

M^a Pilar Gay García

Transformación - degradación de
ligandos carbenoN-heterocíclicos
en la esfera de coordinación de
osmio

Director/es

Oñate Rodríguez, Enrique
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

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



© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

TRANSFORMACIÓN - DEGRADACIÓN DE
LIGANDOS CARBENON-HETEROCÍCLICOS EN LA
ESFERA DE COORDINACIÓN DE OSMIO

Autor

M^a Pilar Gay García

Director/es

Oñate Rodríguez, Enrique
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2019



Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

**TRANSFORMACIÓN – DEGRADACIÓN DE LIGANDOS
CARBENO N-HETEROCÍCLICOS EN LA ESFERA DE
COORDINACIÓN DE OSMIO**

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

María Pilar Gay García

Zaragoza, 2018



**Universidad
Zaragoza**

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

y

Enrique Oñate Rodríguez, Científico Titular de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Químicas) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: “*Transformación – degradación de ligandos carbeno N-heterocíclicos en la esfera de coordinación de osmio*” ha sido desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 10 de Diciembre de 2018

Fdo: Dr. Enrique Oñate

Fdo: Prof. Miguel A. Esteruelas

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

- ◆ *An Acyl-NHC Osmium Cooperative System: Coordination of Small Molecules and Heterolytic B-H and O-H Bond Activation.* T. Bolaño, M. A. Esteruelas, M. P. Gay, E. Oñate, I. M. Pastor, M. Yus, *Organometallics* **2015**, *34*, 3902 – 3908.
- ◆ *Tuning the Nature and Formation of Bis(dihydrogen) – Osmium Species.* M. A. Esteruelas, M. P. Gay, V. Lezáun, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2018**, *37*, 367 – 379.
- ◆ *Conceptual Extension of the Degradation – Transformation of N-Heterocyclic Carbenes: Unusual Rearrangements on Osmium.* M. A. Esteruelas, M. P. Gay, E. Oñate, *Organometallics* **2018**, *37*, 3412 – 3424.

Además, durante el periodo de la Tesis también se ha participado en las siguientes publicaciones:

- ◆ *Arene Osmium Complexes with Ethacrynic Acid-Modified Ligands: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Intracellular Glutathione S-Transferase Inhibition and Antiproliferative Activity.* G. Agonigi, T. Riedel, M. P. Gay, L. Biancalana, E. Oñate, P. J. Dyson, G. Pampaloni, E. Păunescu, M. A. Esteruelas, F. Marchetti, *Organometallics* **2016**, *35*, 1046 – 1056
- ◆ *Osmium Catalyst for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Alcohols and Amines: Unusual Coordination Modes of a BPI Anion.* M. L. Buil, M. A. Esteruelas, M. P. Gay, M. Gómez-Gallego, A. I. Nicasio, E. Oñate, A. Santiago, M. A. Sierra, *Organometallics* **2018**, *37*, 603 – 617

Abreviaturas	I
 Introducción	
I.1 Introducción	1
I.2 Objetivos de la Tesis	10
I.3 Estructura de la Tesis	10
 Discusión de resultados	
 1. Un sistema osmio acilo-NHC cooperativo: coordinación de moléculas pequeñas y activación heterolítica de enlaces B-H y O-H	
1.1 Introducción	13
1.2 Formación de un ligando quelato funcionalizado NHC-acilo	14
1.3 Coordinación de moléculas pequeñas	16
1.4 Alcoholisis e hidrólisis del pinacolborano	20
1.5 Conclusiones	24
 2. Protonación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImCH}_3\text{]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$: Formación de complejos dihidrógeno de tipo Kubas estabilizados por ligandos NHC-hidroxicarbeno e NHC-alcoxicarbeno	
2.1 Introducción	27
2.2 Síntesis de trihidruro $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImCH}_3\text{]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (8)	30
2.3 Protonación de 8	32

2.4 Conclusiones	39
3. Extensión conceptual de la degradación - transformación de los carbenos N-heterocíclicos: reorganizaciones inusuales en osmio	
3.1 Introducción	41
3.2 Degradación del ligando NHC-acilo de 3 mediada por alquinos internos	42
3.3. Caracterización de los intermedios de reacción	44
3.4. Dependencia de la velocidad de reacción con la cantidad de alquino usada	48
3.5. Dependencia de la velocidad de reacción con los sustituyentes del alquino	48
3.6 Estudio de la migración 1,2 del grupo metileno	49
3.7 Estudios computacionales de los mecanismos de reacción	52
3.8. Transformación de un ligando NHC-acilo a NHC-(α,β - cetona insaturada)	56
3.9. Conclusiones	62
Conclusiones Generales	65
Parte Experimental	
E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	67
E.2. Materiales, disolventes y reactivos	68
E.3. Análisis de rayos X	68
E.4. Cálculos computacionales	69

Índice

E.5. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos	70
Preparación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (3)	70
Preparación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (4)	72
Formación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (5)	73
Formación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (6)	74
Determinación del valor $J_{\text{H-D}}$ para el complejo 6 (6')	75
Formación de $\text{OsHCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OBpin})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (7)	75
Reacciones de alcoholisis de pinacolborano catalizadas por 3	76
Datos espectroscópicos de los productos de las reacciones de alcoholisis	76
Reacciones de hidrólisis de pinacolborano catalizadas por 3	78
Datos espectroscópicos de los productos de las reacciones de hidrólisis	78
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (8)	79
Detección espectroscópica de $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OH})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (9) y los derivados <i>cis</i> -hidruro dihidrogeno (10a) and <i>trans</i> -hidruro-dihidrogeno (10b) $[\text{OsH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (10)	80
Preparación de $[\text{Os}(\text{OTf})(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OH})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ OTf (11)	82
Determinación del valor $J_{\text{H-D}}$ para el complejo 11 (11')	84
Preparación de $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (12)	84

Índice

Preparación de $[\text{Os}(\text{OTf})(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)]\}]$ $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{OTf}$ (13)	85
Determinación del valor $J_{\text{H-D}}$ para el complejo 13 (13')	87
Preparación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-N,C-}[\text{NCHCHN}(\text{CH}_3)\text{CCH}_2]\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (14)	87
Preparación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2]\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (15)	88
Preparación de una mezcla enriquecida en $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2]\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (15a)	90
Preparación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{NCHCHNCH}_3]\}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (16)	91
Preparación de $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{C}(\text{=CHPh})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{NCHCHNCH}_3]\}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (17)	92
Preparación de $[\text{OsCl}(\text{CO})_2\{\kappa^2\text{-O,C-}[\text{O}=\text{C}((\text{E/Z})\text{-CH-CHPh})\text{CH}_2\text{NCHCHNCH}_3]\}]$ $(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (18)	94
Referencias	97

α	Indicador de posición (primera) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
Å	Ångström, 10^{-10} m
AIM	Teoría de Átomos en Moléculas (Atoms In Molecules)
atm	Atmósferas
APT	Experimento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ monodimensional (Attached Proton Test)
ATR	Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)
β	Indicador de posición (segunda) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
°C	Grado Celsius
c	Cuartete (RMN)
cm	Centímetro
d	Doblete (RMN)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DFT	Teoría del funcional de densidad (Density Functional Theory)
dvt	Doblete de virtual triplete (RMN)
δ	Desplazamiento químico
$\Delta\nu$	Diferencia de frecuencias
ΔG	Energía libre de Gibbs
g	Gramo
HEP	Parámetro electrónico de Huynh

HMBC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces (heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy)
HOTf	Ácido trifluorometanosulfónico
HSQC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace (heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy)
h	Hora
Im	Imidazolio
IR	Infrarrojo
<i>i</i> Pr	Isopropilo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K	Grado Kelvin
kcal	Kilocaloría
LEP	Parámetro electrónico de Lever
M	Centro metálico, molaridad
m	Multiplete (RMN), media (IR)
Me	Metilo
MeOTf	Trifluorometanosulfonato de metilo
Mes	Mesitilo
MHz	Megahercio
μ L	Microlitro
mL	Mililitro
mmol	Milimol

ms	Milisegundo
m/z	Relación masa-carga
N	Constante de acoplamiento virtual
NHC	Ligando carbeno N-heterocíclico
NBO	Orbital Natural de Enlace (Natural Bond Orbital)
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
py	Piridina
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete (RMN)
t	Triplete (RMN)
T_1	Tiempo de relajación longitudinal
TEP	Parámetro electrónico de Tolman
TOF	Frecuencia de ciclo (mol sustrato transformado/mol catalizador·h)
vt	Triplete virtual (RMN)
V_{bur}	Volumen ocupado

Introducción

I.1 Introducción

Los carbenos son especies neutras en las que un átomo de carbono divalente posee seis electrones en su capa de valencia.¹ Los carbenos pueden clasificarse según la multiplicidad del estado fundamental del carbono carbénico en carbenos singlete, con dos electrones con espines apareados ubicados en un orbital sp^2 , y en carbenos triplete, donde cada uno de los dos electrones se encuentra en un orbital p degenerado (Figura I.1).²

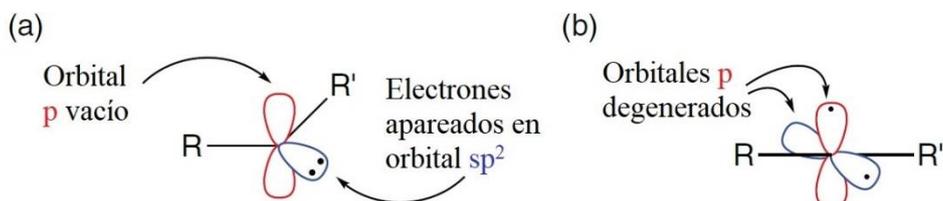


Figura I.1.a) Carbeno singlete. b) Carbeno triplete.

Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) son ligandos carbeno singlete con al menos un sustituyente α -amino. Estos ligandos están estabilizados por el efecto electrónico de los átomos de nitrógeno adyacentes al carbono carbénico. La electronegatividad de los átomos de nitrógeno y su fuerte capacidad π dadora estabilizan la estructura de estos carbenos tanto inductivamente, al reducir la energía del orbital σ ocupado, como mesoméricamente al ceder densidad electrónica al orbital p vacío. La naturaleza cíclica de los ligandos NHC también ayuda a favorecer el estado singlete aumentando la diferencia de energía σ - $p\pi$.³ (Figura I.4).

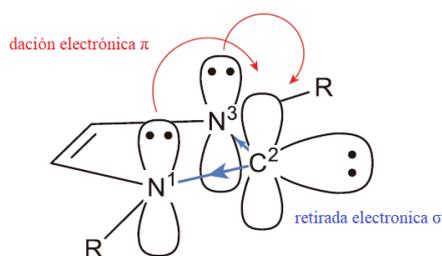


Figura I.4. Estructura electrónica de imidazol-2-ilideno.

En general, los ligandos se caracterizan por dos atributos que tienen una marcada influencia en las propiedades físicas y químicas de los complejos organometálicos que forman: el primero es el impedimento estérico que un ligando ejerce sobre el centro metálico y el segundo el modo de enlace que deriva de sus propiedades electrónicas.⁴

Los ligandos NHC presentan una geometría en forma de ventilador o paraguas, donde el átomo de carbono carbénico y los grupos sustituyentes de los átomos de nitrógeno quedan dirigidos hacia el metal (Figura I.2.a). Esta geometría implica una demanda estérica alta, que varía en función de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno.⁵

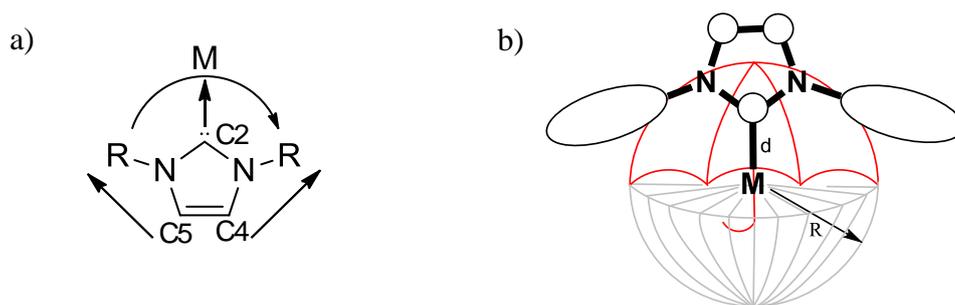


Figura I.2. a) Geometría de paraguas de los NHC. b) Representación del porcentaje de volumen ocupado (% V_{bur}).

Un parámetro utilizado para evaluar el impedimento estérico generado por un ligando NHC es el porcentaje de volumen ocupado (% V_{bur}). Este valor fue introducido por Nolan, Cavallo y colaboradores y representa el porcentaje del volumen de una

esfera que ocupa el ligando en cuyo centro se encuentra el metal (Figura I.2.b). Un mayor valor de $\%V_{\text{bur}}$ representa mayor impedimento generado por el ligando NHC.⁶ Otro factor a tener en cuenta son los sustituyentes de los átomos de carbono C4 y C5 del ligando NHC. A pesar de que estos sustituyentes quedan lejos del centro metálico, pueden limitar la rotación de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno, condicionando la activación de sus enlaces C–H.⁷

Los carbenos N-heterocíclicos pueden ser clasificados como ligandos σ dadores y π aceptores, aunque se conocen ejemplos en los que se comportan también como π dadores. Esta capacidad de modular el enlace permite a los ligandos NHC adaptarse a diferentes entornos de coordinación. La capacidad σ dadora es consecuencia del par de electrones libre en un orbital σ localizado en el átomo de carbono carbénico que puede ceder estos electrones a orbitales d vacíos del metal. La donación electrónica al metal se puede reforzar por dación desde los orbitales π llenos del ligando NHC a orbitales vacíos del metal. Esta interacción será especialmente relevante en metales electrófilos con baja densidad electrónica.⁸ Como otros ligandos de características básicas σ y ácidas π , los ligandos NHC pueden aceptar carga de metales ricos en densidad electrónica desde orbitales llenos a orbitales vacíos π del ligando NHC en una clásica retrodonación $d \rightarrow \pi^*$ (Figura I.3).⁹

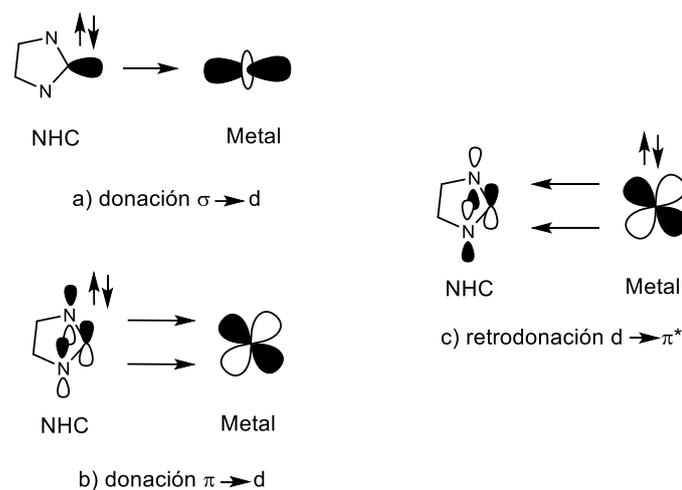


Figura I.3. Diagrama que ilustra los modos de coordinación entre los ligandos NHC y metales de transición.

A pesar de que la forma más habitual y estudiada de coordinación de estos ligandos es la mostrada en la Figura I.2, es decir, el ligando coordinado al metal a través del carbono C2, cabe destacar que existe otra forma de coordinación atípica en la que el ligando NHC se coordina al metal a través del átomo de carbono C4/C5 (Figura I.4). Los imidazolilidenos resultantes sólo son estabilizados por uno de los átomos de nitrógeno, ya que el otro se encuentra demasiado alejado. Los carbenos atípicos son considerados más electrodonadores debido a la menor retirada de densidad electrónica σ del carbeno.^{2, 10}

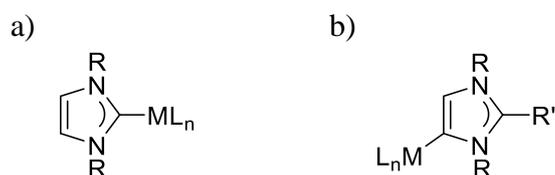


Figura I.4. a) NHC normal b) NHC atípico.

Además de cálculos teóricos, para estudiar el enlace en los complejos metal-NHC se pueden emplear una serie de métodos experimentales. Uno de ellos es el parámetro electrónico de Tolman (TEP) que evalúa la capacidad dadora de un ligando

mediante la medida de las frecuencias de las bandas de infrarrojo de los ligandos carbonilo en complejos carbonilo de metales de transición.¹¹ También se han empleado directamente los potenciales de oxidación/reducción de complejos de rutenio con ligandos NHC para comparar las contribuciones electrónicas de dichos ligandos (LEP, parámetro de Lever).¹² Más recientemente se han descrito estudios sobre las propiedades electrónicas de los ligandos NHC haciendo uso de la espectroscopía de RMN multinuclear. Crabtree y Quirk demostraron que la espectroscopía de RMN es una técnica muy poderosa para medir la densidad electrónica de complejos Ir-olefina.¹³ Por ejemplo, el parámetro electrónico de Huynh (HEP)¹⁴ utiliza el desplazamiento químico en el RMN de ^{13}C del carbeno para sacar conclusiones sobre la capacidad dadora de los ligando situados en posiciones relativas *trans*. Nolan y colaboradores¹⁵ también han propuesto el uso del desplazamiento químico de ^{195}Pt y la constante de acoplamiento heteronuclear $^1J_{\text{Pt-C}}$ en complejos NHC de platino para describir el enlace (Figura I.5).

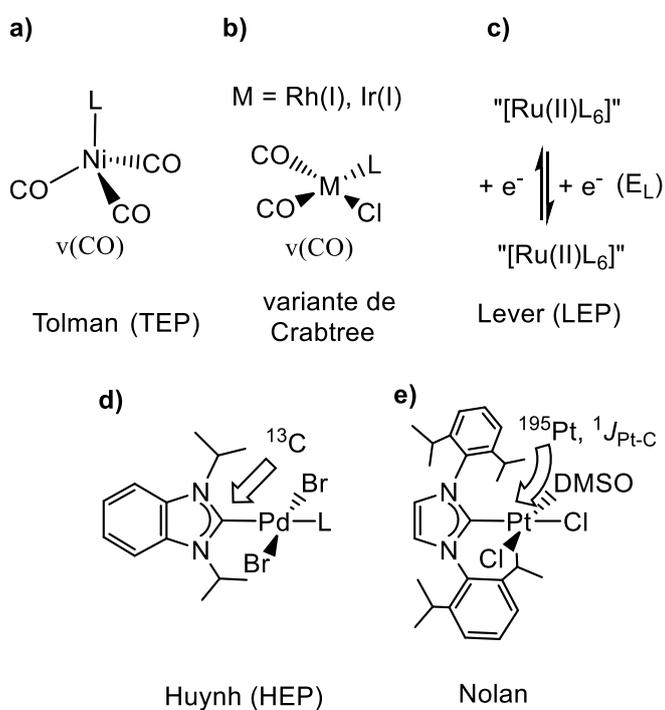


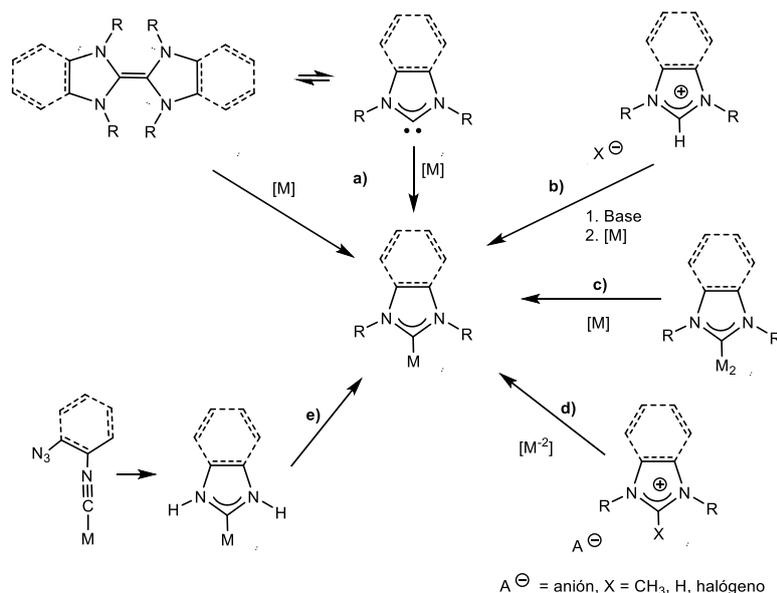
Figura I.5. Métodos experimentales para estudiar el enlace metal-NHC.

