\text{CDCl}_3$ , 471 MHz, 25 °C)

*Espectrometría de masas ( $\text{FAB}^+$ ) y análisis elemental de **Ru12B***

El espectro de masas por  $\text{FAB}^+$  se muestra en la **Figura 3.35**. En el espectro se encuentra el ion molecular esperado  $[\text{M}]^+$  en 636 m/z y con abundancia relativa del 11%. Se observa el ion correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro en 601 m/z, correspondiente al ion  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  con abundancia relativa del 18%. Y, además, se observa el ion correspondiente a la pérdida de dos cloros  $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$  en 566 m/z con abundancia relativa del 34%.

El análisis elemental experimental de los átomos de C, H y N fue de 46.97, 3.42 y 4.36%, respectivamente. Estos valores experimentales obtenidos coinciden con los valores teóricos calculados para el compuesto **Ru12B**. Los valores teóricos son de 47.18, 3.48 y 4.40% para C, H y N, respectivamente.

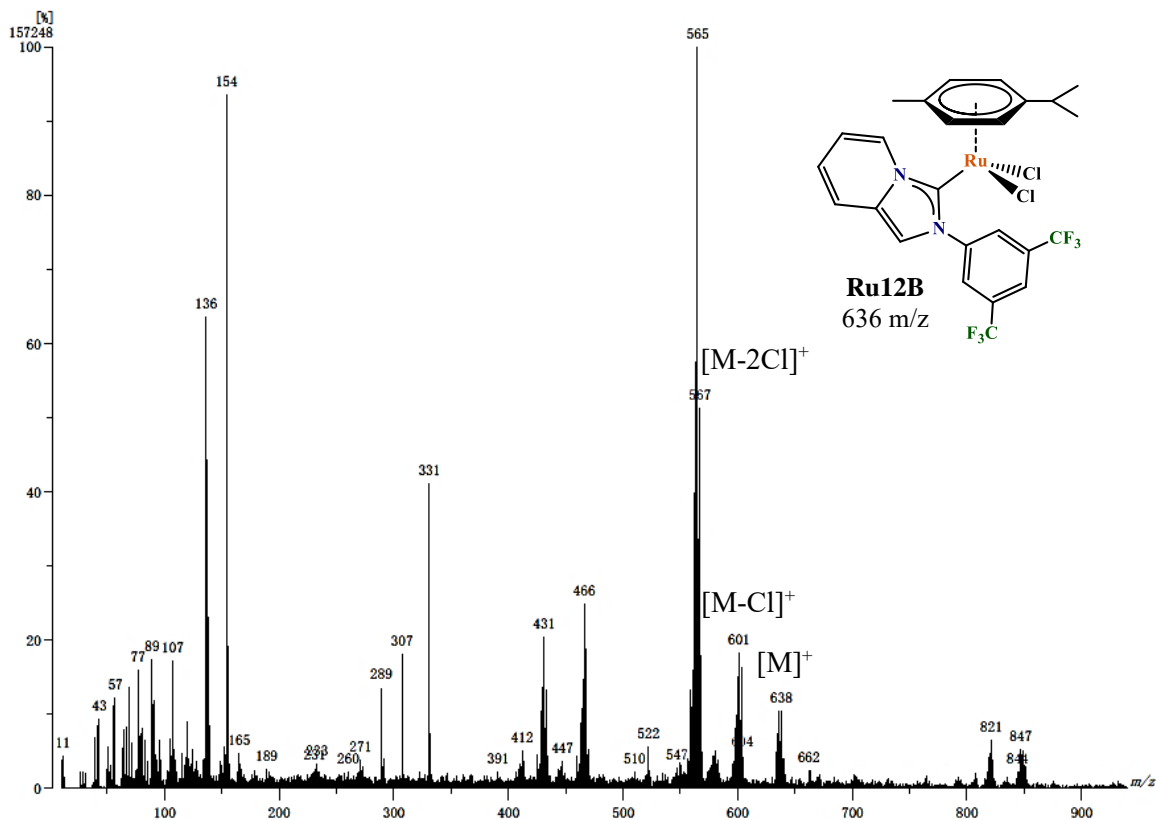
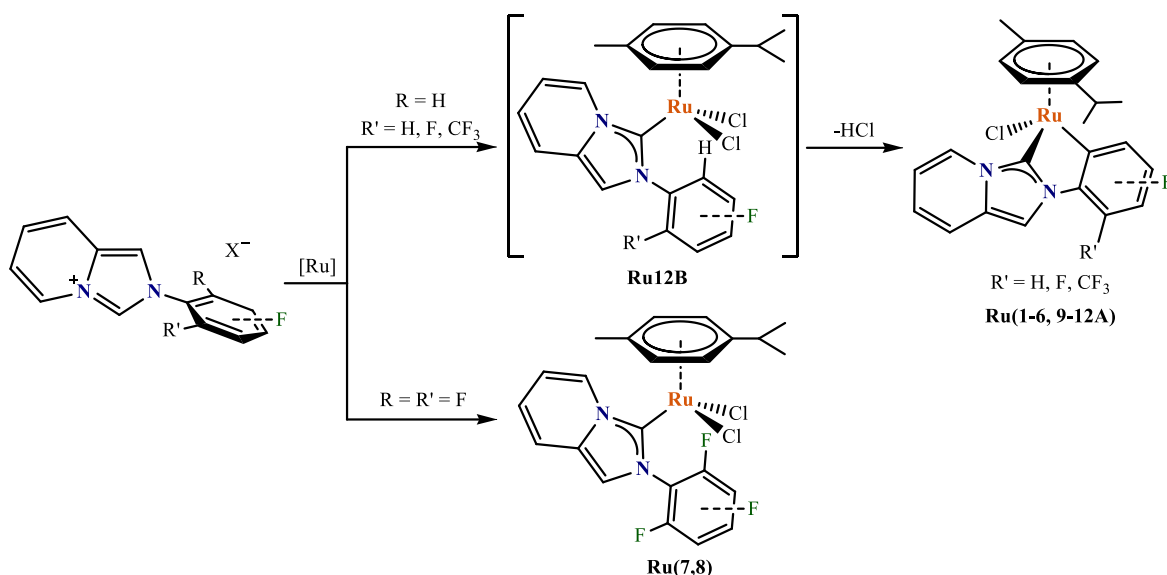


Figura 3.35 Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de Ru12B

### 3.3.4 Análisis comparativo de complejos NHC de Ru(II)

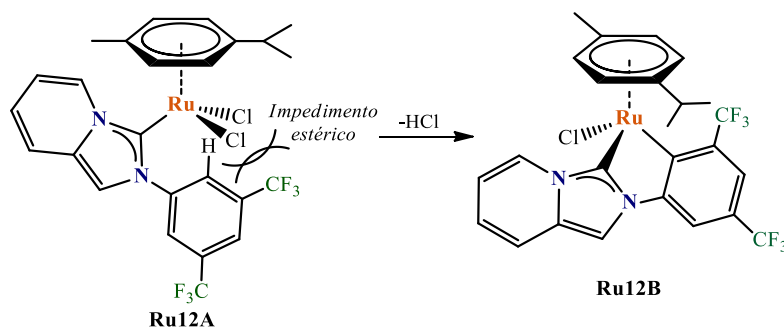
En las tres secciones anteriores se examinaron los análisis de tres complejos de rutenio(II), representativos de la serie sintetizada. Los métodos de análisis fueron RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F), espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) y análisis elemental. En esta subsección se analizan comparativamente los estudios de RMN.

Los complejos de Ru(II) obtenidos son de dos tipos: ciclometalados y no ciclometalados. La obtención de uno u otro para cada precursor de ligante fue consecuencia de diversos factores. Para la obtención de los ciclometalados fue necesario que el *N*-sustituyente del NHC tuviera mínimo un hidrógeno en posición *orto*, necesario para la ciclometalación. Por otra parte, aquellos compuestos no ciclometalados tenían la característica de poseer dos átomos de flúor en posiciones *orto* en el *N*-sustituyente, lo cual impedía la ciclometalación bajo las condiciones utilizadas, **Figura 3.36**.



**Figura 3.36** Síntesis de los compuestos de rutenio(II)

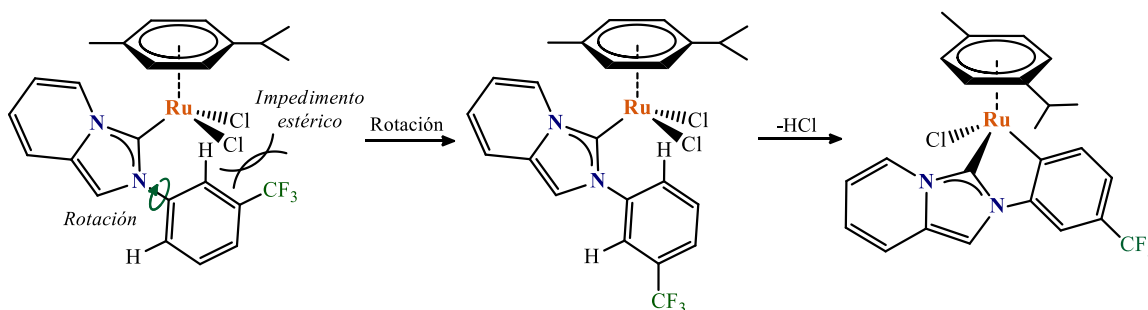
Para los compuestos ciclometalados es necesario realizar primero la coordinación del carbono carbénico hacia el centro metálico, para posteriormente llevar a cabo la ciclometalación. En el caso del precursor de ligante **L12**, fue posible aislar este intermediario no ciclometalado debido al impedimento estérico generado por los dos grupos trifluorometilo en posiciones 3 y 5 en el *N*-sustituyente, **Figura 3.37**. Inclusive, bajo un tiempo de 24 horas de reacción el producto predominante fue el no ciclometalado (**Ru12A/Ru12B** = 20%/65%), solamente aumentar el tiempo de reacción a 72 horas permitió obtener mayoritariamente el derivado ciclometalado (**Ru12A/Ru12B** = 46%/36%). Esto indica una cinética de conversión lenta en comparación con los otros complejos, donde no se pudieron aislar los derivados no ciclometalados.



**Figura 3.37** Ciclometalación del complejo derivado del precursor **L12**

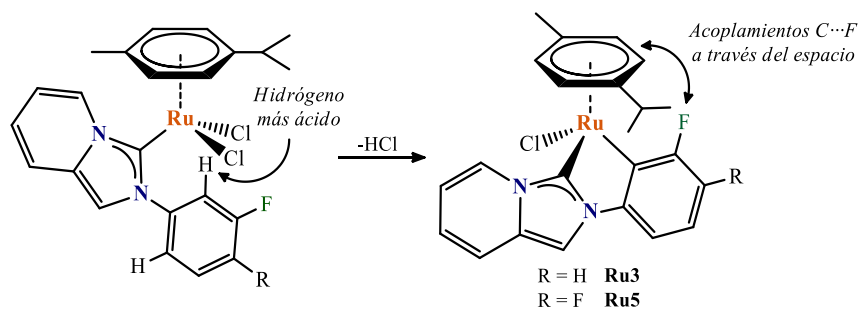
Este factor estérico pudo ser comprobado utilizando los derivados con átomos de flúor o grupos trifluorometilo en posiciones *meta* en el *N*-sustituyente. Para evaluar la influencia estérica del grupo trifluorometilo en esta posición se utilizó el precursor de ligante **L10**, y se determinó por estudios de

RMN que la ciclometalación no ocurre sobre el hidrógeno adyacente al sustituyente trifluorometilo. Pese al aumento de acidez en el hidrógeno por encontrarse adyacente a un grupo electroattractor fuerte, el factor estérico predomina en este complejo y la ciclometalación sucede regioselectivamente sobre el hidrógeno menos impedido estéricamente, **Figura 3.38**.



**Figura 3.38** Regioselectividad en la ciclometalación del complejo derivado del precursor **L10**

Por otra parte, en los complejos con átomos de flúor en posiciones *meta* en el *N*-sustituyente (**L3** y **L5**) la ciclometalación sí ocurre sobre el hidrógeno adyacente al flúor, **Figura 3.39**. Esto es indicativo de que el factor electrónico predomina sobre el estérico en estos dos complejos. El átomo de flúor aumenta la acidez sobre el hidrógeno adyacente, volviéndose regioselectiva la ciclometalación de estos complejos. La posición del flúor en el *N*-sustituyente ciclometalado se comprobó con el análisis de RMN y, de forma particular, se detectó el acoplamiento  $C\cdots F$  a través del espacio en dos carbonos del *p*-cimeno en el espectro de  $^{13}C\{^1H\}$  de ambos complejos. Las constantes de acoplamiento  $C\cdots F$  a través del espacio ( $^{TS}J_{C\cdots F}$ ) son 3.7 y 3.7 Hz para el complejo **Ru3**, y 3.2 y 3.5 Hz para el complejo **Ru5**. Este acoplamiento indica que los dos carbonos del *p*-cimeno se encuentran espacialmente cercanos al flúor del *N*-sustituyente.



**Figura 3.39** Regioselectividad en la ciclometalación de los complejos **Ru3** y **Ru5**

Estos acoplamientos a través del espacio, a menudo llamados “de largo alcance” debido a que se encuentran separados por al menos cuatro enlaces covalentes.<sup>122,123</sup> Sin embargo, este último término es engañoso ya que, con la excepción de sistemas completamente conjugados, la transmisión espín-

espín no ocurre a través de muchos enlaces. Este acoplamiento es una consecuencia de una interacción escalar entre núcleos no enlazados que se encuentran espacialmente cercanos. Esta clase de acoplamientos se han detectado principalmente en moléculas orgánicas pequeñas<sup>124-131</sup>, y también en compuestos de coordinación y organometálicos.<sup>132-138</sup> Finalmente, los acoplamientos a través del espacio también han sido usados como una herramienta para la asignación estructural y de configuración en moléculas orgánicas.<sup>139,140</sup>

Una vez analizada la influencia estérica y electrónica en la ciclometalación de los complejos de rutenio(II), se analizaron en conjunto los datos de RMN de todos los compuestos obtenidos. En RMN de <sup>1</sup>H se observa la ausencia del hidrógeno 1 (H-1) del fragmento NCHN, indicando la coordinación al centro metálico. Además, en el caso de compuestos ciclometalados se observa la ausencia de un hidrógeno perteneciente al N-sustituyente. Los cambios más notables ocurren sobre dos hidrógenos del fragmento imidazo[1,5-a]piridina.

El efecto principal ocurre sobre el hidrógeno 2 (H-2), en los compuestos ciclometalados tiene un desplazamiento de 8.5 ppm, mientras que en los no ciclometalados tiene un desplazamiento superior a 9.0 ppm, **Tabla 14**. Esta protección del hidrógeno 2 en los compuestos ciclometalados puede deberse a que la rigidez estructural del quelato posicione a este hidrógeno orientado hacia el *p*-cimeno, y esto induzca un desplazamiento hacia campo alto.

**Tabla 14** Desplazamientos químicos (ppm) de <sup>1</sup>H-RMN de hidrógenos en complejos **Ru**

Complejo	N-sustituyente	H-2*	H-7
<b>Ru1</b>	Ph	8.58 <sup>a</sup>	7.66
<b>Ru2</b>	PhF-4	8.54	7.60
<b>Ru3</b>	PhF-3	8.49	7.64
<b>Ru4</b>	PhF-2	8.57	8.04
<b>Ru5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	8.46	7.60
<b>Ru6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	8.54	8.01
<b>Ru7<sup>NC</sup></b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	9.09	7.30
<b>Ru8<sup>NC</sup></b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	9.03 <sup>a</sup>	7.33
<b>Ru9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	8.55	7.66
<b>Ru10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	8.56	7.71
<b>Ru11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	8.58	8.06
<b>Ru12A</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	8.43	7.75
<b>Ru12B<sup>NC</sup></b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	9.06	7.44

\*Señal multiplete, se tomó el punto medio. <sup>a</sup>Doblete. NC: No ciclometalado

Por su parte, en el hidrógeno 7 (H-7) el menor desplazamiento a campo bajo ocurre sobre los compuestos no ciclometalados, con un valor aproximado de 7.3 ppm. En los ciclometalados este hidrógeno tiene un desplazamiento aproximado de 7.7 ppm. Existe un mayor desplazamiento en los complejos **Ru4**, **Ru6** y **Ru11**, cuya similitud es poseer un átomo de flúor o grupo trifluorometilo en una posición *orto* del *N*-sustituyente cercana a este hidrógeno, desplazando este último hasta 8.0 ppm.

En RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , para el fragmento heterocíclico destaca principalmente el carbono carbénico (C-1), en un desplazamiento de 167-184 ppm, **Tabla 15**. En los ciclometalados el desplazamiento es superior a 177 ppm, con el mayor desplazamiento hacia campo bajo para el compuesto **Ru11** en 184 ppm que posee un grupo trifluorometilo en posición *orto* en el *N*-sustituyente. El mayor desplazamiento a campo bajo para este complejo es debido al fuerte efecto electroatractor de este sustituyente.

**Tabla 15** Desplazamientos químicos (ppm) de  $^{13}\text{C}$ -RMN de carbonos en complejos **Ru**

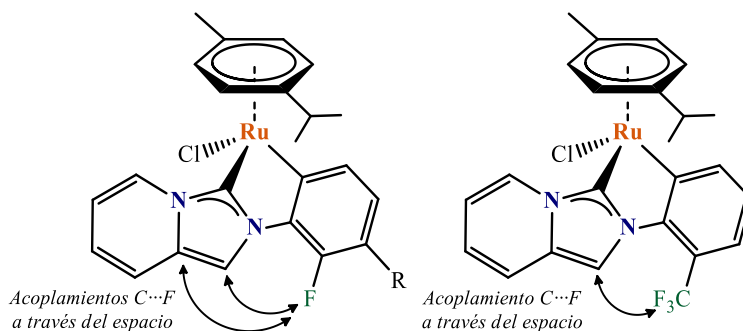
Complejo	<i>N</i> -sustituyente	C-1	C-9	C-2	C-7
<b>Ru1</b>	Ph	179.2	145.2	127.0	104.5
<b>Ru2</b>	PhF-4	177.9	168.0	126.9	104.6
<b>Ru3</b>	PhF-3	178.7	146.1	126.9	105.0
<b>Ru4</b>	PhF-2	179.2	168.8	127.0	108.8
<b>Ru5</b>	PhF <sub>2</sub> -3,4	177.2	149.5	126.8	105.1
<b>Ru6</b>	PhF <sub>2</sub> -2,3	180.2	160.4	126.9	108.5
<b>Ru7<sup>NC</sup></b>	PhF <sub>3</sub> -2,4,6	169.5	NC	131.3	116.8
<b>Ru8<sup>NC</sup></b>	PhF <sub>5</sub> -2,3,4,5,6	170.2	NC	131.2	116.8
<b>Ru9</b>	PhCF <sub>3</sub> -4	179.9	165.7	126.9	104.9
<b>Ru10</b>	PhCF <sub>3</sub> -3	179.7	172.4	127.0	104.6
<b>Ru11</b>	PhCF <sub>3</sub> -2	184.0	169.8	127.0	109.3
<b>Ru12A</b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	180.1	170.8	126.9	104.9
<b>Ru12B<sup>NC</sup></b>	Ph(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5	167.1	NC	131.2	116.2

En el caso de los complejos monofluorados ciclometalados, se observa una tendencia a un mayor desplazamiento hacia campo bajo conforme el átomo de flúor se encuentra más cercano al carbono carbénico (**Ru2** < **Ru3** < **Ru4**). Los compuestos difluorados, por otra parte, muestran una tendencia de mayor desplazamiento al tener una mayor cantidad de átomos de flúor cercanos al enlace C-N (**Ru5** < **Ru6**). Los compuestos ciclometalados con grupos trifluorometilo solamente muestran el mayor desplazamiento hacia campo bajo ya mencionado para **Ru11**. En los compuestos no ciclometalados el desplazamiento promedio se encuentra inferior a 170 ppm. Este valor es menor,

comparado con los ciclometalados, y tiende a tener un mayor desplazamiento hacia campo bajo conforme el grado de fluoración del *N*-sustituyente aumenta (**Ru12B** < **Ru7** < **Ru8**).

El siguiente carbono de interés corresponde al carbono aniónico enlazado al rutenio (C-9) en los derivados ciclometalados. El desplazamiento de este carbono sí es dependiente de la posición de los átomos de flúor o grupos trifluorometilo en el *N*-sustituyente. Los desplazamientos hacia campo alto corresponden al compuesto no fluorado **Ru1**, y aquellos que poseen un átomo de flúor adyacente a este carbono (**Ru3** y **Ru5**). En los compuestos con grupo trifluorometilo, el mayor desplazamiento hacia campo bajo es para aquel que posee un sustituyente en posición *meta* (**Ru10**), siendo inclusive el mayor desplazamiento hacia campo bajo de toda la serie.

Un menor efecto se observa sobre los carbonos 2 (C-2) y 7 (C-7), siendo únicamente notable el desplazamiento entre compuestos ciclometalados y no ciclometalados. Los mayores cambios corresponden para el carbono 7, donde el desplazamiento hacia campo alto es para los ciclometalados, debido posiblemente a la rigidez estructural producida por la coordinación hacia el centro metálico. Además, sobre este carbono se observa el acoplamiento C...F a través del espacio, descrito con anterioridad, en aquellos compuestos que poseen átomos de flúor cercanos a este carbono, **Figura 3.40**.



**Figura 3.40** Acoplamiento C...F a través del espacio en los complejos **Ru4**, **Ru6** y **Ru11**

En los compuestos con un átomo de flúor cercano a C-7 el acoplamiento también se presenta en C-6, mostrando señales con multiplicidad de doblete en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Para el complejo **Ru4** las constantes de acoplamiento son 14.1 (C-7) y 3.3 (C-6) Hz, mostrando que existe una disminución en el valor de la constante conforme la distancia entre núcleos es mayor. En el complejo **Ru6** las constantes de acoplamiento a través del espacio son 13.4 (C-7) y 2.6 (C-6) Hz, teniendo la misma tendencia. Finalmente, el complejo **Ru11** solamente presentó el acoplamiento con el carbono más próximo al grupo trifluorometilo con una constante de acoplamiento de 8.3 Hz y multiplicidad de cuarteto debido a los tres átomos de flúor equivalentes entre sí.



En espectrometría de masas por FAB<sup>+</sup>, se observa para toda la serie de complejos de rutenio(II) el ion molecular [M]<sup>+</sup> correspondiente al compuesto, **Tabla 16**. Se observa también para toda la serie de complejos el ion [M-Cl]<sup>+</sup> en el espectro, el cual corresponde a la pérdida del anión cloro coordinado al centro metálico. Solamente en el espectro del complejo **Ru10** no se observa el ion [M-Cl]<sup>+</sup>. Particularmente, en el complejo **Ru12B** se observa un ion asignado a la pérdida de dos átomos de cloro [M-2Cl]<sup>+</sup>, el cual no está presente en los otros dos complejos no ciclometalados (**Ru7** y **Ru8**).

**Tabla 16** Iones y abundancias relativas en espectrometría de masas por FAB<sup>+</sup> de los complejos **Ru**

Compuesto	[M] <sup>+</sup>	[M-Cl] <sup>+</sup>	[M-2Cl] <sup>+</sup>
<b>Ru1</b>	464 (3%)	429 (3%)	-
<b>Ru2</b>	482 (4%)	447 (3%)	-
<b>Ru3</b>	482 (6%)	447 (6%)	-
<b>Ru4</b>	482 (49%)	447 (36%)	-
<b>Ru5</b>	500 (10%)	465 (8%)	-
<b>Ru6</b>	500 (6%)	465 (5%)	-
<b>Ru7</b>	554 (6%)	519 (34%)	-
<b>Ru8</b>	590 (2%)	555 (13%)	-
<b>Ru9</b>	532 (14%)	497 (11%)	-
<b>Ru10</b>	532 (5%)	-	-
<b>Ru11</b>	532 (100%)	497 (60%)	-
<b>Ru12A</b>	600 (100%)	565 (55%)	-
<b>Ru12B</b>	636 (11%)	601 (18%)	566 (34%)

En análisis elemental se observa para toda la serie de complejos la coincidencia entre los valores teóricos calculados con los valores experimentales de los átomos de C, H y N, **Tabla 17**.

Tabla 17 Resultados de análisis elemental de los complejos Ru

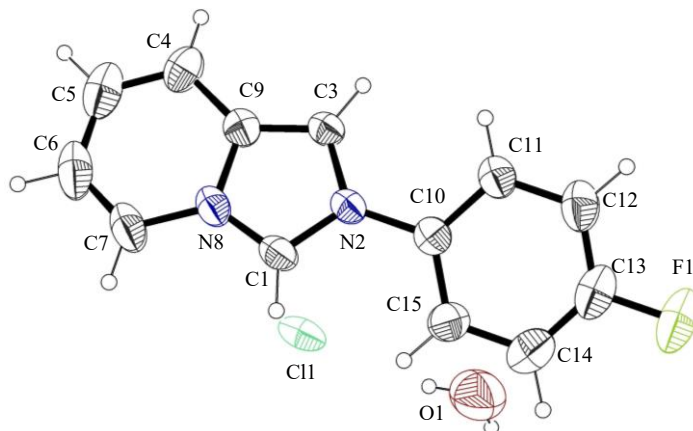
Compuesto	%C (calc/exp)	%H (calc/exp)	%N (calc/exp)
<b>Ru1</b>	59.54/59.29	5.00/4.85	6.04/5.79
<b>Ru2</b>	57.32/57.09	4.60/4.57	5.81/5.55
<b>Ru3</b>	57.32/57.28	4.60/4.65	5.81/5.76
<b>Ru4</b>	57.32/57.38	4.60/4.74	5.81/5.89
<b>Ru5</b>	55.26/55.00	4.23/4.43	5.60/5.81
<b>Ru6</b>	55.26/55.13	4.23/4.34	5.60/5.74
<b>Ru7</b>	49.83/49.82	3.82/3.83	5.05/4.86
<b>Ru8</b>	46.79/46.90	3.24/3.43	4.74/4.87
<b>Ru9</b>	54.19/54.35	4.17/4.19	5.27/5.16
<b>Ru10</b>	54.19/54.29	4.17/4.28	5.27/5.11
<b>Ru11</b>	54.19/54.31	4.17/4.25	5.27/5.26
<b>Ru12A</b>	50.05/50.22	3.53/3.27	4.67/4.43
<b>Ru12B</b>	47.18/46.97	3.48/3.42	4.40/4.36

## CAPÍTULO 4 ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO

Este capítulo se encuentra dividido en tres secciones, cada una para los datos cristalográficos obtenidos por difracción de rayos X de los precursores, complejos de rodio(I) y complejos de rutenio(II). Las estructuras de los precursores de ligantes NHC fueron cinco, los complejos de rodio(I) fueron diez y de rutenio(II) fueron cinco. En cada sección se analiza a detalle un compuesto representativo, y posteriormente todos en conjunto.

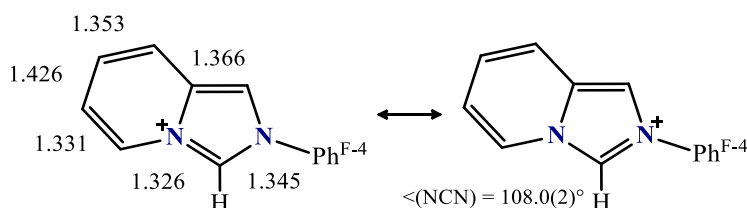
### 4.1 Análisis de sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio

En la **Figura 4.1** se presenta la estructura ORTEP del compuesto **L2**. Los cristales adecuados fueron obtenidos por evaporación lenta de una disolución saturada en etanol. El análisis de la estructura molecular confirma la estructura del compuesto. La estructura fue obtenida con una molécula de etanol y de agua ocluidas en el cristal. En la **Figura 4.1** se omite la molécula de etanol para mayor claridad al poseer desorden estructural.



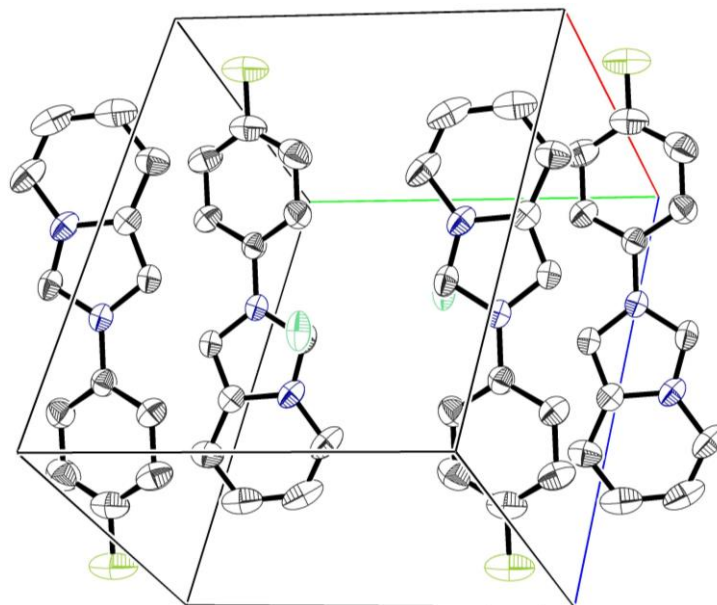
**Figura 4.1** Figura ORTEP del compuesto **L2**. Elipsoides al 50% de probabilidad

Las distancias y ángulos de enlace más relevantes de la molécula se encuentran en las **Tablas 18** y **19**. Un análisis más detallado de la molécula muestra la alteración de estas distancias de enlace en el anillo de seis miembros fusionado, como se esperaba de las formas canónicas, **Figura 4.2**.