Como hemos visto, el modo de coordinación de los ligandos carbeno N-heterocíclicos a los metales de transición recuerda al de las fosfinas e inicialmente se consideraron como imitadores de estos ligandos en el campo de la química de coordinación. Sin embargo, hay algunas diferencias remarcables entre ambas familias de ligandos. En general, los enlaces metal-NHC son más fuertes desde el punto de vista termodinámico, lo que se traduce en una mayor energía de disociación. Como regla general, la interacción metal-NHC más fuerte da lugar a complejos menos lábiles que los metal-fosfina y por tanto más estables frente a la temperatura y a las reacciones de oxidación-reducción.¹⁶ La comparación de las propiedades estéricas de los ligandos NHC y fosfina revela también diferencias significativas. Mientras que la hibridación sp^3 del átomo de fósforo resulta en un agrupamiento espacial tipo cono, la mayor parte de ligandos NHC pueden describirse como un paraguas, como ya hemos visto anteriormente. Como resultado, los ligandos NHC se consideran estéricamente más exigentes, teniendo los sustituyentes de los átomos de nitrógeno mucha influencia en el entorno del centro metálico.^{3d, 17} Por último, una gran diferencia entre los ligandos NHC y las fosfinas está en la capacidad de modular sus propiedades estéricas y electrónicas. Mientras que se conocen multitud de rutas sintéticas bien establecidas para la preparación de heterociclos, la variación estructural de las fosfinas no resulta siempre trivial. Además, mientras la variación de los sustituyentes del átomo de fósforo afecta a sus propiedades estéricas y electrónicas simultáneamente, en el caso de los ligandos NHC es posible plantear variaciones que afecten de modo más independiente a uno de los dos parámetros.^{3d} Por todo ello, hoy en día los ligandos NHC han dejado de estar a la sombra de los ligandos fosfina para convertirse en firmes competidores. En pocos años, estos ligandos han pasado de ser meras curiosidades de laboratorio a ser utilizados ampliamente en síntesis organometálica y catálisis.^{4, 18}

Los carbenos N-heterocíclicos son significativamente menos reactivos que otros tipos de carbenos cuando se coordinan a metales. No participan directamente en reacciones de metátesis, ciclopropanaciones u otras reacciones típicas de los ligandos carbeno. Aunque no hay duda de que los ligandos NHC son menos reactivos que los alquilidenos, como se verá más adelante no son de ninguna manera inertes.¹⁶

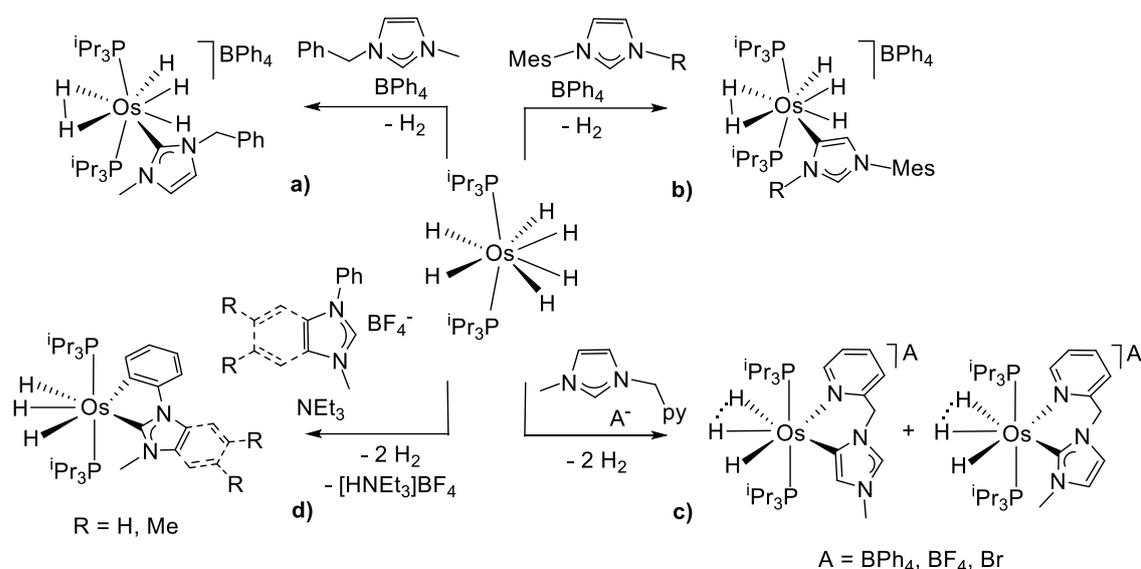
Una de las causas que motivan la popularidad de los ligandos NHC proviene de la variedad de estrategias sintéticas para la preparación de los complejos metal-NHC. El método más simple consiste en la coordinación del ligando en una vacante coordinativa o mediante la sustitución de otro ligando (Esquema I.1.a). Para poder aplicar este método, el carbeno que queremos introducir debe de poder prepararse como una especie estable o, al menos, como un intermedio reactivo. La ruta sintética más habitual para preparar complejos con ligandos NHC es mediante la deprotonación *in situ* de sales de imidazolio en presencia del complejo metálico adecuado (Esquema I.1.b). La base para la deprotonación puede ser un ligando del propio precursor metálico (acetato o hidruro por ejemplo), o una base añadida (como NaH, KOH, KO^tBu, etc.). El segundo método de síntesis más empleado implica una reacción de transmetalación, típicamente desde complejos de Ag(I) (Esquema I.1.c). Estos precursores son fácilmente accesibles tras la reacción de la sal de imidazolio con Ag₂O. En mucha menor extensión, también se han descrito transmetalaciones empleando otros metales como cobre, níquel, cobalto, etc. Este método tolera una gran variedad de grupos funcionales, pero se reserva para la preparación de complejos de metales del grupo del platino, cobre y oro. Otro método sintético de complejos con ligandos NHC consiste en la adición oxidante del enlace C2-X, X=halógeno, CH₃, H (Esquema I.1.d). Este método de síntesis está restringido para metales pesados en bajos estados de oxidación. Una aproximación totalmente distinta para la preparación de complejos M-NHC consiste en la modificación de un ligando

enlazado al centro metálico. Por ejemplo, las reacciones de ciclación de isocianuros de 2-azidofenilo y 2-azidoetilo constituyen una alternativa y método complementario para la preparación de diaminocarbenos cíclicos. Este método es ventajoso cuando el precursor de imidazolio no es accesible o es difícil de deprotonar (Esquema I.1.e).¹⁹



Esquema I.1. Principales rutas sintéticas para preparar complejos NHC: a) coordinación del ligando NHC libre, b) deprotonación *in situ* de sales de imidazolio en presencia de metal de transición, c) transmetalación, d) adición oxidante del enlace C-X, e) transformación de un ligando usado como precursor previamente coordinado al metal.

En nuestro grupo de investigación hemos comprobado que los ligandos hidruro del complejo hexahidrurobis(triisopropilfosfina) de osmio (VI) son suficientemente básicos como para promover la deprotonación de sales de imidazolio. Por ejemplo, hemos comprobado que el complejo hexahidruro reacciona con la sal tetrafenilborato de 1-bencil-3-metilimidazolio para dar lugar al correspondiente trihidruro-NHC resultante de la activación del enlace C2-H (Esquema I.2.a). Si la congestión estérica en torno al átomo C2 aumenta, reemplazando el grupo fenilo por un grupo mesitilo, entonces la activación va dirigida a la formación de un complejo con un ligando NHC atípico (Esquema I.2.b).²⁰



Esquema I.2. Ejemplos de formación de complejos Os-NHC empleando OsH₆(PⁱPr₃)₂.

La presencia de un grupo director, como la piridina, promueve la activación de enlaces C-H de sales de imidazolio por efecto quelato, para preparar los correspondientes complejos hidruro-dihidrógeno elongado de osmio con ligandos NHC enlazados tanto normalmente como atípicamente (Esquema I.2.c).²¹ Cuando el sustituyente de uno de los átomos de nitrógeno del grupo imidazolio es un grupo fenilo, en vez de piridina, observamos que el complejo hexahidruro de osmio es capaz de promover tanto la activación directa del enlace C2-H del imidazolio como de un enlace *orto* C-H del sustituyente fenilo (Esquema I.2.d). Cálculos DFT (AIM y NBO) demuestran que la participación del componente de retrodonación π en el enlace Os-NHC desde un orbital d del osmio es muy importante y permite la estabilización de interacciones no clásicas entre los ligandos hidrógeno.²²

I.2 Objetivos de la Tesis

El objetivo del presente trabajo es doble:

i) diseñar una estrategia sintética viable para preparar complejos de osmio con ligandos NHC bidentados y una base de Lewis adicional que sume propiedades cooperativas a la reactividad clásica de los complejos sintetizados.

ii) estudiar la reactividad de los complejos preparados frente a pequeñas moléculas y evaluar su aplicación en catálisis, la integridad del nuevo ligando quelato NHC en este tipo de reacciones y posibles caminos para su funcionalización una vez coordinado al centro metálico. Además, comprobaremos el efecto del nuevo ligando en el comportamiento de los polihidruros de osmio y su influencia en la formación o no de interacciones no clásicas entre ellos.

I.3 Estructura de la Tesis

Esta tesis se divide en tres capítulos. Cada uno de ellos está formado por una breve introducción, la discusión de resultados y finalmente las conclusiones obtenidas en el capítulo.

En el **Capítulo 1** se muestra la síntesis del complejo $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CH}_3\text{ImCH}_2\text{C(O)}]\}\text{(P}^i\text{Pr}_3)_2$ a partir de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. En este capítulo se estudia también la reactividad de este complejo frente a moléculas pequeñas, así como su actividad catalítica en la hidrólisis y alcoholisis de pinacolborano. En el **Capítulo 2** se estudia el comportamiento de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CH}_3\text{ImCH}_2\text{C(O)}]\}\text{(P}^i\text{Pr}_3)_2$ frente a reacciones de protonación y metilación desde un punto de vista teórico y experimental. Por último, en

el **Capítulo 3** se muestra la sorprendente diferencia de comportamiento de este nuevo complejo frente a alquinos internos o terminales.

Tras este último capítulo se incluyen las conclusiones generales en las que se resaltan las aportaciones más importantes de este trabajo al estudio de los ligandos NHC. A continuación, se incluye la parte experimental donde se describen la preparación y completa caracterización de todos los compuestos sintetizados. Por último, se expone toda la bibliografía utilizada en este trabajo.

Discusión de resultados

Capítulo 1

Un sistema osmio acilo-NHC cooperativo:
coordinación de moléculas pequeñas y
activación heterolítica de enlaces B–H y O–H

1.1 Introducción

Los procesos catalíticos basados en ligandos cooperativos son una alternativa prometedora para las reacciones asociadas a la conversión y almacenamiento de energía renovable.²³ Estos ligandos cooperan con el centro metálico mediante su participación directa en una etapa de activación de un enlace σ y posteriormente, mediante un cambio estructural reversible en el proceso de formación del producto.²⁴ Estos procesos catalíticos de esfera externa ocurren sin cambio en el estado de oxidación formal del metal. La activación heterolítica del enlace σ puede ser promovida por la presencia de una base de Lewis coordinada (tipo Noyori-Morris)²⁵ o libre (tipo Shvo)²⁶ en el ligando cooperativo, o mediante la aromatización del anillo central de un ligando pinza (tipo Milstein).²⁷

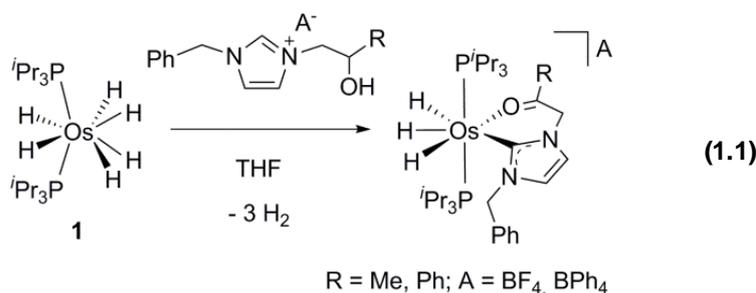
La habilidad de los ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC) para modificar la densidad electrónica del centro metálico²⁸ ha convertido a los complejos de metales de transición con ligandos NHC en poderosas herramientas para la catálisis homogénea. Estos ligandos son fácilmente accesibles a partir de los imidazoles, los cuales se pueden funcionalizar en ambos átomos de nitrógeno. Como consecuencia, se ha desarrollado un amplio abanico de excelentes promotores para procesos enantioselectivos.²⁹ Hay pocos procesos catalíticos no quirales basados en ligandos NHC que contengan una base de Lewis adicional.³⁰ Esto se debe en parte al hecho de que la mayoría de los ligandos NHC tienen sustituyentes alquilo y/o arilo sobre los átomos de nitrógeno. Los escasos catalizadores conocidos de este tipo se comportan como sistemas hemilábiles y han sido utilizados en reacciones de funcionalización.³¹ También se han descrito unos pocos ejemplos de complejos con ligandos NHC próticos que actúan como sistemas bifuncionales.³² Un problema añadido para el diseño de complejos metal-NHC en

catálisis consiste en mantener la capacidad de cooperación entre la base de Lewis anclada al fragmento imidazol y el centro metálico tras la coordinación del carbeno. En este contexto, el acceso a complejos NHC-metal de transición capaces de promover la activación de enlaces σ supone un reto.

En este capítulo se muestra una estrategia sintética que permite mantener la capacidad cooperativa entre la base de Lewis adicional, anclada al fragmento imidazol, y el centro metálico tras la coordinación del carbeno.

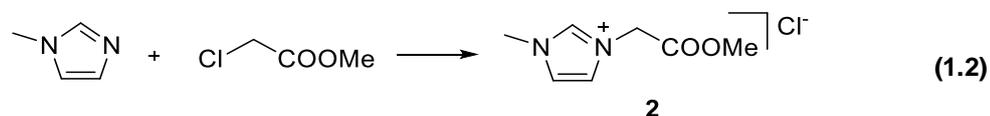
1.2 Formación de un ligando quelato funcionalizado NHC-acilo

El complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) ha demostrado promover la metalación directa de sales de imidazolio y bencimidazolio^{20-22, 33} debido a su capacidad de activar enlaces σ .³⁴ Este tipo de reacciones ha dado lugar a un amplio abanico de complejos NHC con interesantes propiedades. Utilizando sales de imidazolio funcionalizadas con alcoholes, se han obtenido derivados ceto-NHC quelato hemilábiles como resultado de la metalación directa de la unidad imidazolio y de la deshidrogenación del grupo alcohol (Ecuación 1.1).³⁵

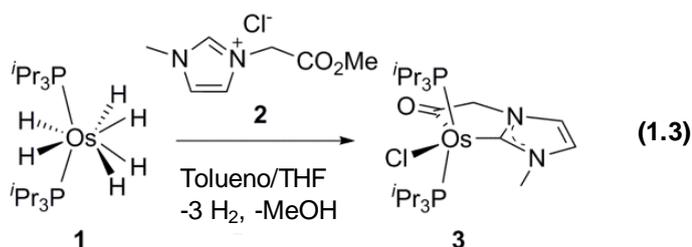


El grupo del Prof. Dyson ha preparado cationes imidazolio que presentan un grupo éster carboxílico mediante la cuaternización de 1-metilimidazol con ésteres de

ácidos cloroalquilcarboxílicos. El uso de metil cloroacetato permite la preparación de cloruro de 1-(2-metoxi-2-oxoetil)-3-metilimidazolio (**2** en la Ecuación 1.2).³⁶



A diferencia del grupo funcional alcohol, el grupo éster tiene la ventaja de la presencia de un grupo sacrificable –OR. La rotura del enlace OC–OR debería permitir la coordinación en modo acilo, lo cual protegería el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. El grupo éster además previene reacciones secundarias no deseadas típicas de los aldehídos.³⁷ En la búsqueda de un sistema cooperativo osmio-NHC, se llevó a cabo la reacción de **1** con **2**, obteniéndose **3** (Ecuación 1.3) como resultado de la metalación directa del fragmento imidazolio, la ruptura del enlace C–OMe de **2** con la correspondiente formación de metanol (detectado por GC-MS), la liberación de tres moléculas de hidrógeno y la coordinación del anión de la sal al centro metálico.



El complejo **3** se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 1.1 muestra su estructura. La geometría entorno al átomo de osmio se puede describir como una bipirámide trigonal distorsionada con los ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales. El plano ecuatorial tiene forma de “Y” con ángulos no equivalentes de 78.41(3)° (C(1)–Os–C(6)), 157.60(10)° (Cl(1)–Os–C(1)) y 123.99(10)° (Cl(1)–Os–C(6)). Las distancias de enlace Os–C(6) y C(6)–O(1) de 1.956(3) y 1.235(4) Å, respectivamente, demuestran la formulación osmio-acilo,³⁸ mientras que la distancia

Os–C(1), de 1.970(3) Å es consistente con una coordinación “normal” de la unidad NHC.^{20-22, 33, 35} De acuerdo con la presencia del grupo acilo, el IR muestra una banda característica $\nu(\text{CO})$ a 1623 cm^{-1} . En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la resonancia debida al grupo acilo aparece a 217.9 ppm como un singlete, mientras que el carbono metalado del carbeno da lugar a un triplete ($^2J_{\text{C-P}} = 6.8$ Hz) a 173.3 ppm.

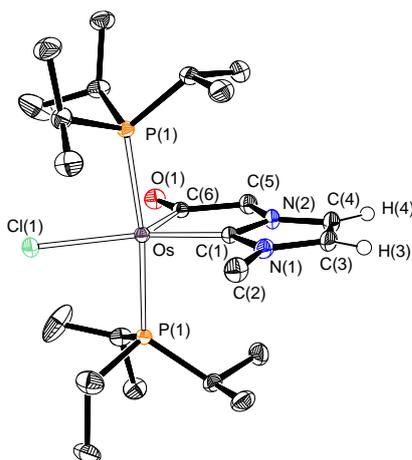
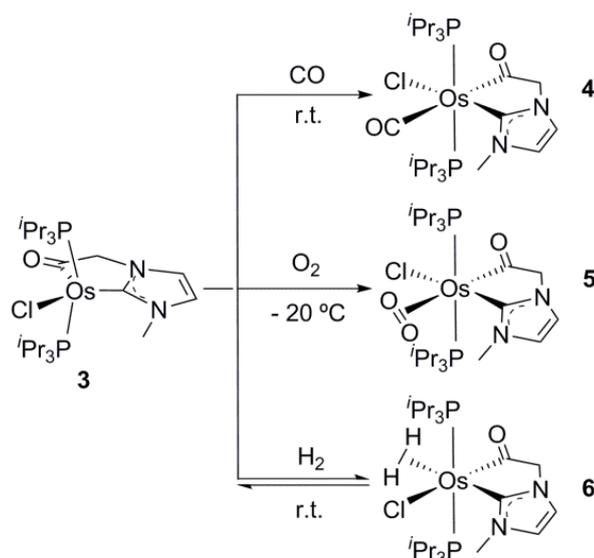


Figura 1.1. Diagrama molecular de **3**. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace seleccionados: Os–C(1) = 1.970(3), Os–C(6) = 1.956(3), Os–Cl(1) = 2.4552(8), Os–P(1) = 2.4130(6), O(1)–C(6) = 1.235(4), C(5)–C(6) = 1.549(4), C(3)–C(4) = 1.339(5), N(1)–C(1) = 1.359(4), N(1)–C(2) = 1.457(4), N(2)–C(5) = 1.433(4), N(2)–C(1) = 1.372(4), C(6)–Os–C(1) = 78.41(13), C(1)–Os–Cl(1) = 157.60(10), C(6)–Os–Cl(1) = 123.99(10), P(1)–Os–P(1) = 172.37(3).

1.3 Coordinación de moléculas pequeñas

Partiendo de **3**, el número de coordinación 6 se puede alcanzar mediante la coordinación de moléculas pequeñas como monóxido de carbono, dióxígeno o dihidrógeno. Estas reacciones conducen a derivados octaédricos *trans*-fosfina (Esquema 1.1).



Esquema 1.1

La agitación de una disolución de **3** en tolueno a temperatura ambiente bajo atmósfera de monóxido de carbono da el derivado monocarbonilo **4**, que se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 1.2 muestra una vista de su estructura. El grupo carbonilo se dispone en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P, en posición *trans* a la unidad acilo ($\text{C}(6)\text{--Os--C}(7) = 173.44(17)^\circ$). De este modo, evita la competencia por la densidad electrónica del centro metálico con el fragmento imidazolilideno, el cual también tiene carácter ácido π . La coordinación del grupo carbonilo produce un cierto debilitamiento del enlace Os–C(acilo) sugiriendo que, además de la donación σ desde el grupo acilo al átomo de osmio, también existe algo de retrodonación. Como resultado, la distancia de enlace osmio-acilo ($\text{Os--C}(6) = (2.124(4) \text{ \AA})$) se alarga aproximadamente 0.17 \AA respecto a la distancia en **3**. Además, la resonancia debida al átomo de carbono del acilo (δ , 267.6 ppm) en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se desplaza aproximadamente 50 ppm hacia campo bajo.

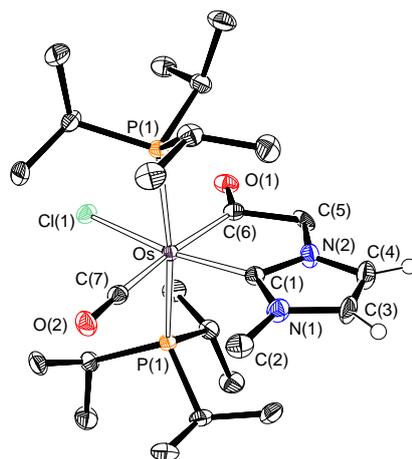


Figura 1.2. Diagrama molecular de **4**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os-C(1) = 2.019(4), Os-C(7) = 1.882(4), Os-C(6) = 2.124(4), Os-Cl(1) = 2.4973(10), Os-P(1) = 2.4264(7), O(1)-C(6) = 1.218(5), O(2)-C(7) = 1.171(5), C(5)-C(6) = 1.574(6), C(3)-C(4) = 1.341(6), N(1)-C(1) = 1.372(5), N(1)-C(2) = 1.441(5), N(2)-C(5) = 1.430(5), N(2)-C(1) = 1.367(5), C(6)-Os-C(1) = 78.91(16), C(7)-Os-Cl(1) = 94.53(16), C(7)-Os-Cl(1) = 98.72(12), C(1)-Os-Cl(1) = 166.75(11), C(6)-Os-Cl(1) = 87.84(11), P(1)-Os-P(1) = 170.01(4).

El complejo **3** en tolueno a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo atmósfera de oxígeno da el compuesto dioxígeno **5**. Este complejo también se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 1.3 muestra una vista de su estructura. De acuerdo con un notable carácter π aceptor, la molécula de oxígeno coordinada se dispone *trans* al grupo acilo en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P, al igual que el ligando carbonilo en **4**. Los átomos de oxígeno están enlazados simétricamente al átomo de osmio con longitudes de enlace Os–O estadísticamente idénticas de 2.072(7) y 2.079(8) Å. La distancia de enlace O–O de 1.396(10) Å se encuentra en la mitad del rango observado para los derivados $\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2)$ ($1.31 - 1.49\text{ Å}$)³⁹ y, junto con la banda de *stretching* $\nu(\text{O-O})$ a 962 cm^{-1} , apoya la formulación peróxido.⁴⁰ La coordinación de la molécula de oxígeno también debilita el enlace Os–C(acilo), aunque el efecto es menos pronunciado que en el caso del carbonilo. De este modo, la distancia de enlace Os–C(6) (2.066(11) Å) es aproximadamente 0.11 Å más larga que en **3** pero alrededor de 0.06 Å más corta que en **4**. La mayoría de los derivados $\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2)$ son del tipo $[\text{OsX}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{P-P})]^+$ (X = H, Cl),

los cuales aumentan su estabilidad mediante el incremento de la basicidad de los ligandos.³⁹ Algunos aductos se han estabilizado también con un grupo carbonilo ácido π como en $\text{OsHCl}(\text{CO})(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{PCy}_3$,⁴¹ P^iPr_3 ⁴²). El complejo **5** es el primer miembro de una nueva familia de compuestos $\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2)$. Desafortunadamente, su estabilidad es mucho menor; a temperaturas superiores a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, el complejo **5** pierde irreversiblemente $\text{O}=\text{P}^i\text{Pr}_3$.

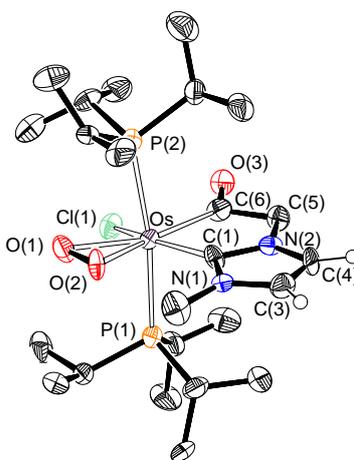


Figura 1.3. Diagrama molecular de **5**. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: Os-C(1) = 2.065(11), Os-C(6) = 2.066(11), Os-Cl(1) = 2.414(3), Os-O(1) = 2.079(8), Os-O(2) = 2.072(7), Os-P(1) = 2.456(3), Os-P(2) = 2.445(3), O(1)-O(2) = 1.396(10), O(3)-C(6) = 1.207(12), C(5)-C(6) = 1.582(16), C(3)-C(4) = 1.365(15), N(1)-C(1) = 1.375(13), N(1)-C(2) = 1.477(13), N(2)-C(5) = 1.457(13), N(2)-C(1) = 1.385(14), C(1)-Os-C(6) = 78.1(5), C(1)-Os-O(2) = 82.2(3), C(6)-Os-O(2) = 158.5(4), C(1)-Os-O(1) = 121.5(4), C(6)-Os-O(1) = 158.8(4), O(2)-Os-O(1) = 39.3(3), O(2)-Os-Cl(1) = 119.9(2), O(1)-Os-Cl(1) = 81.2(2), C(6)-Os-Cl(1) = 81.1(4), P(2)-Os-P(1) = 171.63(12).

El complejo **3**, en tolueno a temperatura ambiente, bajo atmósfera de hidrógeno coordina hidrógeno molecular para dar el compuesto dihidrógeno **6**. Al contrario que en los casos del monóxido de carbono y del oxígeno, la coordinación de la molécula de hidrógeno es reversible. La sustitución de la atmósfera de hidrógeno por argón regenera **3**. Esta diferencia en el comportamiento se debe al escaso poder π aceptor del ligando dihidrógeno y su baja capacidad de σ donación. El complejo **6** también se caracterizó

mediante difracción de rayos X. Su estructura se muestra en la Figura 1.4. A diferencia de las moléculas de monóxido de carbono y oxígeno, la molécula de hidrógeno se coordina en posición *trans* al fragmento π aceptor imidazolilideno. Los átomos de hidrógeno, separados por 1.1 Å, se encuentran localizados en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P. El enlace H–H se mantiene después de la coordinación, apoyándose este hecho en el espectro de RMN de ^1H , en tolueno- d_8 , que contiene la característica resonancia para el dihidrógeno a -4.50 ppm con un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz de 8 ± 1 ms a 223K. Este valor corresponde a una distancia de enlace H–H de 0.80 Å (rotación rápida) o 1.0 Å (rotación lenta).⁴³ De acuerdo con esto último, se obtuvo una constante de acoplamiento H–D de 23.1 Hz para la especie que contiene el ligando parcialmente deuterado $\eta^2\text{-HD}$.⁴⁴

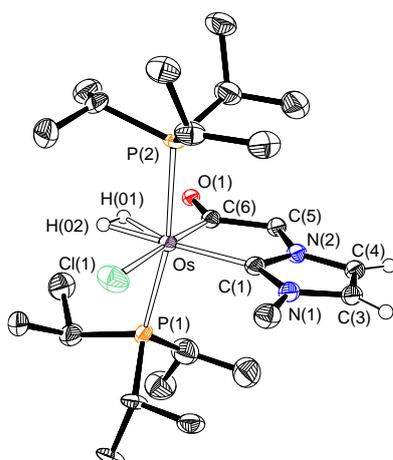
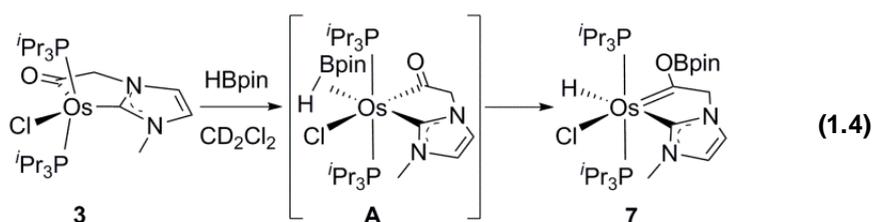


Figura 1.4. Diagrama molecular de **6**. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: Os-C(1) = 2.065(6), Os-C(6) = 1.998(9), Os-Cl(1) = 2.547(3), Os-P(1) = 2.4019(10), Os-H(01) = 1.596(12), Os-H(02) = 1.592(12), C(5)-C(6) = 1.539(11), C(3)-C(4) = 1.329(5), N(2)-C(1) = 1.371(7), N(2)-C(4) = 1.384(5), N(1)-C(2) = 1.528(13), N(1)-C(1) = 1.385(8), C(6)-Os-C(1) = 79.5(3), C(1)-Os-Cl(1) = 98.26(11), C(6)-Os-Cl(1) = 177.7(3), P(1)-Os-P(1) = 168.83(5).

1.4 Alcoholisis e hidrólisis del pinacolborano

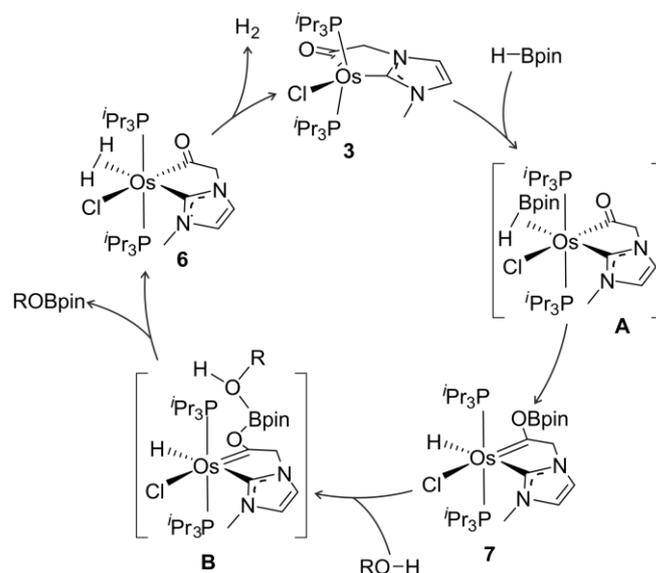
La comparación de las estructuras que se muestran en las Figuras 1.2-1.4 sugiere que la coordinación de enlaces σ a **3** está favorecida en las posiciones *trans* al

fragmento imidazolideno. Debido al carácter π aceptor de la unidad imidazolilideno,^{32d} la interacción con el ligando situado en *trans* debe implicar principalmente σ donación desde el orbital σ del enlace coordinado a los orbitales vacíos del metal. La naturaleza de la donación del ligando al metal favorece la rotura heterolítica del enlace σ , la cual está además favorecida por la presencia del átomo de oxígeno del grupo acilo en posición *cis* que puede actuar como base de Lewis. De hecho, a diferencia de lo observado con la molécula de hidrógeno, el enlace polar B–H del pinacolborano (HBpin) sufre la activación heterolítica.⁴⁵ La adición de 1.0 equivalentes del hidruro de boro a disoluciones de **3**, en diclorometano-*d*₂, en un tubo de RMN da lugar a **7** de forma instantánea y cuantitativa (Ecuación 1.4). Su formación, que no implica un cambio formal en el estado de oxidación del metal, está apoyada por los espectros de RMN de ¹H y ¹¹B{¹H} de la disolución resultante. El primero de ellos contiene un triplete (²J_{H-P} = 26.4 Hz) a -9.32 ppm con una integral de intensidad relativa 1, correspondiente al ligando hidruro, mientras que el segundo muestra una resonancia a 19.2 ppm característica de un grupo B(OR)₃.



El ligando hidruro y el sustituyente Bpin del carbeno tipo Fischer generado activan el enlace O–H de alcoholes y del agua de forma heterolítica, a través de un mecanismo de esfera externa. Como resultado, el complejo **7** es extremadamente sensible a la humedad del disolvente e incluso a la presencia de grupos –OH en el material de vidrio. Estas reacciones y aquellas con alcoholes dan lugar a ROBpin y al derivado dihidrógeno **6**, el cual pierde la molécula de hidrógeno coordinada para

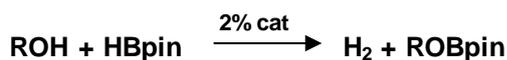
regenerar **3**. La formación de **7** de acuerdo con la Ecuación 1.4, la activación de esfera externa de los enlaces RO–H y la liberación de H₂ para regenerar **3** constituyen un ciclo estequiométrico para la generación de hidrógeno molecular mediante la alcoholisis de HBpin (Esquema 1.2).



Esquema 1.2

De acuerdo con este ciclo, el complejo **3** cataliza tanto la alcoholisis como la hidrólisis cinéticamente controlada de pinacolborano (Esquema 1.3). Estas reacciones se llevaron a cabo en tolueno, a 30 °C, usando un 2% mol de catalizador y concentraciones de HBpin y ROH de 0.276 M. La cantidad de H₂ generada se midió mediante el desplazamiento de vaselina en una bureta de gases.

i) Alcohólisis



R (TOF_{50%}, h⁻¹) = metilo (3644), etilo (2108), *n*-butilo (1395)
n-octilo (1364), bencilo (1393), isopropilo (365), *t*-butilo (62), fenilo (313)

ii) Hidrólisis



$$\text{TOF}_{50\%} = 473 \text{ h}^{-1} \quad \text{TOF}_{50\%} = 1648 \text{ h}^{-1}$$

Esquema 1.3

Se usaron con éxito alcoholes primarios, secundarios y terciarios, así como fenol, para la generación de hidrógeno molecular y ROBpin de forma cuantitativa, con valores de TOF al 50% de conversión entre 3644 y 62 h⁻¹ (Esquema 1.3.i). El tamaño del alcohol determina la eficiencia del proceso, la cual decrece según la secuencia primario > secundario > terciario. De forma consistente, para alcoholes primarios, la velocidad de reacción decrece a medida que la longitud de la cadena aumenta, es decir, metanol > etanol > 1-butanol > 1-octanol. El alcohol bencílico genera H₂ con un valor de TOF_{50%} similar al del 1-butanol. El 2-propanol es aproximadamente 10 veces menos eficiente que el metanol, mientras que el alcohol *tert*-butílico es aproximadamente 6 veces menos eficiente que el 2-propanol. La velocidad de reacción con fenol es similar a la del 2-propanol.

La hidrólisis (Esquema 1.3.ii) es secuencial. Usando una proporción molar de H₂O/HBpin de 1/1, se forma exclusivamente HOBpin con un valor de TOF_{50%} de 473 h⁻¹. Posteriormente, HOBpin reacciona con un segundo equivalente de HBpin para dar (Bpin)₂O con un valor de TOF_{50%} de 1648 h⁻¹, el cual es aproximadamente 3.5 veces más rápido que la primera reacción. El bajo valor del TOF_{50%} observado para la formación de HOBpin parece ser consecuencia de la baja solubilidad del H₂O en

tolueno, mientras que la alta selectividad de su formación, así como la influencia del tamaño del alcohol en la alcoholisis, sugieren que la activación en esfera externa del enlace RO–H es un proceso en dos pasos (Esquema 1.2). Inicialmente, tiene lugar la coordinación del átomo de oxígeno de ROH al átomo ácido de boro de **7**, para dar **B**. En un segundo paso, se produce la transferencia del protón del grupo OH al hidruro y la liberación concertada del ROBpin desde **B**, para formar **6**. Así, la velocidad de catálisis depende de la constante de formación de **B** y la constante de velocidad de la transferencia del protón. El primer valor aumenta cuando el volumen del sustituyente R disminuye, mientras que el último aumenta cuando el volumen del sustituyente aumenta.

1.5 Conclusiones

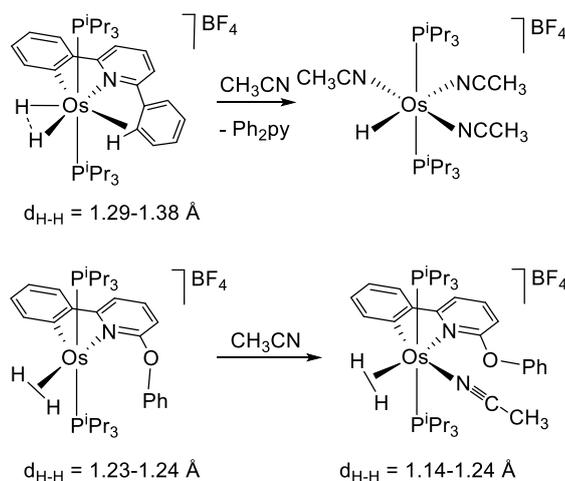
Este capítulo revela que las reacciones de complejos hidruro con cationes imidazolio funcionalizados con un grupo éster carboxílico sobre uno de sus átomos de nitrógeno permiten preparar complejos que contienen ligandos NHC-acilo quelato. La formación de estos compuestos es el resultado de la metalación directa del fragmento imidazolio y de la activación del enlace C–OR del sustituyente éster. A través de esta novedosa estrategia, mostramos la síntesis del complejo pentacoordinado **3**. Este compuesto es un catalizador cooperativo metal-ligando, para la generación de hidrógeno molecular mediante la alcoholisis o la hidrólisis del pinacolborano. Esta propiedad es consecuencia directa de la capacidad de **3** de coordinar moléculas pequeñas, incluyendo enlaces σ , y de promover la activación heterolítica del enlace B–H de boranos utilizando el átomo de oxígeno del acilo como base de Lewis.

Capítulo 2

Protonación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$: Formación de complejos dihidrógeno de tipo Kubas estabilizados por ligandos NHC-hidroxicarbeno y NHC-alcoxicarbeno

2.1 Introducción

La química de los complejos de metales de transición depende de los ligandos presentes en los mismos. Probablemente, nada ilustra mejor este hecho que los complejos polihidruro de los metales del grupo del platino.⁴⁶ Los ligandos rigen la interacción entre los átomos de hidrógeno coordinados y entre éstos y el centro metálico. Atendiendo a la fuerza de las interacciones entre los átomos de hidrógeno, los compuestos polihidruro pueden clasificarse en 4 grupos: hidruros clásicos ($>1.6 \text{ \AA}$), dihidruros comprimidos ($1.6 - 1.3 \text{ \AA}$), dihidrógenos elongados ($1.3 - 1.0 \text{ \AA}$) y dihidrógenos tipo Kubas ($1.0 - 0.8 \text{ \AA}$).^{46,47,48} Aunque los límites son vagos, estudios recientes han demostrado que los compuestos de cada clase tienen una naturaleza química diferente y por lo tanto un comportamiento químico distinto. Así, nuestro grupo ha demostrado recientemente que el dihidruro comprimido $[\text{OsH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{pyPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ elimina 2,6-difenilpiridina en acetonitrilo, mientras que el dihidrógeno elongado $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{pyOPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ es estable frente a la liberación de 2-fenoxi-6-fenilpiridina en las mismas condiciones (Esquema 2.1).⁴⁹

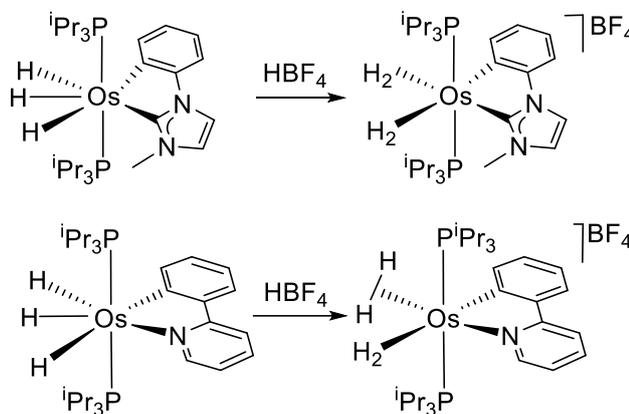


Esquema 2.1

Los polihidruros de osmio ocupan un lugar destacado entre los compuestos polihidruro, ya que las especies OsH_n ofrecen nuevos retos conceptuales y muestran notables aplicaciones en química organometálica,^{34b, 50} catálisis,⁵¹ diseño de fármacos⁵² y ciencia de los materiales.^{33, 34c, 53} Los complejos OsH_4 son particularmente interesantes. Éstos pueden dividirse en tetrahidruros clásicos,⁵⁴ derivados dihidruro-dihidrógeno⁵⁵ y especies bis(dihidrógeno).^{22, 56} Uno de los métodos más simples y directos para preparar estos complejos es la protonación de especies trihidruro. Para ligandos tridentados, se ha demostrado que la naturaleza de las especies resultantes depende de la geometría de estos grupos. Así, mientras que los ligandos tipo hidrurotris(pirazolil)borato y bis(2-aminoetil)amina favorecen derivados osmio(II)-bis(dihidrógeno) octaédricos con ángulos N-Os-N cercanos al valor ideal de 90° ,^{56a, 56c} los ligandos ciclopentadienil,^{55c} pentametilciclopentadienil,^{55b, 55d} 1,4,7-triazaciclononano y 1,4,7-triazaciclododecano^{56c} estabilizan especies de osmio (IV) dihidruro elongado dihidrógeno con entornos de taburete de 4 patas o bipirámide pentagonal. La protonación de compuestos trihidruro que contienen ligandos bidentados ha recibido significativamente menos atención, en parte debido a la baja estabilidad de las especies catiónicas resultantes.⁵⁷

Existen ligandos denominados espectadores que dirigen sutilmente la densidad electrónica del metal, pero no tienen participación directa en las reacciones de los polihidruros de los metales del grupo del platino. A pesar de la fina frontera entre los dihidrógenos tipo Kubas y los dihidrógenos elongados, es posible gobernar la naturaleza bis(dihidrógeno tipo Kubas) o dihidrógeno tipo Kubas - dihidrógeno elongado de las especies OsH_4 con este tipo de ligandos. Como prueba de ello, nuestro grupo ha demostrado recientemente que la sustitución de un ligando quelato $\text{C}_{\text{arilo}}\text{C}_{\text{NHC}}$ de los cationes $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{C}_{\text{NHC}})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ por una 2-fenilpiridina ortometalada para

formar $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{py)})\{\eta^2\text{-H}_2\}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$, cambia la naturaleza de la unidad $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ de bis(dihidrógeno tipo Kubas) a dihidrógeno tipo Kubas - dihidrógeno elongado y, como consecuencia, cambia su reactividad (Esquema 2.2).^{22,58}



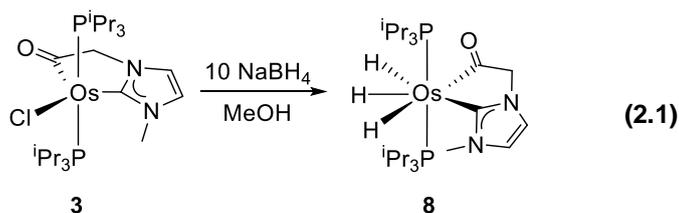
Esquema 2.2

Los ligandos cooperativos están recibiendo gran atención en los últimos años, particularmente en catálisis homogénea. La presencia de electrones libres en un átomo no coordinante les permite participar directamente en las etapas de activación de enlaces σ y llevar a cabo cambios estructurales reversibles en los procesos de formación de productos.²⁴ Un ejemplo de ligando cooperativo ha sido comentado en el capítulo 1, en el que el ligando NHC-acilo del complejo $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImCH}_3]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**3**), cataliza la generación de H_2 , mediante la alcoholisis o la hidrólisis del pinacolborano.

En este capítulo se muestra que el átomo de oxígeno del ligando NHC-acilo del complejo **3** previene la formación de complejos bis(dihidrógeno). Sin embargo, una vez neutralizada la basicidad de este átomo, se pueden generar derivados osmio-dihidrógeno con un ligando NHC funcionalizado con un carbeno de tipo Fischer.

2.2 Síntesis de trihidruro $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImCH}_3]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**)

Un método directo para la preparación de complejos polihidruro de metales del grupo del platino, que es particularmente útil en la química del osmio, es la alcoholisis de derivados tetrahidruro borato. Estos compuestos se preparan, generalmente *in situ*, mediante la sustitución de un ligando cloro por un grupo $[\text{BH}_4]^-$.⁵⁹ Este procedimiento también ha demostrado ser útil en este caso. El tratamiento de disoluciones en tolueno del complejo $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImCH}_3]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**3**), a temperatura ambiente, con 10 equivalentes de NaBH_4 y la posterior adición de metanol gota a gota da como resultado el complejo trihidruro $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[CN(CH}_3\text{)CHCHNCH}_2\text{C(O)]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**), que se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 42% (Ecuación 2.1).



El complejo **8** se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 2.1.a muestra su estructura. La geometría entorno al átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales ($\text{P}(1)\text{-Os-P}(2) = 169.433(19)^\circ$). La esfera de coordinación del metal se completa con los ligandos hidruros, separados por 1.58(4) ($\text{H}(01)$ y $\text{H}(02)$) y 1.77(3) ($\text{H}(02)$ y $\text{H}(03)$) Å, y los átomos de carbono del grupo NHC-acilo, que actúan con un ángulo de mordedura $\text{C}(1)\text{-Os-C}(6)$ de $77.30(8)^\circ$. Las distancias de enlace Os-NHC y Os-acilo de 2.086(2) (Os-C(1)) y 2.115(2) (Os-C(6)) Å, respectivamente, son consistentes con las descritas en el capítulo 1 para los complejos $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImCH}_3]\}$. La estructura optimizada mediante cálculos DFT (Figura 2.1.b)

confirma la naturaleza de trihidruro clásico del complejo. Las separaciones calculadas entre los ligandos hidruro son 1.734 y 1.778 Å.