**Figura 4.2** Formas canónicas más importantes del precursor **L2** y distancias de enlace (Å)

En el anillo de seis miembros, los dos enlaces dobles formales son aproximadamente 0.07-0.09 Å más cortos que el enlace sencillo entre ellos; sin embargo, la deslocalización  $\pi$  se encuentra en el anillo aromático debido a esta diferencia de distancia mínima entre enlaces C-C. Las distancias de los enlaces C1-N en el fragmento NCHN confirman un carácter resonante del enlace doble, teniendo una diferencia de solo 0.019 Å entre ambos. El ángulo de enlace N-C-N de 107.95° se encuentra cercano al intervalo de 106.3-107.7° para otras sales de 2-arilimidazo[1,5-a]piridinio reportadas.<sup>70,71,74</sup> En la **Figura 4.3** se muestra la celda unitaria del compuesto **L2**, donde se aprecia la alineación de las moléculas apiladas. En el Anexo se encuentra a detalle la información cristalográfica del compuesto.



**Figura 4.3** Celda unitaria ORTEP de **L2**, elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten las moléculas de disolvente y átomos de hidrógeno para mayor claridad

Las demás moléculas en conjunto, presentan distancias de enlaces muy similares entre sí. No existe una influencia notable entre el *N*-sustituyente y las distancias de enlace de los compuestos obtenidos a pesar de tener un grado de fluoración variable.

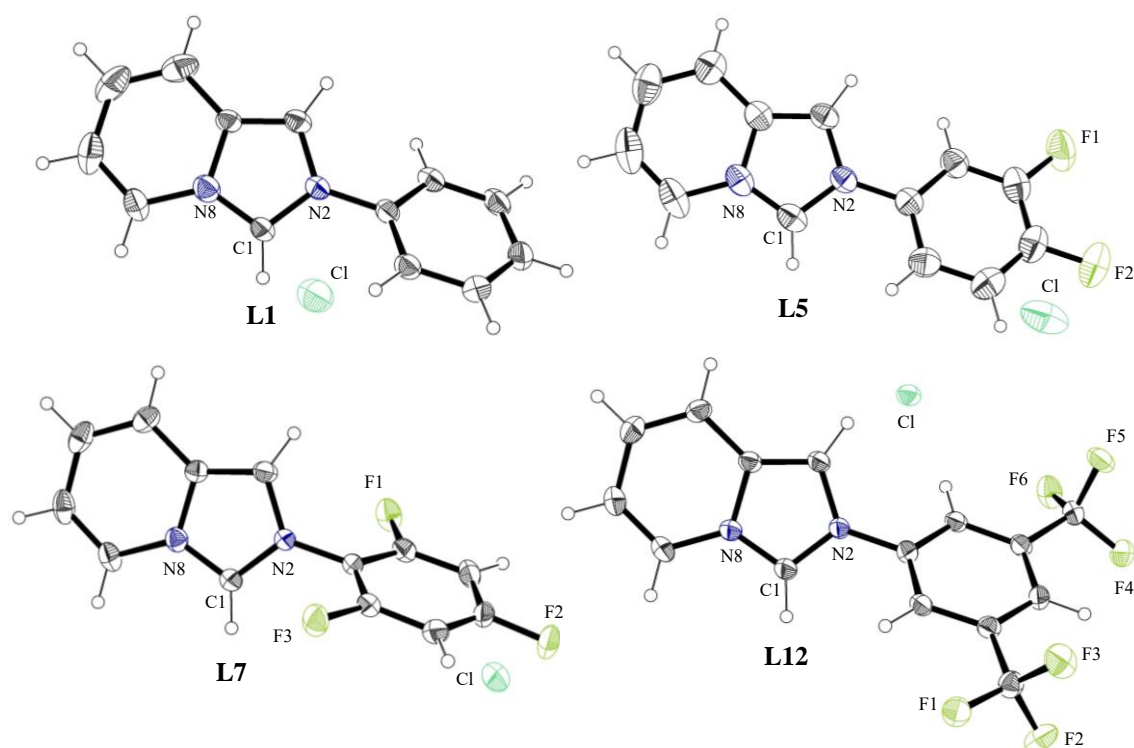
**Tabla 18** Distancias de enlace (Å) selectas para los precursores **L**

Compuesto	C1-N2	C1-N8	N2-C3	N8-C9	C3-C9	N2-C10
<b>L1</b>	1.354(2)	1.351(2)	1.360(2)	1.396(2)	1.354(2)	1.442(2)
<b>L2</b>	1.345(3)	1.326(3)	1.373(3)	1.403(3)	1.367(3)	1.430(3)
<b>L5</b>	1.342(3)	1.331(3)	1.377(3)	1.403(3)	1.364(3)	1.433(3)
<b>L7</b>	1.344(2)	1.336(2)	1.374(2)	1.405(2)	1.359(2)	1.429(2)
	1.341(2)	1.335(2)	1.378(2)	1.407(2)	1.360(2)	1.429(2)
<b>L12</b>	1.341(4)	1.333(4)	1.381(4)	1.410(4)	1.359(4)	1.433(4)

**Tabla 19** Ángulos de enlace (°) selectos para los precursores **L**

Compuesto	N2-C1-N8	C1-N2-C3	C1-N8-C9
<b>L1</b>	106.9(1)	110.5(1)	108.0(1)
<b>L2</b>	108.0(2)	109.5(2)	109.4(2)
<b>L5</b>	107.7(2)	109.8(2)	109.2(2)
<b>L7</b>	107.1(1)	110.3(1)	109.2(1)
	107.3(1)	109.1(1)	110.5(1)
<b>L12</b>	107.3(2)	110.2(2)	109.3(2)

Igualmente, las moléculas no muestran un cambio notable por la influencia del *N*-sustituyente en los ángulos de enlace de los compuestos obtenidos, **Tabla 19**. En la **Figura 4.4** se muestran las figuras ORTEP del resto de precursores de ligantes NHC.

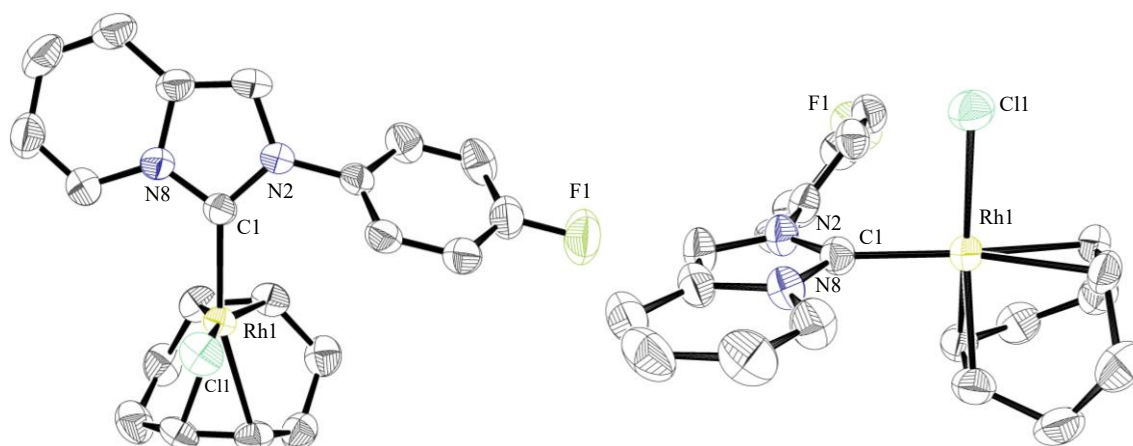


**Figura 4.4** Figuras ORTEP de los precursores **L1**, **L5**, **L7** y **L12**, elipsoides al 50% de probabilidad. Moléculas de disolvente omitidas para mayor claridad

## 4.2 Análisis de los complejos Rh

En la **Figura 4.5** se muestra la figura ORTEP del complejo **Rh2**. Los cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal fueron obtenidos por difusión de hexano sobre una disolución del complejo en diclorometano. El análisis de la estructura molecular confirma la estructura de este compuesto. Como se observa, el centro metálico está coordinado en una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, con un NHC, un 1,5-ciclooctadieno y un átomo de cloro completando la esfera de coordinación. El ángulo de enlace C1-Rh1-Cl1 con valor de  $91.01(10)^\circ$  confirma esta geometría. El ligante ImPy se encuentra orientado cuasi-ortogonalmente con respecto al plano de coordinación de la molécula, como se observa para el ángulo de torsión N2-C1-Rh1-Cl2 de  $95.4(4)^\circ$ , **Figura 4.5**.

Por su parte, la formación del carbeno produce un decremento del ángulo N2-C1-N8 con valor de  $102.7(3)^\circ$ , tomando como referencia el precursor ImPy-2 ( $108.0(2)^\circ$ ). Además, una elongación pequeña en las distancias de enlace C1-N2 y C1-N8 es apreciable para este complejo. La distancia Rh-C<sub>carbeno</sub> es  $2.022(3) \text{ \AA}$  y se encuentra cercana a los valores típicos Rh-C<sub>carbénico</sub>.<sup>31,43</sup> Las distancias del rodio hacia los puntos medios de los enlaces dobles coordinados del 1,5-ciclooctadieno son  $2.104$  y  $1.988 \text{ \AA}$  para la olefina *trans* y *cis* al NHC, respectivamente. La mayor distancia correspondiente al enlace doble *trans* es consecuencia de la influencia *trans* del ligante NHC.



**Figura 4.5** Figuras ORTEP del complejo **Rh2**, elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten hidrógenos para mayor claridad. Vista frontal y lateral respecto al NHC

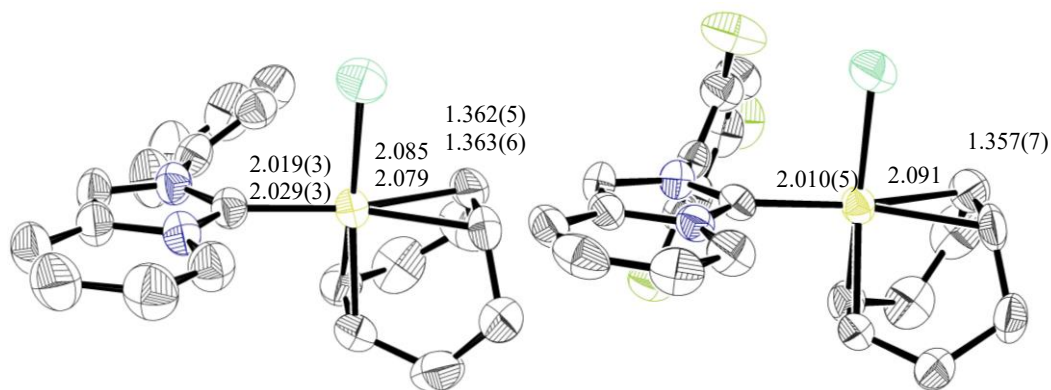
El análisis conjunto de las estructuras cristalinas de todos los complejos de rodio(I) no muestra una tendencia clara entre la variación de átomos de flúor o grupos trifluorometilo y su posición en el *N*-sustituyente, **Tabla 20**. Esto es debido a las interacciones intra- e intermoleculares presentes debido a los átomos de flúor en los ligantes, lo cual favorece arreglos cristalinos que no son iguales para

todas las estructuras. También, algunas estructuras poseen moléculas de disolvente (metanol o cloroformo) ocluidos en el cristal, debido a las condiciones que fueron utilizadas para su cristalización.

**Tabla 20** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace selectos de los complejos **Rh**

Complejo	C1-Rh1	C1-N8	C1-N2	N2-C2-N8	C2-Rh1-C11
<b>Rh1</b>	2.029(3)	1.356(4)	1.351(4)	103.5(3)	88.68(9)
	2.019(3)	1.362(4)	1.361(4)	103.2(2)	89.41(9)
<b>Rh2</b>	2.022(3)	1.366(4)	1.360(4)	102.7(3)	91.04(10)
<b>Rh3</b>	2.026(3)	1.357(4)	1.360(4)	103.6(3)	88.86(10)
	2.020(3)	1.363(4)	1.364(4)	103.4(3)	89.62(9)
<b>Rh4</b>	2.024(2)	1.362(2)	1.359(2)	103.2(2)	89.06(5)
<b>Rh5</b>	2.022(3)	1.360(4)	1.353(4)	103.4(3)	89.41(9)
<b>Rh6</b>	2.014(2)	1.358(3)	1.364(3)	102.9(2)	89.10(7)
	2.023(2)	1.364(3)	1.368(3)	103.1(2)	89.59(7)
<b>Rh7</b>	2.010(5)	1.364(5)	1.357(5)	102.7(4)	89.09(13)
<b>Rh9</b>	2.010(5)	1.360(6)	1.364(6)	102.7(4)	90.11(14)
	2.020(5)	1.364(6)	1.368(6)	102.9(4)	89.68(15)
<b>Rh10</b>	2.020(2)	1.362(3)	1.358(3)	103.3(2)	88.42(6)
<b>Rh11</b>	2.021(3)	1.356(3)	1.357(3)	103.0(2)	88.96(7)

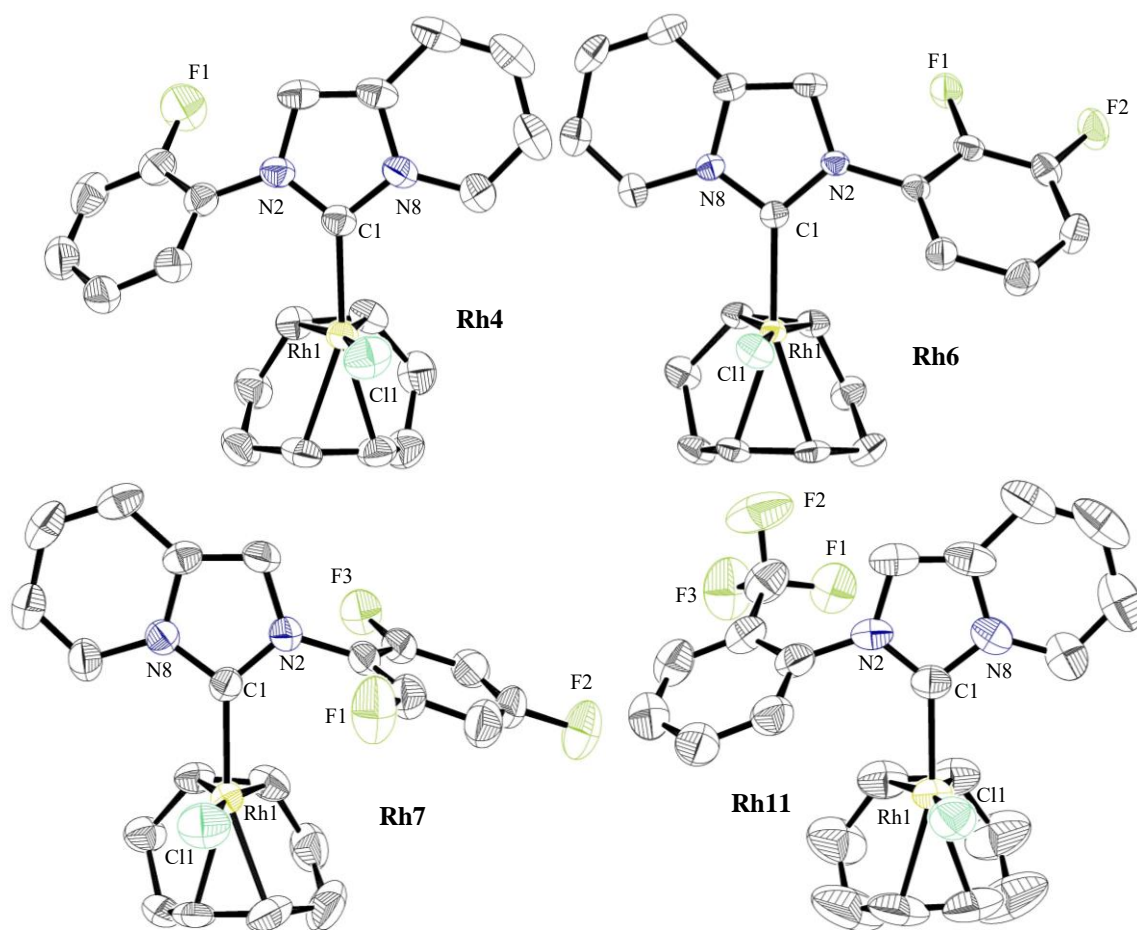
Retomando lo analizado en la subsección 3.2.3, el ligante no fluorado mostró ser un mayor donador  $\sigma$  y menor aceptor  $\pi$ , mientras que los ligantes más fluorados poseían propiedades electrónicas opuestas. El análisis estructural del complejo no fluorado (**Rh1**) y el más fluorado obtenido (**Rh7**) demuestra lo anteriormente establecido por RMN, **Figura 4.6**. En el complejo **Rh1** las distancias de enlace C-Rh son 2.029(3) y 2.019(3) Å, debido a que posee dos moléculas en su estructura cristalina, y el complejo **Rh7** tiene una sola distancia de 2.010(5) Å. Esta reducción de la distancia de enlace C-Rh, se propone que es debida a la mayor retrodonación  $\pi$ , y concuerda con lo reportado en la literatura para otras series de complejos.



**Figura 4.6** Distancias de enlace relevantes en los complejos **Rh1** e **Rh7**

La influencia electrónica del ligante NHC sobre las propiedades estructurales es igualmente reflejada en el enlace Rh-olefina y en el enlace doble debido a la influencia *trans*. En el complejo **Rh7** la distancia Rh-olefina es de 2.091 Å y del enlace doble *trans* es 1.357(7) Å, mientras que las moléculas del complejo **Rh1** tienen distancias de enlace Rh-olefina 2.085 y 2.079 Å, y de los enlaces dobles 1.362(5) y 1.363(6) Å.

En la **Figura 4.7** se muestran moléculas representativas de la serie de complejos obtenidos. El resto de estructuras cristalinas se muestran en los Anexos con sus respectivos datos cristalográficos.

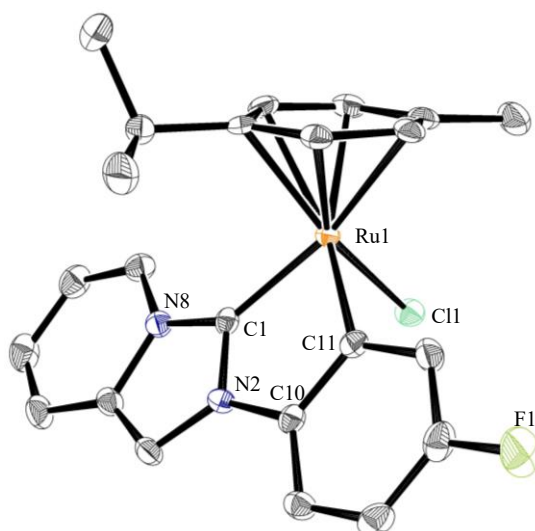


**Figura 4.7** Figuras ORTEP de complejos representativos, elipsoides al 50% de probabilidad. Hidrógenos omitidos para mayor claridad



### 4.3 Análisis de los complejos Ru

La **Figura 4.8** muestra la estructura ORTEP del complejo **Ru2**. Los cristales fueron obtenidos por evaporación lenta de una disolución del complejo en diclorometano-hexano. El centro metálico está coordinado en una geometría pseudo-tetraédrica o “banco de piano”, con el ligante  $\eta^6$  *p*-cimeno, el ligante NHC bidentado, y un átomo de cloro completando la esfera de coordinación. El ángulo de mordida C1-Rh1-C11 del ligante NHC bidentado es  $76.7(1)^\circ$ . La distorsión de Yaw<sup>141</sup> es una medida de la diferencia en los dos ángulos Ru1-C1-N; el valor de  $9.9^\circ$  se encuentra dentro del intervalo para otros complejos bidentados Ru-NHC.<sup>120,121,142</sup> El ligante NHC bidentado tiene un ángulo de torsión C1-N2-C10-C11 muy pequeño de  $2.6(3)^\circ$ , lo cual indica una conformación plana. Esto está en contraste con el ángulo de torsión C1-N2-C10-C11 en el precursor **L2** con valor de  $21.9(3)^\circ$ , debido al libre giro del *N*-sustituyente.



**Figura 4.8** Figura ORTEP del complejo **Ru2**, elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten hidrógenos para mayor claridad

La formación del carbeno produce un decremento del ángulo N2-C1-N8 con un valor de  $103.6(2)^\circ$ , tomando como referencia el ángulo de **L2** ( $108.0(2)^\circ$ ). La distancia Ru-C<sub>carbénico</sub> es  $2.030(3)$  Å, y se encuentra superior al intervalo ( $2.003(4)$ - $2.025(5)$  Å) de otros complejos de Ru(II) bidentados derivados de imidazo[1,5-*a*]piridinas.<sup>120,121,142</sup> La distancia Ru-C<sub>aniónico</sub> es  $2.071(3)$  Å, siendo ligeramente mayor que la distancia de  $2.030(3)$  del enlace Ru-C<sub>carbénico</sub>. La distancia Ru-C con el carbono carbénico es menor que con el carbono aniónico debido a la retrodonación  $\pi$  con el centro metálico.<sup>142</sup>

En conjunto, la mayoría de los complejos presentan distancias de enlace similares entre sí con la excepción del complejo **Ru12A**, **Tabla 21**. Este último posee una distancia Ru1-C1 más corta que

los demás complejos, mientras que su distancia Ru1-C11 es contrariamente la más larga de todas. Esto es debido a las repulsiones estéricas producidas entre el grupo trifluorometilo adyacente al carbono aniónico coordinado al metal, lo cual produce una elongación del enlace Ru1-C11 y una contracción Ru1-C1.

**Tabla 21** Distancias de enlace (Å) selectos de los complejos **Ru**

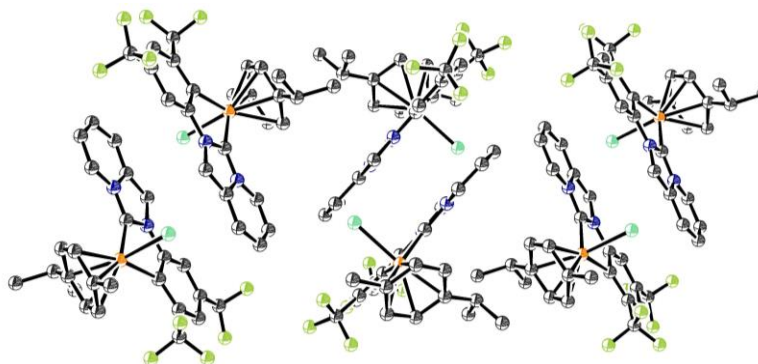
Complejo	Ru1-C1	Ru1-C11	Ru1-C11	C1-N2	C1-N8	Ru-centroide
<b>Ru1</b>	2.021(3)	2.076(3)	2.4198(9)	1.355(4)	1.371(4)	1.731
<b>Ru2</b>	2.030(3)	2.071(3)	2.4116(7)	1.359(3)	1.363(4)	1.731
<b>Rh9</b>	2.022(2)	2.073(2)	2.4278(6)	1.364(3)	1.356(3)	1.739
<b>Rh10</b>	2.016(3)	2.059(3)	2.4056(9)	1.362(3)	1.360(4)	1.742
<b>Rh12A</b>	2.004(2)	2.105(2)	2.4117(6)	1.354(3)	1.363(3)	1.745

Esta repulsión electrónica, por efecto del trifluorometilo, afecta también el ángulo de mordida del ligante NHC bidentado, teniendo el mayor valor de la serie (77.22(9)°), **Tabla 22**. Los ángulos diedros de los complejos no muestran una tendencia notable y son valores pequeños indicando una conformación plana. Los ángulos del fragmento N2-C1-N8 del carbono carbénico son similares entre sí para todos los complejos, con un valor aproximado de 103°.

**Tabla 22** Ángulos de enlace y ángulos diedrales (°) selectos de los complejos **Ru**

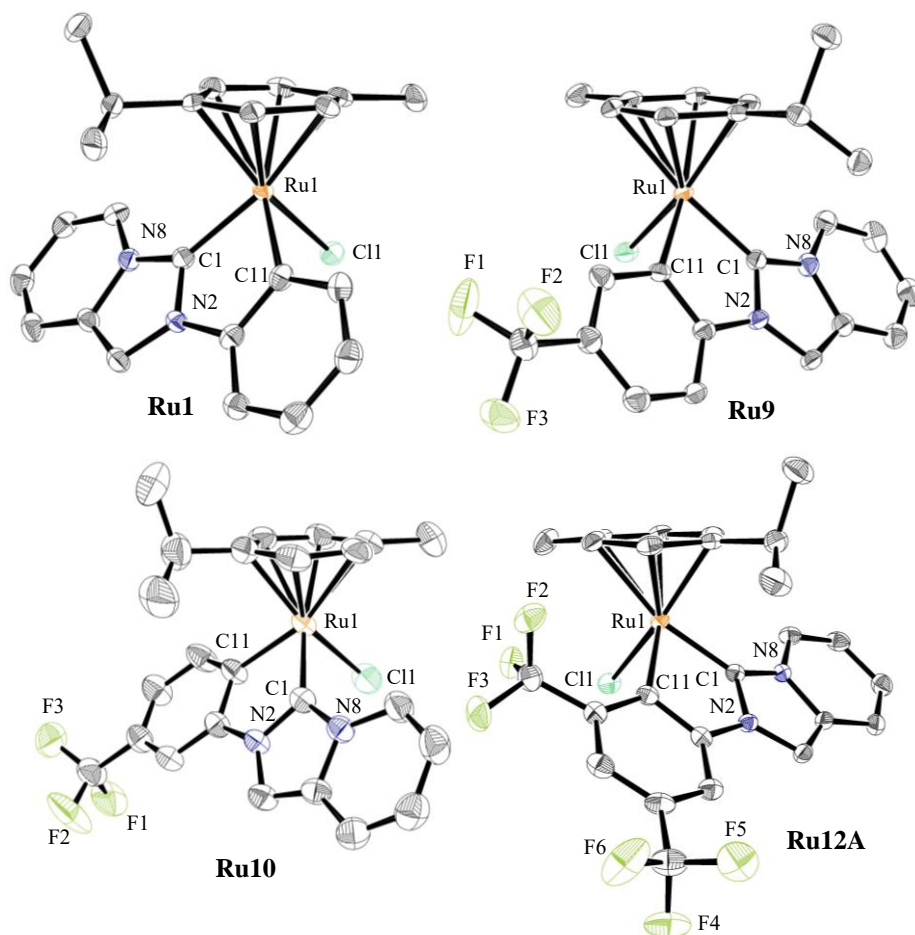
Complejo	C1-Ru1-C11	N2-C1-N8	C1-N2-C10-C11	Distorsión de Yaw
<b>Ru1</b>	76.38(13)	103.0(3)	3.22	9.7
<b>Ru2</b>	76.69(11)	103.6(2)	2.65	9.9
<b>Rh9</b>	76.25(10)	103.5(2)	-2.08	9.5
<b>Rh10</b>	76.63(11)	103.7(2)	3.27	9.3
<b>Rh12A</b>	77.22(9)	103.9(2)	1.91	9.2

La conformación plana del ligante NHC bidentado induce interacciones  $\pi \cdots \pi$  en las estructuras cristalinas, incluso en la estructura con los grupos más voluminosos trifluorometilo, **Figura 4.9**.



**Figura 4.9** Figura ORTEP mostrando interacciones  $\pi \cdots \pi$  en el complejo **Ru12A**, elipsoides al 50% de probabilidad. Se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad

El resto de complejos ciclometalados de rutenio se muestran en la **Figura 4.10**.

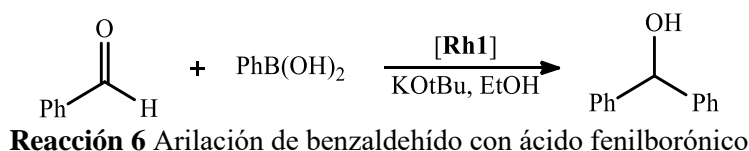


**Figura 4.10** Figuras ORTEP de complejos de rutenio, elipsoides al 50% de probabilidad. Hidrógenos omitidos para mayor claridad

# CAPÍTULO 5 EVALUACIÓN CATALÍTICA

## 5.1 Evaluación catalítica de los compuestos Rh

Luego de determinar la influencia electrónica del ligante NHC sobre el centro metálico, se procedió a estudiar la actividad catalítica de estos complejos. Entonces, se evaluó la actividad catalítica de los compuestos en la reacción de arilación del benzaldehído con el ácido fenilborónico, **Reacción 6**.



Con la finalidad de determinar las mejores condiciones de reacción para esta catálisis se utilizó benzaldehído y ácido fenilborónico, y determinando la conversión por cromatografía de gases acoplado a masas (CG-MS). Primero se realizó una variación de disolvente y tiempo de reacción, **Tabla 23**. Se utilizaron las condiciones típicas de reacción descritas de 2.0 mmol aldehído, 4.0 mmol ácido borónico (2 eq.), 1% del catalizador **Rh1** y 2.0 mmol de KOTBu. De los disolventes utilizados el más efectivo fue el etanol (Entrada 4), e inclusive el tiempo de reacción para la máxima conversión fue de 15 minutos (Entrada 5).

**Tabla 23** Optimización del disolvente y tiempo de reacción de las condiciones de reacción.<sup>a</sup>

Entrada	Temperatura (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión
1	65	Metanol	24	50%
2	80	Dioxano/H <sub>2</sub> O (3:1)	24	NR
3	80	DME	24	70%
4	78	Etanol	24	>99%
5	78	Etanol	0.25	>99%

<sup>a</sup>2.0 mmol benzaldehído, 4.0 mmol ác. fenilborónico, 1% cat. **Rh1**, 2.0 mmol KOTBu, 2 mL disolvente

NR = No reaccionó

Una vez determinado el mejor disolvente, temperatura y tiempo de conversión, se optó por determinar disminuir la carga de catalizador, base y ácido fenilborónico sin prolongar demasiado el tiempo de reacción. En las entradas 1-3 de la **Tabla 24** se estudió la influencia de la base sobre la actividad catalítica, y se observó que una disminución de la base conduce a un decremento claro sobre la actividad del catalizador.

**Tabla 24** Optimización de las condiciones de reacción para la reacción catalítica.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador (%)	KOtBu (%)	Ácido fenilborónico (mmol)	Tiempo (min)	Conversión (%)
1	1	100	4.0	15	>99
2	1	50	4.0	15	71
3	1	25	4.0	15	45
4	0.5	100	4.0	15	96
5	0.5	50	4.0	15	80
6	0.5	50	4.0	30	96
7	0.5	50	3.0	15	58
8	0.5	50	3.0	30	76
9	0.5	50	3.0	60	91

<sup>a</sup>2.0 mmol benzaldehído, 2 mL etanol, catalizador **Rh1**

En las entradas 4-6 se disminuyó la carga del catalizador a la mitad (0.5%), mostrando una buena conversión del 80% inclusive al disminuir la cantidad de base (entrada 5). El prolongar el tiempo de reacción a 30 minutos (entrada 6) permitió elevar la conversión al 96%. Finalmente, se optó por disminuir la cantidad de ácido fenilborónico (entradas 7-9). La reducción del ácido borónico a 1.5 equivalentes (3.0 mmol) prolongó el tiempo de reacción hasta 60 minutos obteniendo una conversión del 91% (entrada 9). Las condiciones de esa última entrada 9 fueron las seleccionadas para realizar las pruebas con todos los catalizadores, debido a que hay una disminución del porcentaje de catalizador, la base y el ácido fenilborónico, con un tiempo de reacción aceptable de 60 minutos.

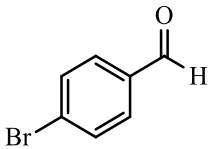
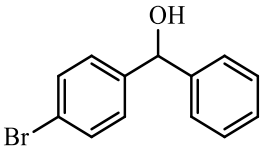
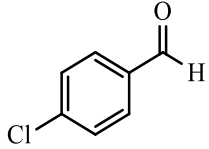
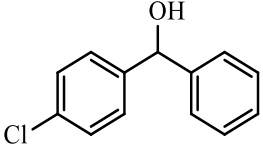
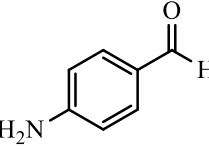
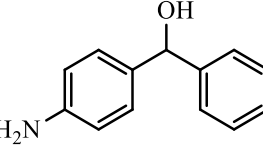
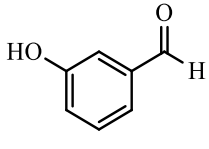
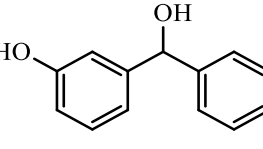
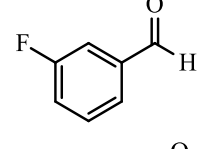
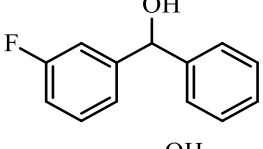
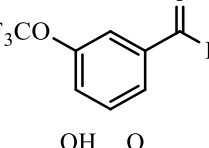
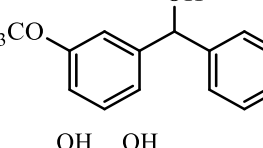
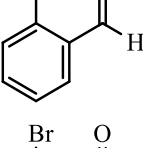
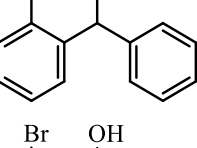
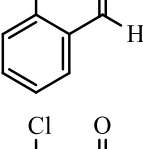
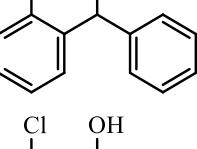
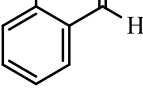
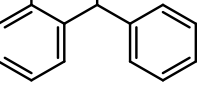
Bajo estas condiciones, el mejor catalizador de la serie fue **Rh8**, que mostró una conversión superior al 99%, **Tabla 25**. Particularmente, este compuesto es el más fluorado de la serie, y sus propiedades electrónicas se encuentran en el extremo contrario a las del no fluorado **Rh1** que presentó una conversión del 91%. Los catalizadores que también mostraron una alta actividad catalítica **Rh7** y **Rh12** tienen un alto grado de fluoración, con conversiones del 98%.

**Tabla 25** Elección del mejor catalizador **Rh** para la reacción<sup>a</sup>

Catalizador	Conversión (%)	Catalizador	Conversión (%)
<b>Rh1</b>	91	<b>Rh7</b>	98
<b>Rh2</b>	87	<b>Rh8</b>	>99
<b>Rh3</b>	90	<b>Rh9</b>	91
<b>Rh4</b>	92	<b>Rh10</b>	91
<b>Rh5</b>	88	<b>Rh11</b>	95
<b>Rh6</b>	94	<b>Rh12</b>	98

<sup>a</sup>2.0 mmol benzaldehído, 3.0 mmol ác. fenilborónico, 0.5% cat., 1.0 mmol KOtBu, 2 mL EtOH, 1 h.

**Tabla 26** Conversión de distintos aldehídos manteniendo el ácido fenilborónico<sup>a</sup>

Entrada	Aldehído	Producto	Conversión (%)
1			>99
2			>99
3			N.R.
4			53
5			>99
6			>99
7			N.R.
8			96
9			>99

<sup>a</sup>2.0 mmol aldehído, 3.0 mmol ác. fenilborónico, 0.5% **Rh8**, 1.0 mmol KOTBu, 2 mL EtOH, 1 h.

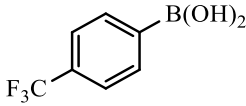
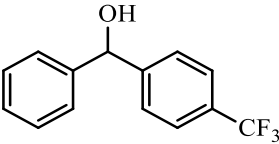
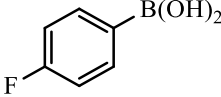
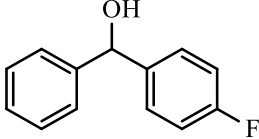
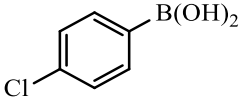
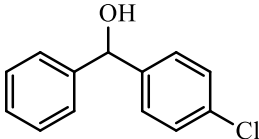
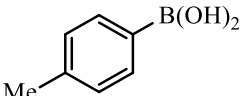
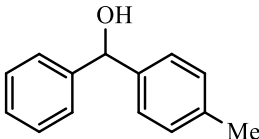
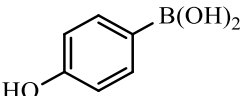
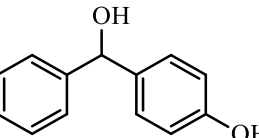
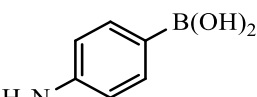
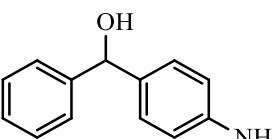
NR = No reaccionó

Una vez determinado el catalizador más activo, se optó por estudiar diferentes sustratos variando el aldehído o el ácido borónico. En la **Tabla 26** se encuentran los distintos aldehídos utilizados, donde

la mayoría de estos presentan conversiones superiores al 99%. Sin embargo, hubo casos donde la reacción no ocurrió, específicamente con los grupos amino e hidroxilo. Esto último pudo deberse al fuerte efecto mesomérico donador del grupo amino e hidroxilo.

Posteriormente, se realizó una variación del ácido borónico manteniendo constante el benzaldehído, **Tabla 27**. Las mejores conversiones fueron aquellas para los ácidos borónicos con sustituyentes flúor y metilo en posición 4 (entradas 2 y 4). Los ácidos borónicos con sustituyentes cloro y trifluorometilo obtuvieron una conversión del 80 y 40%, respectivamente. De igual forma que para los aldehídos, los grupos fuertemente electrodonadores no reaccionaron, específicamente grupos hidroxilo y amino.

**Tabla 27** Conversión de distintos ácidos borónicos manteniendo el benzaldehído<sup>a</sup>

Entrada	Ácido borónico	Producto	Conversión (%)
1			40
2			>99
3			80
4			>99
5			N.R.
6			N.R.

<sup>a</sup>2.0 mmol benzaldehído, 3.0 mmol ác. borónico, 0.5% **Rh8**, 1.0 mmol KOtBu, 2 mL EtOH, 1 h.

# CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

## 6.1 Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado doce precursores de ligantes NHC fluorados derivados de imidazo[1,5-a]piridinas, así como sus respectivos complejos NHC de Rh(I) y Ru(II). Las estructuras de cinco sales de azolio, diez complejos de rodio(I) y cinco complejos de rutenio(II) se comprobaron mediante difracción de rayos X de monocristal. En los complejos de rodio(I) existe una geometría cuadrada plana con un NHC coordinado al centro metálico; mientras que, en los complejos de rutenio(II) existe una geometría pseudo-tetraédrica o de “banco de piano” con un ligante NHC ciclometalado hacia el centro metálico.

El estudio de las propiedades electrónicas de los NHC a través de la constante de acoplamiento  $^1J_{C-H}$  de la posición 1 mostró en los precursores de ligante una correlación entre el grado de fluoración y las propiedades donadoras  $\sigma$ . El donador  $\sigma$  más fuerte es el precursor no fluorado **L1** con una constante de acoplamiento de 228.6 Hz, y el donador  $\sigma$  más débil es el precursor **L8** con una constante de acoplamiento de 233.4 Hz, indicando un fuerte efecto electroattractor por parte del *N*-sustituyente pentafluorado. El estudio a través de los desplazamientos de  $^{13}C\{^1H\}$  de la olefina *trans* al NHC en los complejos de rodio(I), mostró que el complejo **Rh8** es menos donador  $\sigma$  y/o mejor aceptor  $\pi$  al presentar el mayor desplazamiento hacia campo bajo de toda la serie de complejos.

La evaluación catalítica en la reacción de arilación de aldehídos con ácidos fenilborónicos demostró que el mayor grado de fluoración en el *N*-sustituyente aumenta la actividad catalítica en esta reacción, como se observó para las conversiones superiores al 99% utilizando el complejo **Rh8**, con 0.5% mol de catalizador y una hora de reacción. La mayor actividad catalítica de **Rh8** es reflejo de las propiedades electrónicas del ligante NHC como un menor donador  $\sigma$  y mayor aceptor  $\pi$ .

Los compuestos de rutenio(II) fueron ciclometalados con aquellos NHCs donde se presentaba un enlace C-H en posición *orto* en el *N*-sustituyente. La presencia de dos enlaces C-F impidió la ciclometalación bajo las condiciones utilizadas en los complejos **Ru7** y **Ru8**. La regioselectividad en la ciclometalación de *N*-sustituyentes mostró que los factores estéricos fueron predominantes en los complejos con sustituyentes trifluorometilo (**Ru10**), mientras que los factores electrónicos predominaron en los complejos con átomos de flúor en el *N*-sustituyente (**Ru3** y **Ru5**).

Las pruebas citotóxicas preliminares mostraron una actividad citotóxica moderada sobre diversas líneas celulares tumorales humanas; sin embargo, un estudio más profundo de citotoxicidad no se llevó a cabo por cuestiones de tiempo.



# CAPÍTULO 7

## DESAROLLO EXPERIMENTAL

### 7.1 Reactivos e instrumentación

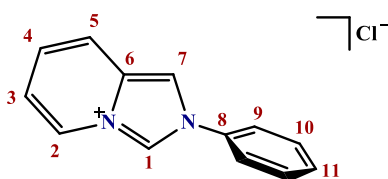
Los reactivos utilizados en la síntesis, catálisis, y disolventes deuterados ( $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-}d_6$ ) utilizados para los experimentos de RMN, se obtuvieron comercialmente de Sigma-Aldrich y utilizados sin previa purificación. Todos los disolventes utilizados fueron de grado reactivo marca J.T. Baker

La caracterización de los compuestos sintetizados se realizó mediante el uso de diversos equipos, entre estos se encuentran:

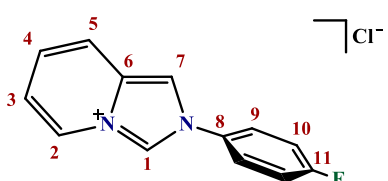
Balanza analítica OHAUS modelo EXPLORER PRO con una precisión de 0.0001 g. Rotavapor BÜCHI R-144 con baño de agua BÜCHI B480. Los puntos de fusión fueron determinados en tubos capilares en un medidor digital de punto de fusión, Electrothermal IA9000 Series y los valores se presentan sin corrección. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ , COSY, HSQC y HMBC se efectuaron en un equipo VARIAN, Unity Inova de 500 MHz. Los análisis de masas por las técnicas de IE y  $\text{FAB}^+$  se realizaron en espectrofotómetros JEOL JEM-AX-505HA y JEOL JMS-SX-102A, respectivamente. Los análisis elementales se determinaron en un analizador elemental Thermo Scientific, modelo Flash 2000, con temperatura de horno de 950 °C; y una microbalanza, marca Mettler Toledo, modelo XP6. El análisis cristalográfico se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal con el equipo Bruker modelo Smart Apex II equipado con radiación de Mo, y analizados mediante el software Mercury 4.1.0 y Ortep3.

### 7.2 Procedimiento general para la síntesis de los ligantes

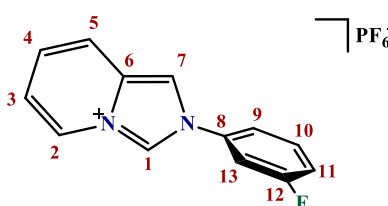
A una disolución de la correspondiente anilina (1 g o 1 mL, 1.0 eq) en 30 mL de etanol se adicionó ácido clorhídrico 3M (1.0 eq), formaldehído acuoso (1.5 eq) y 2-formilpiridina (1.0 eq). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente de 24 a 48 horas. Posteriormente, el crudo de reacción fue concentrado *in vacuo* a un volumen mínimo. Las sales de cloruro se obtuvieron a través de la adición de 50 mL de acetona fría, obteniendo un precipitado que fue filtrado, lavado con acetona fría y secado *in vacuo*. Las sales de hexafluorofosfato se obtuvieron por una reacción de metátesis del crudo de reacción con hexafluorofosfato de amonio (1.2 eq) en agua, obteniendo un precipitado que se filtró, lavó con agua y secó *in vacuo*.

7.2.1 Cloruro de 2-fenilimidazo[1,5-a]piridinio (**L1**)


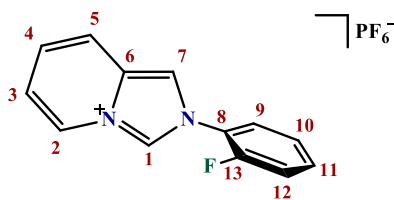
Sólido blanco. Rendimiento: 87% (2.539 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 10.58 (s, 1H, H-1) 8.80 (s, 1H, H-7), 8.66 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H, H-2), 7.96-7.90 (m, 3H, H-9, H-5), 7.73 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H, H-10), 7.67 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H, H-11), 7.35 (dd,  $J = 9.3, 6.7$  Hz, 1H, H-4), 7.30-7.25 (m, 1H, H-3). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 135.1 (C-8), 130.5 (C-11), 130.4 (C-10), 129.8 (C-6), 126.0 (C-1), 125.2 (C-4), 124.3 (C-2), 123.8 (C-9), 118.3 (C-5), 118.2 (C-3), 112.2 (C-7). **IE-MS ( $m/z$ ):** 195  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (16%), 194  $[\text{M}-\text{HCl}]^+$  (100%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  PM = 266.72) C, 58.54; H, 5.67; N, 10.50. Experimental C, 58.32; H, 5.59; N, 10.33.

 7.2.2 Cloruro de 2-(4-fluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L2**)


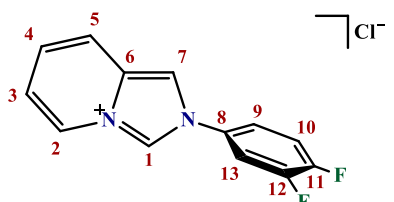
Sólido blanco. Rendimiento: 83% (2.347 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 10.65-10.39 (m, 1H, H-1), 8.80-8.72 (s, 1H, H-8), 8.71-8.61 (s, 1H, H-2), 8.04-7.96 (m, 2H, H-9), 7.93 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H, H-5), 7.65-7.57 (m, 2H, H-10), 7.38-7.32 (m, 1H, H-4), 7.27 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H, H-3). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 162.7 (d,  $J_{\text{C-F}} = 248.3$  Hz, C-11), 131.6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 2.1$  Hz, C-8), 129.7 (C-6), 126.2 (C-1), 125.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8.1$  Hz, C-9), 125.3 (C-4), 124.2 (C-2), 118.3 (C-5), 118.2 (C-3), 117.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 23.6$  Hz, C-10), 112.6 (C-7). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ ):** -110.6 – -110.5 (m). **IE-MS ( $m/z$ ):** 213  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (15%), 212  $[\text{M}-\text{HCl}]^+$  (90%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClFN}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  PM = 266.70) C, 58.55; H, 4.54; N, 10.50. Experimental C, 58.33; H, 4.46; N, 10.27.

 7.2.3 Hexafluorofosfato de 2-(3-fluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L3**)


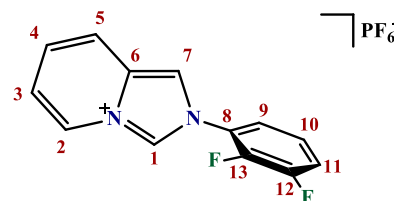
Sólido blanco. Rendimiento: 88% (3.298 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 10.39 (s, 1H, H-1), 8.78 (s, 1H, H-7), 8.62-8.58 (m, 1H, H-2), 7.96-7.91 (m, 2H, H-7, H-13), 7.84-7.76 (m, 2H, H-9, H-10), 7.60-7.52 (m, 1H, H-11), 7.39-7.34 (m, 1H, H-4), 7.31-7.27 (m, 1H, H-3). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 162.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 246.4$  Hz, C-12), 136.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 10.5$  Hz, C-8), 132.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9.0$  Hz, C-10), 129.7 (C-6), 126.2 (C-1), 125.4 (C-4), 124.2 (C-2), 119.1 (d,  $J_{\text{C-F}} = 2.6$  Hz, C-9), 118.5 (C-3), 118.4 (C-5), 117.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 20.9$  Hz, C-11), 112.3 (C-7), 110.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 26.7$  Hz, C-13). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ ):** -70.2 (d,  $J_{\text{F-P}} = 711.3$  Hz), -109.9 – -110.0 (m). **IE-MS ( $m/z$ ):** 213  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$  (38%), 212  $[\text{M}-\text{HPF}_6]^+$  (100%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{N}_2\text{P}$  PM = 358.19) C, 43.59; H, 2.81; N, 7.82. Experimental C, 43.46; H, 2.93; N, 7.79.

7.2.4 Hexafluorofosfato de 2-(2-fluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L4**)


Sólido blanco. Rendimiento: 86% (3.207 g) **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: 10.22 (s, 1H, H-1), 8.67-8.62 (m, 2H, H-7, H-2), 7.97-7.89 (m, 2H, H-5, H-9), 7.79-7.73 (m, 1H, H-11), 7.73-7.67 (m, 1H, H-12), 7.59-7.54 (m, 1H, H-10), 7.39-7.35 (m, 1H, H-4); 7.32-7.27 (m, 1H, H-3). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: 154.6 (d,  $J_{C-F} = 252.3$  Hz, C-13), 132.9 (d,  $J_{C-F} = 8.0$  Hz, C-11), 129.4 (C-6), 127.6 (C-1), 127.2 (C-9), 126.0 (d,  $J_{C-F} = 3.5$  Hz, C-10), 125.4 (C-4), 124.2 (C-2), 123.1 (d,  $J_{C-F} = 11.1$  Hz, C-8), 118.4 (C-3), 118.3 (C-5), 117.5 (d,  $J_{C-F} = 18.9$  Hz, C-12), 114.36 (C-7). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: -70.1 (d,  $J_{F-P} = 711.4$  Hz), -124.4 (s). **IE-MS (*m/z*)**: 213 [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (27%), 212 [M-HPF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (100%). **AE**: Calculado (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>F<sub>7</sub>N<sub>2</sub>P PM = 358.19) C, 43.59; H, 2.81; N, 7.82. Experimental C, 43.84; H, 2.94; N, 7.95.

 7.2.5 Cloruro de 2-(3,4-difluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L5**)


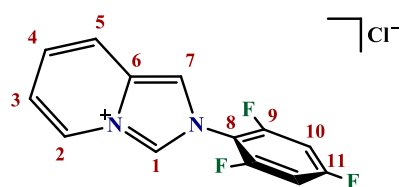
Sólido blanco. Rendimiento: 87% (2.497 g) **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: 10.85-10.50 (m, 1H, H-1), 8.89-8.74 (m, 1H, H-7), 8.74-8.63 (m, 1H, H-2), 8.35-8.21 (m, 1H, H-10), 7.94 (d,  $J = 9.3$ , 1H, H-5), 7.92-7.84 (m, 2H, H-9, H-13), 7.36 (dd,  $J = 9.0, 7.0$  Hz, 1H, H-4), 7.31-7.26 (m, 1H, H-3). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: 150.4 (dd,  $J_{C-F} = 249.7, 11.9$  Hz, C-11), 149.5 (dd,  $J_{C-F} = 248.4, 13.5$  Hz, C-12), 131.6 (dd,  $J_{C-F} = 8.3, 2.6$  Hz, C-8), 129.6 (C-6), 126.5 (C-1), 125.4 (C-4), 124.2 (C-2), 120.4 (C-9), 119.2 (d,  $J_{C-F} = 19.0$  Hz, C-13), 118.4 (C-3), 118.3 (C-5), 113.6 (d,  $J_{C-F} = 21.9$  Hz, C-10), 112.6 (C-7). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: -134.5 – -134.6 (m), -135.3 – -135.5 (m). **IE-MS (*m/z*)**: 231 [M-Cl]<sup>+</sup> (18%), 230 [M-HCl]<sup>+</sup> (100%). **AE**: Calculado (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O PM = 284.69) C, 54.85; H, 3.89; N, 9.84. Experimental C, 54.84; H, 3.69; N, 9.76.

 7.2.6 Hexafluorofosfato de 2-(2,3-difluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L6**)


Sólido blanco. Rendimiento: 81% (3.023 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: 10.22 (s, 1H, H-1), 8.69-8.64 (m, 2H, H-2, H-7), 7.99-7.95 (m, 1H, H-5), 7.88-7.80 (m, 1H, H-11), 7.76 (ddt,  $J = 8.0, 6.3, 1.5$  Hz, 1H, H-10), 7.63-7.55 (m, 1H, H-9), 7.40-7.35 (m, 1H, H-4), 7.33-7.28 (m, 1H, H-3). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: 150.1 (dd,  $J_{C-F} = 247.9, 10.8$  Hz, C-13), 143.8 (dd,  $J_{C-F} = 255.1, 15.7$  Hz, C-12), 129.5 (C-6), 127.8 (C-1), 125.8 (dd,  $J_{C-F} = 7.1, 5.4$  Hz, C-9), 125.5 (C-4), 124.7 (d,  $J_{C-F} = 8.5$  Hz, C-8), 124.3 (C-2), 122.6 (d,  $J_{C-F} = 2.1$  Hz, C-10), 119.9 (d,  $J_{C-F} = 17.0$  Hz, C-11), 118.6 (C-3), 118.3 (C-5), 114.3 (C-7). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**: -70.2 (d,  $J_{F-P} = 711.4$  Hz), -135.7 (ddd,  $J = 21.8$ ,

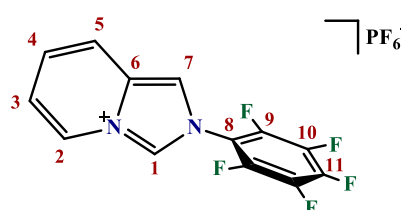
10.3, 5.3 Hz), -147.3 (dt,  $J = 21.9, 6.8$  Hz). **IE-MS** ( $m/z$ ): 231  $[M-PF_6]^+$  (18%), 230  $[M-HPF_6]^+$  (100%). **AE**: Calculado ( $C_{13}H_9F_8N_2P$  PM = 376.18) C, 41.51; H, 2.41; N, 7.45. Experimental C, 41.71; H, 2.75; N, 7.40.

### 7.2.7 Cloruro de 2-(2,4,6-trifluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L7**)



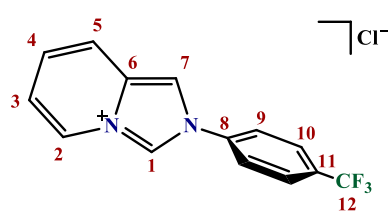
Sólido blanco. Rendimiento: 74% (1.440 g). **RMN  $^1H$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )**: 10.43-10.21 (m, 1H, H-1), 8.81-8.70 (m, 1H, H-2), 8.67-8.61 (m, 1H, H-7), 7.99 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-5), 7.78 (t,  $J = 9.1$  Hz, 2H, H-10), 7.42-7.36 (m, 1H, H-4), 7.35-7.29 (m, 1H, H-3). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ )**: 163.0 (dt,  $J_{C-F} = 252.7, 15.4$  Hz, C-11), 156.7 (ddd,  $J_{C-F} = 254.8, 16.4, 4.9$  Hz, C-9), 129.6 (C-6), 128.8 (C-1), 125.6 (C-4), 124.5 (C-2), 118.6 (C-3), 118.3 (C-5), 115.4 (C-7), 110.3 (td,  $J_{C-F} = 16.2, 5.5$  Hz, C-8), 102.4 (ddd,  $J_{C-F} = 27.8, 24.6, 3.3$  Hz, C-10). **RMN  $^{19}F$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ )**: -102.0 (tt,  $J = 8.3$  Hz), -117.2 (dd,  $J = 8.2$  Hz). **IE-MS** ( $m/z$ ): 249  $[M-Cl]^+$  (31%), 248  $[M-HCl]^+$  (100%). **AE**: Calculado ( $C_{13}H_8ClF_3N_2$  PM = 284.66) C, 54.85; H, 2.83; N, 9.84. Experimental C, 55.03; H, 2.79; N, 9.63.

### 7.2.8 Hexafluorofosfato de 2-(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L8**)



Sólido blanco. Rendimiento: 70% (1.650 g). **RMN  $^1H$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )**: 10.22 (s, 1H, H-1), 8.73 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H-2), 8.60 (s, 1H, H-7), 8.01 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-5), 7.42 (dd,  $J = 9.3, 6.7$  Hz, 1H, H-4), 7.35 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H, H-3). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ )**: 143.8-140.9 (C-10, C-11), 138.8-136.3 (m, C-9), 129.9 (C-6), 128.8 (C-1), 125.9 (C-4), 124.6 (C-2), 118.9 (C-3), 118.4 (C-5), 115.2 (C-7), 111.2 (t,  $J = 12.7$  Hz, C-8). **RMN  $^{19}F$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ )**: -70.4 (d,  $J_{F-P} = 711.2$  Hz), -146.3 (d,  $J = 18.9$  Hz), -149.9 (t,  $J = 22.6$  Hz), -160.8 (t,  $J = 20.6$  Hz). **IE-MS** ( $m/z$ ): 285  $[M-PF_6]^+$  (27%), 284  $[M-HPF_6]^+$  (100%). **AE**: Calculado ( $C_{13}H_6F_{11}N_2P$  PM = 430.16) C, 36.30; H, 1.41; N, 6.51. Experimental C, 36.29; H, 1.64; N, 6.76.