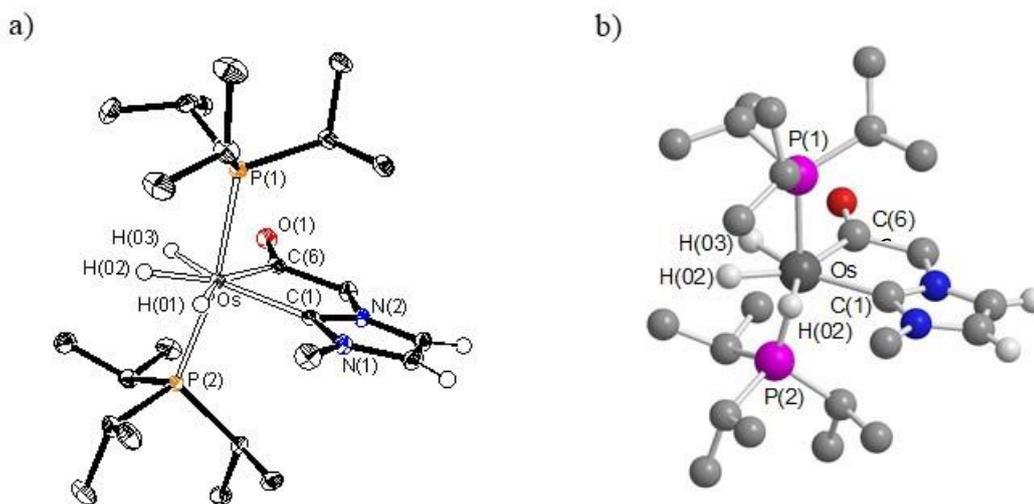


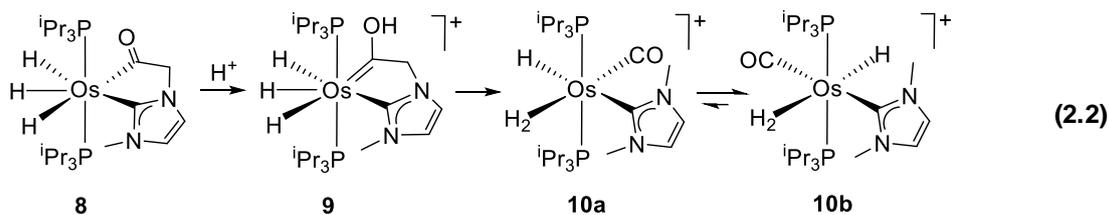
Figura 2.1 a) Diagrama molecular de **8**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os-P(1) = 2.3550(5), Os-P(2) = 2.3501(6), Os-C(1) = 2.086(2), Os-C(6) = 2.115(2), H(01)-H(02) = 1.58(4), H(02)-H(03) = 1.77(3); P(1)-Os-P(2) = 169.433(19), C(1)-Os-C(6) = 77.30(8). (b) Estructura optimizada para **8**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os-P(1) = 2.379, Os-P(2) = 2.375, Os-C(1) = 2.106, Os-C(6) = 2.149, H(01)-H(02) = 1.734, H(02)-H(03) = 1.778; P(1)-Os-P(2) = 166.0, C(1)-Os-C(6) = 76.8.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en tolueno- d_8 son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 2.1. De acuerdo con la presencia de ligandos fosfina equivalentes, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 29.9 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las resonancias correspondientes a C(1) (NHC) y C(6) (acilo) se observan a 188.9 y 255.9 ppm, como tripletes con constantes de acoplamiento C-P de 6.4 y 7.9 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de ^1H a 183 K muestra tres resonancias a campo alto centradas en -8.1, -10.9 y -11.2 ppm, en relación 1:1:1, como es de esperar para tres ligandos hidruro no equivalentes. Las señales encontradas a -10.9 y -11.2 ppm coalescen entre 203 y 213 K dando una señal ancha. Esta señal coalesce con aquella encontrada a -8.1 ppm, entre 283 K y 293 K, para generar una única señal a temperaturas superiores a 293 K. Este comportamiento es

característico de dos procesos de intercambio de posición activados térmicamente que involucran a H(01), H(02) y posteriormente a H(03). Éstos ocurren superando energías de activación de $9.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $12.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. De acuerdo con la presencia de un grupo acilo, el IR muestra la banda característica $\nu(\text{CO})$ a 1556 cm^{-1} .

2.3 Protonación de 8

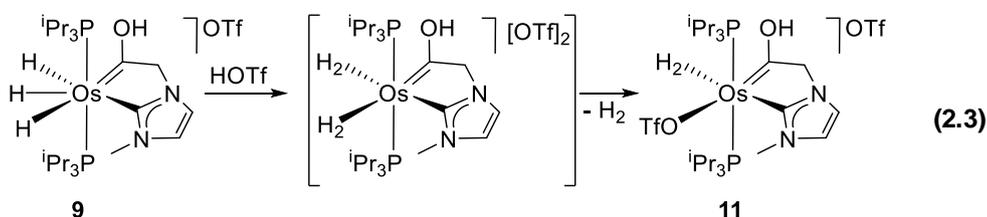
El átomo de oxígeno del grupo acilo del ligando quelato C,C proporciona una protección efectiva a los ligandos hidruro ante la protonación con $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ y HOTf y permite la preparación de los primeros complejos de metales de transición que contienen un ligando quelato compuestos por una unidad NHC y un grupo carbeno tipo Fisher sustituido con un átomo de oxígeno. La adición de un equivalente de los ácidos mencionados a disoluciones de **8**, a temperatura ambiente, en diclorometano- d_2 da lugar a la formación cuantitativa del catión trihidruro hidroxycarbeno $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{ImMe}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (**9**), como resultado de la protonación del átomo de oxígeno del grupo acilo (Ecuación 2.2). La adición del protón de los ácidos al átomo de oxígeno del grupo acilo está fuertemente respaldada por el espectro de RMN de ^1H de la disolución resultante, que muestra la resonancia del grupo $-\text{OH}$ a 13.53 ppm. A campo alto, los ligandos hidruro generan un triplete ($^2J_{\text{H-P}} = 11.7 \text{ Hz}$) a -8.89 ppm, el cual presenta un valor de $T_1(\text{min})$ a 400 MHz de $112 \pm 5 \text{ ms}$, a 203 K, de acuerdo con el carácter de trihidruro clásico de la unidad OsH_3 . El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 30.0 ppm.



El ligando NHC-hidroxicarbeno presente en el complejo **9** es inestable, sufriendo una migración 1,3 intramolecular de hidrógeno desde el átomo de oxígeno al fragmento metileno. Esta migración produce la descarbonilación del ligando quelato C,C; que se convierte en un grupo carbonilo y un ligando N,N-dimetilimidazolideno. La descarbonilación está acompañada de la reducción del centro metálico y de la transformación del trihidruro clásico en un hidruro-dihidrógeno. El catión resultante $[\text{OsH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{Me}_2\text{Im})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (**10**) presenta dos formas isómeras: *cis*-hidruro-dihidrógeno (**10a**, $^1J_{\text{H-D}} = 28.0$ Hz; H-H = 0.95 Å) y *trans*-hidruro-dihidrógeno (**10b**, $^1J_{\text{H-D}} = 26.6$ Hz; H-H = 0.98 Å). El isómero **10a** es el producto de control cinético, mientras que el isómero **10b** es el más estable. Así, después de 12 h, **10b** es la especie mayoritaria de la reacción. Los datos espectroscópicos característicos de **10a** son: la resonancia debida a la unidad OsH_3 en el espectro de RMN de ^1H , que aparece a -6.2 ppm como una señal ancha y muestra a 300 MHz un valor de $T_1(\text{min})$ de 10 ± 1 ms, a 203 K; y un singlete a 15.2 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a los ligandos fosfina equivalentes. A diferencia de **10a**, la unidad hidruro-dihidrógeno de **10b** da lugar a dos resonancias en el espectro de RMN de ^1H a temperatura ambiente: una señal ancha a -5.44 ppm, debida a la molécula de hidrógeno, y un triplete ($^2J_{\text{H-P}} = 21.9$ Hz) a -6.08 ppm correspondiente al ligando hidruro. A 300 MHz, para la primera señal se encontró un valor de $T_1(\text{min})$ de 14 ± 1 ms, mientras que para la segunda este valor fue 266 ± 13 ms. Ambos valores se obtuvieron a 223 K. En su espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia debida al grupo CO se observa a 182.1 ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 9.8$ Hz), mientras que la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando NHC aparece a 163.1 ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz). Otra señal característica de este compuesto es un singlete a 31.4 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Los ligandos carbeno NHC son considerados potentes herramientas en química organometálica y catálisis debido a su robustez.^{29b, 60} Sin embargo, algunos descubrimientos de los últimos años revelan que éstos pueden sufrir degradación mediante reacciones de activación de enlace σ en sus sustituyentes.⁶¹ La transformación de **9** en **10** constituye una nueva evidencia de este hecho. La rotura de enlaces C-C es la menos frecuente entre las activaciones de enlace σ mediadas por metales. Una de las fuerzas motoras para promover esta reacción es la estabilización de las especies metálicas resultantes mediante el efecto quelato.^{52e,62} En este contexto, debe remarcarse que en contra de la tendencia general, la rotura del enlace C-C que transforma **9** en **10** implica la rotura del sistema quelato.

Una vez que la basicidad del átomo de oxígeno del grupo acilo está neutralizada, los ligandos hidruro son susceptibles de ser protonados. Así, la adición de un segundo equivalente de HOTf a disoluciones en diclorometano de **9** da lugar al derivado dihidrógeno de tipo Kubas $[\text{Os}(\text{OTf})(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^2\text{-C,C-[C(OH)CH}_2\text{ImMe]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{OTf}$ (**11**), como resultado de la protonación de uno de los ligandos hidruro y el desplazamiento de una molécula de hidrógeno coordinada del intermedio resultante bis(dihidrógeno) de tipo Kubas $[\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2\{\kappa^2\text{-C,C-[C(OH)CH}_2\text{ImMe]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2](\text{OTf})_2$ por uno de los aniones $[\text{OTf}]^-$ (Ecuación 2.3).



El complejo **11** se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 76% y se caracterizó mediante difracción de rayos X. La estructura presenta dos moléculas químicamente equivalentes, pero cristalográficamente independientes en la unidad

asimétrica. La Figura 2.2.a muestra la estructura de una de ellas. Como es de esperar para especies d^6 saturadas, la geometría entorno al átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en posición *trans* (P(1)-Os(1)-P(1a) = 168.55(9)° y 167.04(10)°). El plano perpendicular está formado por el ligando quelato NHC-hidroxicarbena, que actúa con ángulos de mordedura de 79.4(5)° y 79.6(5)°, la molécula de hidrógeno en disposición *trans* al átomo de carbono C(1) del grupo NHC, y el grupo triflato en disposición *trans* al átomo de carbono C(6) de la unidad hidroxicarbena (O(2)-Os(1)-C(6) = 169.8(4)° y 166.9(4)°). Las distancias Os(1)-C(1) de 2.093(10) y 2.087(10) Å son comparables a las descritas anteriormente para otros complejos Os-NHC,^{35, 63} mientras que las distancias de enlace 1.900(12) y 1.919(12) Å (Os-C(6)) apoyan la formulación Os-hidroxicarbena.⁶⁴ La separación entre los átomos de hidrógeno H(01) y H(02) de 0.9(1) y 1.0(1) Å, sugiere el carácter de dihidrógeno de tipo Kubas para el complejo, que fue confirmado mediante la estructura optimizada mediante cálculo DFT (Figura 2.2.b). De acuerdo con el análisis de rayos X, los cálculos DFT rindieron una distancia H-H de 0.853 Å. En el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , la resonancia asignada a la molécula de hidrógeno aparece a -3.36 ppm como una señal ancha. De acuerdo con la naturaleza de dihidrógeno tipo Kubas, la constante de acoplamiento H-D en la especie parcialmente deuterada es de 29.7 Hz, lo que permite calcular una distancia H-H de 0.92 Å.⁶⁵ El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ está de acuerdo con la presencia de un ligando NHC-hidroxicarbena en el complejo. Así, contiene tripletes a 260.1 ($^2J_{\text{C-P}} = 7.6$ Hz) y 170.9 ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 8.3$ Hz) correspondientes a los átomos de carbono C(6) del grupo hidroxicarbena y C(1) de la unidad NHC, respectivamente. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 17.9 ppm.

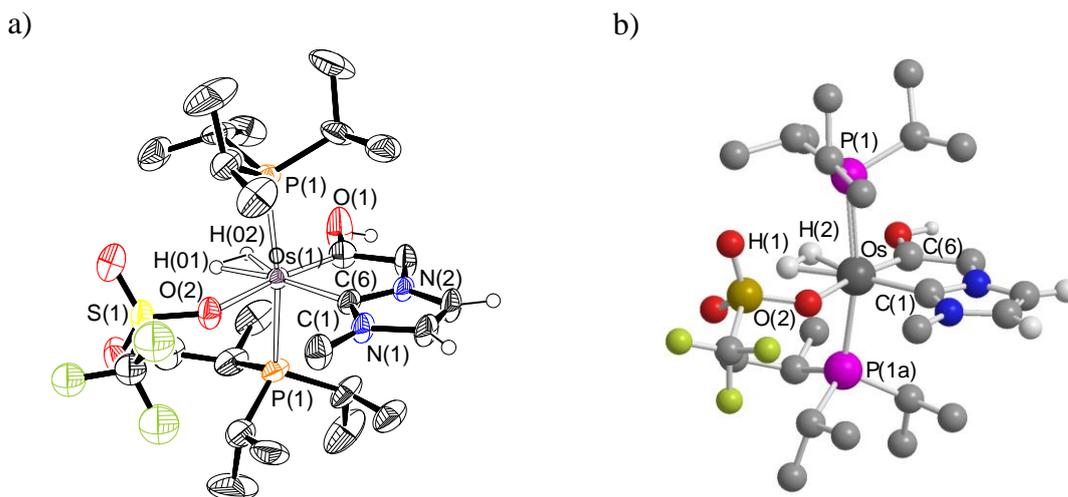
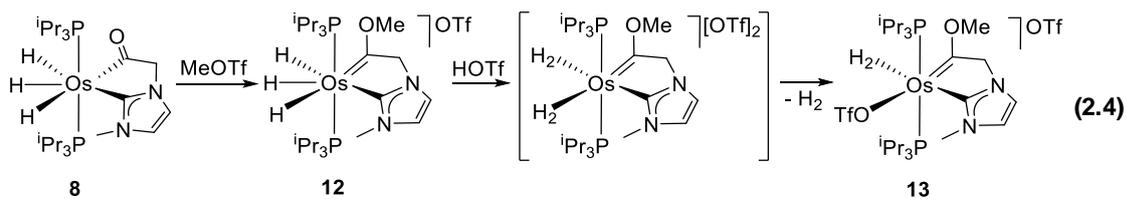


Figura 2.2 a) Diagrama molecular de **11**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os(1)-P(1) = 2.446(2), 2.436(3), Os(1)-O(2) = 2.262(7), 2.251(8), Os(1)-C(1) = 2.093(10), 2.087(10), Os(1)-C(6) = 1.900(12), 1.919(12), H(01)-H(02) = 0.9(1), 1.0(1); P(1)-Os(1)-P(1a) = 168.55(9), 167.04(10), C(1)-Os(1)-C(6) = 79.4(5), 79.6(5), C(6)-Os(1)-O(2) = 169.8(4), 166.9(4). (b) Estructura optimizada para **11**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os-P(1) = 2.490, Os-P(2) = 2.476, Os-C(1) = 2.077, Os-C(6) = 1.919, H(01)-H(02) = 0.853; P(1)-Os-P(2) = 168.5, C(1)-Os-C(6) = 79.9.

La baja estabilidad del ligando NHC-hidroxicarbena impide un estudio más detallado de **9**. Para solventar este problema, se preparó un análogo metoxicarbena (Ecuación 2.4). El tratamiento de una disolución de **8**, en diclorometano, con 1.2 equivalentes de MeOTf, a temperatura ambiente, durante 30 minutos da lugar al complejo trihidruro esperado $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-[C(OMe)CH}_2\text{ImMe]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{OTf}$ (**12**), como resultado de la metilación del grupo acilo. El complejo **12** se aisló como un sólido blanco con un 58% de rendimiento y se caracterizó mediante difracción de rayos X.



La Figura 2.3.a muestra la estructura del catión **12**. La coordinación entorno al átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina ocupando posiciones axiales ($P(1)-Os-P(2) = 158.87(2)^\circ$), mientras que los ligandos hidruro, separados por $1.52(2)$ ($H(01)$ y $H(02)$) y $1.69(3)$ ($H(02)$ y $H(03)$) Å, y el grupo NHC-metoxicarbena, con un ángulo de mordedura $C(1)-Os-C(6)$ de $77.10(8)^\circ$, ocupan el plano perpendicular. Las distancias de enlace Os–NHC y Os–metoxicarbena de $2.102(2)$ ($Os-C(1)$) y $2.003(2)$ ($Os-C(6)$) Å, respectivamente, son comparables a las encontradas en el complejo **11**. La estructura optimizada mediante cálculos DFT (Figura 2.3.b) confirmó el carácter de trihidruro clásico del complejo al rendir separaciones entre los ligandos hidruro de 1.634 y 1.769 Å. Al igual que el complejo **9**, la región de campo alto del espectro de RMN de 1H de **12**, en diclorometano- d_2 , muestra un triplete ($^2J_{H-P} = 15.6$ Hz) a -8.74 ppm, que exhibe un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz de 64 ± 3 ms a 223 K. Aunque esta señal se ensancha al bajar la temperatura, la decoalescencia de la misma no se observa ni siquiera a 183 K. En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, las resonancias debidas a los átomos de carbono $C(6)$ del grupo alcoxicarbena y $C(1)$ de la unidad NHC se observan como tripletes a 290.8 ($^2J_{C-P} = 3.0$ Hz) y 178.2 ($^2J_{C-P} = 6.0$ Hz) ppm, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene un singlete a 31.2 ppm, como es de esperar para ligandos fosfina equivalentes.

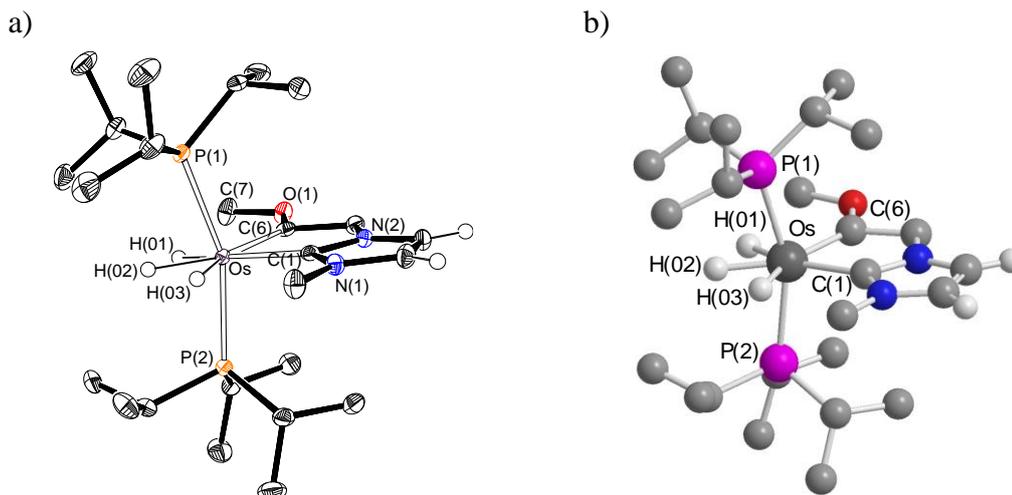


Figura 2.3 a) Diagrama molecular de **12**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os-P(1) = 2.3825(6), Os-P(2) = 2.3764(6), Os-C(1) = 2.102(2), Os-C(6) = 2.003(2), H(01)-H(02) = 1.52(2), H(02)-H(03) = 1.69(3); P(1)-Os-P(2) = 158.87(2), C(1)-Os-C(6) = 77.10(8). (b) Estructura optimizada para **12**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os-P(1) = 2.412, Os-P(2) = 2.410, Os-C(1) = 2.125, Os-C(6) = 2.030, H(01)-H(02) = 1.634, H(02)-H(03) = 1.769; P(1)-Os-P(2) = 157.5, C(1)-Os-C(6) = 76.8.

Como ya hemos comentado, los complejos **9** y **12** son especies análogas. Por tanto, la adición de 1.2 equivalentes de HOTf a disoluciones de **12** en diclorometano produce la protonación del ligando hidruro, dando lugar a la formación del derivado dihidrógeno tipo Kubas $[\text{Os}(\text{OTf})(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^2\text{-C,C-[C(OMe)CH}_2\text{ImMe}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{OTf}$ (**13**), un análogo metoxicarbena de **11**, que se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 51%. Como es de esperar, los datos espectroscópicos de **13** y **11** son muy similares. Así, el espectro de RMN de ^1H de **13** en diclorometano- d_2 presenta la resonancia correspondiente al ligando dihidrógeno a -3.25 ppm, la cual exhibe un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz de 10 ± 1 ms, a 213 K, mientras que la constante de acoplamiento H-D de la especie parcialmente deuterada es 30.0 Hz. Estos datos son consistentes con una distancia H-H de 0.93 \AA ,⁶⁵ que es comparable a la obtenida mediante cálculos DFT para la estructura optimizada (0.851 \AA). En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados

aparecen a 261.7 y 167.3 ppm como tripletes con unas constantes de acoplamiento C-P de 7.6 y 8.3 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 17.9 ppm correspondiente a los ligandos fosfina equivalentes.

2.4 Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado que la presencia en el complejo trihidruro de un grupo quelato L-L con un heteroátomo con pares de electrones suficientemente básicos puede prevenir la formación de especies $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, ya que el heteroátomo captura el protón del ácido. Una vez superada esta barrera, el trihidruro resultante que contiene el grupo HL-L sufre la protonación para dar especies del tipo $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2$, con carácter bis(dihidrógeno tipo Kubas). La protonación inicial del grupo quelato reduce su basicidad y por tanto la retrodonación π desde el centro metálico al orbital $\sigma^*(\text{HH})$ de la molécula de hidrógeno coordinada, lo cual favorece la formación de dihidrógenos tipo Kubas. En este contexto, debe mencionarse que la protonación del átomo de oxígeno del grupo acilo ha dado lugar a la preparación de los primeros complejos de metales de transición que contienen un ligando quelato compuesto por una unidad NHC y un grupo carbeno tipo Fisher sustituido con un oxígeno.

Capítulo 3

Extensión conceptual de la
degradación – transformación de los carbenos
N-heterocíclicos: reorganizaciones inusuales en
osmio

3.1 Introducción

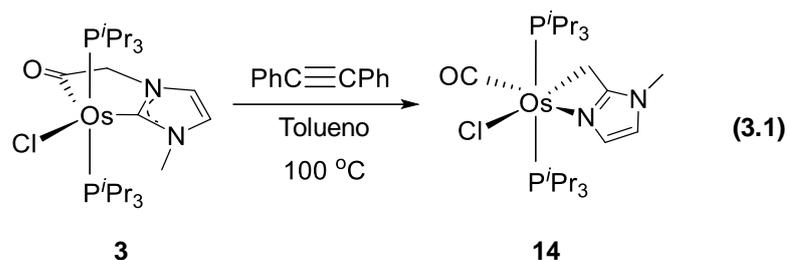
Los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) han demostrado ser ligandos muy útiles en el ámbito de la química organometálica y en sus diversos campos de aplicación,^{3d, 10, 60, 66} particularmente en catálisis homogénea donde han emergido de la sombra de las fosfinas y se han convertido en *primus inter pares*.^{29, 67} Sin embargo, un número creciente de publicaciones está mostrando que los brazos N-R de algunos ligandos NHC pueden verse involucrados en reacciones de activación de enlace σ intramoleculares,^{16, 46} como la ruptura de enlaces C-H,^{22, 33, 53b, 68} C-C^{62d, 69} y C-N^{61b, 70} que conllevan la degradación del ligando. Un ejemplo de estos procesos se ha visto en el capítulo anterior. Estos procesos juegan un papel fundamental en la activación⁷¹ o desactivación⁷² de los catalizadores. Así, la comprensión de estos procesos es fundamental para el diseño de catalizadores metálicos basados en estos ligandos.