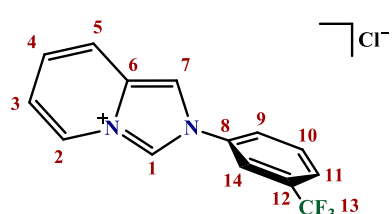
### 7.2.9 Cloruro de 2-(4-(trifluorometil)fenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L9**)



Sólido blanco. Rendimiento: 88% (2.206 g). **RMN  $^1H$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )**: 10.71 (s, 1H, H-1), 8.90 (s, 1H, H-7), 8.69 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H-2), 8.19 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H, H-10), 8.15 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, H-9), 7.97-7.93 (m, 1H, H-5), 7.39-7.34 (m, 1H, H-4), 7.32-7.27 (m, 1H, H-3). **RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ )**: 138.2 (C-8), 130.5 (q,  $J_{C-F} = 32.6$  Hz, C-11), 129.8 (C-6), 127.6 (q,  $J_{C-F} = 3.8$  Hz, C-10), 126.5 (C-1), 125.5 (C-4), 124.3 (C-2), 124.0 (C-9), 123.6 (q,  $J_{C-F} = 272.6$  Hz, C-12), 118.5 (C-3), 118.4 (C-5); 112.3 (C-

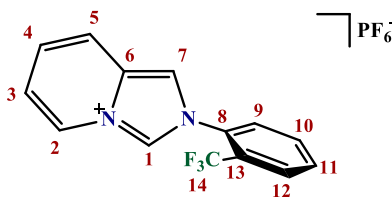
7). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ ):** -61.2 (s). **IE-MS ( $m/z$ ):** 263  $[\text{M-Cl}]^+$  (29%), 262  $[\text{M-HCl}]^+$  (100%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  PM = 216.71) C, 53.09; H, 3.82; N, 8.85. Experimental C, 53.35; H, 3.56; N, 8.88.

#### 7.2.10 Cloruro de 2-(3-(trifluorometil)fenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L10**)



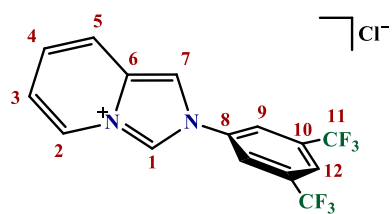
Sólido blanco. Rendimiento: 85% (2.103 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 10.77 (s, 1H, H-1), 8.94 (s, 1H, H-7), 8.70 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H-2), 8.40 (s, 1H, H-14), 8.30 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H-9), 8.06 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H-11), 7.98 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-10), 7.95 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-5), 7.36 (dd,  $J = 9.3, 6.6$  Hz, 1H, H-4), 7.32-7.27 (m, 1H, H-3). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 135.8 (C-8), 131.7 (C-10), 130.7 (q,  $J_{\text{C-F}} = 33.0$  Hz, C-12), 129.7 (C-6), 127.3 (C-9), 127.2 (q,  $J_{\text{C-F}} = 3.2$  Hz, C-11), 126.7 (C-1), 125.4 (C-4), 124.2 (C-2), 123.4 (q,  $J_{\text{C-F}} = 272.8$  Hz, C-13), 120.3 (q,  $J_{\text{C-F}} = 3.6$  Hz, C-14), 118.4 (C-3), 118.4 (C-5), 112.6 (C-7). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ ):** -61.2 (s). **IE-MS ( $m/z$ ):** 263  $[\text{M-Cl}]^+$  (30%), 262  $[\text{M-HCl}]^+$  (100%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  PM = 307.70) C, 54.65; H, 3.60; N, 9.10. Experimental C, 54.35; H, 3.42; N, 9.02.

#### 7.2.11 Hexafluorofosfato de 2-(2-(trifluorometil)fenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L11**)



Sólido blanco. Rendimiento: 80% (2.604 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 10.19 (s, 1H, H-1), 8.69 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H, H-2), 8.62 (s, 1H, H-7), 8.13 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-12), 8.05 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-10), 8.01-7.95 (m, 3H, H-5, H-9, H-11), 7.41 (dd,  $J = 9.3, 6.8$  Hz, 1H, H-4), 7.34 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1H, H-3). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 134.3 (C-10), 132.3 (C-8, C-11), 130.2 (C-9), 129.1 (C-6), 128.6 (C-1), 127.5 (q,  $J_{\text{C-F}} = 4.5$  Hz, C-12), 125.7 (C-4), 125.1 (q,  $J_{\text{C-F}} = 31.5$  Hz, C-13), 124.2 (C-2), 122.6 (q,  $J_{\text{C-F}} = 273.7$  Hz, C-14), 118.7 (C-3), 118.3 (C-5), 116.5 (C-7). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ ):** -57.8 (s), -70.2 (d,  $J_{\text{F-P}} = 711.2$  Hz). **IE-MS ( $m/z$ ):** 263  $[\text{M-PF}_6]^+$  (71%), 262  $[\text{M-HPF}_6]^+$  (100%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_9\text{N}_2\text{P}$  PM = 408.20) C, 41.19; H, 2.47; N, 6.86. Experimental C, 41.40; H, 2.53; N, 7.06.

#### 7.2.12 Cloruro de 2-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)imidazo[1,5-a]piridinio (**L12**)



Sólido blanco. Rendimiento: 79% (1.849 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 10.77 (s, 1H, H-1), 9.02 (s, 1H, H-7), 8.76 (s, 2H, H-9), 8.72-8.69 (m, 1H, H-2), 8.50 (s, 1H, H-12), 8.01-7.97 (m, 1H, H-5), 7.41-7.36 (m, 1H, H-4), 7.34-7.29 (m, 1H, H-3). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ ):** 136.7 (C-8), 131.9 (q,  $J_{\text{C-F}} = 34.0$

Hz, C-10), 129.5 (C-6), 127.2 (C-1), 125.5 (C-4), 124.9 (q,  $J_{C-F} = 2.7$  Hz, C-9), 124.3 (C-12), 124.2 (C-2), 122.7 (q,  $J_{C-F} = 273.1$  Hz, C-11), 118.8 (C-3), 118.5 (C-5), 113.0 (C-7). **RMN  $^{19}F$  (471 MHz, DMSO- $d_6$ ):** -61.2 (s). **IE-MS ( $m/z$ ):** 331 [M-Cl] $^+$  (17%), 330 [M-HCl] $^+$  (100%). **AE:** Calculado (C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub> PM = 366.69) C, 49.13; H, 2.47; N, 7.64. Experimental C, 49.35; H, 2.28; N, 7.70.

### 7.3 Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de Rh(I)

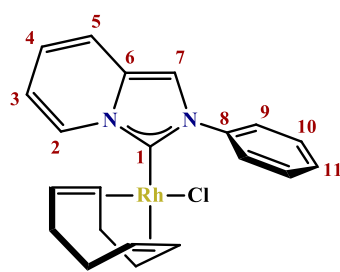
Sales de cloruro:

A una suspensión de la sal de cloruro correspondiente (2.0 eq) en 15 mL de 1,2-dicloroetano, fue adicionado óxido de plata(I) (1.0 eq) a temperatura ambiente, y la mezcla de reacción fue agitada en ausencia de luz durante 2 h. Posteriormente, se agregó [RhCl(COD)]<sub>2</sub> (100 mg, 1.0 eq) a la disolución, manteniendo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo indicado, la disolución fue filtrada sobre una capa de celita y el disolvente removido al vacío. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía flash en sílica gel, utilizando como eluyente diclorometano. La fracción resultante fue concentrada y se adicionó hexano, precipitando un sólido amarillo el cual fue filtrado y secado al vacío.

Sales de hexafluorofosfato:

A una suspensión de la sal de hexafluorofosfato correspondiente (2.0 eq) en 20 mL de 1,2-dicloroetano/acetonitrilo (1:1), se adicionó cloruro de tetrametilamonio (2.4 eq) y óxido de plata(I) (1.0 eq) a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue agitada en ausencia de luz por 2 h. Posteriormente, el disolvente fue removido al alto vacío y el sólido redisuelto en 1,2-dicloroetano. Se agregó [RhCl(COD)]<sub>2</sub> (100 mg, 1.0 eq) a la disolución, manteniendo en agitación durante 4 h a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo indicado, la disolución fue filtrada sobre una capa de celita y el disolvente removido al vacío. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía flash en sílica gel, utilizando como eluyente diclorometano. La fracción resultante fue concentrada y se adicionó hexano, precipitando un sólido amarillo el cual fue filtrado y secado al vacío.

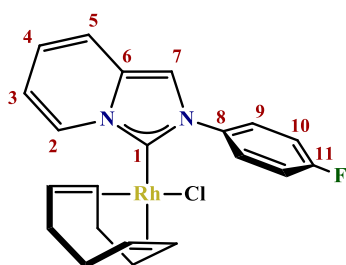
#### 7.3.1 [RhCl(COD)(NHC)] (Rh1).



Sólido amarillo. Rendimiento: 90% (0.1603 g). **RMN  $^1H$  (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.17-9.09 (m, 1H, H-2), 8.31-8.23 (m, 2H, H-9), 7.62-7.55 (m, 2H, H-10), 7.53-7.48 (m, 1H, H-11), 7.43 (s, 1H, H-7), 7.23-7.18 (m, 1H, H-5) 6.82-6.76 (m, 1H, H-4), 6.62-6.57 (m, 1H, H-3), 5.15 (td,  $J = 7.9, 4.3$  Hz, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.07-5.00 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.26-3.18 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.61-2.53 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.46-2.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.14 (ddt,  $J = 14.6, 9.4, 7.4$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.92-1.77 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.61-

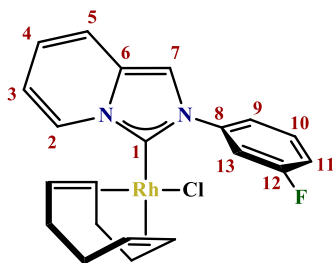
1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.6 (d,  $J_{C-Rh} = 52.4$  Hz, C-1), 140.7 (C-8), 131.9 (C-6), 129.6 (C-2), 129.2 (C-10), 128.7 (C-11), 125.3 (C-9), 123.1 (C-4), 117.4 (C-5), 112.9 (C-3), 111.3 (C-7), 98.8 (d,  $J_{C-Rh} = 7.1$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 98.4 (d,  $J_{C-Rh} = 7.0$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 68.8 (d,  $J_{C-Rh} = 14.6$  Hz, 2CH<sub>COD</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub>COD), 31.9 (CH<sub>2</sub>COD), 29.2 (CH<sub>2</sub>COD), 28.7 (CH<sub>2</sub>COD). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 440 [M]<sup>+</sup> (11%), 405 [M-Cl]<sup>+</sup> (20%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>2</sub>Rh PM = 440.77) C, 57.22; H, 5.03; N, 6.36. Experimental C, 56.99; H, 4.97; N, 6.14.

### 7.3.2 [RhCl(COD)(NHC)] (Rh2).



Sólido amarillo. Rendimiento: 85% (0.1648 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.13-9.09 (m, 1H, H-2), 8.28-8.23 (m, 2H, H-9), 7.40 (s, 1H, H-7), 7.30-7.24 (m, 2H, H-10), 7.21-7.18 (m, 1H, H-5), 6.82-6.77 (m, 1H, H-4), 6.62-6.58 (m, 1H, H-3), 5.17-5.10 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.08-5.02 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.24-3.19 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.61-2.55 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.46-2.31 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.15 (ddt,  $J = 14.5, 9.6, 7.2$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.91-1.80 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.69-1.61 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.60-1.53 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 174.5 (d,  $J_{C-Rh} = 52.5$  Hz, C-1), 162.5 (d,  $J_{C-F} = 248.9$  Hz, C-11), 136.7 (d,  $J_{C-F} = 2.3$  Hz, C-8), 131.9 (C-6), 129.3 (C-2), 127.0 (d,  $J_{C-F} = 8.4$  Hz, C-9), 123.2 (C-4), 117.4 (C-5), 115.9 (d,  $J_{C-F} = 22.9$  Hz, C-10), 113.0 (C-3), 111.4 (C-7), 99.0 (d,  $J_{C-Rh} = 7.0$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 98.6 (d,  $J_{C-Rh} = 7.0$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 68.9 (d,  $J_{C-Rh} = 14.4$  Hz, 2CH<sub>COD</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub> COD), 32.0 (CH<sub>2</sub> COD), 29.2 (CH<sub>2</sub> COD), 28.7 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -112.6 – -112.7 (m). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 458 [M]<sup>+</sup> (8%), 423 [M-Cl]<sup>+</sup> (14%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClFN<sub>2</sub>Rh · 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> PM = 501.23) C, 51.52; H, 4.42; N, 5.59. Experimental C, 51.63; H, 4.52; N, 5.67.

### 7.3.3 [RhCl(COD)(NHC)] (Rh3).

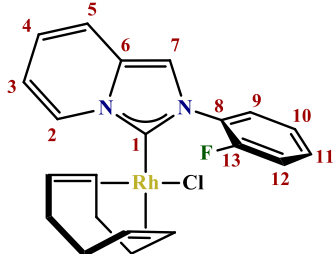


Sólido amarillo. Rendimiento: 81% (0.1509 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.16-9.12 (m, 1H, H-2), 8.18-8.13 (m, 2H, H-9, H-13), 7.57 (td,  $J = 8.3, 6.0$  Hz, 1H, H-10), 7.44 (s, 1H, H-7), 7.25-7.19 (m, 2H, H-5, H-11), 6.84-6.79 (m, 1H, H-4), 6.64-6.60 (m, 1H, H-3), 5.25-5.19 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.09-5.03 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.28-3.21 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.62-2.55 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.49-2.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.22 (ddt,  $J = 14.6, 9.6, 7.3$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.95-1.81 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.72-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 175.2 (d,  $J_{C-Rh} = 52.5$  Hz, C-1), 162.6 (d,  $J_{C-F} = 248.1$  Hz, C-12), 141.9 (d,  $J_{C-F} = 10.0$  Hz, C-8), 132.0 (C-6), 130.5 (d,  $J_{C-F} = 8.8$  Hz, C-10), 129.5 (C-2), 123.4 (C-4), 121.0 (C-9), 117.4 (C-5), 115.6 (d,  $J_{C-F} = 21.0$  Hz, C-11), 113.2 (C-3), 112.8 (d,  $J_{C-F} = 25.5$  Hz, C-13), 111.1 (C-7), 99.0 (d,  $J_{C-Rh} = 7.1$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 98.9 (d,  $J_{C-Rh} = 7.1$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 69.1 (d,  $J_{C-Rh} = 14.5$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 68.8 (d,  $J_{C-Rh} = 14.3$  Hz, CH<sub>COD</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub> COD), 31.9 (CH<sub>2</sub> COD), 29.3 (CH<sub>2</sub> COD),



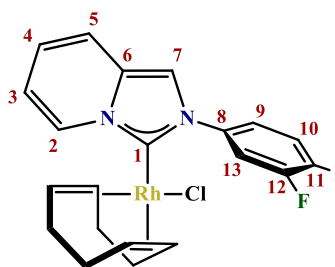
28.6 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -110.57 – -110.64 (m). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 458 [M]<sup>+</sup> (12%), 423 [M-Cl]<sup>+</sup> (22%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClFN<sub>2</sub>Rh PM = 458.76) C, 54.98; H, 4.61; N, 6.11. Experimental C, 55.14; H, 4.64; N, 5.84.

#### 7.3.4 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh4**).



Sólido amarillo. Rendimiento: 82% (0.1527 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.07 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-2), 8.93-8.87 (m, 1H, H-9), 7.56-7.50 (m, 1H, H-11), 7.50-7.46 (m, 1H, H-10), 7.45 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H-7), 7.31-7.26 (m, 1H, H-12), 7.20 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-5), 6.81 (dd, *J* = 9.3, 6.4 Hz, 1H, H-4), 6.60 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.13-5.06 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.05-4.99 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.33-3.27 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.66-2.60 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.47-2.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.03 (ddt, *J* = 14.5, 9.4, 7.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.92-1.75 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.59-1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 175.9 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 52.6 Hz, C-1), 155.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 250.8 Hz, C-13), 131.4 (C-6), 130.7 (C-9), 130.6 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 7.6 Hz, C-11), 129.2 (C-2), 128.3 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 10.5 Hz, C-8), 124.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 3.5 Hz, C-10), 123.1 (C-4), 117.5 (C-5), 116.0 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 19.5 Hz, C-12), 113.2 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.7 Hz, C-7), 113.0 (C-3), 99.1 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 7.0 Hz, CH COD), 99.0 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 7.0 Hz, CH COD), 68.9 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.5 Hz, CH COD), 68.6 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3 Hz, CH COD), 33.6 (CH<sub>2</sub> COD), 32.0 (CH<sub>2</sub> COD), 29.1 (CH<sub>2</sub> COD), 28.6 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -125.4 – -125.5 (m). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 458 [M]<sup>+</sup> (19%), 423 [M-Cl]<sup>+</sup> (29%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClFN<sub>2</sub>Rh PM = 458.76) C, 54.98; H, 4.61; N, 6.11. Experimental C, 55.20; H, 4.57; N, 5.92.

#### 7.3.5 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh5**).

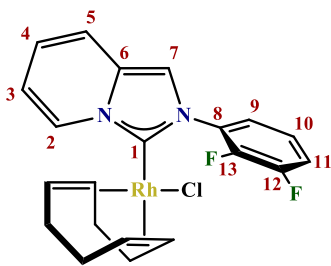


Sólido amarillo. Rendimiento: 85% (0.1646 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.07 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-2), 8.39-8.32 (m, 1H, H-13), 8.07-8.00 (m, 1H, H-9), 7.42 (s, 1H, H-7), 7.35 (dd, *J* = 18.0, 8.8 Hz, 1H, H-10), 7.17 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-5), 6.75 (dd, *J* = 9.3, 6.4 Hz, 1H, H-4), 6.59 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.21-5.15 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.08-5.01 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.25-3.17 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.61-2.53 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.48-2.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.19 (ddt, *J* = 18.7, 13.7, 9.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.95-1.80 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.75-1.68 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.65-1.56 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 174.8 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 52.5 Hz, C-1), 150.2 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 251.4, 12.5 Hz, C-11), 149.8 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 250.7, 13.5 Hz, C-12), 136.7 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 7.5, 2.6 Hz, C-8), 132.0 (C-6), 129.1 (C-2), 123.3 (C-4), 121.2 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 5.5, 3.7 Hz, C-9), 117.5 (C-5), 117.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 16.3 Hz, C-10), 114.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 21.1 Hz, C-13), 113.3 (C-3), 111.2 (C-7), 99.2 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.9 Hz, CH COD), 99.0 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.9 Hz, CH COD), 69.2 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3 Hz, CH COD), 69.0 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3 Hz,



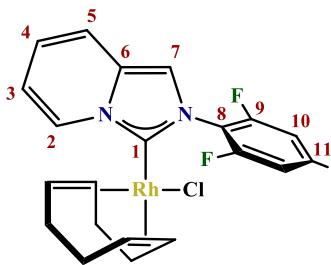
CH<sub>COD</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub> COD), 32.0 (CH<sub>2</sub> COD), 29.2 (CH<sub>2</sub> COD), 28.6 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -134.4 – -134.6 (m), -136.8 – -136.9 (m). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 476 [M]<sup>+</sup> (24%), 441 [M-Cl]<sup>+</sup> (37%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Rh PM = 476.75) C, 52.90; H, 4.23; N, 5.88. Experimental C, 53.15; H, 4.19; N, 5.68.

### 7.3.6 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh6**).



Sólido amarillo. Rendimiento: 79% (0.1529 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.12-9.04 (m, 1H, H-2), 8.80-8.72 (m, 1H, H-9), 7.45 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H-7), 7.44-7.34 (m, 2H, H-10, H-11), 7.22 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H, H-5), 6.86-6.78 (m, 1H, H-4), 6.66-6.58 (m, 1H, H-3), 5.13-5.07 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.07-5.01 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.33-3.26 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.67-2.60 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.48-2.31 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.04 (ddt, *J* = 14.7, 8.9, 7.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.94-1.77 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.68-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 176.4 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 52.7 Hz, C-1), 150.6 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 249.8, 11.2 Hz, C-12), 144.7 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 253.7, 14.8 Hz, C-13), 131.6 (C-6), 129.9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 7.3 Hz, C-8), 129.2 (C-2), 125.6 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 2.6 Hz, C-9), 124.1 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 6.9, 5.3 Hz, C-10), 123.4 (C-4), 117.7 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 16.9 Hz, C-11), 117.5 (C-5), 113.3 (C-3), 113.0 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.8 Hz, C-7), 99.5 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>COD</sub>), 99.1 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>COD</sub>), 69.1 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.4 Hz, CH<sub>COD</sub>), 68.7 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3 Hz, CH<sub>COD</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub> COD), 32.1 (CH<sub>2</sub> COD), 29.1 (CH<sub>2</sub> COD), 28.6 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -136.1 – -136.2 (m), -149.1 – -149.2 (m). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 476 [M]<sup>+</sup> (10%), 441 [M-Cl]<sup>+</sup> (15%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Rh PM = 476.75) C, 52.90; H, 4.23; N, 5.88. Experimental C, 53.05; H, 4.20; N, 5.65.

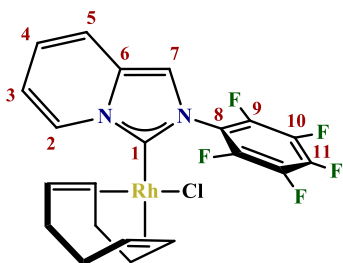
### 7.3.7 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh7**).



Sólido amarillo. Rendimiento: 91% (0.1821 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.09-9.05 (m, 1H, H-2), 7.24 (s, 1H, H-7), 7.21-7.17 (m, 1H, H-5), 7.07-6.90 (m, 2H, H-10), 6.85-6.80 (m, 1H, H-4), 6.64-6.60 (m, 1H, H-3), 5.06-4.94 (m, 2H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.49-3.42 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 3.07-3.01 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.50 (ddt, *J* = 14.6, 9.6, 7.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 2.33-2.25 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 2.07 (ddt, *J* = 14.6, 9.2, 7.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 2.02-1.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 1.87-1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 1.76 – 1.68 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 178.8 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 53.2 Hz, C-1), 163.0 (dt, *J*<sub>C-F</sub> = 253.8, 14.1 Hz, C-11), 160.7-158.3 (m, C<sub>A</sub>-9), 159.5-157.1 (m, C<sub>B</sub>-9), 131.7 (C-6), 129.5 (C-2), 123.5 (C-4), 117.3 (C-5), 115.3 (td, *J*<sub>C-F</sub> = 15.8, 5.0 Hz, C-8), 114.1 (C-7), 113.2 (C-3), 102.1 (t, *J*<sub>C-F</sub> = 23.6 Hz, C<sub>A</sub>-10), 100.4 (t, *J*<sub>C-F</sub> = 25.4 Hz, C<sub>B</sub>-10), 100.0 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>COD</sub>), 99.6 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>COD</sub>), 70.0 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.5 Hz, CH<sub>COD</sub>), 67.2 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 13.6 Hz, CH<sub>COD</sub>), 34.2 (CH<sub>2</sub> COD), 31.9 (CH<sub>2</sub> COD).

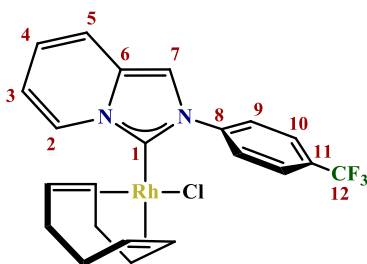
COD), 29.6 (CH<sub>2</sub> COD), 28.1 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -103.5 - -103.6 (m), -106.7 (s), -116.4 (s). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 494 [M]<sup>+</sup> (21%), 459 [M-Cl]<sup>+</sup> (37%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Rh PM = 494.74) C, 50.98; H, 3.87; N, 5.66. Experimental C, 50.82; H, 3.88; N, 5.46.

### 7.3.8 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh8**).

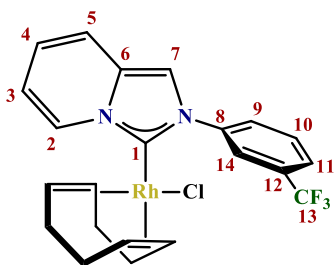


Sólido amarillo. Rendimiento: 82% (0.1756 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.07-9.01 (m, 1H, H-2), 7.27 (s, 1H, H-7), 7.23-7.19 (m, 1H, H-5), 6.89-6.83 (m, 1H, H-4), 6.68-6.62 (m, 1H, H-3), 5.09-5.03 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.01-4.95 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.53-3.47 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 3.18-3.11 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.52 (ddt, *J* = 14.4, 9.6, 7.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 2.39-2.29 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 2.18-2.07 (m, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 2.05-1.78 (m, 5H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 179.7 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 53.4 Hz, C-1), 145.9-143.5 (m, C<sup>F</sup>), 144.8-142.5 (m, C<sup>F</sup>), 143.5-141.2 (m, C<sup>F</sup>), 139.5-137.1 (m, C<sup>F</sup>), 138.7-136.3 (m, C<sup>F</sup>), 132.0 (C-6), 129.4 (C-2), 123.9 (C-4), 117.4 (C-5), 116.2 (td, *J*<sub>C-F</sub> = 13.6, 3.7 Hz, C-8), 114.0 (C-7), 113.6 (C-3), 100.6 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.8 Hz, CH<sub>COD</sub>), 100.3 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>COD</sub>), 70.3 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3 Hz, CH<sub>COD</sub>), 67.9 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 13.6 Hz, CH<sub>COD</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub> COD), 32.3 (CH<sub>2</sub> COD), 29.4 (CH<sub>2</sub> COD), 28.3 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -137.0 (d, *J* = 21.4 Hz), -146.2 (d, *J* = 20.8 Hz), -150.6 (t, *J* = 21.6 Hz), -158.9 (t, *J* = 20.0 Hz), -161.8 (t, *J* = 19.9 Hz). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 530 [M]<sup>+</sup> (59%), 495 [M-Cl]<sup>+</sup> (94%). **AE:** Calculado (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Rh PM = 530.72) C, 47.52; H, 3.23; N, 5.28. Experimental C, 47.26; H, 3.16; N, 5.48.

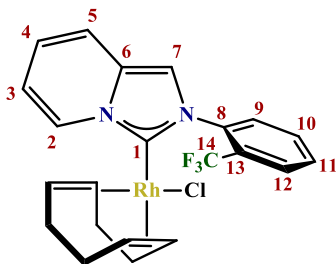
### 7.3.9 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh9**).



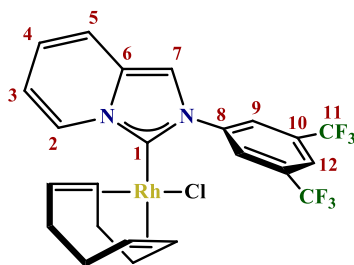
Sólido amarillo. Rendimiento: 88% (0.1978 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.17-9.11 (m, 1H, H-2), 8.50 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-9), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-10), 7.48 (s, 1H, H-7), 7.25-7.19 (m, 1H, H-5), 6.85-6.79 (m, 1H, H-4), 6.66-6.60 (m, 1H, H-3), 5.21-5.15 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 5.12-5.06 (m, 1H, CH<sub>trans</sub> COD), 3.25-3.17 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.54-2.46 (m, 1H, CH<sub>cis</sub> COD), 2.46-2.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 2.14 (dq, *J* = 15.9, 7.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub> COD), 1.93-1.81 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.62-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 175.5 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 52.6 Hz, C-1), 143.3 (C-8), 132.2 (C-6), 130.8 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 32.9 Hz, C-11), 129.4 (C-2), 126.2 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 3.3 Hz, C-10), 125.5 (C-9), 123.9 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 272.3 Hz, C-12), 117.5 (C-5), 113.3 (C-2), 111.1 (C-7), 99.5 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>COD</sub>), 99.0 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>COD</sub>), 69.2 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.3 Hz, CH<sub>COD</sub>), 69.1 (d, *J*<sub>C-Rh</sub> = 14.1 Hz, CH<sub>COD</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub> COD), 32.0 (CH<sub>2</sub> COD), 29.1 (CH<sub>2</sub> COD), 28.7 (CH<sub>2</sub> COD). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -62.5 (s). **FAB<sup>+</sup>-MS (m/z):** 508 [M]<sup>+</sup> (59%), 473 [M-Cl]<sup>+</sup> (89%). **AE:** Calculado (C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Rh·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> PM = 551.24) C, 49.02; H, 4.02; N, 5.08. Experimental C, 49.24; H, 4.15; N, 4.83.

7.3.10 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh10**).