Los complejos con ligandos quelato son generalmente más estables que aquellos que contienen sólo grupos monodentados. Como consecuencia, se han desarrollado ligandos bidentados basados en grupos NHC en la búsqueda de catalizadores más robustos.⁷³ Entre estos ligandos se incluyen ligandos bis(NHC) neutros⁷⁴ y fragmentos NHC N-sustituídos funcionalizados con funciones azufre⁷⁵, oxígeno,⁷⁶ o nitrógeno^{21, 77} neutros o aniónicos. Estos últimos pueden incorporar hemilabilidad o bifuncionalidad a los complejos, dos propiedades muy interesantes en catálisis.^{18b} Una de las características de la catálisis bifuncional es que una base de Brønsted interactúe con el sustrato. Aplicaciones de esta familia de catalizadores metal-NHC aparecen constantemente,⁷⁸ mientras que sus procesos de degradación están recibiendo mucha menos atención.

En el capítulo 1 se describe la preparación del complejo $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{ImMe}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**3**), que contiene un ligando quelato NHC-acilo formado mediante la reacción del complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con cloruro de 1-(2-metoxi-2-oxoetil)-3-metilimidazolio. Los alquinos han demostrado ser elementos de construcción útiles en síntesis orgánica⁷⁹ y organometálica.⁸⁰ Nuestro interés en conocer las propiedades químicas del complejo **3** nos animó a estudiar su comportamiento en presencia de estos hidrocarburos. Como resultado, se ha descubierto que el fragmento acilo del ligando NHC-acilo se degrada o se transforma en una cetona α,β insaturada dependiendo de la naturaleza del alquino. En este capítulo se muestra la degradación mediada por un alquino interno y su mecanismo, y la transformación del ligando NHC-acilo en una cetona α,β insaturada en la esfera de coordinación del osmio.

3.2 Degradación del ligando NHC-acilo de **3** mediada por alquinos internos

El complejo pentacoordinado **3** es inestable en presencia de difenilacetileno. El tratamiento de una disolución de **3** en tolueno con 4.0 equivalentes de difenilacetileno, a 100 °C, durante 24 horas dio lugar a la formación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-N,C-}[\text{MeIm-CH}_2]\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**14**) con un rendimiento del 65% (Ecuación 3.1). Este compuesto no contiene el hidrocarburo ni ningún fragmento derivado de éste. La formación de **14** es el resultado de una reorganización del ligando NHC-acilo del complejo, que incluye la descarbonilación del grupo acilo, la migración 1,2 del grupo metileno desde el átomo de nitrógeno al átomo de carbono NCN del ligando carbeno, y la coordinación del átomo de nitrógeno libre. Bajo estas mismas condiciones, en ausencia de alquino, el complejo **3** es estable. Tras 24 horas en tolueno a 100 °C, el complejo se recupera de forma casi cuantitativa, demostrando que el hidrocarburo es necesario para la reorganización.



El complejo **14** se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 3.1 muestra su estructura, la cual demuestra la descarbonilación del ligando y la formación de un nuevo ligando quelato N,C. La geometría de coordinación entorno al átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en posición mutuamente *trans* ($\text{P}(1)\text{-Os-P}(2) = 175.00(3)^\circ$). El plano perpendicular está compuesto por el ligando quelato, que actúa con un ángulo de mordedura $\text{C}(1)\text{-Os-N}(2)$ de $64.44(14)^\circ$, el anión cloruro en disposición *trans* al átomo de carbono $\text{C}(1)$ ($\text{Cl-Os-C}(1) = 160.83(11)^\circ$) y el grupo carbonilo en disposición *trans* al átomo $\text{N}(2)$ ($\text{C}(24)\text{-Os-N}(2) = 161.42(15)^\circ$). La distancia de enlace $\text{Os-C}(1)$ de $2.155(4)$ Å es comparable a las descritas anteriormente para otros enlaces $\text{Os-C}(\text{sp}^3)$.⁸¹ De acuerdo con la presencia de este enlace en el complejo, el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente, muestra la parte AA' de un sistema de espín AA'XX' centrado en 2.27 ppm debido al grupo CH_2 . En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia correspondiente a este grupo aparece como un triplete ($^2J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz) a campo alto, a -31.5 ppm. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 3.5 ppm, como es de esperar para ligandos fosfina equivalentes. El espectro de IR muestra la banda característica $\nu(\text{CO})$ a 1870 cm^{-1} .

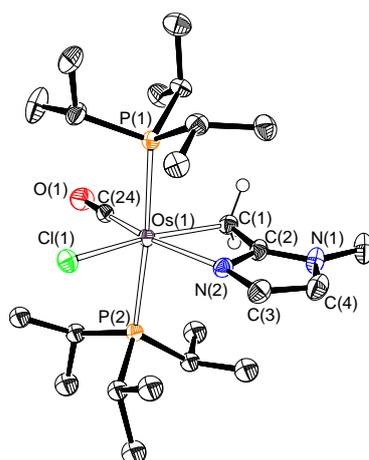


Figura 3.1. Diagrama molecular de **14**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os–C(1) = 2.155(4); Os–C(24) = 1.823(4); Os–N(2) = 2.225(3); Os–Cl = 2.5044(10); P(1)–Os–P(2) = 175.00(3); C(1)–Os–N(2) = 64.44(14); Cl–Os–C(1) = 160.83(11); C(24)–Os–N(2) = 161.42(15).

3.3. Caracterización de los intermedios de reacción

Con el objetivo de arrojar luz sobre la reorganización de **3** en **14**, se realizó un seguimiento de la transformación en tolueno mediante espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durante 3 días. En la Figura 3.2 se muestra la composición de la mezcla resultante, en función del tiempo, cuando se usan 3.0 equivalentes de difenilacetileno por equivalente de complejo **3**, a 70 °C. De acuerdo con lo observado, la formación de **14** (x) se produce a través del intermedio **15** (■), el cual alcanza su máxima concentración (aproximadamente el 65% respecto a la cantidad total de osmio) tras unas 10 horas de reacción. Se detectó también la presencia de una especie minoritaria **15a** (▲) y triisopropilfosfina libre.

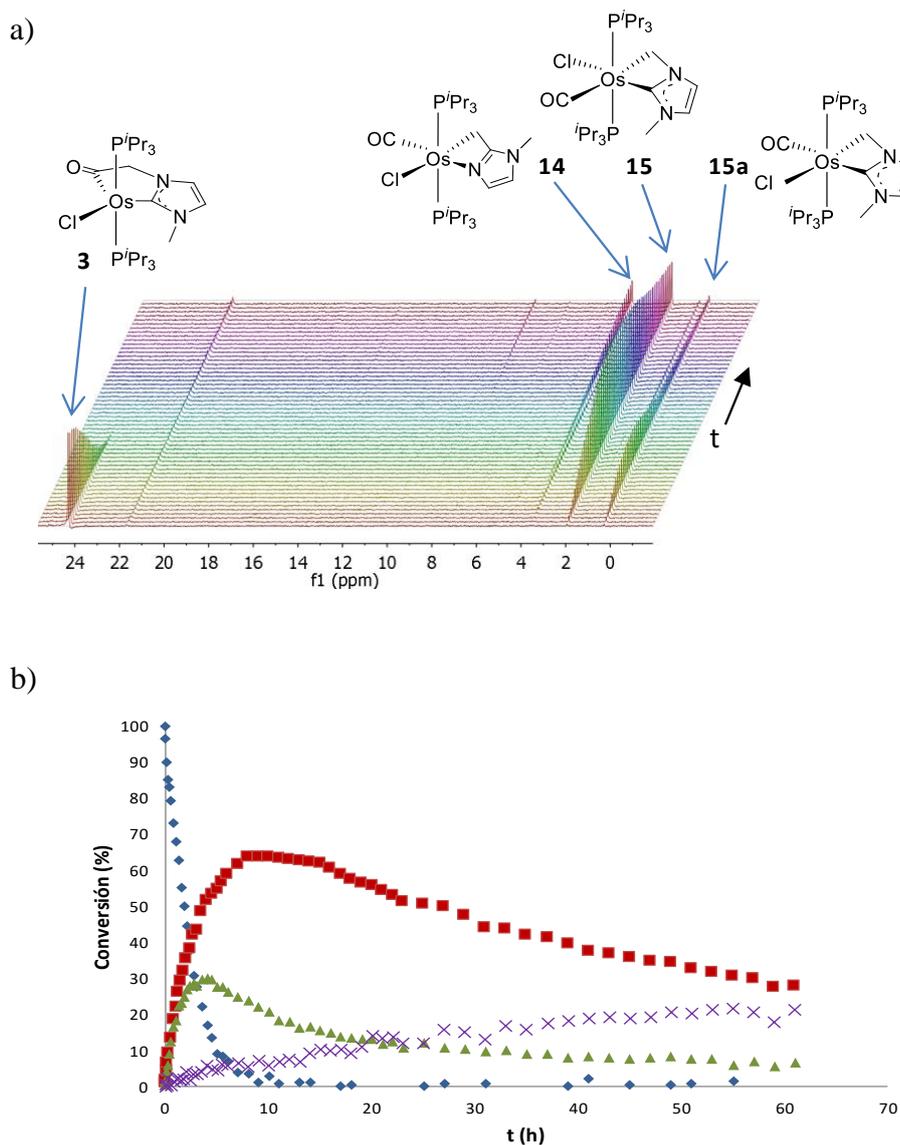


Figura 3.2. Reorganización de **3** (\blacklozenge) en **14** (\times), vía **15** (\blacksquare) y **15a** (\blacktriangle) promovida por difenilacetileno en función del tiempo, en tolueno a 70 °C. a) Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apilados. b) Representación de la conversión *versus* tiempo.

El intermedio **15** se aisló de la mezcla de reacción como un sólido blanco analíticamente puro cuando su concentración era máxima, y se caracterizó completamente, incluyendo análisis de difracción de rayos X. La estructura presenta dos moléculas químicamente equivalentes, pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. En la Figura 3.3 se muestra la estructura de una de ellas, la cual revela que se trata de la especie $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CH}_2\text{ImMe}]\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, resultado de la

desinserción del grupo carbonilo de la función acilo, previa a la migración 1,2 del grupo metileno. Una característica destacable de su estereoquímica octaédrica es la disposición mutuamente *trans* del ligando carbonilo y el grupo metileno (C(2)-Os-C(25) = 160.78(18) y 160.36(17)°). Este hecho indica la existencia de procesos de isomerización, ya que como la desinserción del grupo carbonilo es un proceso concertado se debería dar lugar a la disposición *cis* de ambos fragmentos. La existencia de procesos de isomerización es consistente con la presencia de trazas de fosfina libre en el transcurso de la reacción y sugiere la participación de especies pentacoordinadas en el proceso. El plano perpendicular a la dirección C(2)-Os-C(25) está compuesto por los ligandos fosfina dispuestos mutuamente *trans* (P(1)-Os-P(2) = 172.33(4) y 171.77(4)°) y el anión cloruro dispuesto *trans* al grupo imidazolilideno (Cl-Os-C(1) = 161.77(12) y 161.88(13)°). Las distancias Os-metileno de 2.273(4) y 2.277(4) Å (Os-C(2)) son aproximadamente 0.12 Å más largas que las equivalentes en **14**, aunque el ángulo de mordedura del ligando quelato (C(1)-Os-C(2) = 63.01(16)° y 63.11(16)°) es similar al encontrado en este último. Las distancias de enlace Os-C(1) de 2.022(4) y 2.029(4) Å se asemejan a las de otros derivados Os-imidazolilideno con coordinación normal del ligando NHC, descritos anteriormente.^{35, 63c, 64b, 82} Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} de **15**, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente, son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 3.3. El espectro de RMN de ¹H muestra la señal correspondiente a la unidad metileno a 3.46 ppm, como la parte AA' de un sistema de espín AA'XX'. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, la resonancia correspondiente a este grupo aparece como un triplete (²J_{C-P} = 8.7 Hz) a 17.3 ppm, mientras que la señal debida al átomo de carbono metalado del fragmento imidazolilideno aparece a 141.6 (t, ²J_{C-P} = 6.9 ppm). El espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra un singlete a 2.1 ppm correspondiente a los ligandos fosfina equivalentes. De

acuerdo con la presencia del ligando carbonilo, el espectro de IR contiene una banda $\nu(\text{CO})$ a 1870 cm^{-1} .

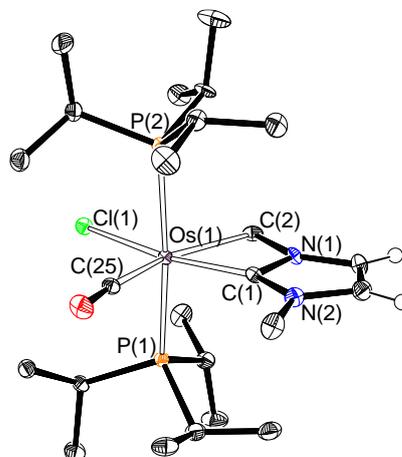


Figura 3.3. Diagrama molecular de **15**. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace seleccionados: Os–C(1) = 2.022(4) y 2.029(4); Os–C(2) = 2.273(4) y 2.277(4); Os–C(25) = 1.867(4) y 1.870(5); Os–Cl = 2.5103(11) y 2.5081(11); P(1)–Os–P(2) = 172.33(4) y 171.77(4); C(2)–Os–C(25) = 160.78(18) y 160.36(17); Cl–Os–C(1) = 161.77(12) y 161.88(13); C(1)–Os–C(2) = 63.01(16) $^{\circ}$ y 63.11(16).

Una vez conocidos los datos espectroscópicos de **3**, **14** y **15**, dedujimos la naturaleza y la estructura de la especie minoritaria **15a** a partir de los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente, de mezclas enriquecidas en este compuesto. El complejo **15a** es un isómero de **15**, en el que el grupo metileno se encuentra en posición *cis* al grupo carbonilo. De acuerdo con esto, el espectro de RMN de ^1H muestra la parte AA' de un sistema de espín AA'XX' centrado en 3.72 ppm correspondiente al grupo metileno; el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra tripletes a 193.1 ($^2J_{\text{C-P}} = 12.1\text{ Hz}$), 155.2 ($^2J_{\text{C-P}} = 11.3\text{ Hz}$) y -3.8 ($^2J_{\text{C-P}} = 5.3\text{ Hz}$) debidos al ligando carbonilo, el carbono metalato del fragmento imidazolio y el grupo metileno, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 0.0 ppm correspondiente a los ligandos fosfina equivalentes.

3.4. Dependencia de la velocidad de reacción con la cantidad de alquino usada

Con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre la reacción de reorganización del ligando NHC del complejo **3**, se llevaron a cabo diferentes medidas de la cantidad de productos generados en función de la cantidad de hidrocarburo añadido a la reacción. La Figura 3.4 muestra el porcentaje de complejo **3** convertido en productos tras 1 h, en tolueno a 80 °C, en función de la cantidad de difenilacetileno añadida. Como era de esperar para un proceso catalítico, la cantidad de productos obtenida aumenta al aumentar la cantidad de alquino utilizada.

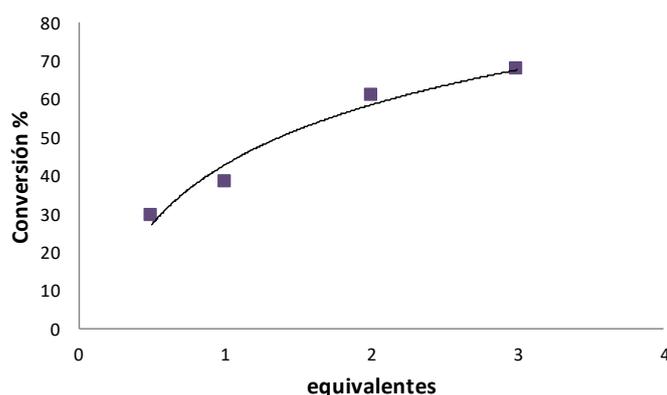


Figura 3.4. Dependencia de la cantidad de productos formados respecto al difenilacetileno añadido. 1 h en tolueno a 80 °C.

3.5. Dependencia de la velocidad de reacción con los sustituyentes del alquino

Los alquinos internos 1-fenil-1-propino, 3-hexino y 2-butino también promueven la isomerización esquelética. La Figura 3.5 muestra el porcentaje de complejo **3** convertido en productos tras 23 h, en tolueno a 70 °C, para los alquinos estudiados. La reducción de la actividad catalítica según la secuencia difenilacetileno > 1-fenil-1-

propino > 3-hexino > 2-butino revela que la eficiencia del alquino como catalizador depende de sus sustituyentes, decreciendo ésta cuando los grupos fenilos son sustituidos por grupos alquilo y cuando la demanda estérica de los sustituyentes decrece. Esto indica que tanto las propiedades electrónicas del triple enlace como el volumen de los sustituyentes son relevantes para el desarrollo del proceso de isomerización.

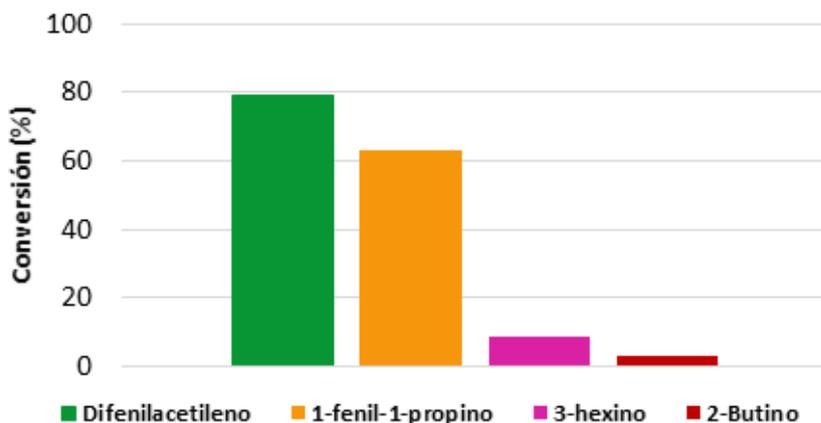


Figura 3.5. Porcentaje de productos formados tras 23 h, en tolueno, a 70 °C, en función del alquino.

3.6 Estudio de la migración 1,2 del grupo metileno

La posibilidad de aislar el complejo **15** como un sólido analíticamente puro nos permitió estudiar la migración 1,2 del grupo metileno en presencia y ausencia de alquino, mediante espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En ambos casos se obtuvo el mismo resultado, indicando que éste no es un proceso promovido por alquinos sino un proceso estequiométrico activado térmicamente. La Figura 3.6 muestra el transcurso de la migración, en tolueno, a 90 °C, en función del tiempo. Durante la isomerización se detectaron pequeñas cantidades del compuesto **15a**, lo cual es consistente con que la migración se produzca en la esfera interna del metal mediante una especie pentacoordinada resultante de la disociación de la fosfina.

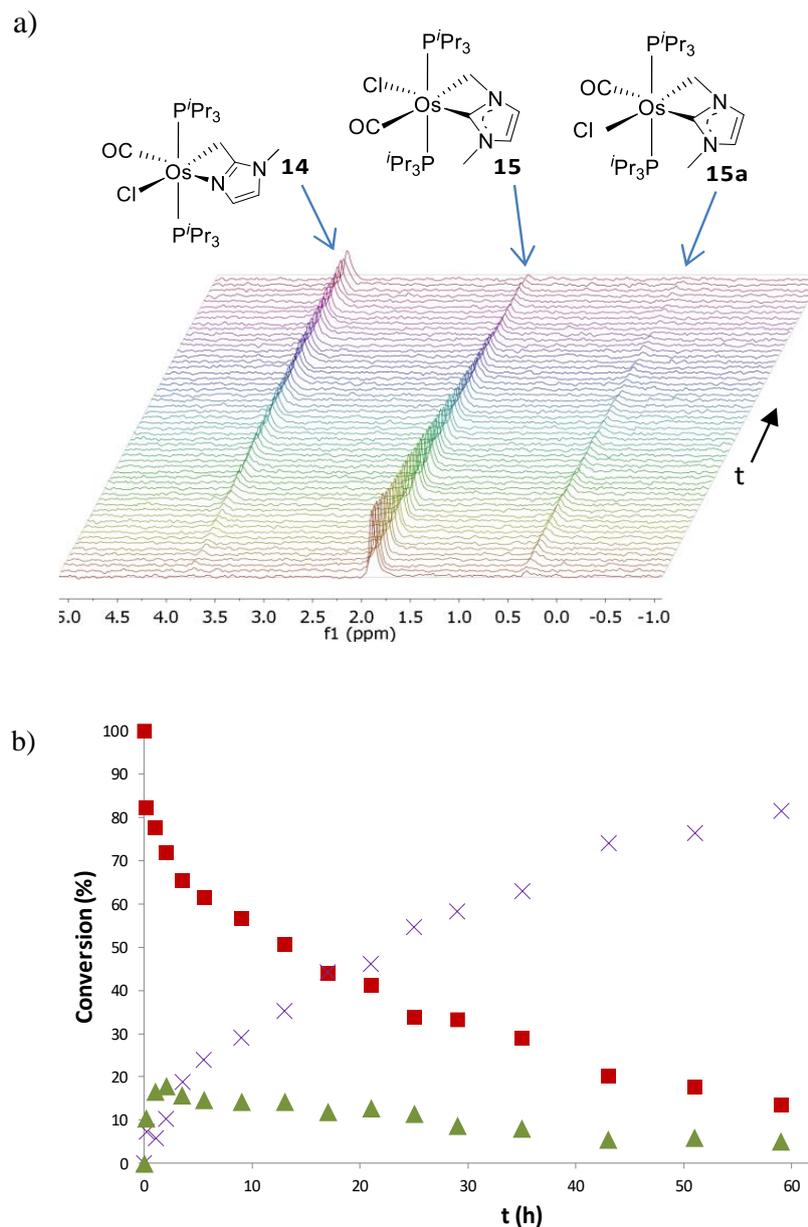
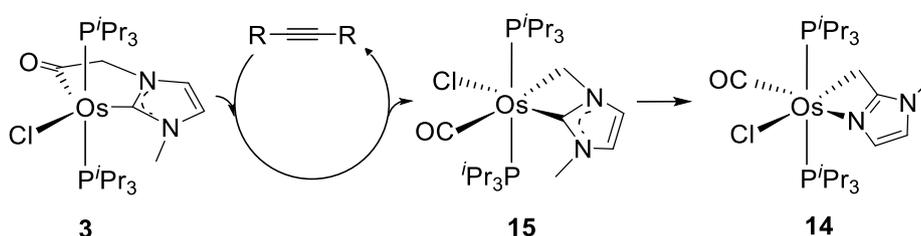


Figura 3.6. Transformación de **15** (■) en **14** (x) en tolueno a 90 °C, en función del tiempo. **15a** (▲). a) Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apilados. b) Representación de la conversión *versus* tiempo.