Sólido amarillo. Rendimiento: 80% (0.1653 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 9.09 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H-2), 8.62 (s, 1H, H-14), 8.58 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-9), 7.75 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-11), 7.71 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-10), 7.50 (s, 1H, H-7), 7.21 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H, H-5), 6.77 (dd,  $J = 9.2, 6.5$  Hz, 1H, H-4), 6.60 (t,  $J = 6.8$  Hz, 1H, H-3), 5.21-5.14 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{trans COD}}$ ), 5.11-5.04 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{trans COD}}$ ), 3.24-3.18 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{cis COD}}$ ), 2.51-2.45 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{cis COD}}$ ), 2.44-2.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 2.09 (dq,  $J = 15.8, 7.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 1.93-1.75 (m, 3H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 1.60-1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 175.2 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 52.5$  Hz, C-1), 140.9 (C-8), 132.1 (C-6), 131.5 (q,  $J_{\text{C-F}} = 33.1$  Hz, C-12), 129.8 (C-10), 129.2 (C-2), 128.5 (C-9), 125.2 (q,  $J_{\text{C-F}} = 3.3$  Hz, C-11), 123.7 (q,  $J_{\text{C-F}} = 272.7$  Hz, C-13), 123.3 (C-4), 121.9 (q,  $J_{\text{C-F}} = 3.5$  Hz, C-14), 117.6 (C-5), 113.3 (C-3), 111.1 (C-7), 99.4 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 99.0 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 69.2 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 13.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 69.1 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 14.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 33.3 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** -62.5 (s). **FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ):** 508 [ $\text{M}$ ] $^+$  (48%), 473 [ $\text{M-Cl}$ ] $^+$  (69%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{Rh}$  PM = 508.77) C, 51.94; H, 4.16; N, 5.51. Experimental C, 51.70; H, 4.32; N, 5.23.

 7.3.11 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh11**).


Sólido amarillo. Rendimiento: 82% (0.1689 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 9.10-9.05 (m, 1H, H-2), 8.71 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H-9), 7.87 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-10), 7.83 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H, H-12), 7.70 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-11), 7.41 (s, 1H, H-7), 7.20 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H, H-5), 6.84-6.78 (dd,  $J = 9.3, 6.4$  Hz, 1H, H-4), 6.64-6.59 (m, 1H, H-3), 5.02-4.94 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{trans COD}}$ ), 3.43-3.36 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{cis COD}}$ ), 2.75-2.67 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{cis COD}}$ ), 2.43 (ddt,  $J = 14.4, 9.6, 7.1$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 2.33-2.23 (m, 1H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 1.97-1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 1.82-1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 1.56-1.48 (m, 1H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 1.46-1.36 (m, 1H,  $\text{CH}_2 \text{COD}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 176.0 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 52.7$  Hz, C-1), 138.0 (C-8), 132.8 (C-10), 132.7 (C-9), 131.3 (C-6), 129.5 (C-11), 129.0 (C-2), 126.6 (C-12), 125.3 (q,  $J_{\text{C-F}} = 30.9$  Hz, C-13), 123.2 (q,  $J_{\text{C-F}} = 273.9$  Hz, C-14), 123.1 (C-4), 117.48 (C-5), 113.8 (C-7), 113.1 (C-3), 98.9 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 98.6 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 68.8 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 14.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 67.9 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 13.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2 \text{COD}$ ). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** -58.1 (s). **FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ):** 508 [ $\text{M}$ ] $^+$  (31%), 473 [ $\text{M-Cl}$ ] $^+$  (49%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{Rh}$  PM = 508.77) C, 51.94; H, 4.16; N, 5.51. Experimental C, 52.07; H, 3.90; N, 5.31.

7.3.12 [RhCl(COD)(NHC)] (**Rh12**).


Sólido amarillo. Rendimiento: 88% (0.2063 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 9.11-9.07 (m, 1H, H-2), 8.99 (s, 2H, H-9), 8.02 (s, 1H, H-12), 7.58 (s, 1H, H-7), 7.23 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H, H-5), 6.83 (dd,  $J = 9.3, 6.5$  Hz, 1H, H-4), 6.68-6.62 (m, 1H, H-3), 5.24-5.18 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 5.17-5.11 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 3.28-3.21 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 2.49-2.34 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 2.13-2.01 (m, 1H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.99-1.92 (m, 1H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.87-1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.68-1.62 (m, 1H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 1.62-1.53 (m, 1H,  $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 176.6 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 52.6$  Hz, C-1), 141.9 (C-8), 132.5 (C-6), 132.5 (q,  $J_{\text{C-F}} = 34.2$  Hz, C-10), 129.2 (C-2), 125.2 (C-9), 123.9 (C-4), 123.0 (q,  $J_{\text{C-F}} = 273.2$  Hz, C-11), 122.2 (C-12), 117.6 (C-5), 113.7 (C-3), 110.7 (C-7), 100.4 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 99.9 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 69.6 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 14.1$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 69.4 (d,  $J_{\text{C-Rh}} = 14.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{COD}}$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2_{\text{COD}}$ ). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** -62.7 (s). **FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ):** 576 [ $\text{M}$ ] $^+$  (51%), 541 [ $\text{M}-\text{Cl}$ ] $^+$  (83%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{Rh}$  PM = 576.77) C, 47.90; H, 3.50; N, 4.86. Experimental C, 48.16; H, 3.21; N, 4.59.

## 7.4 Procedimiento general para la síntesis de los compuestos de Ru(II)

Sales de cloruro:

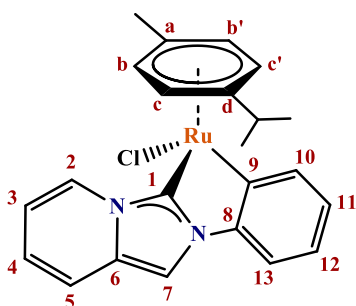
En un matraz Schlenk previamente seco y bajo atmósfera de nitrógeno se agregó la sal de cloruro correspondiente (2.0 eq), óxido de plata(I) (1.0 eq) y 20 mL de 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue agitada en ausencia de luz durante 2 h. Posteriormente, se agregó  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  (150 mg, 1.0 eq) a la disolución, manteniendo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido el tiempo indicado, la disolución fue filtrada sobre una capa de celita y el disolvente removido al vacío. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía flash en sílica gel, utilizando como eluyente un gradiente diclorometano-acetona (100:0 – 100:5). La fracción amarilla resultante fue concentrada y se le adicionó hexano, precipitando un sólido naranja el cual fue filtrado y secado al vacío.

Sales de hexafluorofosfato:

En un matraz Schlenk previamente seco y bajo atmósfera de nitrógeno se agregó la sal de hexafluorofosfato correspondiente (2.0 eq), cloruro de tetrametilamonio (2.4 eq) y 20 mL de 1,2-dicloroetano/acetonitrilo (1:1) a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue agitada por 15 minutos. Después de esto se agregó óxido de plata(I) (1.0 eq) y se agitó durante 2 h en ausencia de luz. Posteriormente, se removieron los disolventes al vacío, se purgó el Schlenk con vacío y nitrógeno, y se agregaron 20 mL de 1,2-dicloroetano. En seguida, se agregó  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  (150 mg, 1.0

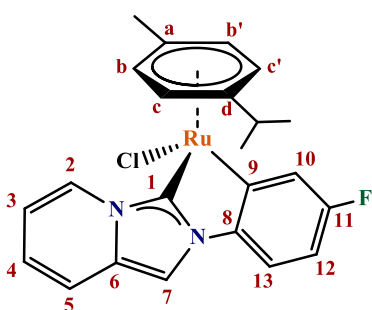
eq) a la disolución, manteniendo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Transcurrido el tiempo indicado, la disolución fue filtrada sobre una capa de celita y el disolvente removido al vacío. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía flash en sílica gel, utilizando como eluyente un gradiente diclorometano-acetona (100:0 – 100:5). La fracción amarilla resultante fue concentrada y se le adicionó hexano, precipitando un sólido naranja el cual fue filtrado y secado al vacío.

#### 7.4.1 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (Ru1).



Sólido naranja. Rendimiento: 63% (0.1437 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.58 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-2), 8.26-8.21 (m, 1H, H-10), 7.66 (s, 1H, H-7), 7.30-7.23 (m, 2H, H-5, H-12), 7.07-6.99 (m, 2H, H-11, H-13), 6.77 (dd, *J* = 9.0, 6.5 Hz, 1H, H-4), 6.61 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.67 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 5.64 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.58 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H<sub>c'</sub>), 5.53 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 2.16-2.06 (m, 4H, CH<sup>*iPr*</sup>, CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>), 0.81 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 0.68 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 179.2 (C-1), 164.9 (C-9), 145.2 (C-8), 141.8 (C-10), 132.0 (C-6), 127.0 (C-2), 125.5 (C-12), 122.7 (C-11), 121.8 (C-4), 118.5 (C-5), 113.1 (C-3), 112.8 (C-13), 105.4 (C<sub>a</sub>), 104.5 (C-7), 99.3 (C<sub>d</sub>), 92.7 (C<sub>b</sub>), 89.5 (C<sub>c</sub>), 88.2 (C<sub>c'</sub>), 84.8 (C<sub>b</sub>), 31.1 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 22.03 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.17 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 464 [M]<sup>+</sup> (3%), 429 [M-Cl]<sup>+</sup> (3%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>Ru PM = 463.97) C, 59.54; H, 5.00; N, 6.04. Experimental C, 59.29; H, 4.85; N, 5.79.

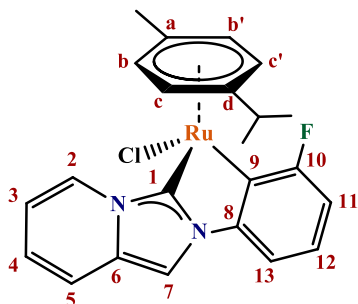
#### 7.4.2 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (Ru2).



Sólido naranja. Rendimiento: 53% (0.1245 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.56-8.52 (m, 1H, H-2), 7.92 (dd, *J* = 8.8, 2.7 Hz, 1H H-10), 7.60 (s, 1H, H-7), 7.25 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-5), 7.19 (dd, *J* = 8.4, 4.6 Hz, 1H, H-13), 6.78 (dd, *J* = 9.3, 6.4 Hz, 1H, H-4), 6.66 (td, *J* = 8.6, 2.6 Hz, 1H, H-12), 6.64-6.60 (m, 1H, H-3), 5.68-5.66 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.64-5.61 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 5.60-5.57 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.55-5.53 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 2.11 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*iPr*</sup>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>), 0.81 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 0.68 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 177.9 (C-1), 168.0 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 3.5 Hz, C-9), 159.7 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 247.3 Hz, C-11), 141.5 (C-8), 132.0 (C-6), 127.6 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 18.5 Hz, C-10), 126.9 (C-2), 121.8 (C-4), 118.5 (C-5), 113.2 (C-3), 113.1 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 8.7 Hz, C-13), 109.2 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 24.4 Hz, C-12), 106.1 (C<sub>a</sub>), 104.6 (C-7), 99.5 (C<sub>d</sub>), 92.7 (C<sub>c</sub>), 89.5 (C<sub>b</sub>), 88.4 (C<sub>b</sub>), 85.1 (C<sub>c</sub>), 31.1 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 22.1 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -118.1 (td, *J* = 8.9, 4.8 Hz). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 482 [M]<sup>+</sup> (4%), 447 [M-Cl]<sup>+</sup>

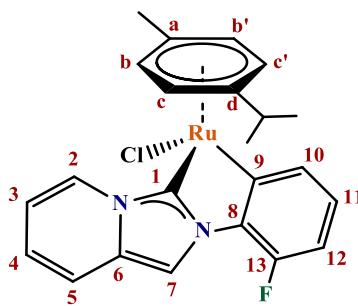
(3%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClFN<sub>2</sub>Ru PM = 481.96) C, 57.32; H, 4.60; N, 5.81. Experimental C, 57.09; H, 4.57; N, 5.55.

#### 7.4.3 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru3**).



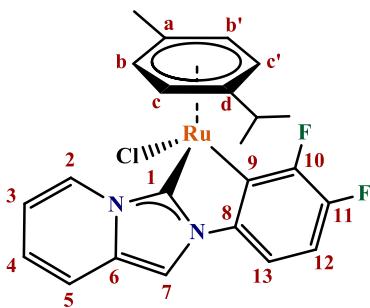
Sólido naranja. Rendimiento: 58% (0.1365 g). **RMN <sup>1</sup>H (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.51-8.47 (m, 1H, H-2), 7.64 (s, 1H, H-7), 7.24 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-5), 7.11 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-13), 6.98 (td, *J* = 7.8, 5.7 Hz, 1H, H-12), 6.83 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H-11), 6.77 (dd, *J* = 9.2, 6.4 Hz, 1H, H-4), 6.63-6.60 (m, 1H, H-3), 5.93 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.89 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 5.80 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H, H<sub>c'</sub>), 5.68 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H<sub>b'</sub>), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>), 1.96 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*iPr*</sup>), 0.71 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 0.62 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 178.7 (C-1), 169.6 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 232.3 Hz, C-10), 147.6 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 19.2 Hz, C-8), 146.1 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 48.4 Hz, C-9), 132.1 (C-6), 126.9 (C-2), 124.2 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 8.2 Hz, C-12), 121.9 (C-4), 118.6 (C-5), 113.3 (C-3), 112.0 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 30.7 Hz, C-11), 109.2 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 2.6 Hz, C-13), 108.8 (C<sub>a</sub>), 105.0 (C-7), 98.4 (C<sub>d</sub>), 90.5 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.7 Hz, C<sub>b</sub>), 88.4 (C<sub>c'</sub>), 87.4 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.7 Hz, C<sub>c</sub>), 85.8 (C<sub>b'</sub>), 31.2 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.7 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 22.4 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -91.2 (t, *J* = 6.5 Hz). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 482 [M]<sup>+</sup> (6%), 447 [M-Cl]<sup>+</sup> (6%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClFN<sub>2</sub>Ru PM = 481.96) C, 57.32; H, 4.60; N, 5.81. Experimental C, 57.28; H, 4.65; N, 5.76.

#### 7.4.4 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru4**).

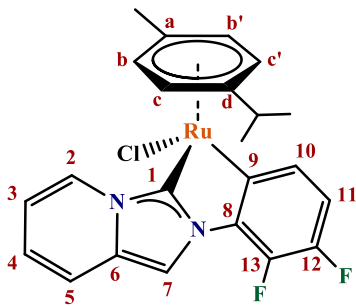


Sólido naranja. Rendimiento: 48% (0.1134 g). **RMN <sup>1</sup>H (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.58-8.55 (m, 1H, H-2), 8.04 (s, 1H, H-7), 7.99 (dd, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H, H-10), 7.31-7.28 (m, 1H, H-5), 7.00 (ddd, *J* = 8.0, 7.5, 5.1 Hz, 1H, H-11), 6.82-6.78 (m, 1H, H-4), 6.78-6.74 (m, 1H, H-12), 6.67-6.61 (m, 1H, H-3), 5.71-5.68 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.66-5.63 (m, 1H, H<sub>c'</sub>), 5.62-5.57 (m, 1H, H<sub>b'</sub>), 5.57-5.53 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 2.14-2.07 (m, 4H, CH<sup>*iPr*</sup>, CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>), 0.82 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 0.70 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 179.2 (C-1), 168.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 4.2 Hz, C-9), 151.9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 250.5 Hz, C-13), 136.9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 2.8 Hz, C-10), 132.2 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 3.7 Hz, C-8), 131.8 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.3 Hz, C-6), 127.0 (C-2), 125.9 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 6.2 Hz, C-11), 121.6 (C-4), 118.7 (C-5), 113.4 (C-3), 110.2 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 19.2 Hz, C-12), 108.8 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 14.1 Hz, C-7), 106.1 (C<sub>a</sub>), 99.7 (C<sub>d</sub>), 92.9 (C<sub>c'</sub>), 89.7 (C<sub>b</sub>), 88.5 (C<sub>b'</sub>), 85.2 (C<sub>c</sub>), 31.1 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 22.1 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -128.7 (dd, *J* = 11.7, 5.0 Hz). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 482 [M]<sup>+</sup> (49%), 447 [M-Cl]<sup>+</sup> (36%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClFN<sub>2</sub>Ru PM = 481.96) C, 57.32; H, 4.60; N, 5.81. Experimental C, 57.38; H, 4.74; N, 5.89.

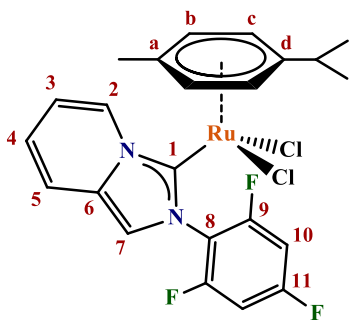


7.4.5 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru5**).


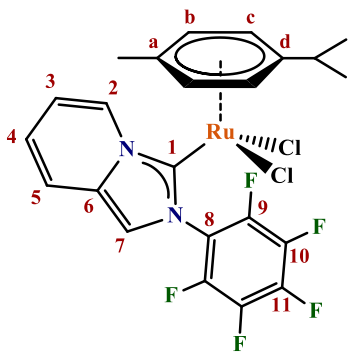
Sólido naranja. Rendimiento: 49% (0.1210 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.48-8.44 (m, 1H, H-2), 7.60 (s, 1H, H-7), 7.25-7.21 (m, 1H, H-5), 7.03-6.99 (m, 1H, H-13), 6.81-6.71 (m, 2H, H-4, H-12), 6.66-6.62 (m, 1H, H-3), 5.94 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 5.91 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.81-5.78 (m, 1H, H<sub>c'</sub>), 5.73-5.70 (m, 1H, H<sub>b'</sub>), 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>), 1.96 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*i*Pr</sup>), 0.70 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 0.63 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 177.2 (C-1), 156.3 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 230.8, 10.7 Hz, C-10), 149.5 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 45.1, 2.7 Hz, C-9), 148.5 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 249.1, 20.3 Hz, C-11), 142.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 16.5 Hz, C-8), 132.2 (C-6), 126.8 (C-2), 121.9 (C-4), 118.7 (C-5), 113.5 (C-3), 111.3 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 20.7 Hz, C-12), 109.1 (C<sub>a</sub>), 108.7 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 6.1, 2.3 Hz, C-13), 105.1 (C-7), 98.8 (C<sub>d</sub>), 90.2 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.2 Hz, C<sub>b</sub>), 88.3 (C<sub>c'</sub>), 87.6 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 3.5 Hz, C<sub>c</sub>), 86.2 (C<sub>b'</sub>), 31.2 (CH<sup>*i*Pr</sup>), 22.7 (CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 22.4 (CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -115.7 (dd, *J* = 29.1, 7.7 Hz), -141.5 (ddd, *J* = 28.9, 9.9, 2.8 Hz). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 500 [M]<sup>+</sup> (10%), 465 [M-Cl]<sup>+</sup> (8%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 499.95) C, 55.26; H, 4.23; N, 5.60. Experimental C, 55.00; H, 4.43; N, 5.81.

 7.4.6 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru6**).


Sólido naranja. Rendimiento: 50% (0.1235 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.54 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-2), 8.01 (s, 1H, H-7), 7.87-7.82 (m, 1H, H-10), 7.30 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-5), 6.90 (dt, *J* = 10.9, 7.8 Hz, 1H, H-11), 6.85-6.78 (m, 1H, H-4), 6.68-6.63 (m, 1H, H-3), 5.70 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.64 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, H<sub>c'</sub>), 5.57 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, H<sub>b'</sub>), 5.53 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 2.15-2.07 (m, 4H, CH<sup>*i*Pr</sup>, CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>), 0.83 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 0.69 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 180.2 (C-1), 160.4 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 5.1, 3.2 Hz, C-9), 147.5 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 238.7, 11.4 Hz, C-13), 140.8 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 253.6, 16.3 Hz, C-12), 135.1 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 5.3, 4.4 Hz, C-10), 132.6 (C-8), 132.0 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 2.6 Hz, C-6), 126.9 (C-2), 121.9 (C-4), 118.7 (C-5), 113.7 (C-3), 113.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 15.6 Hz, C-11), 108.5 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>C...F</sub> = 13.4 Hz, C-7), 106.3 (C<sub>a</sub>), 99.8 (C<sub>d</sub>), 93.0 (C<sub>c'</sub>), 89.7 (C<sub>b</sub>), 88.4 (C<sub>b'</sub>), 85.0 (C<sub>c</sub>), 31.1 (CH<sup>*i*Pr</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 22.1 (CH<sub>3</sub><sup>*i*Pr</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -147.7 (ddd, *J* = 19.4, 11.0, 5.1 Hz), -154.1 (dd, *J* = 19.4, 7.5 Hz). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 500 [M]<sup>+</sup> (6%), 465 [M-Cl]<sup>+</sup> (5%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 499.95) C, 55.26; H, 4.23; N, 5.60. Experimental C, 55.13; H, 4.34; N, 5.74.

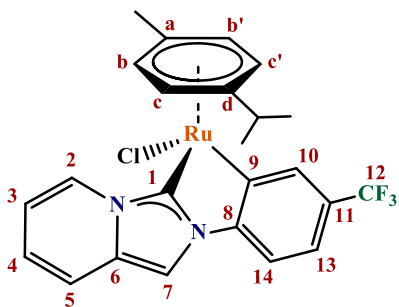
7.4.7 [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru7**).


Sólido naranja. Rendimiento: 80% (0.2165 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.11-9.07 (m, 1H, H-2), 7.30 (s, 1H, H-7), 7.27-7.24 (m, 1H, H-5), 6.89-6.84 (m, 1H, H-5), 6.82-6.77 (m, 2H, H-10), 6.58-6.54 (m, 1H, H-3), 5.41 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, H<sub>c</sub>), 5.16 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 2.86 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*iPr*</sup>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>), 1.20 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 169.5 (C-1), 163.1 (dt, *J*<sub>C-F</sub> = 254.0, 14.9 Hz, C-11), 159.3 (dd, *J*<sub>C-F</sub> = 254.6, 14.1 Hz, C-9), 132.6 (C-6), 131.3 (C-2), 123.6 (C-4), 117.2 (C-5), 116.8 (C-7), 116.0-115.6 (C-8), 112.4 (C-3), 109.0 (C<sub>d</sub>), 100.6 (t, *J*<sub>C-F</sub> = 24.5 Hz, C-10), 99.5 (C<sub>a</sub>), 86.4 (C<sub>c</sub>), 83.1 (C<sub>b</sub>), 30.9 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.6 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 18.8 (CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -104.0 (tt, *J* = 7.8, 7.7 Hz) (No se detectan señales de F<sub>orto</sub>). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 554 [M]<sup>+</sup> (6%), 519 [M-Cl]<sup>+</sup> (34%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 554.40) C, 49.83; H, 3.82; N, 5.05. Experimental C, 49.82; H, 3.83; N, 4.86.

 7.4.8 [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru8**).


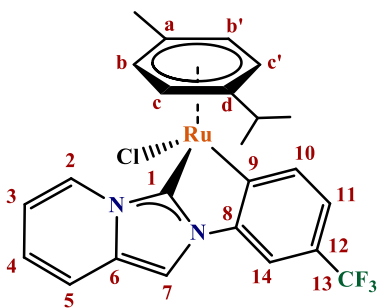
Sólido naranja. Rendimiento: 81% (0.2345 g). **RMN <sup>1</sup>H (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-2), 7.33 (s, 1H, H-7), 7.29 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H-5), 6.91 (dd, *J* = 9.0, 6.5 Hz, 1H, H-4), 6.61 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, H-3), 5.46 (s, 2H, H<sub>c</sub>), 5.17 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 2.89 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*iPr*</sup>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>), 1.23 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 170.2 (C-1), 143.5-141.6 (m, C-9), 138.4-136.5 (m, C-10, C11), 132.9 (C-6), 131.2 (C-2), 124.0 (C-4), 117.4 (C-5), 116.8 (C-7), 116.7-116.4 (C-8), 112.9 (C-3), 109.5 (C<sub>d</sub>), 99.5 (C<sub>a</sub>), 87.2 (C<sub>c</sub>), 82.8 (C<sub>b</sub>), 30.9 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.6 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 18.8 (CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -151.3 (t, *J* = 21.7 Hz) (No se detectan señales de F<sub>orto</sub> y F<sub>meta</sub>). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 590 [M]<sup>+</sup> (2%), 555 [M-Cl]<sup>+</sup> (13%). **AE:** Calculado (C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 590.38) C, 46.79; H, 3.24; N, 4.74. Experimental C, 46.90; H, 3.43; N, 4.87.



7.4.9 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru9**).


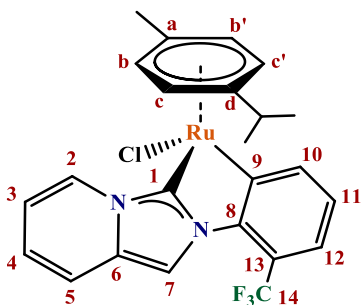
Sólido naranja. Rendimiento: 56% (0.1467 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.56-8.53 (m, 1H, H-2), 8.47-8.44 (m, 1H, H-10), 7.66 (s, 1H, H-7), 7.27-7.20 (m, 3H, H-5, H-13, H-14), 6.80-6.75 (m, 1H, H-4), 6.66-6.61 (m, 1H, H-3), 5.73-5.70 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.67-5.65 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 5.65-5.62 (m, 1H, H<sub>b'</sub>), 5.58-5.55 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 2.11 (s, 1H, CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>), 2.08 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*iPr*</sup>), 0.80 (m, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 0.66 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 179.9 (C-1), 165.7 (C-9), 148.1 (C-8), 137.9 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 3.3 Hz, C-10), 132.3 (C-6), 126.9 (C-2), 126.6 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 30.7 Hz, C-11), 124.9 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 272.7 Hz, C-12), 122.2 (C-4), 120.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 3.7 Hz, C-13), 118.7 (C-5), 113.5 (C-3), 112.3 (C-14), 106.5 (C<sub>a</sub>), 104.9 (C-7), 99.8 (C<sub>d</sub>), 93.0 (C<sub>e</sub>), 89.8 (C<sub>b</sub>), 88.4 (C<sub>f</sub>), 85.3 (C<sub>c</sub>), 31.2 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 22.1 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -61.1 (s). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 532 [M]<sup>+</sup> (14%), 497 [M-Cl]<sup>+</sup> (11%). **AE:** Calculado (C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 531.96) C, 54.19; H, 4.17; N, 5.27. Experimental C, 54.35; H, 4.19; N, 5.16.

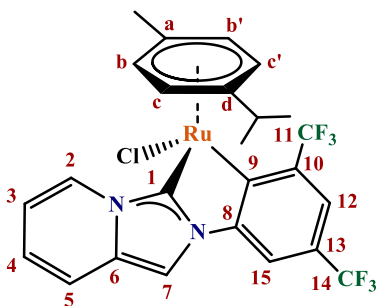
 7.4.10 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru10**).


Sólido naranja. Rendimiento: 51% (0.1326 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 8.58-8.54 (m, 1H, H-2), 8.35 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-10), 7.71 (s, 1H, H-7), 7.46 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-14), 7.30-7.25 (m, 2H, H-5, H-11), 6.84-6.79 (m, 1H, H-4), 6.67-6.62 (m, 1H, H-3), 5.73-5.70 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.67-5.64 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 5.64-5.61 (m, 1H, H<sub>b'</sub>), 5.59-5.56 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 2.16-2.07 (m, 4H, CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>, CH<sup>*iPr*</sup>), 0.82 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 0.69 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 179.7 (C-1), 172.4 (C-9), 145.4 (C-8), 141.9 (C-10), 132.3 (C-6), 127.0 (C-2), 125.1 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 32.3 Hz, C-12), 125.1 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 271.1 Hz, C-13), 122.3 (C-4), 121.7 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 3.3 Hz, C-11), 118.6 (C-5), 113.5 (C-3), 109.0 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 3.6 Hz), 106.1 (C<sub>a</sub>), 104.6 (C-7), 100.3 (C<sub>d</sub>), 92.8 (C<sub>c</sub>), 90.0 (C<sub>b</sub>), 88.8 (C<sub>b'</sub>), 85.5 (C<sub>c</sub>), 31.2 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.9 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 22.0 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.2 (CH<sub>3</sub><sup>Me</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -61.5 (s). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 532 [M]<sup>+</sup> (5%). **AE:** Calculado (C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 531.96) C, 54.19; H, 4.17; N, 5.27. Experimental C, 54.29; H, 4.28; N, 5.11.

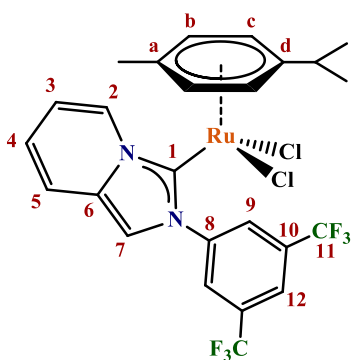
7.4.11 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru11**).


Sólido naranja. Rendimiento: 61% (0.1593 g). **RMN  $^1\text{H}$  (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 8.60-8.57 (m, 1H, H-2), 8.51 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H-10), 8.06 (s, 1H, H-7), 7.38-7.34 (m, 1H, H-12), 7.29-7.27 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H, H-5), 7.07 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-11), 6.81-6.76 (m, 1H, H-4), 6.63-6.59 (m, 1H, H-3), 5.71-5.69 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 5.66-5.64 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 5.58-5.56 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.55-5.52 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 2.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{Me}}$ ), 2.02 (hept,  $J = 6.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 0.77 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.67 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 184.0 (C-1), 169.8 (C-9), 146.2 (C-10), 142.2 (C-8), 131.6 (C-6), 127.0 (C-2), 124.5 (q,  $J_{\text{C-F}} = 272.5$  Hz, C-14), 124.2 (C-11), 121.9 (C-4), 121.1 (q,  $J_{\text{C-F}} = 6.5$  Hz, C-12), 118.8 (C-5), 116.2 (q,  $J_{\text{C-F}} = 31.2$  Hz, C-13), 113.6 (C-3), 109.3 (q,  $^{\text{TS}}J_{\text{C-F}} = 8.3$  Hz, C-7), 107.5 (C<sub>a</sub>), 99.5 (C<sub>d</sub>), 93.7 (C<sub>b</sub>), 90.7 (C<sub>c</sub>), 89.9 (C<sub>c</sub>), 85.8 (C<sub>b</sub>), 31.2 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 22.0 ( $\text{CH}_3^{\text{Me}}$ ), 19.2 ( $\text{CH}_3^{\text{Me}}$ ). **FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ):** 532 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100%), 497 [ $\text{M-Cl}$ ] $^+$  (60%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{Ru}$  PM = 531.96) C, 54.19; H, 4.17; N, 5.27. Experimental C, 54.31; H, 4.25; N, 5.26.

 7.4.12 [RuCl(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru12A**).


Sólido naranja. Rendimiento: 20% (0.0597 g). **RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 8.44-8.41 (m, 1H, H-2), 7.75 (s, 1H, H-7), 7.74 (s, 1H, H-12), 7.57 (s, 1H, H-15), 7.33-7.29 (m, 1H, H-5), 6.89-6.83 (m, 1H, H-4), 6.69-6.64 (m, 1H, H-3), 5.89 (d,  $J = 5.8$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.75 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 5.71-5.68 (m, 2H, H<sub>c</sub>, H<sub>b</sub>), 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{Me}}$ ), 1.87-1.76 (m, 1H,  $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 0.65 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 0.62 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 180.1 (C-1), 170.8 (C-9), 147.8 (C-8), 141.5 (q,  $J_{\text{C-F}} = 29.3$  Hz, C), 132.9 (C-6), 126.9 (C-2), 125.7 (q,  $J_{\text{C-F}} = 33.4$  Hz, C), 122.9 (C-4), 120.5-120.3 (m, C-12), 118.7 (C-5), 114.0 (C-3), 110.9-110.7 (m, C-15), 104.9 (C-7), 91.8 (C<sub>b</sub>), 90.1-89.8 (m, C<sub>c</sub>), 89.0 (C<sub>c</sub>), 88.2-88.0 (m, C<sub>b</sub>), 31.2 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 22.4 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 22.3 ( $\text{CH}_3^{\text{iPr}}$ ), 19.12 ( $\text{CH}_3^{\text{Me}}$ ), (C<sub>a</sub> y C<sub>d</sub> no detectados). **RMN  $^{19}\text{F}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** -57.2 (s), -62.0 (s). **FAB $^+$ -MS ( $m/z$ ):** 600 [ $\text{M}$ ] $^+$  (100%), 565 [ $\text{M-Cl}$ ] $^+$  (55%). **AE:** Calculado ( $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{Ru}$  PM = 599.96) C, 50.05; H, 3.53; N, 4.67. Experimental C, 50.22; H, 3.27; N, 4.43.

7.4.13 [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)(NHC)] (**Ru12B**).



Sólido naranja opaco. Rendimiento: 65% (0.2013 g). **RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 9.08-9.04 (m, 1H, H-2), 7.99 (s, 1H, H-12), 7.96 (s, 2H, H-9), 7.44 (s, 1H, H-7), 7.30-7.26 (m, 1H, H-5), 6.94-6.89 (m, 1H, H-4), 6.65-6.58 (m, 1H, H-3), 5.32 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, H<sub>c</sub>), 5.13 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 2.79 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H, CH<sup>*iPr*</sup>), 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>), 1.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>). **RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 167.1 (C-1), 142.0 (C-8), 132.5 (C-6), 131.2 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 34.1 Hz, C-10), 131.2 (C-2), 128.6 (C-9), 124.1 (C-4), 123.0 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 274.5 Hz, C-11), 122.9 (C-12), 117.1 (C-5), 116.2 (C-7), 112.8 (C-3), 109.7 (C<sub>d</sub>), 99.5 (C<sub>a</sub>), 85.4 (C<sub>c</sub>), 84.2 (C<sub>b</sub>), 31.0 (CH<sup>*iPr*</sup>), 22.5 (CH<sub>3</sub><sup>*iPr*</sup>), 19.0 (CH<sub>3</sub><sup>*Me*</sup>). **RMN <sup>19</sup>F (471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** -62.6 (s). **FAB<sup>+</sup>-MS (*m/z*):** 636 [M]<sup>+</sup> (11%), 601 [M-Cl]<sup>+</sup> (18%), 566 [M-2Cl]<sup>+</sup> (34%). **AE:** Calculado (C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Ru PM = 636.42) C, 47.18; H, 3.48; N, 4.40. Experimental C, 46.97; H, 3.42; N, 4.36.

## 7.5 Evaluación catalítica

### 7.5.1 Optimización de condiciones.

Para la optimización de condiciones se colocó en un matraz bola el catalizador **Rh1** (0.5-1%) y se adicionaron 2 mL de EtOH, la disolución se agitó por 5 minutos, posteriormente se agregó el ácido fenilborónico (1.5-2.0 eq.), KOtBu (1.0, 0.5 o 0.25 eq.) y finalmente benzaldehído (2.0 mmol). La mezcla resultante fue agitada a 78 °C por diversos periodos de tiempo. Al finalizar el tiempo se adicionaron 20 mL de H<sub>2</sub>O a la reacción, y se realizó una extracción con 10 mL de EtOAc. La fase orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se analizó por cromatografía de gases acoplado a masas (CG-MS).

### 7.5.2 Elección del catalizador.

Para la elección del catalizador se colocó en un matraz bola el catalizador (0.5% mol) y se adicionaron 2 mL de EtOH, la disolución se agitó por 5 minutos, posteriormente se agregó el ácido fenilborónico (0.3658 g, 3.0 mmol, 1.5 eq.), KOtBu (0.1122 g, 1.0 mmol) y finalmente el benzaldehído (203 μL, 2.0 mmol). La mezcla resultante fue agitada a 78 °C por una hora. Al finalizar el tiempo se analizó por CG-MS.

### 7.5.3 Variación de sustratos.

Para la variación de sustratos se colocó en un matraz bola el catalizador **Rh8** (5.3 mg, 0.5% mol) y se adicionaron 2 mL de EtOH, la disolución se agitó por 5 minutos, posteriormente se agregó el ácido borónico (3.0 mmol, 1.5 eq.) respectivo, KOtBu (0.1122 g, 1.0 mmol) y finalmente el aldehído (2.0 mmol) respectivo. La mezcla resultante fue agitada a 78 °C por una hora. Al finalizar el tiempo se analizó por CG-MS.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Moss, G. P., Smith, P. A. S. & Tavernier, D. Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure. *Pure Appl. Chem.* **67**, 1307–1375 (1995).
2. Schuster, G. B. Structure and reactivity of carbenes having aryl substituents. *Adv. Phys. Org. Chem.* **22**, 311–361 (1986).
3. Hoffmann, R., Zeiss, G. D. & Van Dine, G. W. The electronic structure of methylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1485–1499 (1968).
4. Huynh, H. V. *The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes*. (John Wiley & Sons, Inc., 2017).
5. Fischer, E. O. & Maasböl, A. On the existence of a Tungsten carbonyl carbene complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **3**, 580–581 (1964).
6. Fischer, V. E. O. Auf dem Weg zu Carben- und Carbin-Komplexen. *Angew. Chemie* **86**, 651–663 (1974).
7. Schrock, R. R. & Meakin, P. Pentamethyl complexes of niobium and tantalum. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5288–5290 (1974).
8. Schrock, R. R. Alkylidene complexes of niobium and tantalum. *Acc. Chem. Res.* **12**, 98–104 (1979).
9. Kühn, O. *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*. (John Wiley & Sons Ltd, 2010).
10. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F. An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature* **510**, 485–496 (2014).
11. Hahn, F. E. & Jahnke, M. C. Heterocyclic carbenes: Synthesis and coordination chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3122–3172 (2008).
12. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbaï, P. F. & Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chem. Rev.* **100**, 39–91 (2000).
13. Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: A new concept in organometallic catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1290–1309 (2002).
14. Flanagan, D. M., Romanov-Michailidis, F., White, N. A. & Rovis, T. Organocatalytic reactions enabled by N-heterocyclic carbenes. *Chem. Rev.* **115**, 9307–9387 (2015).
15. Diez-Gonzalez, S., Marion, N. & Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **109**, 3612–3676 (2009).
16. Öfele, K. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-pentacarbonylchromein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *J. Organomet. Chem.* **12**, 42–43 (1968).

17. Wanzlick, H. -W & Schönherr, H. -J. Direct synthesis of a mercury salt-carbene complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, 141–142 (1968).
18. Arduengo, A. J., Harlow, R. L. & Kline, M. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361–363 (1991).
19. Tonner, R. & Frenking, G. Tolman's electronic parameters for divalent carbon(0) compounds. *Organometallics* **28**, 3901–3905 (2009).
20. Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile, C. & Cavallo, L. Understanding the M-(NHC) (NHC = N-heterocyclic carbene) bond. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 687–703 (2009).
21. Tonner, R., Heydenrych, G. & Frenking, G. Bonding analysis of N-heterocyclic carbene tautomers and phosphine ligands in transition-metal complexes: A theoretical study. *Chem. Asian J.* **2**, 1555–1567 (2007).
22. Jacobsen, H., Correa, A., Costabile, C. & Cavallo, L.  $\pi$ -Acidity and  $\pi$ -basicity of N-heterocyclic carbene ligands. A computational assessment. *J. Organomet. Chem.* **691**, 4350–4358 (2006).
23. Fröhlich, N., Pidun, U., Stahl, M. & Frenking, G. Carbenes as pure donor ligands: Theoretical study of beryllium-carbene complexes. *Organometallics* **16**, 442–448 (1997).
24. Cazin, C. S. J. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*. (Springer, 2011).
25. Hu, X., Tang, Y., Gantzel, P. & Meyer, K. Silver complexes of a novel tripodal N-heterocyclic carbene ligand: Evidence for significant metal-carbene  $\pi$ -interaction. *Organometallics* **22**, 612–614 (2003).
26. Hu, X., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K. & Meyer, K. Group 11 metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands: Nature of the metal-carbene bond. *Organometallics* **23**, 755–764 (2004).
27. Garrison, J. C. & Youngs, W. J. Ag(I) N-Heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure and application. *Chem. Rev.* **105**, 3978–4008 (2005).
28. Scott, N. M., Dorta, R., Stevens, E. D., Correa, A., Cavallo, L. & Nolan, S. P. Interaction of a bulky N-heterocyclic carbene ligand with Rh(I) and Ir(I). Double C-H activation and isolation of bare 14-electron Rh(III) and Ir(III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3516–3526 (2005).
29. Dorta, R., Stevens, E. D. & Nolan, S. P. Double C-H activation in a Rh-NHC complex leading to the isolation of a 14-electron Rh(III) complex. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **126**, 5054–5055 (2004).
30. Tulloch, A. A. D., Danopoulos, A. A., Kleinhenz, S., Light, M. E., Hursthouse, M. B. & Eastham, G. Structural diversity of pyridine-N-functionalized carbene copper(I) complexes.

- Organometallics* **20**, 2027–2031 (2001).
31. Khramov, D. M., Lynch, V. M. & Bielawski, C. W. N-Heterocyclic carbene-transition metal complexes: Spectroscopic and crystallographic analyses of  $\pi$ -back-bonding interactions. *Organometallics* **26**, 6042–6049 (2007).
  32. Sanderson, M. D., Kamplain, J. W. & Bielawski, C. W. Quinone-Annulated N-Heterocyclic Carbene-Transition-Metal Complexes: Observation of  $\pi$ -Backbonding Using FT-IR Spectroscopy and Cyclic Voltammetry. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16514–16515 (2006).
  33. Hillier, A., Sommer, W., Yong, B., Peterson, J. L., Cavallo, L. & Nolan, S. P. A combined experimental and theoretical study examining the binding of N-heterocyclic carbenes (NHC) to the Cp\* RuCl (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) moiety: Insight into stereoelectronic differences between unsaturated and saturated NHC ligands. *Organometallics* **22**, 4322–4326 (2003).
  34. Poater, A., Ragone, F., Giudice, S., Costabile, C., Dorta, R., Nolan, S. P. & Cavallo, L. Thermodynamics of N-heterocyclic carbene dimerization: The balance of sterics and electronics. *Organometallics* **27**, 2679–2681 (2008).
  35. Poater, A., Cosenza, B., Correa, A., Giudice, S., Ragone, F., Scarano, V. & Cavallo, L. SambVca: A web application for the calculation of the buried volume of N-heterocyclic carbene ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1759–1766 (2009).
  36. Dröge, T. & Glorius, F. The measure of all rings - N-Heterocyclic carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6940–6952 (2010).
  37. Huynh, H. V. Electronic properties of N-Heterocyclic carbenes and their experimental determination. *Chem. Rev.* **118**, 9457–9492 (2018).
  38. Tolman, C. A. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2953–2956 (1970).
  39. Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **77**, 313–348 (1977).
  40. Chianese, A. R., Li, X., Janzen, M. C., Faller, J. W. & Crabtree, R. H. Rhodium and iridium complexes of N-heterocyclic carbenes via transmetalation: Structure and dynamics. *Organometallics* **22**, 1663–1667 (2003).
  41. Kelly, R. A., Clavier, H., Giudice, S., Scott, N. M., Stevens, E. D., Bordner, J., Samardjiev, I., Hoff, C. D., Cavallo, L. & Nolan, S. P. Determination of N-heterocyclic carbene (NHC) steric and electronic parameters using the [(NHC)Ir(CO)<sub>2</sub>Cl] system. *Organometallics* **27**, 202–210 (2008).
  42. Wolf, S. & Plenio, H. Synthesis of (NHC)Rh(cod)Cl and (NHC)RhCl(CO)<sub>2</sub> complexes- Translation of the Rh- into the Ir-scale for the electronic properties of NHC ligands. *J.*

- Organomet. Chem.* **694**, 1487–1492 (2009).
43. Bittermann, A., Härter, P., Herdtweck, E., Hoffmann, S. D. & Herrmann, W. A. Acceptor substituted N-heterocyclic carbenes and their Rh(I) complexes: Synthesis, structure and properties. *J. Organomet. Chem.* **693**, 2079–2090 (2008).
  44. Lever, A. B. P. Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium(III)/ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series. *Inorg. Chem.* **29**, 1271–1285 (1990).
  45. Leuthäuser, S., Schwarz, D. & Plenio, H. Tuning the electronic properties of N-heterocyclic carbenes. *Chem. Eur. J.* **13**, 7195–7203 (2007).
  46. Mercs, L., Labat, G., Neels, A., Ehlers, A. & Albrecht, M. Piano-stool iron(II) complexes as probes for the bonding of N-heterocyclic carbenes: Indications for  $\pi$ -acceptor ability. *Organometallics* **25**, 5648–5656 (2006).
  47. Leuthäuser, S., Schmidts, V., Thiele, C. M. & Plenio, H.  $\pi$ -face donor properties of N-heterocyclic carbenes in Grubbs II complexes. *Chem. Eur. J.* **14**, 5465–5481 (2008).
  48. Siemeling, U., Färber, C., Leibold, M., Bruhn, C., Mücke, P., Winter, R. F., Sarkar, B., Von Hopffgarten, M. & Frenking, G. Six-membered N-heterocyclic carbenes with a 1,1'-ferrocenediyl backbone: Bulky ligands with strong electron-donor capacity and unusual non-innocent character. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607–4612 (2009).
  49. Peeck, L. H., Leuthäuser, S. & Plenio, H. Switched stereocontrol in Grubbs-Hoveyda complex catalyzed ROMP utilizing proton-switched NHC ligands. *Organometallics* **29**, 4339–4345 (2010).
  50. Huynh, H. V., Han, Y., Jothibas, R. & Yang, J. A.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic determination of ligand donor strengths using N-Heterocyclic carbene complexes of palladium(II). *Organometallics* **28**, 5395–5404 (2009).
  51. Teng, Q. & Huynh, H. V. A unified ligand electronic parameter based on  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy of N-heterocyclic carbene complexes. *Dalton Trans.* **46**, 614–627 (2017).
  52. Back, O., Henry-Ellinger, M., Martin, C. D., Martin, D. & Bertrand, G.  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shifts of carbene-phosphinidene adducts as an indicator of the  $\pi$ -accepting properties of carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 2939–2943 (2013).
  53. Liske, A., Verlinden, K., Buhl, H., Schaper, K. & Ganter, C. Determining the  $\pi$ -acceptor properties of N-heterocyclic carbenes by measuring the  $^{77}\text{Se}$  NMR chemical shifts of their selenium adducts. *Organometallics* **32**, 5269–5272 (2013).
  54. Buhl, H., Verlinden, K., Ganter, C., Novaković, S. B. & Bogdanović, G. A. Electrostatic Properties of N-Heterocyclic Carbenes Obtained by Experimental Charge-Density Analysis



- of Two Selenium Adducts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3389–3395 (2016).
55. Verlinden, K., Buhl, H., Frank, W. & Ganter, C. Determining the Ligand Properties of N-Heterocyclic Carbenes from  $^{77}\text{Se}$  NMR Parameters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2416–2425 (2015).
56. Vummaleti, S. V. C., Nelson, D. J., Poater, A., Gomez-Suarez, A., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z., Nolan, S. P. & Cavallo, L. What can NMR spectroscopy of selenoureas and phosphinidenes teach us about the p-accepting abilities of N-heterocyclic carbenes? *Chem. Sci.* **6**, 1895–1904 (2015).
57. Meng, G., Kakalis, L., Nolan, S. P. & Szostak, M. A simple  $^1\text{H}$  NMR method for determining the  $\sigma$ -donor properties of N-heterocyclic carbenes. *Tetrahedron Lett.* **60**, 378–381 (2019).
58. Alcarazo, M., Stork, T., Anoop, A., Thiel, W. & Fürstner, A. Steering the surprisingly modular  $\pi$ -acceptor properties of N-heterocyclic carbenes: implications for gold catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2542–2546 (2010).
59. Vorfalt, T., Leuthäuser, S. & Plenio, H. An [(NHC)(NHC<sub>EWG</sub>)RuCl<sub>2</sub>(CHPh)] complex for the efficient formation of sterically hindered olefins by ring-closing metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5191–5194 (2009).
60. Sato, T., Hirose, Y., Yoshioka, D. & Oi, S. N-heterocyclic carbenes with a N-2,4-dinitrophenyl substituent: Comparison with PPh<sub>3</sub> and IPr. *Organometallics* **31**, 6995–7003 (2012).
61. Gusev, D. G. Electronic and steric parameters of 76 N-heterocyclic carbenes in Ni(CO)<sub>3</sub>(NHC). *Organometallics* **28**, 6458–6461 (2009).
62. Engl, P. S., Senn, R., Oth, E. & Togni, A. Synthesis and characterization of N-trifluoromethyl N-heterocyclic carbene ligands and their complexes. *Organometallics* **34**, 1384–1395 (2015).
63. Jamil, M. S. S., Alkaabi, S. & Brisdon, A. K. Simple NMR predictors of catalytic hydrogenation activity for [Rh(cod)Cl(NHC)] complexes featuring fluorinated NHC ligands. *Dalton Trans.* **48**, 9317–9327 (2019).
64. Hudnall, T. W. & Bielawski, C. W. An N,N'-Diamidocarbene: Studies in C-H insertion, reversible carbonylation, and transition-metal coordination chemistry. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **131**, 16039–16041 (2009).
65. César, V., Lugan, N. & Lavigne, G. Reprogramming of a malonic N-heterocyclic carbene: A simple backbone modification with dramatic consequences on the ligand's donor properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 361–365 (2010).
66. Braun, M., Frank, W., Reiss, G. J. & Ganter, C. An N-heterocyclic carbene ligand with an oxalamide backbone. *Organometallics* **29**, 4418–4420 (2010).

67. Hudnall, T. W., Tennyson, A. G. & Bielawski, C. W. A seven-membered N,N'-diamidocarbene. *Organometallics* **29**, 4569–4578 (2010).
68. Braun, M., Frank, W. & Ganter, C. Reactivity of an oxalamide-based N-heterocyclic carbene. *Organometallics* **31**, 1927–1934 (2012).
69. Hobbs, M. G., Forster, T. D., Borau-Garcia, J., Knapp, C. J., Tuononen, H. M. & Roesler, R. The influence of electron delocalization upon the stability and structure of potential N-heterocyclic carbene precursors with 1,3-diaryl-imidazolidine-4, 5-dione skeletons. *New J. Chem.* **34**, 1295–1308 (2010).
70. Kriechbaum, M., Otte, D., List, M. & Monkowius, U. Synthesis and characterization of silver(I) and gold(I) complexes bearing a pyrido-annelated N-heterocyclic carbene: A rare example of a cocrystal containing two different gold(I) complexes. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **69**, 1188–1198 (2014).
71. Kriechbaum, M., Otte, D., List, M. & Monkowius, U. Facile oxidation of NHC-Au(I) to NHC-Au(III) complexes by CsBr<sub>3</sub>. *Dalton Trans.* **43**, 8781–8791 (2014).
72. Tsui, E. Y. & Agapie, T. Carbon dioxide cleavage by a Ni<sub>2</sub> complex supported by a binucleating bis(N-heterocyclic carbene) framework. *Polyhedron* **84**, 103–110 (2014).
73. Samanta, T., Kumar Rana, B., Roymahapatra, G., Giri, S., Mitra, P., Pallepogu, R., Kumar Chattaraj, P. & Dinda, J. Synthesis, structure and theoretical studies of Hg(II)-NHC carbene complex of annulated ligand pyridinyl[1,2-a]{2-pyridylimidazol}-3-ylidene hexafluorophosphate. *Inorg. Chim. Acta* **375**, 271–279 (2011).
74. Rana, B. K., Bertolasi, V., Pal, S., Mitra, P. & Dinda, J. Helical metal cage of silver(I) and mercury(II)-N-heterocyclic carbene complexes of 1,4-phenylene-bis{imidazo[1,5-a]pyridine-4-iumhexafluorophosphate}. *J. Mol. Struct.* **1049**, 458–463 (2013).
75. Grohmann, C., Hashimoto, T., Fröhlich, R., Ohki, Y., Tatsumi, K. & Glorius, F. An iron(II) complex of a diamine-bridged bis-N-heterocyclic carbene. *Organometallics* **31**, 8047–8050 (2012).
76. Prakasham, A. P., Gangwar, M. K. & Ghosh, P.  $\beta$ -Enaminone synthesis from 1,3-dicarbonyl compounds and aliphatic and aromatic amines catalyzed by iron complexes of fused bicyclic imidazo[1,5-a]pyridine derived N-heterocyclic carbenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 295–313 (2019).
77. Chien, C.-H., Fujita, S., Yamoto, S., Hara, T., Yamagata, T., Watanabe, M. & Mashima, K. Stepwise and one-pot syntheses of Ir(III) complexes with imidazolium-based carbene ligands. *Dalton Trans.* 916–923 (2008).
78. Li, Y., Lei, M., Yuan, W., Meggers, E. & Gong, L. An N-heterocyclic carbene iridium catalyst

- with metal-centered chirality for enantioselective transfer hydrogenation of imines. *Chem. Commun.* **53**, 8089–8092 (2017).
79. Schmidt, A., Grover, N., Zimmermann, T. K., Graser, L., Cokoja, M., Pöthig, A. & Kühn, F. E. Synthesis and characterization of novel cyclopentadienyl molybdenum imidazo[1,5-a]pyridine-3-ylidene complexes and their application in olefin epoxidation catalysis. *J. Catal.* **319**, 119–126 (2014).
80. Park, D. A., Ryu, J. Y., Lee, J. & Hong, S. Bifunctional N-heterocyclic carbene ligands for Cu-catalyzed direct C-H carboxylation with CO<sub>2</sub>. *RSC Adv.* **7**, 52496–52502 (2017).
81. Mondal, A., Tripathy, R. K., Dutta, P., Santra, M. K., Isab, A. A., Bielawski, C. W., Kisan, H. K., Chandra, S. K. & Dinda, J. Ru(II)-based antineoplastic: A “wingtip” N-heterocyclic carbene facilitates access to a new class of organometallics that are cytotoxic to common cancer cell lines. *Appl. Organomet. Chem.* **33**, 1–14 (2019).
82. Koto, Y., Shibahara, F. & Murai, T. Imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidenes as  $\pi$ -accepting carbene ligands: substituent effects on properties of N-heterocyclic carbenes. *Org. Biomol. Chem.* **15**, 1810–1820 (2017).
83. Nonnenmacher, M., Kunz, D., Rominger, F. & Oeser, T. Palladium(II) complexes bearing methylene and ethylene bridged pyrido-annelated N-heterocyclic carbene ligands as active catalysts for Heck and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **692**, 2554–2563 (2007).
84. Tronnier, A., Schleicher, D. & Strassner, T. (C<sup>∧</sup>C<sup>\*</sup>)-cyclometalated platinum(II) imidazo[1,5-a]pyridine NHC complexes - Synthesis and characterization. *J. Organomet. Chem.* **775**, 155–163 (2015).
85. Hutt, J. T., Jo, J., Olasz, A., Chen, C. H., Lee, D. & Aron, Z. D. Fluorescence switching of imidazo[1,5-a]pyridinium ions: pH-sensors with dual emission pathways. *Org. Lett.* **14**, 3162–3165 (2012).
86. Koto, Y., Shibahara, F. & Murai, T. 1-Substituted-imidazo[1,5-a]pyridin-3-ylidenes as Highly Efficient Ligands for Rh- and Ir-catalyzed Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds. *Chem. Lett.* **45**, 1327–1329 (2016).
87. Popoola, S. A., Jaseer, E. A., Al-Saadi, A. A., Polo, V., Casado, M. A. & Oro, L. A. Iridium complexes as catalysts in the hydrogen transfer of isopropanol to acetophenone: Ligand effects and DFT studies. *Inorg. Chim. Acta* **436**, 146–151 (2015).
88. Zinner, S. C., Rentzsch, C. F., Herdtweck, E., Herrman, W. A. & Kühn, F. E. N-heterocyclic carbenes of iridium(I): ligand effects on the catalytic activity in transfer hydrogenation. *Dalton Trans.* 7055–7062 (2009).