Un catalizador es un átomo, ion, molécula o superficie sólida que se introduce en una reacción para disminuir la energía de activación del proceso sin afectar a la constante de equilibrio. Este aditivo ofrece un camino alternativo mucho más favorable energéticamente y como consecuencia, la velocidad del proceso catalizado es mucho mayor que la del proceso sin catalizar.⁸³ Los catalizadores normalmente se usan en

cantidades subestequiométricas, aunque esto no es estrictamente necesario y se conocen reacciones catalíticas en las que se utilizan cantidades estequiométricas o exceso de catalizador.⁸⁴ Así, desde un punto de vista conceptual, la isomerización de **3** en **14** promovida por alquinos internos se puede racionalizar como un proceso *tándem* que incluye la desinserción catalítica del grupo carbonilo de la función acilo del ligando quelato de **3** para dar **15** y la migración 1,2 estequiométrica del grupo metileno en este último para dar **14** (Esquema 3.1).



Esquema 3.1

La catálisis organometálica usa un complejo de un metal de transición como catalizador y la reacción procede a través de intermedios organometálicos,⁸⁵ mientras que en organocatálisis se emplean moléculas orgánicas como catalizadores y transcurre mediante intermedios orgánicos sin la participación de un metal.⁸⁶ La combinación de catálisis organometálica y organocatálisis se caracteriza por el uso de dos catalizadores diferentes en la misma reacción, uno de ellos puramente orgánico y otro metálico.⁸⁷ Ejemplos notables de este tipo de catálisis incluyen las reacciones de tipo Catellani, en las que se combina paladio como catalizador inorgánico y norbornano como catalizador orgánico para formar derivados bifenilo mediante reacciones de acoplamiento cruzado de haluros arílicos⁸⁸ o para promover la alquilación del enlace C–H en posición *meta* de anilinas y fenoles,⁸⁹ así como reacciones en las que se usa cobre y 1,3-butadieno⁹⁰ o 1-fenilpropino⁹¹ para promover el acoplamiento cruzado de reactivos de Grignard y

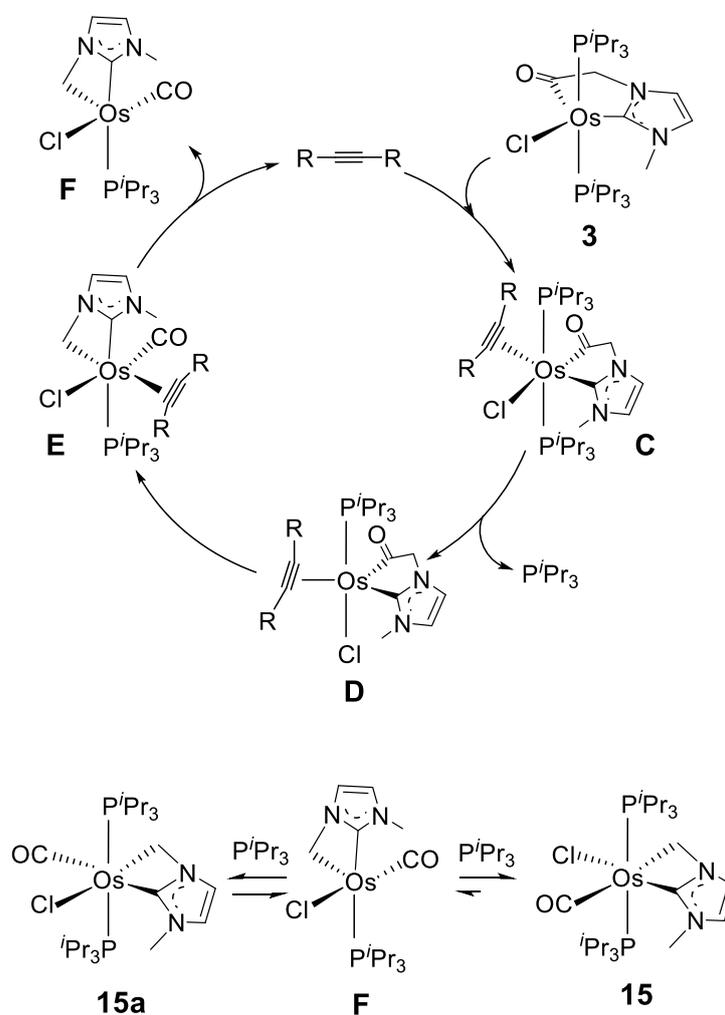
haluros alquílicos. La transformación de **3** en **15** no encaja en ninguna de estas clases de catálisis ya que tiene lugar mediante intermedios organometálicos, pero está promovida por pequeñas moléculas orgánicas como único catalizador.

3.7 Estudios computacionales de los mecanismos de reacción

Con el objetivo de obtener información del mecanismo de la transformación de **3** en **14**, se llevaron a cabo cálculos DFT (B3LYP(GD3)//SDD(f)/G-31G**) sobre los procesos de desinserción del CO y de migración 1,2 del grupo metileno. Los cambios en la energía libre (ΔG) se calcularon en tolueno a 70 °C.

El Esquema 3.2 muestra el ciclo catalítico para la reacción de descarbonilación de la función acilo, el cual es consistente con las observaciones experimentales y contextualiza los resultados DFT, mientras que la Figura 3.7 resume el perfil de energía de la catálisis. La coordinación del alquino al átomo de osmio de **3** genera el intermedio hexacoordinado **C**, el cual es 25.4 kcal·mol⁻¹ menos estable que **3** más difenilacetileno. La baja estabilidad de esta especie explica porque un exceso de catalizador es necesario para llevar a cabo el proceso con una velocidad relevante. Una vez formado este intermedio, tiene lugar la disociación de un ligando fosfina del centro metálico para dar la especie pentacoordinada **D**. Esta disociación produce una notable estabilización, como consecuencia de la reducción del impedimento estérico sufrido por los ligandos coordinados, mientras que la deficiencia electrónica del centro metálico se puede compensar mediante la capacidad del alquino para actuar como dador de 4 electrones.⁹² El carácter pentacoordinado de **D** permite la existencia de isómeros de este intermedio próximos en energía. El complejo **D** es el intermedio clave de la reacción, en el que se produce la desinserción. La descarbonilación del grupo acilo es la etapa determinante de la catálisis, y de acuerdo con las observaciones experimentales, la energía de activación

de este proceso aumenta según la secuencia difenilacetileno ($33.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) < 1-fenil-1-propino ($36.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) < 2-butino ($45.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La desinserción da lugar al intermedio hexacoordinado **E**, que disocia el alquino para dar **F** y regenerar el catalizador. La coordinación de la fosfina disociada a **F** genera **15** y **15a**, los cuales son 2.2 y $1.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, más estables que **3**. Aunque la contracción del metalaciclo CMC de cinco a cuatro miembros debería disminuir la estabilidad de **15** y **15a**, esta disminución de estabilidad se compensa con el carácter saturado del centro metálico.



Esquema 3.2

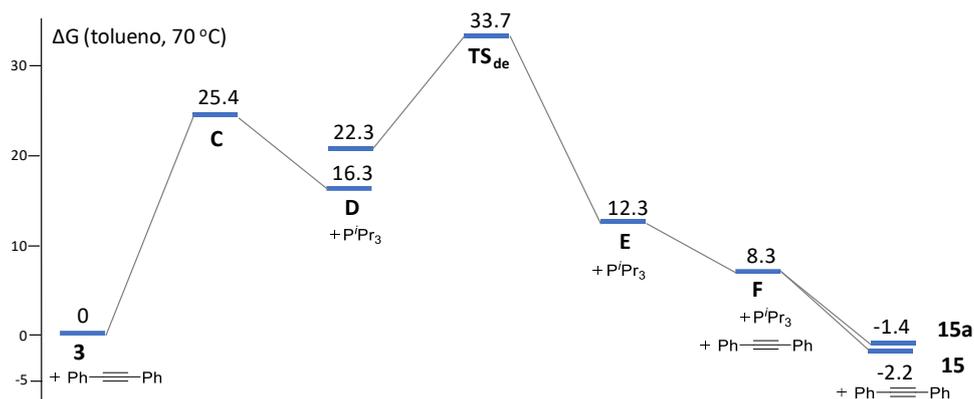
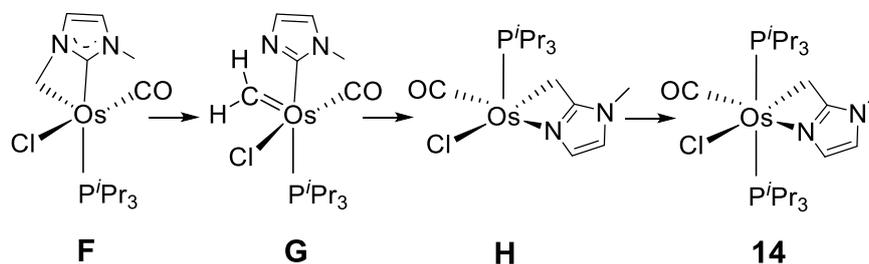


Figura 3.7. Perfil energético (ΔG en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) de la catálisis. Se ha tomado como referencia la energía de **3** + difenilacetileno.

La migración 1,2 de hidrógeno entre un átomo de nitrógeno y el carbono NCN en ligandos NHC con un grupo NH es un intercambio bien estudiado.⁹³ Sin embargo, la migración 1,2 análoga de metileno es poco frecuente. Song y colaboradores han descrito recientemente la reorganización de un ligando NHC funcionalizado con un picolilo desde un quelato N,C a un quelato N,N en complejos de Fe(II) y Ru(II).⁹⁴ Estudios computacionales y experimentales sugieren que el metalaciclo CMC intermedio es similar al de **15**. El Esquema 3.3 resume las etapas de la formación térmica de **14**, partiendo del intermedio **F**, que es la especie común para la isomerización geométrica entre **15** y **15a** y para la isomerización mediante migración 1,2 del grupo metileno, una vez que la desinserción del grupo carbonilo se ha producido. La Figura 3.8 muestra el perfil de energía para esta migración. El complejo **F** sufre la ruptura del enlace N–metileno para dar la especie 2-imidazolil-alquilideno **G**, la cual sufre una doble migración. El átomo de carbono metalado del heterociclo migra desde el centro metálico al alquilideno, mientras que el átomo de nitrógeno libre se coordina al centro metálico. Esta doble migración, que lleva a la especie **H**, es el paso determinante de la velocidad para la migración 1,2 del grupo metileno. La barrera de activación de 35.6 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto de **3** + difenilacetileno es 1.9 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más alta que la energía para

la desinserción del carbonilo. La coordinación de la fosfina disociada al intermedio **H** conduce a **14**.



Esquema 3.3

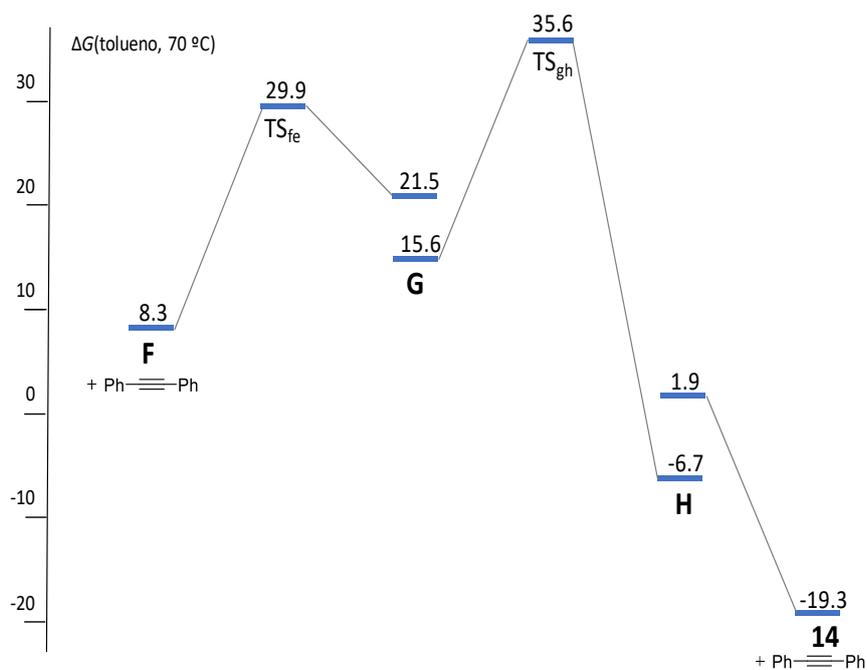
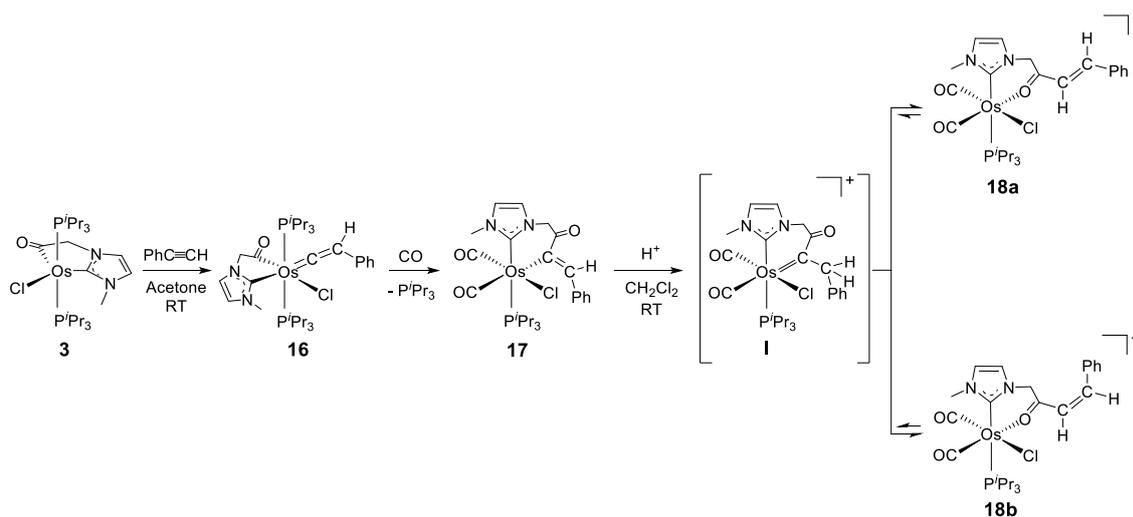


Figura 3.8. Perfil de energía para la formación del producto **14** partiendo del intermedio **F**.

3.8. Transformación de un ligando NHC-acilo a NHC-(α,β - cetona insaturada)

A diferencia de lo que ocurre con los alquinos internos, fenilacetileno se acopla con el sustituyente acilo para finalmente generar un ligando NHC-(α,β -cetona insaturada) a través de un proceso promovido por monóxido de carbono que implica la adición de un protón (Esquema 3.4).

Los alquinos terminales muestran una marcada tendencia a sufrir tautomerizaciones para formar vinilidenos cuando se coordinan a complejos de metales de transición insaturados.⁹⁵ De acuerdo con esto, la adición de 1.1 equivalentes de fenilacetileno a una disolución de **3** en acetona da el derivado vinilideno hexacoordinado $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-[C(O)CH}_2\text{ImMe]}\}(\text{=C=CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**16**) tras 1 hora, a temperatura ambiente. El complejo **16** se aisló como un sólido rosa con un rendimiento del 66%.



Esquema 3.4

El complejo **16** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 3.9 muestra una vista de su estructura. La geometría de coordinación entorno al átomo de osmio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en disposición mutuamente *trans* ($P(1)-Os-P(2) = 172.38(8)^\circ$). El ligando vinilideno se sitúa en el plano perpendicular, en disposición *trans* al fragmento imidazolilideno ($C(8)-Os-C(1) = 164.8(3)^\circ$), mientras que el grupo acilo se encuentra *trans* al anión cloruro ($C(6)-Os-Cl(1) = 166.8(3)^\circ$). El ligando vinilideno se coordina al centro metálico de una forma casi lineal con un ángulo $Os-C(8)-C(9)$ de $167.7(8)^\circ$. Las distancias de enlace $Os-C(8)$ y $C(8)-C(9)$ de 1.841(10) y 1.343(13) Å, respectivamente, son comparables con aquellas encontradas en otros complejos osmio-vinilideno.^{64c, 96} El ligando NHC-acilo se coordina con un ángulo de mordedura $C(1)-Os-C(6)$ de $78.4(3)^\circ$ y distancias de enlace Os -imidazolilideno y Os -acilo de 2.186(8) ($Os-C(1)$) y 2.031(9) ($Os-C(6)$) Å, respectivamente.

Los espectros de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{31}P\{^1H\}$ del producto aislado, en benceno- d_6 , a temperatura ambiente son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 3.9. En el espectro de RMN de 1H , la característica más notable es la resonancia debida al grupo vinilideno que aparece a 2.96 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, los átomos de carbono C_α y C_β de este ligando dan lugar a tripletes a 308.5 ppm ($^2J_{C-P} = 12.8$ Hz) y 117.0 ppm ($^3J_{C-P} = 3.8$ Hz), respectivamente, mientras que la resonancia debida a los átomos metalados de los fragmentos acilo e imidazolilideno aparecen a 233.7 y 180.0 ppm, también como tripletes con constantes de acoplamiento C-P de 6.8 y 7.6 Hz, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestra un singlete a -11.7 ppm correspondiente a los ligandos fosfina equivalentes. La banda $\nu(CO)$ de la función acilo en el espectro de IR a 1589 cm^{-1} es otra característica de este compuesto.

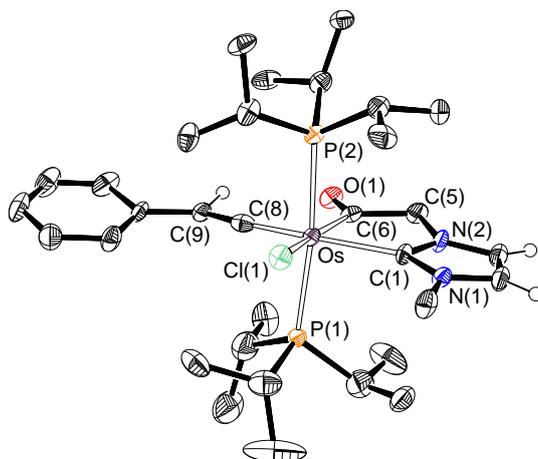


Figura 3.9. Diagrama molecular de **16**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os–Cl(1) = 2.487(2), Os–P(1) = 2.435(2), Os–P(2) = 2.438(2), Os–C(1) = 2.186(8), Os–C(6) = 2.031(9), Os–C(8) = 1.841(10), C(8)–C(9) = 1.343(13), P(1)–Os–P(2) = 172.38(8), Cl(1)–Os–C(6) = 166.8(3), C(1)–Os–C(8) = 164.8(3), C(1)–Os–C(6) = 78.4(3), Os–C(8)–C(9) = 167.7(8).

El complejo **16** es estable varios días en tolueno bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente. Sin embargo, bajo atmósfera de monóxido de carbono, este complejo pierde un ligando fosfina y evoluciona a $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-[C(=CHPh)C(O)CH}_2\text{ImMe]}\}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**17**), como resultado de la coordinación de dos moléculas de monóxido de carbono y la inserción migratoria 1,2 del alquino en el enlace osmio-acilo. El intercambio del ligando fosfina por el grupo carbonilo favorece la migración.⁹⁷ La formación selectiva del enlace C–C es destacable. En este contexto, se debe mencionar que los procesos de acoplamiento C–C en ligandos NHC tienen lugar principalmente sobre el átomo de carbono metalado del fragmento imidazolilideno e implica la migración intramolecular de ligandos alquilo⁹⁸ o arilo⁹⁹ desde paladio, la inserción de alquino^{61d, 100} y ataque nucleófilo externo del grupo NHC a η^1 -metalalquenos¹⁰¹ y carbenos α,β -insaturados coordinados a cromo o wolframio.¹⁰²

El complejo **17** se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 40% y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura demuestra el acoplamiento, que genera un metalaciclo de seis miembros con un ángulo C(1)-Os-C(7) de 81.26(13)°, es decir, sólo unos 3° mayor que el ángulo C-Os-C del ciclo de cinco miembros de **16**. La Figura 3.10 muestra una representación de la molécula. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con el ligando fosfina en disposición *trans* al fragmento imidazolilideno (P-Os-C(1) = 171.15(9)°). Los ligandos carbonilos, en disposición mutuamente *cis* (C(15)-Os-C(16) = 88.81(16)°), se sitúan en el plano perpendicular al eje fosfina-imidazolilideno. Uno de ellos se encuentra en disposición *trans* al átomo de carbono C(7) del metalaciclo (C(15)-Os-C(7) = 173.80(14)°), mientras que el otro está en disposición *trans* al anión cloruro (C(16)-Os-Cl = 172.89(11)°). La distancia del enlace Os-imidazolilideno de 2.096(3) Å (Os-C(1)) es aproximadamente 0.09 Å más corta que en **16**. La distancia osmio-alqueno de 2.166(4) Å (Os-C(7)) es aproximadamente 0.1 Å más larga que la distancia Os-C habitual en compuestos de osmio con grupos alqueno no funcionalizados.^{38c, 92c, 103} Sin embargo, es la distancia esperada para ligandos alqueno enlazados a osmio cuando la transferencia nucleofílica de C_α a C_β no es eficiente.¹⁰⁴ En el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, en benceno-*d*₆, a temperatura ambiente, las resonancias correspondientes a los átomos de carbono C(7) y C(1) aparecen a 159.7 y 156.6 ppm como dobletes con constantes de acoplamiento C-P de 8.2 y 82.3 Hz, respectivamente, que son consistentes con la posición del ligando fosfina en la estructura, *cis* al primero de ellos y *trans* al segundo. La resonancia debida al ligando fosfina aparece como un singlete a 10.2 ppm, en el espectro de RMN de ³¹P{¹H}. De acuerdo con la naturaleza *cis*-dicarbonilo de la molécula, el espectro de IR muestra dos bandas ν(CO) a 2002 y 1920 cm⁻¹.

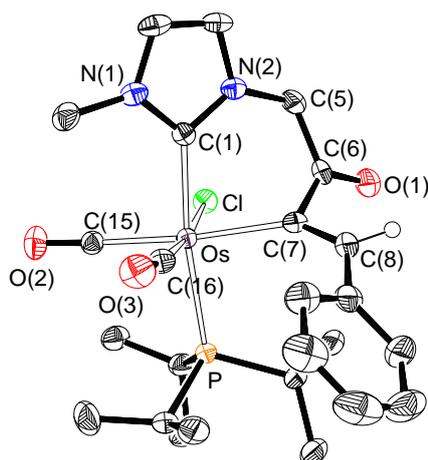


Figura 3.10. Diagrama molecular de **17**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os–Cl(1) = 2.4775(9), Os–P(1) = 2.4591(9), Os–C(1) = 2.096(3), Os–C(7) = 2.166(4), Os–C(15) = 1.918(3), Os–C(16) = 1.851(4), C(6)–C(7) = 1.500(5), C(7)–C(8) = 1.349(5), Cl(1)–Os–C(16) = 172.89(11), P–Os–C(1) = 171.15(9), C(7)–Os–C(15) = 173.80(14), C(15)–Os–C(16) = 86.81(16), Os–C(7)–C(8) = 138.6(3).