89. Sakai, M., Hayashi, H. & Miyaura, N. Rhodium-catalyzed conjugate addition of aryl- or 1-alkenylboronic acids to enones. *Organometallics* **16**, 1996–1998 (1997).
90. Sakai, M., Ueda, M. & Miyaura, N. Rhodium-catalyzed addition of organoboronic acids to aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3279–3281 (1998).
91. Takaya, Y., Ogasawara, M. & Hayashi, T. Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of aryl- and alkenylboronic acids to enones. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5579–5580 (1998).
92. Takaya, Y., Ogasawara, M. & Hayashi, T. Rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition of 2-alkenyl-1,3,2-benzodioxaboroles to  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. *Tetrahedron Lett.* **39**, 8479–8482 (1998).
93. Furstner, A. & Krause, H. Practical method for the rhodium-catalyzed addition of aryl- and alkenylboronic acids to aldehydes. *Adv. Synth. Catal.* **343**, 343–350 (2001).
94. Imlinger, N., Mayr, M., Wang, D., Wurst, K. & Buchmeiser, M. R. Arylation of carbonyl compounds catalyzed by rhodium and iridium 1,3-R<sup>2</sup>-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Structure-reactivity correlations. *Adv. Synth. Catal.* **346**, 1836–1843 (2004).
95. Özdemir, I., Demir, S., Çetinkaya, B. & Çetinkaya, E. Novel rhodium-1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes. *J. Organomet. Chem.* **690**, 5849–5855 (2005).
96. Yan, C., Zeng, X., Zhang, W. & Luo, M. Polymer-supported N-heterocyclic carbene-rhodium complex catalyst for the addition of arylboronic acids to aldehydes. *J. Organomet. Chem.* **691**, 3391–3396 (2006).
97. Chen, J., Zhang, X., Feng, Q. & Luo, M. Novel hexadentate imidazolium salts in the rhodium-catalyzed addition of arylboronic acids to aldehydes. *J. Organomet. Chem.* **691**, 470–474 (2006).
98. He, Y. & Cai, C. A simple procedure for the polymer-supported N-heterocyclic carbene-rhodium complex via click chemistry: A recyclable catalyst for the addition of arylboronic acids to aldehydes. *Chem. Commun.* **47**, 12319–12321 (2011).
99. Ma, Q., Ma, Y., Liu, X., Duan, W., Qu, B. & Song, C. Planar chiral imidazolium salts based on [2.2]paracyclophane in the asymmetric rhodium-catalyzed 1,2-addition of arylboronic acids to aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry* **21**, 292–298 (2010).
100. Duan, W., Ma, Y., He, F., Zhao, L., Chen, J. & Song, C. Synthesis of novel planar chiral Ag and Rh N-heterocyclic carbene complexes derived from [2.2]paracyclophane and their application in ultrasound assisted asymmetric addition reactions of organoboronic acids to aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry* **24**, 241–248 (2013).
101. Duan, W., Ma, Y., Huo, Y. & Yao, Q. Crystal structure studies towards the synthesis and

- applications of n-heterocyclic carbene-metal complexes derived from [2.2]paracyclophane. *Aust. J. Chem.* **68**, 1472–1478 (2015).
102. He, W. P., Zhou, B. H., Zhou, Y. L., Li, X. R., Fan, L. M., Shou, H. W. & Li, J. Synthesis of new benzimidazolium salts and their application in the asymmetric arylation of aldehydes. *Tetrahedron Lett.* **57**, 3152–3155 (2016).
103. He, W., Zhou, B., Li, J. & Shi, J. Synthesis of new chiral benzimidazolylidene–Rh complexes and their application in asymmetric addition reactions of organoboronic acids to aldehydes. *Catalysts* **6**, 1–9 (2016).
104. Abadie, M. A., Macintyre, K., Boulho, C., Hoggan, P., Capet, F., Agbossou-Niedercorn, F. & Michon, C. Development of chiral C<sub>2</sub>-symmetric N-Heterocyclic carbene Rh(I) catalysts through control of their steric properties. *Organometallics* **38**, 536–543 (2019).
105. Denizalti, S., Türkmen, H. & Çetinkaya, B. Chelating alkoxy NHC-Rh(I) complexes and their applications in the arylation of aldehydes. *Tetrahedron Lett.* **55**, 4129–4132 (2014).
106. Morikawa, S., Michigami, K. & Amii, H. Novel axially chiral phosphine ligand with a fluoro alcohol moiety for Rh-catalyzed asymmetric arylation of aromatic aldehydes. *Org. Lett.* **12**, 2520–2523 (2010).
107. Jagt, R. B. C., Toullec, P. Y., De Vries, J. G., Feringa, B. L. & Minnaard, A. J. Rhodium/phosphoramidite-catalyzed asymmetric arylation of aldehydes with arylboronic acids. *Org. Biomol. Chem.* **4**, 773–775 (2006).
108. Alcarazo, M., Roseblade, S. J., Cowley, A. R., Fernández, R., Brown, J. M. & Lassaletta, J. M. Imidazo[1,5-a]pyridine: A versatile architecture for stable N-heterocyclic carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3290–3291 (2005).
109. Burstein, C., Lehmann, C. W. & Glorius, F. Imidazo[1,5-a]pyridine-3-ylidenes - pyridine derived N-heterocyclic carbene ligands. *Tetrahedron* **61**, 6207–6217 (2005).
110. Hutt, J. T. & Aron, Z. D. Efficient, single-step access to imidazo[1,5-a]pyridine N-heterocyclic carbene precursors. *Org. Lett.* **13**, 5256–5259 (2011).
111. Pretsch, E., Bühlmann, P. & Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds. Structure Determination of Organic Compounds* (2009). doi:10.1007/978-3-662-04201-4.
112. Mihorianu, M., Franz, M. H., Jones, P. G., Freytag, M., Kelter, G., Fiebig, H. H., Tamm, M. & Neda, I. N-Heterocyclic carbenes derived from imidazo-[1,5-a]pyridines related to natural products: synthesis, structure and potential biological activity of some corresponding gold(I) and silver(I) complexes. *Appl. Organomet. Chem.* **30**, 581–589 (2016).
113. Wang, H. M. J. & Lin, I. J. B. Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents. *Organometallics* **17**, 972–975 (1998).

114. Lin, I. J. B. & Vasam, C. S. Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I). *Coord. Chem. Rev.* **251**, 642–670 (2007).
115. Lin, J. C. Y., Huang, R. T. W., Lee, C. S., Bhattacharyya, A., Hwang, W. S. & Lin, I. J. B. Coinage metal N-Heterocyclic carbene complexes. *Chem. Rev.* **109**, 3561–3598 (2009).
116. Kilpin, K. J., Crot, S., Riedel, T., Kitchen, J. A. & Dyson, P. J. Ruthenium(II) and osmium(II) 1,2,3-triazolylidene organometallics: a preliminary investigation into the biological activity of ‘click’ carbene complexes. *Dalton Trans.* **43**, 1443–1448 (2014).
117. Crabtree, R. H. & Quirk, J. M. Oxidative versus reductive additions: A  $^{13}\text{C}$  NMR study of  $\text{H}_2$ ,  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR I}$ ), and  $\text{Cl}_2$  additions to some iridium(I) complexes. *J. Organomet. Chem.* **199**, 99–106 (1980).
118. Chatt, J. & Duncanson, L. A. Olefin coordination compounds. Infrared spectra and structure: Attempted preparation of acetylene complexes. *J. Chem Soc.* 2939–2947 (1953).
119. Hartley, F. R. Metal-olefin and -acetylene bonding in complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 596–606 (1972).
120. Schleicher, D., Tronnier, A., Leopold, H., Borrmann, H. & Strassner, T. Unusual dimer formation of cyclometalated ruthenium NHC p-cymene complexes. *Dalton Trans.* **45**, 3260–3263 (2016).
121. Schleicher, D., Tronnier, A., Soellner, J. & Strassner, T. Cyclometalated ruthenium(II) NHC complexes with imidazo[1,5-a]pyridine-based ( $\text{C}^*\text{C}^*$ ) ligands – synthesis and characterization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1956–1965 (2019).
122. Hierso, J.-C. Palladium complexes of constrained polyphosphines-discovery and investigation of ‘through-space’ NMR spin-spin couplings in organometallic compounds. *Curr. Org. Chem.* **15**, 3197–3213 (2011).
123. Hierso, J. C. Indirect nonbonded nuclear spin-spin coupling: A guide for the recognition and understanding of ‘through-space’ NMR J constants in small organic, organometallic, and coordination compounds. *Chem. Rev.* **114**, 4838–4867 (2014).
124. Hennig, L., Ayala-Leon, K., Angulo-Cornejo, J., Richter, R. & Beyer, L. Fluorine hydrogen short contacts and hydrogen bonds in substituted benzamides. *J. Fluor. Chem.* **130**, 453–460 (2009).
125. Manjunatha Reddy, G. N., Vasantha Kumar, M. V., Guru Row, T. N. & Suryaprakash, N. N-H $\cdots$ F hydrogen bonds in fluorinated benzanilides: NMR and DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 13232–13237 (2010).
126. Divya Kumari, Hebbar, S. & Suryaprakash, N. Intra-molecular hydrogen bonding with organic fluorine in the solution state: Deriving evidence by a two dimensional NMR

- experiment. *Chem. Phys. Lett.* **525–526**, 129–133 (2012).
127. Chaudhari, S. R., Mogurampelly, S. & Suryaprakash, N. Engagement of CF<sub>3</sub> group in N-H···F-C hydrogen bond in the solution state: NMR spectroscopy and MD simulation studies. *J. Phys. Chem. B* **117**, 1123–1129 (2013).
128. Mishra, S. K. & Suryaprakash, N. Intramolecular hydrogen bonds involving organic fluorine in the derivatives of hydrazides: An NMR investigation substantiated by DFT based theoretical calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15226–15235 (2015).
129. Mishra, S. K. & Suryaprakash, N. Organic fluorine involved intramolecular hydrogen bonds in the derivatives of imides: NMR evidence corroborated by DFT based theoretical calculations. *RSC Adv.* **5**, 86013–86022 (2015).
130. Mishra, S. K. & Suryaprakash, N. Intramolecular hydrogen bonding involving organic fluorine: NMR investigations corroborated by DFT-based theoretical calculations. *Molecules* **22**, (2017).
131. Dalvit, C., Piotto, M. & Vulpetti, A. Fluorine NMR spectroscopy and computational calculations for assessing intramolecular hydrogen bond involving fluorine and for characterizing the dynamic of a fluorinated molecule. *J. Fluor. Chem.* **202**, 34–40 (2017).
132. Kui, S. C. F., Zhu, N. & Chan, M. C. W. Observation of intramolecular C-H···F-C contacts in non-metallocene polyolefin catalysts: Model for weak attractive interactions between polymer chain and noninnocent ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1628–1632 (2003).
133. Chan, M. C. W., Kui, S. C. F., Cole, J. M., McIntyre, G. J., Matsui, S., Zhu, N. & Tam, K. H. Neutron and X-ray diffraction and spectroscopic investigations of intramolecular [C-H···F-C] contacts in post-metallocene polyolefin catalysts: Modeling weak attractive polymer-ligand interactions. *Chem. Eur. J.* **12**, 2607–2619 (2006).
134. Bryliakov, K. P., Talsi, E. P., Möller, H. M., Baier, M. C. & Mecking, S. Noncovalent interactions in o-fluorinated post-titanocene living ethylene polymerization catalyst. *Organometallics* **29**, 4428–4430 (2010).
135. So, L. C., Liu, C. C., Chan, M. C. W., Lo, J. C. Y., Sze, K. H. & Zhu, N. Scalar coupling across [C-H···F-C] interactions in ( $\sigma$ -aryl)-chelating post-metallocenes. *Chem. Eur. J.* **18**, 565–573 (2012).
136. Iwashita, A., Chan, M. C. W., Makio, H. & Fujita, T. Attractive interactions in olefin polymerization mediated by post-metallocene catalysts with fluorine-containing ancillary ligands. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 599–610 (2014).
137. Truscott, B. J., Nahra, F., Slawin, A. M. Z., Cordes, D. B. & Nolan, S. P. Fluoride, bifluoride and trifluoromethyl complexes of iridium(I) and rhodium(I). *Chem. Commun.* **51**, 62–65



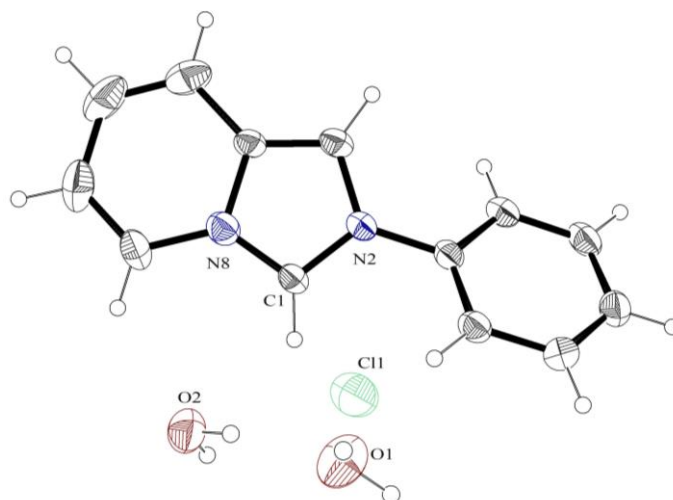
- (2015).
138. Liu, C. C. & Chan, M. C. W. Chelating  $\sigma$ -aryl post-metallocenes: Probing intramolecular [C-H $\cdots$ F-C] interactions and unusual reaction pathways. *Acc. Chem. Res.* **48**, 1580–1590 (2015).
  139. Matsubara, K., Oba, A. & Usui, Y. Configurational assignments in trifluoromethylvinyl compounds using through-space carbon-fluorine coupling constants. *Magn. Reson. Chem.* **36**, 761–765 (1998).
  140. Domański, S., Staszewska-Krajewska, O. & Chaładaj, W. Pd-catalyzed carbonylative carboperfluoroalkylation of alkynes. Through-space  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$  coupling as a probe for configuration assignment of fluoroalkyl-substituted olefins. *J. Org. Chem.* **82**, 7998–8007 (2017).
  141. Leung, C. H., Incarvito, C. D. & Crabtree, R. H. Interplay of linker, N-substituent, and counterion effects in the formation and geometrical distortion of N-heterocyclic biscarbene complexes of rhodium(I). *Organometallics* vol. 25 6099–6107 (2006).
  142. Schleicher, D., Leopold, H., Borrmann, H. & Strassner, T. Ruthenium(II) bipyridyl complexes with cyclometalated NHC ligands. *Inorg. Chem.* **56**, 7217–7229 (2017).



# ANEXOS

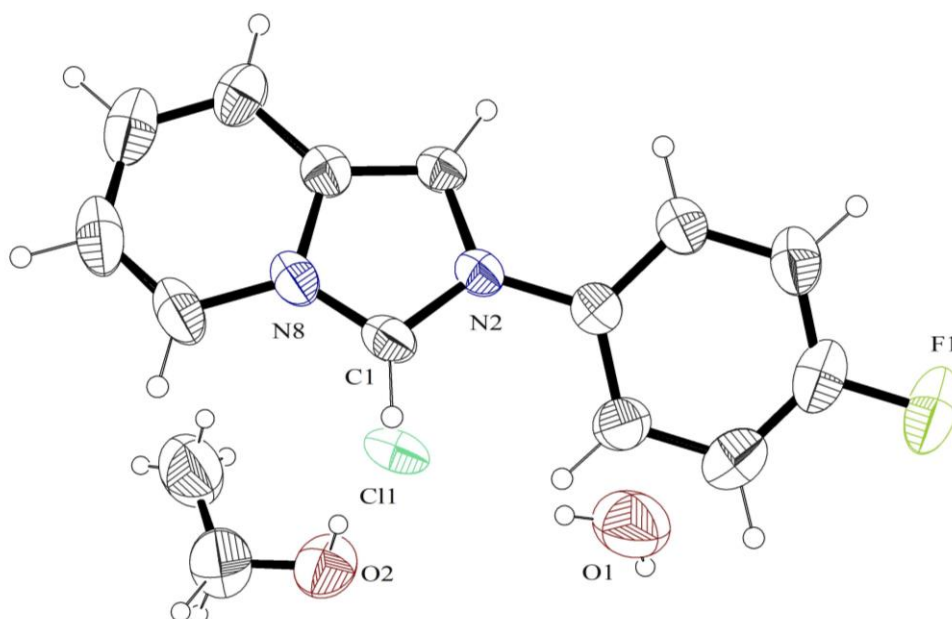
Datos cristalográficos obtenidos para **L1**.

Código de identificación	314MMD19	
Fórmula empírica	$C_{13}H_{15}ClN_2O_2$	
Peso molecular	266.72	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 9.1165(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 7.1867(4)$ Å	$\beta = 102.674(3)^\circ$ .
	$c = 20.5965(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$1316.55(11)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad calculada	$1.346$ Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	$2.544$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	560	
Tamaño del cristal	$0.460 \times 0.200 \times 0.120$ mm <sup>3</sup>	
Intervalo $2\Theta$ para colección de datos	$4.400$ to $68.214^\circ$ .	
Intervalos	$-10 \leq h \leq 10$ , $-8 \leq k \leq 6$ , $-23 \leq l \leq 24$	
Reflexiones colectadas	7382	
Reflexiones independientes	2390 [R(int) = 0.0180]	
Máx. y mín. transmisión	0.7531 y 0.5802	
Datos/Restricciones/Parámetros	2390 / 6 / 175	
GOF en F <sup>2</sup>	1.059	
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0350$ , $wR2 = 0.1023$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0368$ , $wR2 = 0.1039$	
Diferencia pico y hueco más grande	$0.419$ y $-0.332$ e.Å <sup>-3</sup>	



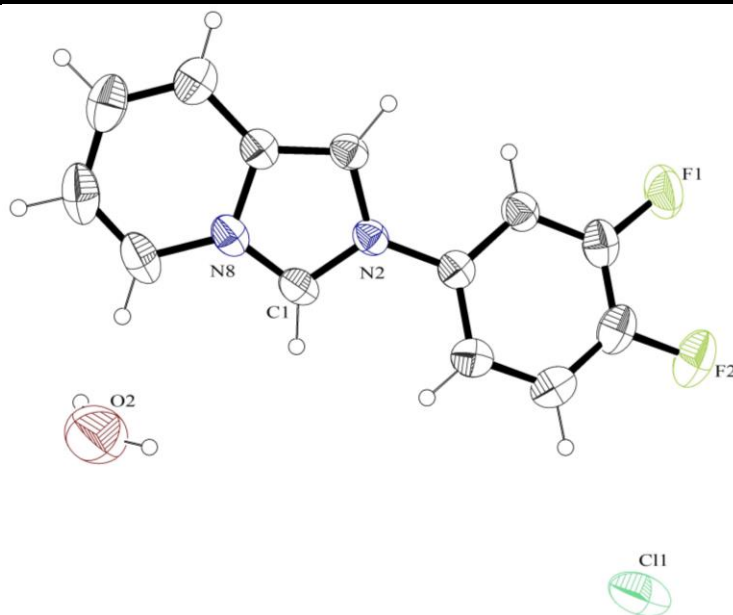
## Datos cristalográficos obtenidos para L2.

Código de identificación	235MMD19	
Fórmula empírica	$C_{30}H_{34}Cl_2F_2N_4O_3$	
Peso molecular	607.51	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 7.9040(3)$ Å	$\alpha = 79.838(2)^\circ$ .
	$b = 8.7616(4)$ Å	$\beta = 83.901(2)^\circ$ .
	$c = 11.5098(5)$ Å	$\gamma = 74.4220(10)^\circ$ .
Volumen	$754.29(6)$ Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad calculada	1.337 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	2.360 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	318	
Tamaño del cristal	0.433 x 0.338 x 0.282 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	3.909 to 68.238°.	
Intervalos	-9<=h<=9, -9<=k<=10, -13<=l<=12	
Reflexiones colectadas	7804	
Reflexiones independientes	2732 [R(int) = 0.0752]	
Máx. y mín. transmisión	0.4993 y 0.3322	
Datos/Restricciones/Parámetros	2732 / 75 / 232	
GOF en F <sup>2</sup>	1.065	
Índices R finales [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1652	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1694	
Diferencia pico y hueco más grande	0.621 y -0.336 e.Å <sup>-3</sup>	



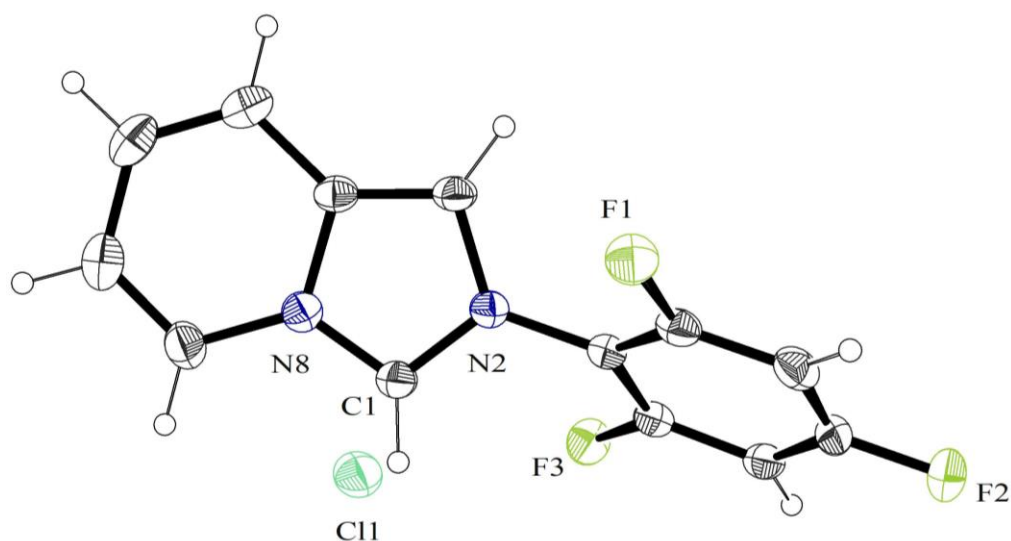
## Datos cristalográficos obtenidos para L5.

Código de identificación	315MMD19	
Fórmula empírica	$C_{30}H_{32}Cl_2F_4N_4O_3$	
Peso molecular	643.49	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 7.7803(5)$ Å	$\alpha = 80.427(4)^\circ$ .
	$b = 8.7900(5)$ Å	$\beta = 83.207(4)^\circ$ .
	$c = 11.7786(8)$ Å	$\gamma = 73.136(5)^\circ$ .
Volumen	$758.05(9)$ Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad calculada	1.410 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	2.479 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	334	
Tamaño del cristal	0.400 x 0.200 x 0.140 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	3.816 to 68.279°.	
Intervalos	$-9 \leq h \leq 9$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-14 \leq l \leq 12$	
Reflexiones colectadas	9180	
Reflexiones independientes	2767 [R(int) = 0.0200]	
Máx. y mín. transmisión	0.7531 y 0.6374	
Datos/Restricciones/Parámetros	2767 / 75 / 233	
GOF en F <sup>2</sup>	1.068	
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1478	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1499	
Diferencia pico y hueco más grande	0.633 y -0.540 e.Å <sup>-3</sup>	



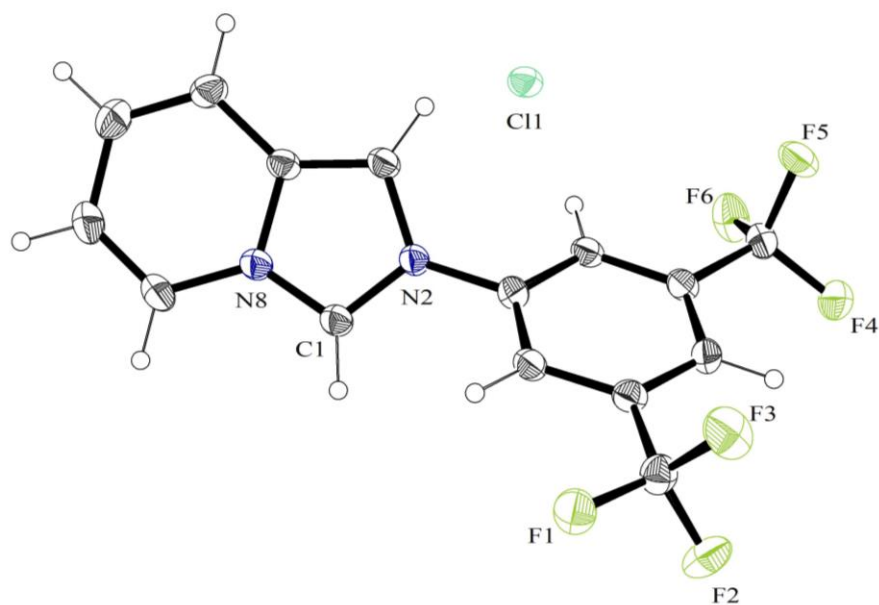
## Datos cristalográficos obtenidos para L7.

Código de identificación	241MMD19	
Fórmula empírica	$C_{13}H_8ClF_3N_2$	
Peso molecular	284.66	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 10.7709(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 17.0657(4)$ Å	$\beta = 110.1580(10)^\circ$ .
	$c = 13.6183(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$2349.89(11)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad calculada	$1.609$ Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	$3.150$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1152	
Tamaño del cristal	$0.410 \times 0.250 \times 0.158$ mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	4.321 to 68.263°.	
Intervalos	$-12 \leq h \leq 10$ , $-20 \leq k \leq 20$ , $-16 \leq l \leq 16$	
Reflexiones colectadas	18005	
Reflexiones independientes	4293 [R(int) = 0.0278]	
Máx. y mín. transmisión	0.7531 y 0.6075	
Datos/Restricciones/Parámetros	4293 / 0 / 343	
GOF en F <sup>2</sup>	1.091	
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0758	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0783	
Diferencia pico y hueco más grande	$0.201$ y $-0.271$ e.Å <sup>-3</sup>	



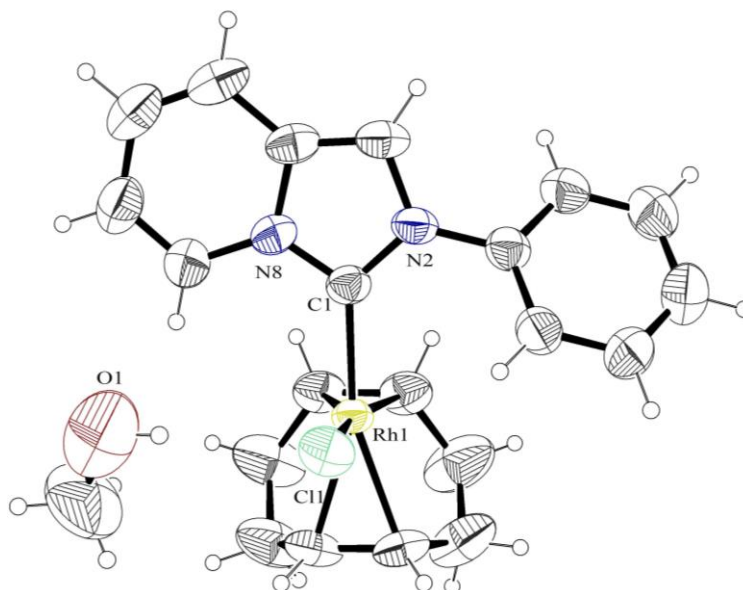
## Datos cristalográficos obtenidos para L12.

Código de identificación	234MMD19	
Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
Peso molecular	366.69	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensiones de celda unitaria	a = 4.47310(10) Å	α = 90°.
	b = 13.9137(4) Å	β = 90.9790(10)°.
	c = 23.4847(7) Å	γ = 90°.
Volumen	1461.41(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad calculada	1.667 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	2.991 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	736	
Tamaño del cristal	0.361 x 0.306 x 0.138 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2θ para colección de datos	3.692 to 68.270°.	
Intervalos	-5 ≤ h ≤ 5, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 28	
Reflexiones colectadas	15914	
Reflexiones independientes	2672 [R(int) = 0.0315]	
Máx. y mín. transmisión	0.7531 y 0.5672	
Datos/Restricciones/Parámetros	2672 / 0 / 217	
GOF en F <sup>2</sup>	1.240	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1266	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1277	
Diferencia pico y hueco más grande	0.514 y -0.276 e.Å <sup>-3</sup>	



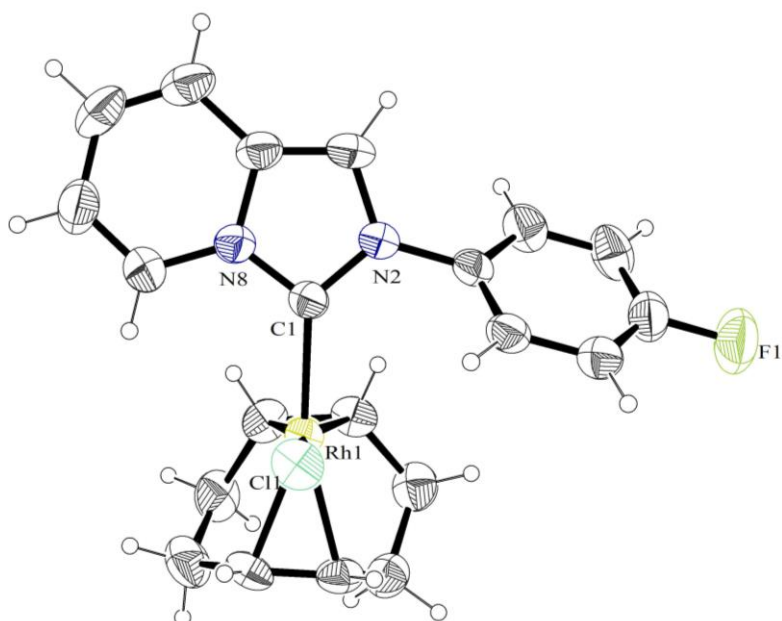
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh1**.