La transferencia nucleofílica mediada por el metal desde C_α a C_β no ocurre de forma eficiente en **17**, lo que es consistente con la distancia de enlace Os–C(7). El tratamiento de una disolución de este compuesto en diclorometano con $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, produce la protonación de C(7) en lugar de C(8). La adición del protón da lugar a una mezcla 1:0.3 de los isómeros $[\text{OsCl}(\text{CO})_2\{\kappa^2\text{-O,C-[O=C((E)\text{-CH-CHPh)CH}_2\text{ImMe}]\}}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (**18a**) y $[\text{OsCl}(\text{CO})_2\{\kappa^2\text{-O,C-[O=C((Z)\text{-CH-CHPh)CH}_2\text{ImMe}]\}}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (**18b**). La formación de esta mezcla sugiere que la adición del protón del ácido inicialmente tiene lugar en el carbono C_β , generando así un intermedio (**I** en el Esquema 3.4) con un enlace $C_\alpha\text{--}C_\beta$ sencillo. Esto permite un cambio de orientación de los sustituyentes, lo que llevaría a la mezcla de isómeros mediante la migración 1,2 del hidrógeno en ambos rotámeros.

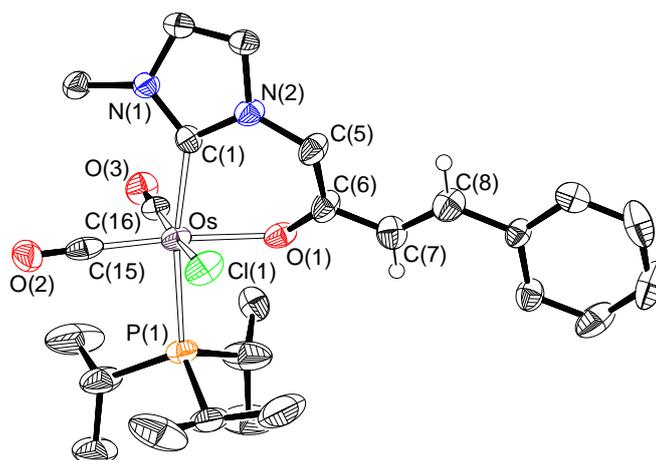


Figura 3.11. Diagrama molecular de **18a**. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os–Cl(1) = 2.435(2), Os–P(1) = 2.456(2), Os–O(1) = 2.111(6), Os–C(1) = 2.082(7), Os–C(15) = 1.867(10), Os–C(16) = 1.874(8), O(1)–C(6) = 1.243(9), C(5)–C(6) = 1.503(11), C(6)–C(7) = 1.423(11), C(7)–C(8) = 1.363(11), Cl(1)–Os–C(16) = 173.8(2), P(1)–Os–C(1) = 170.2(2), O(1)–Os–C(15) = 173.7(3), O(1)–Os–C(1) = 84.1(2), C(6)–C(7)–C(8) = 123.2(8).

Cristales de **18a** adecuados para el análisis por difracción de rayos X se obtuvieron de la mezcla. La Figura 3.11 muestra una vista del catión. La estructura demuestra la formación del ligando NHC-(α,β -cetona insaturada), que actúa como quelato O,C con un ángulo de mordedura O(1)–Os–C(1) de 84.1(2)°. El poliedro de coordinación entorno al átomo de osmio se asemeja al encontrado en **17** con el átomo de oxígeno O(1) de la cetona en la posición del átomo de carbono C(7) del alqueno y unos ángulos P–Os–C(1), C(15)–Os–O(1) y C(16)–Os–Cl de 170.2(2)°, 173.7(3) y 173.8(2)°, respectivamente. De acuerdo con la estereoquímica *E* del doble enlace C(7)–C(8), las resonancias debidas a los átomos de hidrógeno C(7)H y C(8)H (δ_{H} 8.50 y 7.14, respectivamente) muestran una constante de acoplamiento de 16.1 Hz en el espectro de RMN de ^1H . De acuerdo con la disposición *trans* del ligando fosfina al fragmento imidazolilideno, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contiene un doblete con constante de acoplamiento C–P de 84.0 Hz a 158.7 ppm, debido al C(1). El ligando fosfina da lugar a un singlete a 16.6 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Las

resonancias análogas para el complejo **18b** se observan a: 7.64 y 6.68ppm, $^3J_{\text{H-H}} = 11.8$ Hz; 158.6 ppm, $^2J_{\text{C-P}} = 82.8$ Hz y 17.9 ppm en los respectivos espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

3.9. Conclusiones

En este capítulo se muestran nuevas transformaciones de un ligando NHC coordinado a un metal de transición, lo que contribuye a destruir aún más el mito de la robustez de este tipo de grupos para actuar como ligandos espectadores en transformaciones orgánicas, mientras que algunas de estas alteraciones demuestran que el grupo imidazolilideno puede usarse como director para llevar a cabo transformaciones orgánicas selectivas. Es más, se demuestra que las alteraciones en ligandos NHC pueden ser activadas no sólo térmicamente sino también asistidas por un sustrato orgánico de forma catalítica.

Los alquinos internos promueven la descarbonilación del ligando NHC-acilo del complejo $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{ImMe}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. La transformación catalizada por estos hidrocarburos implica la rotura de un enlace C–C, que da lugar a la contracción inusual de un anillo de cinco miembros a otro de cuatro miembros. El metalaciclo resultante COsC es inestable y sufre una migración 1,2 de metileno activada térmicamente desde un átomo de nitrógeno a un átomo de carbono, lo que tampoco es común, para dar un heterometalaciclo de cuatro miembros COsN. La actividad catalítica del alquino depende de las propiedades electrónicas del triple enlace y del volumen de los sustituyentes. A diferencia de lo que ocurre con los alquinos internos, el fenilacetileno tautomeriza en la esfera de coordinación del metal para generar un derivado vinilideno estable, que experimenta el acoplamiento del fragmento acilo y el ligando vinilideno, bajo atmósfera de monóxido de carbono, de forma estequiométrica.

El centro metálico no produce una transferencia de nucleofilia desde C_α al C_β en la unidad alqueno resultante. Como consecuencia, la adición de un ácido da lugar a un novedoso ligando NHC-(α,β -cetona insaturada), que se coordina de forma quelato C,O.

En conclusión, el rango de procesos de degradación-transformación de los ligandos espectadores NHC no se limita a las activaciones de enlace σ estequiométricas de sus sustituyentes o a acoplamientos C-C que involucran al átomo de carbono metalado del fragmento imidazolilideno, sino que cubre un amplio rango de transformaciones que incluye la degradación de sustituyentes catalizada por hidrocarburos, la migración 1,2 de carbono desde uno de los átomos de N hasta el átomo de carbono NCN, activada térmicamente, o el acoplamiento estequiométrico C-C de los sustituyentes con moléculas orgánicas presentes en el medio de reacción.

Conclusiones generales

Esta memoria presenta una ruta de síntesis que permite preparar complejos de osmio con un nuevo ligando quelato NHC-acilo mediante la reacción de complejos hidruro con cationes imidazolío funcionalizados con un grupo éster carboxílico. Este nuevo complejo es capaz de coordinar pequeñas moléculas y activar heterolíticamente el enlace B-H de boranos usando el átomo de oxígeno como base de Lewis. Como consecuencia, se ha mostrado como un eficiente catalizador cooperativo metal ligando en reacciones de formación de hidrógeno mediante la alcoholisis o hidrólisis del pinacolborano.

La presencia de este ligando quelato NHC-acilo en trihidruros de osmio modifica la reactividad típica para este tipo de complejos. Así, previene la formación de especies $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2$ mediante protonación, ya que el átomo de oxígeno es suficientemente básico como para atrapar el protón ácido. De esta manera se han podido preparar los primeros complejos con un ligando NHC unido a un carbeno tipo Fisher estabilizado por un átomo de oxígeno.

Además, hemos comprobado que los ligandos NHC, aunque robustos, no son inmunes a la degradación y hemos demostrado que estas alteraciones no sólo se activan térmicamente, sino que pueden ser asistidas por un sustrato orgánico de forma catalítica. Así, el ligando quelato NHC-acilo coordinado a un complejo cloruro bis fosfina de osmio en presencia de alquinos internos sufre descarbonilación y posterior migración 1,2 del grupo metileno resultante desde el átomo de nitrógeno hasta el átomo de carbono carbénico. A diferencia de los alquinos internos, la reacción con fenilacetileno genera un complejo con un ligando vinilideno resultante de la isomerización del alquino terminal. Bajo atmósfera de CO, este nuevo compuesto sufre el acoplamiento del grupo acilo y el ligando vinilideno mediante la formación de un nuevo enlace carbono-

carbono. Estos dos procesos vienen a aumentar el abanico de mecanismos descritos para la degradación-transformación de los ligandos NHC espectadores.

Parte experimental

E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

Los **análisis elementales** de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un microanalizador PERKIN-ELMER 2400 CHNS/O.

Los **espectros de infrarrojo (IR)** se registraron entre 400 y 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 100 equipado con un accesorio ATR. Los espectros se llevaron a cabo colocando la muestra directamente sobre el accesorio ATR. Todos los valores se expresan en cm^{-1} .

Los **espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)** se midieron en espectrómetros VARIAN GEMINI 2000, BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300 y BRUKER Avance 400. A lo largo de esta parte experimental, las constantes de acoplamiento, J y N ($N = J(\text{PH}) + J(\text{P}'\text{H})$ para ^1H y $N = J(\text{PC}) + J(\text{P}'\text{C})$ para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm y están referenciados respecto a la señal residual de disolvente deuterado en los espectros de ^1H , a la señal del disolvente deuterado en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a la señal de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85 %) en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y a la señal de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en los espectros de ^{11}B . La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de ^1H - ^1H COSY, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, ^{13}C APT, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBC, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

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

Los productos orgánicos obtenidos en algunas de las reacciones se identificaron por su patrón de fragmentación a través de **cromatografía de gases-masas (CG-MS)**. Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector de masas Agilent 5973.

La columna utilizada fue de 30 m x 250 μm HP-DMS 5% fenilmetilsiloxano con película de espesor 0.25 μm (Agilent). Se utilizó helio, con un flujo de 1 mL/min, como gas portador.

E.2. Materiales, disolventes y reactivos

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

Los **disolventes** se secaron mediante los procedimientos habituales y se destilaron bajo argón antes de su uso, o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un aparato de purificación de disolventes MBraun SPS-800.

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

Los **reactivos** se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron sin posterior purificación, con la excepción de los alquinos terminales fueron destilados bajo atmósfera de argón.

El **producto de partida** $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ se sintetizó siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.¹⁰⁵

E.3. Análisis de rayos X

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros Bruker Smart Apex CCD o Bruker Smart Apex 2 CCD, dotados con un detector de área. Los aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de 2.4 kW (radiación de molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) que opera a 50 kV entre 30 y

40 mA. Las tomas de datos se extendieron, en general, sobre toda la esfera de Ewald. Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización y, también, para corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando el programa SADABS (basado en el método de Blessing¹⁰⁶). Las estructuras se resolvieron por Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXTL¹⁰⁷ que optimiza $\omega(F_o^2 - F_c^2)^2$. Para los átomos diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento anisótropos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente al centro de osmio se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Los hidruros se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier y se refinaron libremente o con la longitud de enlace Os-H restringida (1.59(1) Å CCDC). En los casos en los que se detectó la presencia de desorden estático en alguna parte de la molécula, ésta se refinó empleando posiciones alternativas para un determinado átomo o para un grupo de ellos con ocupaciones complementarias. Los parámetros de acuerdo R_w y “goodness of fit (S)” están basados en F^2 , mientras que los factores convencionales R lo están en F . Todos los parámetros de refinamiento completos para cada cristal se pueden consultar en la web www.acs.org (Capítulo 1: 10.1021/acs.organomet.5b00418; Capítulo 2: 10.1021/acs.organomet.7b00787, Capítulo 3: 10.1021/acs.organomet.8b00110).

E.4. Cálculos computacionales y perfiles de energía de reacción

Todos los cálculos se realizaron a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP¹⁰⁸ con la corrección de dispersión D3 de Grimme¹⁰⁹ implementada con el programa Gaussian 09.¹¹⁰ Los átomos de osmio se describieron mediante un pseudopotencial SDD

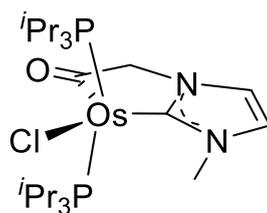
para los electrones más internos¹¹¹ y su base doble- ζ asociada para los más externos, completado con funciones de polarización f .¹¹² Se utilizó el conjunto 6-31G** para los átomos de H, C, N, O y P.¹¹³ Las geometrías se optimizaron en tolueno ($\epsilon = 2.37$) usando el modelo SMD.¹¹⁴ Los estados de transición se identificaron utilizando frecuencias imaginarias en la matriz del Hessian. Se confirmó que los estados de transición conectaban con los correspondientes intermedios mediante la aplicación de un eigenvector correspondiente a la frecuencia imaginaria y la posterior optimización de las estructuras resultantes. Como consecuencia, los mínimos correspondientes al TS adyacente son normalmente isómeros por rotación de los ligandos fosfina. Las energías de Gibbs se calcularon a 298.15 K y 1 atmósfera y posteriormente se extrapolaron a 343 K ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Todos los valores presentados en esquemas y figuras corresponden a energías de Gibbs en tolueno a 343 K en kcal·mol⁻¹.

E.5. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos

✓ Preparación de OsCl $\{\kappa^2$ -C,C-[CN(CH₃)CHCHNCH₂C(O)]\}(PⁱPr₃)₂ (3)

Una disolución de OsH₆(PⁱPr₃)₂ (**1**) (0.500 g, 0.968 mmol) en una mezcla 1/1 THF/tolueno (10 mL) se trató con cloruro de 1-(2-metoxi-2-oxoetil)-3-metilimidazolio (**2**) (0.220 g, 1.154 mmol). La mezcla se agitó a reflujo durante 3 h antes de que el disolvente se evaporase a vacío. La adición posterior de metanol (1 mL) al residuo resultante, a aproximadamente -70 °C, llevó a la formación de sólido marrón rojizo, que se lavó con éter dietílico (2 x 3 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 0.480 g (74%)

**Análisis elemental para C₂₄H₄₉ClN₂OOsP₂:**

Calculado: C, 43.07; H, 7.38; N, 4.19

Encontrado: C, 42.69; H, 7.77; N, 4.16

HRMS (electrospray):

m/z calculado para C₂₄H₄₉N₂OOsP₂, [M – Cl]⁺: 635.2930, encontrado: 635.2936.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(C=O) 1623 (f).

RMN de ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 298 K): δ 7.33 y 6.95 (ambos d, ³J_{H-H} = 2.0, 1 H cada uno, CH_{imidazol}), 3.96 (s, 3 H, NCH₃), 2.77 (s, 2 H, NCH₂), 2.64 – 2.53 (m, 6 H, PCH), 1.16 (dvt, *N* = 13.2, ³J_{H-H} = 7.2, 18 H, PCH(CH₃)₂), 1.09 (dvt, *N* = 12.4, ³J_{H-H} = 6.8, 18 H, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (161.69 MHz, (CD₃)₂CO, 298 K): δ 23.3 (s).

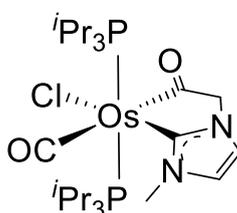
RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, (CD₃)₂CO, 298 K): δ 217.9 (s, C=O), 173.3 (t, ²J_{C-P} = 6.8, NCN), 120.1 y 114.1 (ambos s, CH_{imidazol}), 69.9 (s, NCH₂), 38.0 (s, NCH₃), 24.4 (vt, *N* = 22.7, PCH), 21.0 y 19.7 (ambos s, PCH(CH₃)₂).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X de una disolución concentrada de **3** en acetona.

✓ **Preparación de OsCl{ κ^2 -C,C-[CN(CH₃)CHCHNCH₂C(O)]}(CO)(PⁱPr₃)₂ (4)**

Una disolución de **3** (0.088 g, 0.131 mmol) en tolueno (5 mL) se agitó bajo atmósfera de CO (1 atm) durante 5 minutos a temperatura ambiente. La disolución incolora resultante se secó a vacío. La adición de éter dietílico (3 mL) al residuo obtenido conllevó la formación de un sólido blanco, el cual se lavó con más éter dietílico (2 x 3 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 0.037 g (40%)



Análisis elemental para C₂₅H₄₉ClN₂O₂OsP₂:

Calculado: C, 43.06; H, 7.08; N, 4.02

Encontrado: C, 42.66; H, 7.41; N, 4.31

HRMS (electrospray):

m/z calculado para C₂₅H₄₉N₂O₂OsP₂, [M – Cl]⁺: 663.2879, encontrado: 663.2925.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(C≡O) 1910 (f), ν(C=O) 1597 (m).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.05 y 6.74 (ambos d, ³J_{H-H} = 2.1, 1 H cada uno, CH_{imidazol}), 3.93 (s, 3 H, NCH₃), 3.59 (s, 2 H, NCH₂), 2.56 – 2.41 (m, 6 H, PCH), 1.25 (dvt, *N* = 13.6, ³J_{H-H} = 7.0, 18 H, PCH(CH₃)₂), 0.95 (dvt, *N* = 12.9, ³J_{H-H} = 6.6, 18 H, PCH(CH₃)₂).

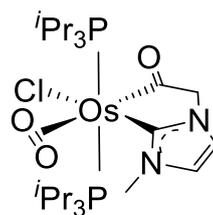
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 1.1 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 267.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 11.0$, $\text{C}=\text{O}$), 194.8 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 9.4$, $\text{C}\equiv\text{O}$), 167.9 (s, NCN), 123.2 y 117.9 (ambos s, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 71.7 (s, NCH_2), 39.1 (s, NCH_3), 25.6 (vt, $N = 24.9$, PCH), 20.7 y 19.2 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X de una disolución concentrada de **4** en acetona.

✓ **Formación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**5**)**

Una disolución de **3** (0.100 g, 0.149 mmol) en tolueno (5 mL) se agitó bajo atmósfera de O_2 (1 atm) durante 15 minutos a -20 °C. Tras la evaporación del disolvente, se añadió éter dietílico (3 x 3 mL) para extraer el producto. La disolución de éter dietílico fue concentrada hasta aproximadamente 4 mL y se puso en el congelador (-30 °C), obteniéndose unos cristales rojos aptos para el análisis por difracción de rayos X.



IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1621 (f), $\nu(\text{O}-\text{O})$ 962 (f).

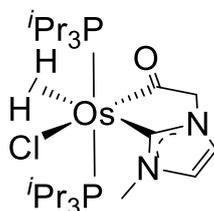
RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 7.16 y 6.97 (ambos d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1 H cada uno, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 4.23 (s, 3 H, NCH_3), 3.90 (s, 2 H, NCH_2), 2.44 – 2.30 (m, 6 H, PCH), 1.09 (dvt, $N = 13.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 18 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (dvt, $N = 13.1$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$, 18 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ -23.6 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 250.8 (ancha, C=O), 156.2 (s, NCN), 127.3 y 118.9 (ambos s, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 76.1 (s, NCH_2), 38.4 (s, NCH_3), 22.3 (ancha, PCH), 18.1 y 16.5 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

✓ **Formación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**6**)**

Un tubo Young de RMN se cargó con una disolución de **3** (0.010 g, 0.015 mmol) en C_6D_6 (0.5 mL). La atmósfera de argón fue sustituida por H_2 (1 atm), causando un cambio de color de rojo a amarillo pálido. La evolución inmediata cualitativa y cuantitativa de **3** a **6** se observó mediante espectroscopía de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.



RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.21 y 5.99 (ambos d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1 H cada uno, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 4.24 (s, 3 H, NCH_3), 3.12 (s, 2 H, NCH_2), 2.56 – 2.41 (m, 6 H, PCH), 1.20 (dvt, $N = 12.8$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 18 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (dvt, $N = 12.9$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 18 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -4.63 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 8.7$, 2 H, OsH_2).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 12.5 (s).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 233.8 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.0$, C=O), 180.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.6$, NCN), 124.0 y 116.7 (ambos s, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 72.8 (s, NCH_2), 37.7 (s, NCH_3), 24.9 (vt, $N = 24.2$, PCH), 19.3 y 19.2 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

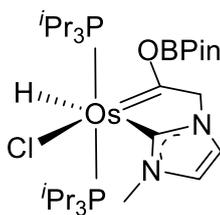
$T_{1(\text{min})}$ (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- d_8 , 223 K): 8 ± 1 (-4.50 ppm).

✓ **Determinación del valor $J_{\text{H-D}}$ para el complejo **6** (**6'**)**

Un tubo Young de RMN se cargó con una disolución de **3** (0.010 g, 0.015 mmol) en tolueno- d_8 (0.5 mL). La atmósfera de argón fue sustituida por HD (1 atm), el cual se generó *in situ* mediante la reacción de NaH con D_2O . Se observó un cambio inmediato de color de rojo a amarillo pálido. Los espectros de ^1H y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, medidos en un aparato de 300 MHz a 293 K, mostraron un triplete con $^1J_{\text{H-D}} = 23.1$ Hz en la región de hidruros.

✓ **Formación de $\text{OsHCl}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OBpin})]\}\text{(P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**)**

En un tubo de RMN, una suspensión de **3** (0.028 g, 0.042 mmol) en CD_2Cl_2 (0.5 mL) se trató con pinacolborano (0.007 μL , 0.046 mmol) a temperatura ambiente. Inmediatamente, la suspensión inicial desapareció y se observó una disolución rosa intensa. La formación cuantitativa de una nueva especie (**7**) se confirmó mediante espectroscopía de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{11}B y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.



RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.08 y 6.79 (ambos d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1 H cada uno, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 4.33 (s, 3 H, NCH_3), 2.40 – 2.25 (m, 6 H, PCH), 1.56 (t, $^4J_{\text{H-P}} = 3.3$, 2 H, NCH_2), 1.28 (dvt, $N = 12.6$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 18 H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 12 H,

CH₃-Bpin), 0.93 (dvt, $N = 13.2$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 18 H, PCH(CH₃)₂), -9.32 (t, $^2J_{H-P} = 26.4$, 1 H, OsH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 26.9 (s).