Código de identificación	506MMD18	
Fórmula empírica	C <sub>43</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O Rh <sub>2</sub>	
Peso molecular	913.57	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	a = 11.4616(6) Å	$\alpha = 85.0618(14)^\circ$ .
	b = 12.5504(6) Å	$\beta = 80.4555(13)^\circ$ .
	c = 14.6797(7) Å	$\gamma = 70.5153(13)^\circ$ .
Volumen	1962.08(17) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	1.546 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.016 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	932	
Tamaño del cristal	0.388 x 0.297 x 0.242 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	2.188 to 25.424°.	
Intervalos	-10 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones colectadas	22826	
Reflexiones independientes	7210 [R(int) = 0.0236]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6330	
Datos/Restricciones/Parámetros	7210 / 2 / 473	
GOF en F <sup>2</sup>	1.101	
Índices R finales [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0811	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0865	
Diferencia pico y hueco más grande	0.609 y -0.498 e.Å <sup>-3</sup>	



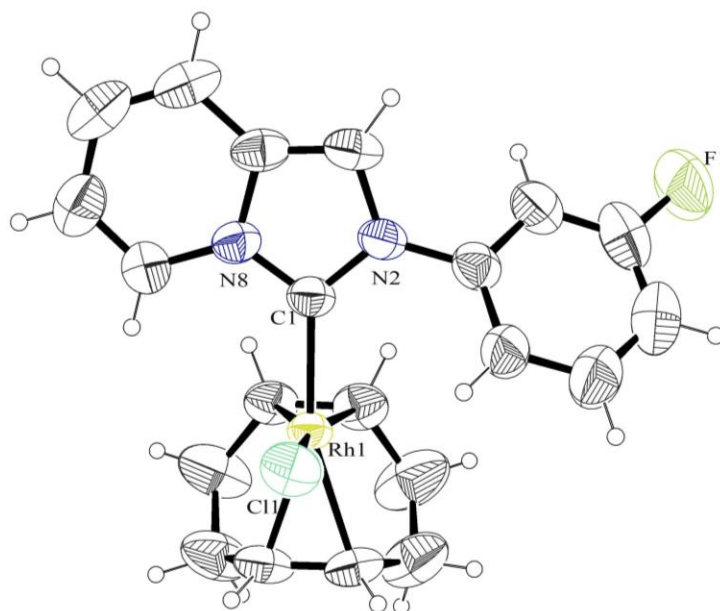
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh2**.

Código de identificación	138MMD18
Fórmula empírica	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClFN <sub>2</sub> Rh
Peso molecular	458.76
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de celda unitaria	a = 28.665(10) Å      α = 90°. b = 7.783(3) Å      β = 119.439(8)°. c = 19.264(7) Å      γ = 90°.
Volumen	3743(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.628 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.072 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1856
Tamaño del cristal	0.191 x 0.097 x 0.044 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.159 to 25.399°.
Intervalos	-34 ≤ h ≤ 30, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 23
Reflexiones colectadas	19472
Reflexiones independientes	3439 [R(int) = 0.0406]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.7009
Datos/Restricciones/Parámetros	3439 / 0 / 235
GOF en F <sup>2</sup>	1.135
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0637
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0570, wR2 = 0.0700
Diferencia pico y hueco más grande	0.386 y -0.440 e.Å <sup>-3</sup>



Datos cristalográficos obtenidos para **Rh3**.

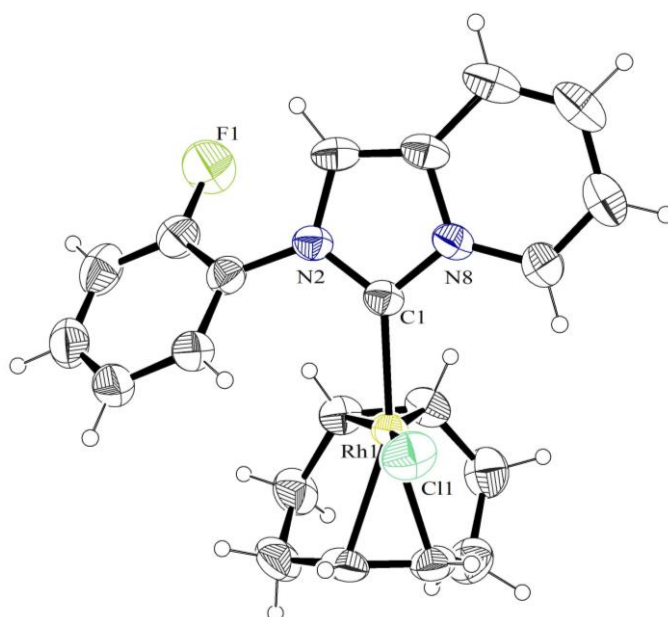
Código de identificación	500MMD18	
Fórmula empírica	C <sub>43</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ORh <sub>2</sub>	
Peso molecular	948.55	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	a = 11.4351(4) Å	α = 84.0570(10)°.
	b = 12.7247(4) Å	β = 80.8780(10)°.
	c = 14.7282(5) Å	γ = 70.5750(10)°.
Volumen	1992.55(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	1.581 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.011 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	962	
Tamaño del cristal	0.403 x 0.275 x 0.262 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2θ para colección de datos	2.144 to 25.369°.	
Intervalos	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones colectadas	21602	
Reflexiones independientes	7282 [R(int) = 0.0177]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6940	
Datos/Restricciones/Parámetros	7282 / 1 / 502	
GOF en F <sup>2</sup>	1.103	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0821	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0867	
Diferencia pico y hueco más grande	1.003 y -0.540 e.Å <sup>-3</sup>	





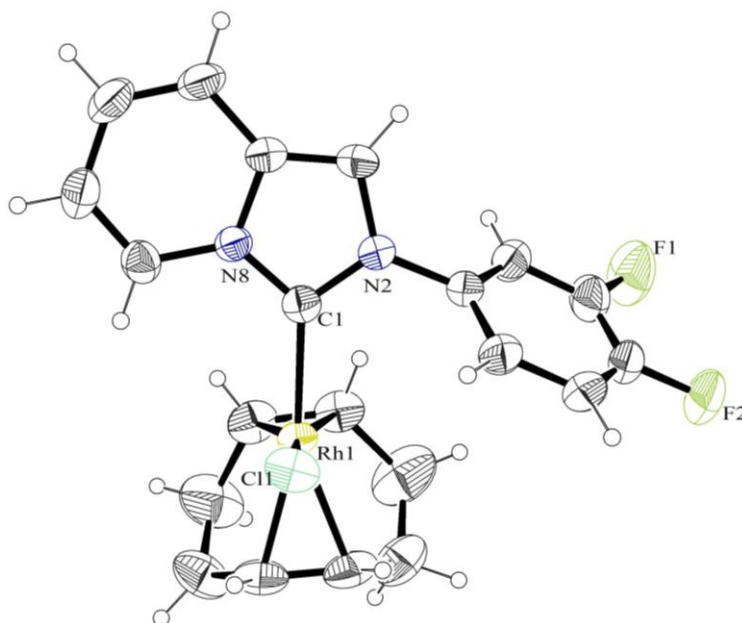
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh4**.

Código de identificación	393MMD18	
Fórmula empírica	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClFN <sub>2</sub> Rh	
Peso molecular	458.76	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	a = 8.6880(6) Å	$\alpha = 85.186(5)^\circ$ .
	b = 10.0149(8) Å	$\beta = 77.161(5)^\circ$ .
	c = 12.1966(10) Å	$\gamma = 65.695(4)^\circ$ .
Volumen	942.95(13) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	1.616 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.063 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	464	
Tamaño del cristal	0.471 x 0.236 x 0.212 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	2.231 to 25.433°.	
Intervalos	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones colectadas	31837	
Reflexiones independientes	3461 [R(int) = 0.0207]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6657	
Datos/Restricciones/Parámetros	3461 / 0 / 235	
GOF en F <sup>2</sup>	1.074	
Índices R finales [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0193, wR2 = 0.0480	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0201, wR2 = 0.0486	
Diferencia pico y hueco más grande	0.395 y -0.394 e.Å <sup>-3</sup>	



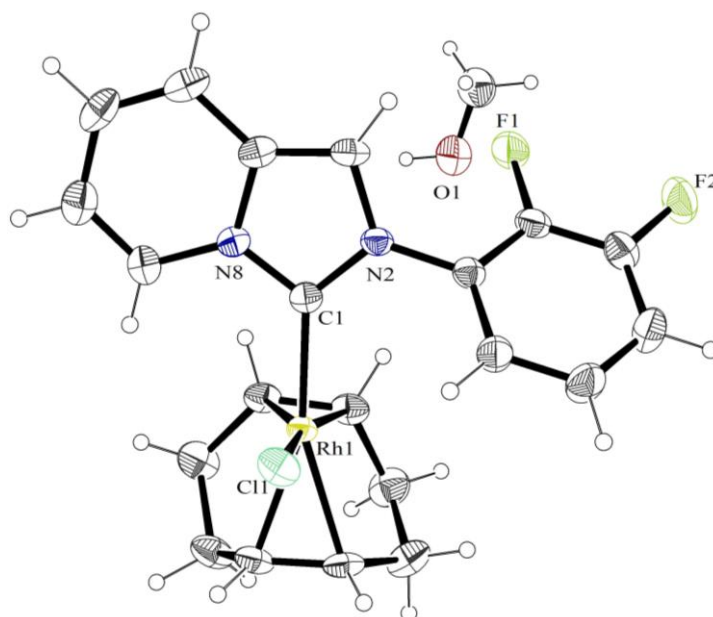
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh5**.

Código de identificación	132MMD19	
Fórmula empírica	$C_{21}H_{19}ClF_2N_2Rh$	
Peso molecular	475.74	
Temperatura	280(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 7.7651(3)$ Å	$\alpha = 93.3040(10)^\circ$ .
	$b = 8.4262(3)$ Å	$\beta = 92.6070(10)^\circ$ .
	$c = 14.4635(5)$ Å	$\gamma = 92.7100(10)^\circ$ .
Volumen	$942.62(6)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	1.676 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.074 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	478	
Tamaño del cristal	0.339 x 0.210 x 0.120 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\Theta$ para colección de datos	2.424 to 25.377°.	
Intervalos	-9<=h<=7, -10<=k<=10, -17<=l<=17	
Reflexiones colectadas	11139	
Reflexiones independientes	3451 [R(int) = 0.0219]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6721	
Datos/Restricciones/Parámetros	3451 / 0 / 244	
GOF en F <sup>2</sup>	1.144	
Índices R finales [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0713	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0744	
Diferencia pico y hueco más grande	0.594 y -0.376 e.Å <sup>-3</sup>	



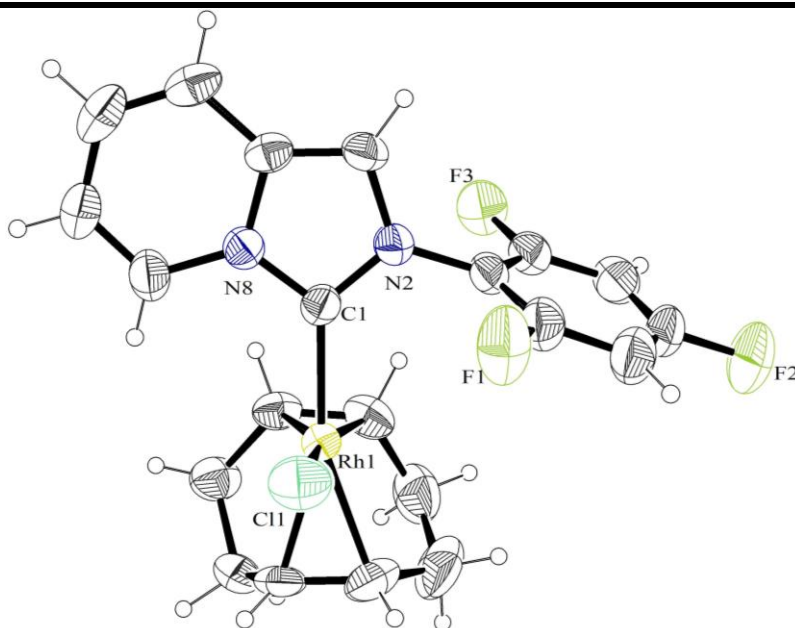
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh6**.

Código de identificación	070MMD19	
Fórmula empírica	$C_{43}H_{44}Cl_2F_4N_4ORh_2$	
Peso molecular	985.54	
Temperatura	149(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 11.4699(4)$ Å	$\alpha = 82.8863(12)^\circ$ .
	$b = 12.9170(5)$ Å	$\beta = 82.5363(11)^\circ$ .
	$c = 14.2006(6)$ Å	$\gamma = 70.1362(11)^\circ$ .
Volumen	$1954.79(13)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	$1.674$ Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	$1.041$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	996	
Tamaño del cristal	$0.401 \times 0.341 \times 0.254$ mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	2.277 to 25.379°.	
Intervalos	$-13 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -17 \leq l \leq 17$	
Reflexiones colectadas	23193	
Reflexiones independientes	7139 [R(int) = 0.0182]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6541	
Datos/Restricciones/Parámetros	7139 / 1 / 509	
GOF en F <sup>2</sup>	1.077	
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0619	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0644	
Diferencia pico y hueco más grande	$0.766$ y $-0.579$ e.Å <sup>-3</sup>	



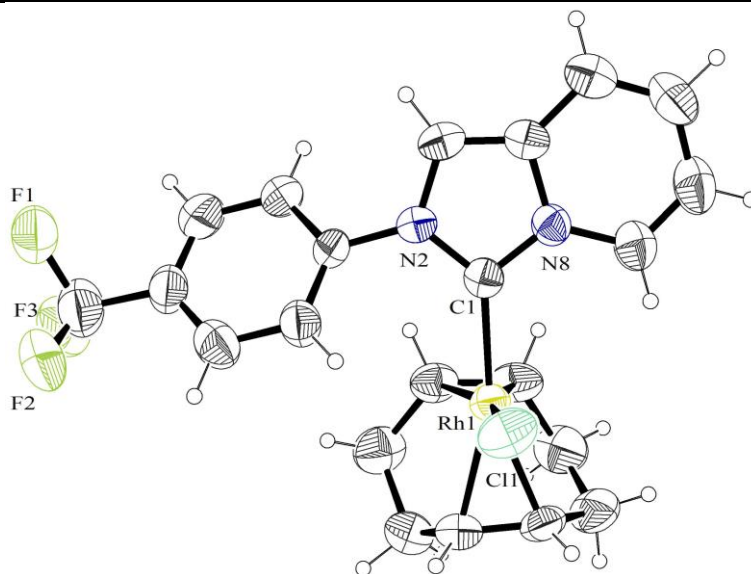
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh7**.

Código de identificación	475MMD18
Fórmula empírica	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Rh
Peso molecular	494.74
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de celda unitaria	a = 11.5714(4) Å      α = 90°. b = 13.0479(4) Å      β = 90°. c = 25.9366(10) Å     γ = 90°.
Volumen	3916.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.678 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.045 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1984
Tamaño del cristal	0.440 x 0.242 x 0.076 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.359 to 25.377°.
Intervalos	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -31 ≤ l ≤ 30
Reflexiones colectadas	22557
Reflexiones independientes	3583 [R(int) = 0.0543]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6743
Datos/Restricciones/Parámetros	3583 / 0 / 253
GOF en F <sup>2</sup>	1.104
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.0760
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0768, wR2 = 0.0859
Diferencia pico y hueco más grande	0.643 y -0.413 e.Å <sup>-3</sup>



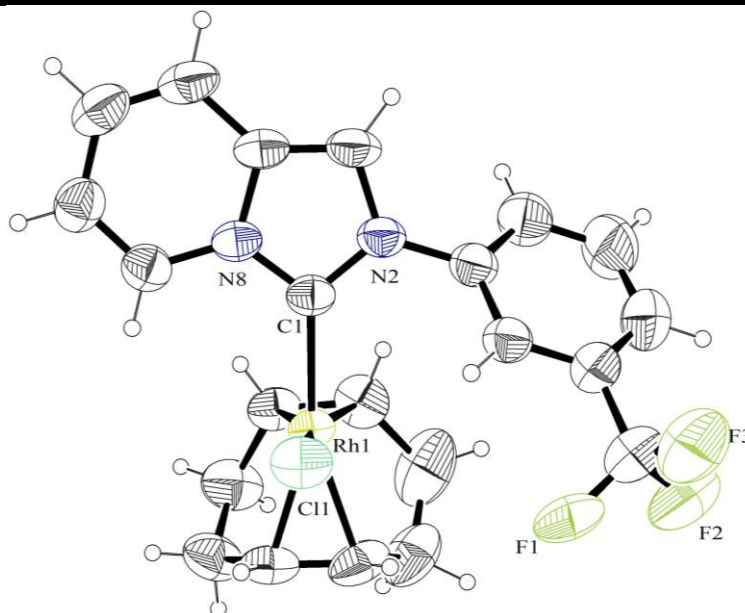
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh9**.

Código de identificación	450MMD18
Fórmula empírica	C <sub>45</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>5</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>
Peso molecular	1136.90
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de celda unitaria	a = 14.0090(5) Å      α = 90°. b = 19.2486(6) Å      β = 90°. c = 34.2218(13) Å     γ = 90°.
Volumen	9228.0(6) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.637 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.066 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4560
Tamaño del cristal	0.279 x 0.242 x 0.164 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.156 to 25.401°.
Intervalos	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 23, -40 ≤ l ≤ 41
Reflexiones colectadas	86408
Reflexiones independientes	8466 [R(int) = 0.0836]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6813
Datos/Restricciones/Parámetros	8466 / 255 / 643
GOF en F <sup>2</sup>	1.065
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1068
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0952, wR2 = 0.1246
Diferencia pico y hueco más grande	0.735 y -0.413 e.Å <sup>-3</sup>



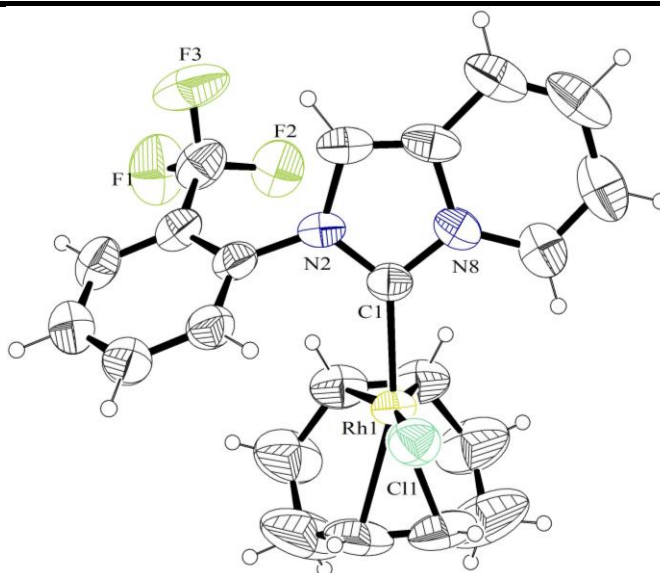
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh10**.

Código de identificación	352MMD18	
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Rh	
Peso molecular	508.77	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	a = 7.7909(2) Å	$\alpha = 82.7040(10)^\circ$ .
	b = 8.3058(2) Å	$\beta = 81.8720(11)^\circ$ .
	c = 16.6081(5) Å	$\gamma = 79.7322(9)^\circ$ .
Volumen	1041.14(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	1.623 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.985 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	512	
Tamaño del cristal	0.435 x 0.160 x 0.114 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2 $\theta$ para colección de datos	2.491 to 25.368°.	
Intervalos	-9<=h<=9, -9<=k<=10, -19<=l<=19	
Reflexiones colectadas	24061	
Reflexiones independientes	3809 [R(int) = 0.0178]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6605	
Datos/Restricciones/Parámetros	3809 / 90 / 290	
GOF en F <sup>2</sup>	1.121	
Índices R finales [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0627	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0643	
Diferencia pico y hueco más grande	0.476 y -0.291 e.Å <sup>-3</sup>	



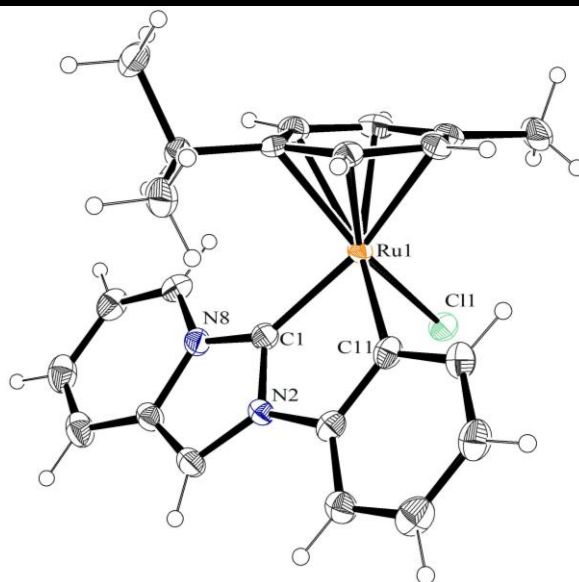
Datos cristalográficos obtenidos para **Rh11**.

Código de identificación	498MMD18	
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Rh	
Peso molecular	508.77	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	a = 9.5306(3) Å	α = 76.9172(10)°.
	b = 9.8767(3) Å	β = 78.3598(10)°.
	c = 13.1284(4) Å	γ = 63.2074(9)°.
Volumen	1067.39(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad calculada	1.583 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.961 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	512	
Tamaño del cristal	0.373 x 0.335 x 0.166 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2θ para colección de datos	2.338 to 25.345°.	
Intervalos	-11 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones colectadas	12765	
Reflexiones independientes	3911 [R(int) = 0.0210]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6745	
Datos/Restricciones/Parámetros	3911 / 0 / 262	
GOF en F <sup>2</sup>	1.096	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0723	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0752	
Diferencia pico y hueco más grande	0.474 y -0.334 e.Å <sup>-3</sup>	



Datos cristalográficos obtenidos para **Ru1**.

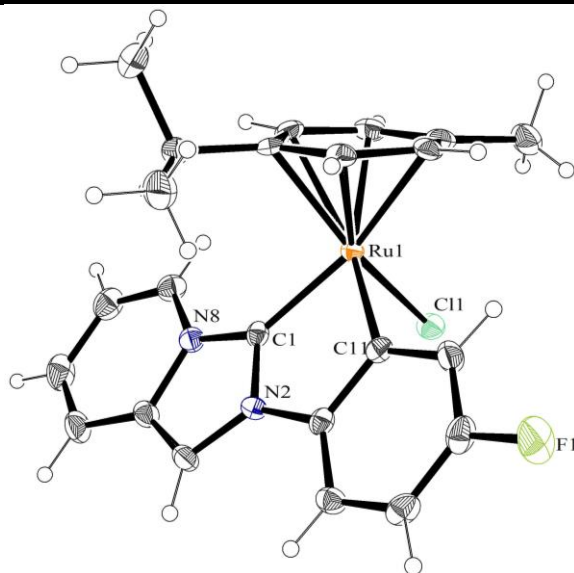
Código de identificación	083MMD19
Fórmula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	463.95
Temperatura	149(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 10.4378(11) Å      α = 90°. b = 15.3030(19) Å      β = 93.181(3)°. c = 12.0747(13) Å      γ = 90°.
Volumen	1925.7(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.600 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0.963 mm <sup>-1</sup>
F(000)	944
Tamaño del cristal	0.461 x 0.220 x 0.144 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.364 to 25.379°.
Intervalos	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexiones colectadas	11643
Reflexiones independientes	3520 [R(int) = 0.0229]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6687
Datos/Restricciones/Parámetros	3520 / 0 / 247
GOF en F <sup>2</sup>	1.110
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0697
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0736
Diferencia pico y hueco más grande	1.510 y -0.356 e.Å <sup>-3</sup>





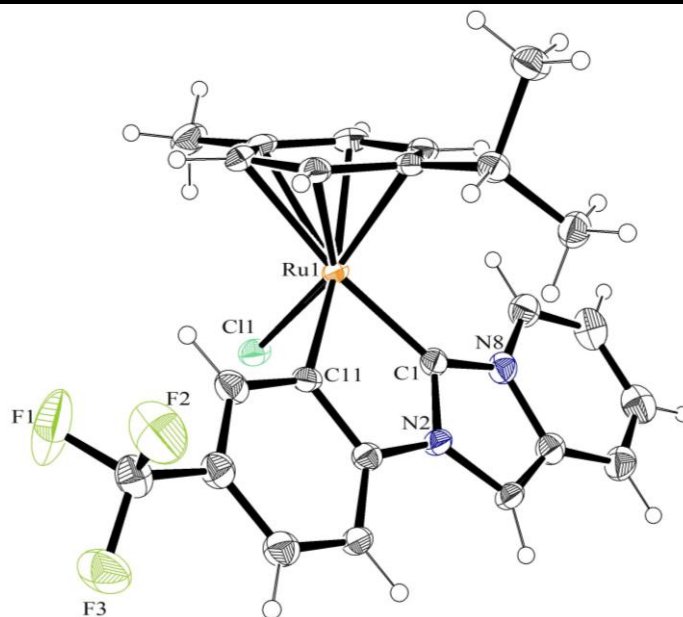
Datos cristalográficos obtenidos para **Ru2**.

Código de identificación	081MMD19
Fórmula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClFN <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	481.94
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 10.5256(8) Å      α = 90°. b = 15.2889(12) Å    β = 94.657(2)°. c = 12.2131(10) Å    γ = 90°.
Volumen	1958.9(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.634 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0.957 mm <sup>-1</sup>
F(000)	976
Tamaño del cristal	0.220 x 0.123 x 0.083 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.354 to 25.545°.
Intervalos	-10 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexiones colectadas	22205
Reflexiones independientes	3637 [R(int) = 0.0507]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.5745
Datos/Restricciones/Parámetros	3637 / 0 / 256
GOF en F <sup>2</sup>	1.065
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0616
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0658
Diferencia pico y hueco más grande	0.658 y -0.370 e.Å <sup>-3</sup>



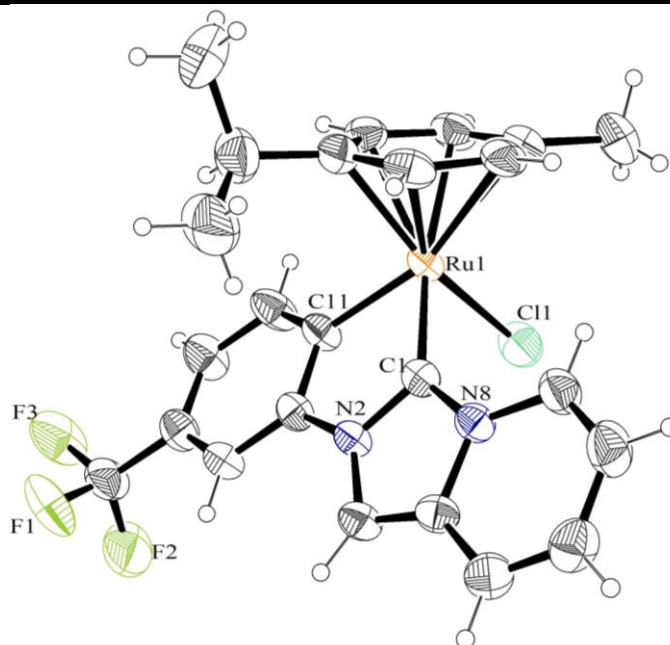
Datos cristalográficos obtenidos para **Ru9**.

Código de identificación	316MMD19
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> Cl F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	531.95
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Dimensiones de celda unitaria	a = 11.8146(7) Å      α = 90°. b = 13.1698(8) Å      β = 96.752(2)°. c = 13.5715(8) Å      γ = 90°.
Volumen	2097.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.685 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0.916 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1072
Tamaño del cristal	0.394 x 0.357 x 0.193 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.162 to 25.385°.
Intervalos	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	21498
Reflexiones independientes	3852 [R(int) = 0.0187]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6445
Datos/Restricciones/Parámetros	3852 / 0 / 283
GOF en F <sup>2</sup>	1.088
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0691
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0697
Diferencia pico y hueco más grande	0.990 y -0.533 e.Å <sup>-3</sup>



Datos cristalográficos obtenidos para **Ru10**.

Código de identificación	167MMD19
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ru
Peso molecular	531.95
Temperatura	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 10.8474(4) Å      α = 90°. b = 14.9158(4) Å      β = 97.3270(10)°. c = 13.5254(4) Å      γ = 90°.
Volumen	2170.51(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.628 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0.885 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1072
Tamaño del cristal	0.365 x 0.317 x 0.126 mm <sup>3</sup>
Intervalo 2θ para colección de datos	2.271 to 25.385°.
Intervalos	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones colectadas	19237
Reflexiones independientes	3978 [R(int) = 0.0279]
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6800
Datos/Restricciones/Parámetros	3978 / 90 / 311
GOF en F <sup>2</sup>	1.121
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0661
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0709
Diferencia pico y hueco más grande	0.427 y -0.242 e.Å <sup>-3</sup>



Datos cristalográficos obtenidos para **Ru12A**.

Código de identificación	234MMD19	
Fórmula empírica	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Ru	
Peso molecular	599.96	
Temperatura	149(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensiones de celda unitaria	a = 13.3777(5) Å	α = 90°.
	b = 15.7440(6) Å	β = 99.5790(10)°.
	c = 11.2534(4) Å	γ = 90°.
Volumen	2337.13(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad calculada	1.705 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.850 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1200	
Tamaño del cristal	0.419 x 0.284 x 0.148 mm <sup>3</sup>	
Intervalo 2θ para colección de datos	2.245 to 25.408°.	
Intervalos	-16 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflexiones colectadas	14247	
Reflexiones independientes	4292 [R(int) = 0.0192]	
Máx. y mín. transmisión	0.7452 y 0.6641	
Datos/Restricciones/Parámetros	4292 / 90 / 329	
GOF en F <sup>2</sup>	1.075	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0626	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0651	
Diferencia pico y hueco más grande	0.860 y -0.586 e.Å <sup>-3</sup>	