RMN de ^{11}B (96.3 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 19.2 (ancha).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 233.7 (t, $^2J_{C-P} = 11.3$, Os=C(OBpin)), 185.6 (t, $^2J_{C-P} = 1.5$, NCN), 123.3 y 116.0 (ambos s, CH_{imidazol}), 83.6 (s, C_{Bpin}), 77.0 (s, NCH₂), 37.1 (s, NCH₃), 26.1 (vt, $N = 24.2$, PCH), 25.0 (s, CH₃-Bpin), 19.6 y 19.2 (ambos s, PCH(CH₃)₂).

✓ **Reacciones de alcoholisis de pinacolborano catalizadas por 3**

En un procedimiento estándar, 1.38 mmol del alcohol (PhOH se disolvió previamente en 400 μL de tolueno) se añadió con jeringa a una disolución de catalizador (2.8×10^{-2} mmol) y HBpin (1.38 mmol) en tolueno (5 mL) situados en un matraz de adición conectado a una bureta de gases e inmerso en un baño a 30 °C. La mezcla se agitó vigorosamente (500 rpm) durante la medida. La reacción se monitorizó mediante la medida del volumen de hidrógeno generado en función del tiempo hasta el final de la reacción. La disolución resultante se filtró a través de silica gel. El disolvente se evaporó, obteniéndose el éter borílico. Los productos se analizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{11}B .

✓ **Datos espectroscópicos de los productos de las reacciones de alcoholisis**

MeOBpin. RMN de ^1H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 1.04 (s, 12 H, CH₃-BPin), 3.50 (s, 3 H, OCH₃). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 82.6 (s, C_{Bpin}), 52.4 (s, OCH₃), 24.8 (s, CH₃-BPin). **RMN de ^{11}B** (96.3 MHz, C₆D₆, 298 K): 22.9 (s).

EtOBPin. RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 3.87 (c, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2 H, OCH_2CH_3), 1.08 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 3 H, OCH_2CH_3), 1.05 (s, 12 H, $\text{CH}_3\text{-BPin}$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-APT}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 82.4 (s, C_{Bpin}), 60.7 (s, OCH_2CH_3), 24.8 (s, $\text{CH}_3\text{-BPin}$), 17.5 (s, OCH_2CH_3). RMN de ^{11}B (96.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): 22.6 (s).

***n*BuOBPin.** RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 3.83 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 2 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.46 y 1.27 (ambos m, 2 H cada uno, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.06 (s, 12 H, $\text{CH}_3\text{-BPin}$), 0.79 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 3 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-APT}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 82.4 (s, C_{Bpin}), 64.7 (s, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 34.1 and 19.2 (ambos s, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 24.8 (s, $\text{CH}_3\text{-BPin}$), 13.9 (s, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$). RMN de ^{11}B (96.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): 22.6 (s).

***n*OctylobPin.** RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 3.84 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 2 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.50 (m, 2 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.3 – 1.2 (m, 10 H, CH_2), 1.07 (s, 12 H, $\text{CH}_3\text{-BPin}$), 0.84 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 3 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-APT}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 82.4 (s, C_{Bpin}), 65.1 (s, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 32.3, 32.1, 29.7, 26.1, y 23.1 (todos s, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 24.8 (s, $\text{CH}_3\text{-BPin}$), 14.4 (s, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$). RMN de ^{11}B (96.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): 22.5 (s).

PhCH₂OBPin. RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.3 – 7.0 (m, 5 H, CH_{Ph}), 4.87 (s, 2 H, OCH_2Ph), 0.99 (s, 12 H, $\text{CH}_3\text{-BPin}$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-APT}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 140.0 (s, $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$), 128.6, 127.6, y 127.0 (todos s, CH_{Ph}), 82.8 (s, C_{Bpin}), 66.9 (s, OCH_2Ph), 24.7 (s, $\text{CH}_3\text{-BPin}$). RMN de ^{11}B (96.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): 22.9 (s).

***i*PrOBPin.** RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 4.39 (m, 1 H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$, 6 H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.06 (s, 12 H, $\text{CH}_3\text{-BPin}$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-APT}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 82.2 (s, C_{Bpin}), 67.3 (s, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 24.8 (s, $\text{CH}_3\text{-BPin}$), 24.6 (s, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$). RMN de ^{11}B (96.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): 22.3 (s).

^tBuOBPin. RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 1.32 (s, 9 H, CH_{3-*t*Bu}), 1.05 (s, 12 H, CH_{3-BPin}). RMN de ¹³C{¹H}-APT (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 81.8 (s, C_{Bpin}), 73.5 (s, C_{*t*Bu}), 30.3 (s, CH_{3-*t*Bu}), 24.7 (s, CH_{3-BPin}). RMN de ¹¹B (96.3 MHz, C₆D₆, 298 K): 21.7 (s).

PhOBPin. RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.2 – 6.8 (m, 5 H, CH_{Ph}), 1.00 (s, 12 H, CH_{3-BPin}). RMN de ¹³C{¹H}-APT (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 154.3 (s, C_{ipso-Ph}), 129.6, 123.3, y 120.0 (todos s, CH_{Ph}), 83.4 (s, C_{Bpin}), 24.6 (s, CH_{3-BPin}). RMN de ¹¹B (96.3 MHz, C₆D₆, 298 K): 22.2 (s).

✓ **Reacciones de hidrólisis de pinacolborano catalizadas por 3**

Las reacciones de hidrólisis se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento que en la alcoholisis pero utilizando agua en lugar de alcoholes. Ya que el producto obtenido es un alcohol (HOBpin), se inyectó una segunda adición de HBpin para obtener (Bpin)₂O.

✓ **Datos espectroscópicos de los productos de las reacciones de hidrólisis**

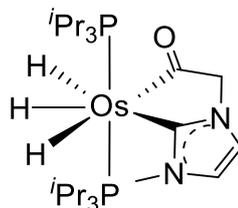
HOBPin. RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 6.56 (ancha, 1 H, OH), 1.02 (s, 12 H, CH_{3-BPin}). RMN de ¹³C{¹H}-APT (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 83.0 (s, C_{Bpin}), 24.6 (s, CH_{3-BPin}). RMN de ¹¹B (96.3 MHz, C₆D₆, 298 K): 21.8 (s).

(Bpin)₂O. RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 1.01 (s, 24 H, CH_{3-BPin}). RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 83.0 (s, C_{BPin}), 24.7 (s, CH_{3-BPin}). RMN de ¹¹B (96.3 MHz, C₆D₆, 293 K): 21.7(s).

✓ **Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{O})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**)**

Una disolución de **3** (0.100 g, 0.149 mmol) en tolueno (5 mL) se trató con NaBH_4 (0.057 g, 1.494 mmol) y 1 mL de MeOH gota a gota. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente 12h antes de evaporar el disolvente a vacío. La adición de tolueno (20 mL) al residuo resultante dio lugar a una suspensión, que se filtró a través de Celita. La disolución obtenida se secó y llevó a vacío. La adición de pentano (3 mL) dio lugar a un sólido blanco el cual se lavó con pentano (2 x 3 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 0.040 g (42%)

**Análisis elemental para $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{OOsP}_2$:**

Calculado: C, 45.26; H, 8.23; N, 4.40

Encontrado: C, 44.99; H, 8.45; N, 4.24

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{OOsP}_2$ $[\text{M} - 3\text{H}]^+$: 635.2930, encontrado: 635.2959.

IR (ATR, cm^{-1}): ν (Os-H) 2034 (m), ν (C=O) 1556 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.9$, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 6.20 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 1.9$, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 3.48 (s, 3H, NCH_3), 3.42 (s, 2H, NCH_2), 1.98 – 1.84 (m,

6H, PCH), 1.12 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, $N = 12.6$, 18H, PCH(CH₃)₂), 1.00 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, $N = 12.3$, 18H, PCH(CH₃)₂), -10.29 (ancha, 3H, OsH).

RMN de ¹H (300 MHz, tolueno-*d*₈, 183 K, región de campo alto): δ -8.10 (ancha, 1H, Os-H), -10.85 (ancha, 1H, Os-H), -11.20 (ancha, 1H, Os-H).

RMN de ³¹P{¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 29.9 (s).

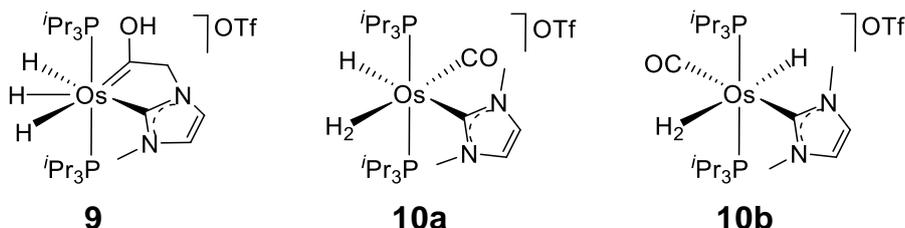
RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K): δ 255.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.9$, C=O), 188.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.4$, NCN), 121.2 (s, CH_{imidazol}), 116.4 (s, CH_{imidazol}), 76.7 (s, NCH₂), 39.5 (s, NCH₃), 28.8 (vt, $N = 24.9$, PCH), 20.1, 20.0 (ambos s, PCH(CH₃)₂).

T₁(min) (ms, 300 MHz, tolueno-*d*₈, 213 K): 127 ± 6 (-8.14 ppm), 112 ± 5 (-11.06 ppm).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de **8** en tolueno.

✓ **Detección espectroscópica de [OsH₃{ κ^2 -C,C-[CN(CH₃)CHCHNCH₂C(OH)]} (P^{*i*}Pr₃)₂](OTf) (**9**) y los derivados *cis*-hidruro dihidrógeno (**10a**) and *trans*-hidruro-dihidrógeno (**10b**) [OsH(η^2 -H₂)(CO)(CN(CH₃)CHCHN(CH₃))(P^{*i*}Pr₃)₂](OTf) (**10**)**

Una disolución de **8** (0.010g, 0.016 mmol) en CD₂Cl₂ se trató con HOTf (1.4 μ L, 0.016 mmol). Los espectros de RMN de ¹H and ³¹P{¹H} medidos tras 15 min mostraban una mezcla de los complejos trihidruro (**9**) y *cis*-hidruro dihidrógeno (**10a**) en una proporción 3.6:1. Los espectros de RMN de ¹H and ³¹P{¹H} medidos tras 12 h a temperatura ambiente mostraban una mezcla de los compuestos *cis*-hidruro dihidrógeno (**10a**) y *trans*-hidruro dihidrógeno (**10b**) en una proporción. 1:6.5.



Datos espectroscópicos de $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CHCHNCH}_2\text{C}(\text{OH})]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (**9**):

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 13.53 (ancha, 1H, OH), 7.26 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 7.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 3.86 (s, 3H, NCH_3), 3.78 (t, $^4J_{\text{H-P}} = 4.0$, 2H, NCH_2), 2.04 – 1.93 (m, 6H, PCH), 1.03 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 13.6$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 13.6$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -8.89 (t, $^2J_{\text{P-H}} = 11.7$, 3H, OsH_3).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 30.0 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): 112 ± 5 (-9.08 ppm).

Datos espectroscópicos de *cis*-hidruro dihidrógeno $[\text{OsH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})((\text{CH}_3)\text{CHCHN}(\text{CH}_3))(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (**10a**):

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 6.80 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 6.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 3.52 (s, 3H, NCH_3), 3.51 (s, 3H, NCH_3), 2.37 – 2.26 (m, 6H, PCH), 1.19 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 13.2$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 13.6$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -6.21 (ancha, 3H, OsH_3).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 15.2 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): 10 ± 1 (-6.21 ppm).

Datos espectroscópicos de *trans*-hidruro dihidrógeno [OsH(η^2 -H₂)(CO)((CH₃)CHCHN(CH₃))(P^{*i*}Pr₃)₂]⁺ (**10b**):

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 263 K): δ 7.06 (s, 2H, CH_{imidazol}), 3.82 (s, 3H, NCH₃), 3.78 (s, 3H, NCH₃), 2.10 – 1.93 (m, 6H, PCH), 1.29 (dvt, ³J_{H-H} = 7.2, *N* = 14.4, 18H, PCH(CH₃)₂), 1.06 (dvt, ³J_{H-H} = 7.2, *N* = 14.4, 18H, PCH(CH₃)₂), -5.44 (ancha, 2H, Os(η^2 -H₂)), -6.08 (t, ²J_{H-P} = 21.9, 1H, OsH).

RMN de ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 263 K): δ 31.4 (s).

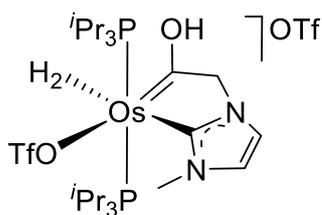
RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 263 K): δ 182.1 (t, ²J_{C-P} = 9.8, CO), 163.1 (t, ²J_{C-P} = 8.3, NCN), 125.0, 123.6 (ambas s, CH_{imidazol}), 43.7, 42.0 (ambas s, NCH₃), 28.0 (t, *N* = 29.4, PCH), 20.1, 19.3 (ambas s, PCH(CH₃)₂).

T₁(min) (ms, 300 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): 14 ± 1 (-5.56 ppm, Os(η^2 -H₂)), 266 ± 13 (-6.09, OsH).

✓ **Preparación de [Os(OTf)(η^2 -H₂){ κ^2 -C,C-[CN(CH₃)CHCHNCH₂C(OH)]}(P^{*i*}Pr₃)₂]OTf (11)**

Una disolución de **8** (0.045 g, 0.070 mmol) en éter dietílico (5 mL) se trató con HOTf (12.5 μ L, 0.141 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min, dando una suspensión blanca. Una vez decantado el sólido, éste se lavó con más éter dietílico (2 x 3 mL) y finalmente se secó a vacío.

Rendimiento: 0.050 g (76%)



Análisis elemental para $C_{26}H_{52}F_6N_2O_7OsP_2S_2$:

Calculado: C, 33.40; H, 5.61; N, 3.00; S, 6.86

Encontrado: C, 33.01; H, 5.83; N, 3.25; S, 6.83

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $C_{24}H_{51}N_2O_6OsP_2$ $[M - H - OTf]^+$: 637.3087, encontrado: 637.3065.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 13.77 (ancha, 1H, OH), 7.37 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 1H, $CH_{imidazol}$), 7.13 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 1H, $CH_{imidazol}$), 4.05 (s, 3H, NCH_3), 3.28 (t, $^4J_{H-P} = 1.8$, 2H, NCH_2), 2.35 – 2.20 (m, 6H, PCH), 1.24 (dvt, $^3J_{H-H} = 7.2$, $N = 13.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 1.03 (dvt, $^3J_{H-H} = 7.2$, $N = 13.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -3.36 (ancha, 2H, OsH_2).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 17.9 (s)

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 260.1 (t, $^2J_{C-P} = 7.6$, $=C(OH)$), 170.9 (t, $^2J_{C-P} = 8.3$, NCN), 126.5 (s, $CH_{imidazol}$), 119.4 (s, $CH_{imidazol}$), 70.0 (s, NCH_2), 37.8 (s, NCH_3), 26.5 (vt, $N = 25.7$, PCH), 19.5, 19.1 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

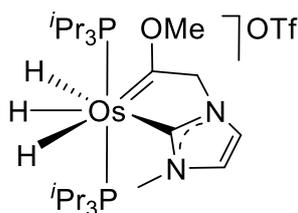
✓ **Determinación del valor J_{H-D} para el complejo 11 (11')**

Una disolución de **8** (0.008 g, 0.013 mmol) en CD_2Cl_2 (0.5 mL) se trató con DOTf (2.2 μ L, 0.025 mmol). Inmediatamente se midieron los espectros de RMN de 1H y $^1H\{^{31}P\}$, que mostraron la formación del complejo parcialmente deuterado **11'**. La región de campo alto del espectro RMN de 1H mostraba un multiplete, donde se pudo medir un valor $J_{H-D} = 29.7$ Hz.

✓ **Preparación de $[OsH_3\{\kappa^2-C,C-[CN(CH_3)CHCHNCH_2C(OCH_3)]\}](P^iPr_3)_2]$ (OTf) (12)**

Una disolución de **8** (0.048 g, 0.075 mmol) en diclorometano (5 mL) se trató con MeOTf (10.2 μ L, 0.090 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min, y la disolución resultante se secó a vacío. El residuo resultante se lavó con éter dietílico (3 x 3 mL) y finalmente se secó a vacío, dando un sólido blanco.

Rendimiento: 0.035 g (58%)



Análisis elemental para $C_{26}H_{55}F_3N_2O_4OsP_2S$:

Calculado: C, 38.99; H, 6.92; N, 3.50; S, 4.00

Encontrado: C, 38.60; H, 6.57; N, 3.62; S, 4.39

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $C_{25}H_{55}N_2O_5P_2 [M]^+$: 653.3400, encontrado: 653.3395.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.41 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 1H, $CH_{imidazol}$), 7.22 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 1H, $CH_{imidazol}$), 4.34 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (s, 3H, NCH_3), 3.64 (s, 2H, NCH_2), 2.06 – 1.83 (m, 6H, PCH), 1.08 (dvt, $^3J_{H-H} = 6.9$, $N = 13.5$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 0.94 (dvt, $^3J_{H-H} = 6.9$, $N = 13.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -8.74 (t, $^2J_{P-H} = 15.6$, 3H, OsH).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 31.2 (s).

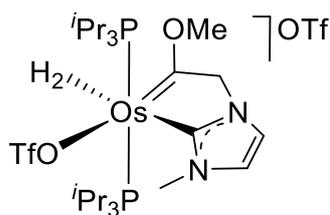
RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 290.8 (t, $^2J_{C-P} = 3.0$, $=C(OCH_3)$), 178.2 (t, $^2J_{C-P} = 6.0$, NCN), 125.1 (s, $CH_{imidazol}$), 118.5 (s, $CH_{imidazol}$), 74.1 (s, NCH_2), 67.4 (s, OCH_3), 40.0 (s, NCH_3), 30.5 (vt, $N = 27.5$, PCH), 19.7, 19.5 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH_3 , 300 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): 64 ± 3 (-8.87 ppm).

✓ **Preparación de $[Os(OTf)(\eta^2-H_2)\{\kappa^2-C,C-[CN(CH_3)CHCHNCH_2C(OCH_3)]\}] (P^iPr_3)_2]OTf$ (13)**

Una disolución de **12** (0.100 g, 0.125 mmol) en diclorometano (5 mL) se trató con HOTf (13 μ L, 0.150 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a temperatura ambiente, y la disolución resultante se secó a vacío. El residuo resultante se lavó con éter dietílico (3 x 3 mL) y finalmente se secó a vacío, dando un sólido blanco.

Rendimiento: 0.060 g (51%)



Análisis elemental para $C_{27}H_{54}F_6N_2O_7OsP_2S_2$:

Calculado: C, 34.17; H, 5.74; N, 2.95; S, 6.76

Encontrado: C, 34.31; H, 5.88; N, 3.21; S, 6.63

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $C_{25}H_{55}N_2O_6OsP_2$ $[M - OTf + H]^+$: 653.3400, encontrado: 653.3375.

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.71 (d, $^3J_{H-H} = 2.0$, 1H, $CH_{imidazol}$), 7.13 (d, $^3J_{H-H} = 2.0$, 1H, $CH_{imidazol}$), 4.15 (s, 3H, OCH_3), 4.05 (s, 3H, NCH_3), 3.43 (t, $^4J_{P-H} = 3.2$, 2H, CH_2), 2.29 – 2.06 (m, 6H, PCH), 1.23 (dvt, $J_{H-H} = 6.9$, $N = 13.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 1.03 (dvt, $J_{H-H} = 6.9$, $N = 13.8$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -3.25 (ancha, 2H, OsH_2)

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 17.9 (s).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 261.7 (t, $^2J_{C-P} = 7.6$, $=C(OCH_3)$), 167.3 (t, $^2J_{C-P} = 8.3$, NCN), 125.8 (s, $CH_{imidazol}$), 120.8 (s, $CH_{imidazol}$), 68.1 (s, NCH_2), 63.8 (s, OCH_3), 37.5 (s, NCH_3), 26.7 (vt, $N = 24.9$, PCH), 19.3, 18.7 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

$T_1(\min)$ (ms, OsH_2 , 300 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 10 ± 1 (-3.43 ppm).

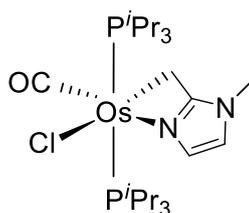
✓ **Determinación del valor J_{H-D} para el complejo 13 (13')**

Una disolución de **12** (0.010 g, 0.012 mmol) en CD_2Cl_2 (0.5 mL) se trató con DOTf (1.3 μ L, 0.015 mmol). Inmediatamente se midieron los espectros de RMN de 1H y $^1H\{^{31}P\}$, que mostraron la formación del complejo parcialmente deuterado **13'**. La región de campo alto del espectro RMN de 1H mostraba un multiplete, donde se pudo medir un valor $J_{H-D} = 30$ Hz.

✓ **Preparación de $OsCl\{\kappa^2-N,C-[NCHCHN(CH_3)CCH_2]\}(CO)(P^iPr_3)_2$ (14)**

Una disolución de **3** (0.100 g, 0.149 mmol) en tolueno (5 mL) se trató con difenilacetileno (0.107 g, 0.600 mmol). La mezcla se agitó durante 24 h a 100 °C, obteniéndose una disolución marrón, que se secó a vacío. El residuo resultante se lavó con metanol (2 x 2 mL), a aproximadamente -70 °C, y se secó a vacío. El sólido obtenido se lavó con pentano (4 x 2 mL) y se secó a vacío, obteniéndose un sólido blanco.

Rendimiento: 0.020 g (20%)

**Análisis elemental para $C_{24}H_{49}ClN_2OOsP_2$:**

Calculado: C, 43.07; H, 7.38; N, 4.19

Encontrado: C, 43.33; H, 7.27; N, 3.98

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $C_{24}H_{49}N_2O_2P_2$, $[M - Cl]^+$: 635.2930, encontrado: 635.2970.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(C=O)$ 1870 (f).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 6.97 (d, $^3J_{H-H} = 1.4$, 1 H, $CH_{imidazol}$), 6.43 (d, $^3J_{H-H} = 1.4$, 1 H, $CH_{imidazol}$), 3.38 (s, 3 H, NCH_3), 2.66 – 2.51 (m, 6 H, PCH), 2.27 (AA' de AA'XX' donde A = H y X = P, $^2J_{A-A'} = 0$, $^3J_{A-X} = ^3J_{A-X'} = 3.0$, 2 H, CH_2), 1.26 (dvt, $N = 12.6$, $^3J_{H-H} = 6.9$, 18 H, $PCH(CH_3)_2$), 1.12 (dvt, $N = 12.9$, $^3J_{H-H} = 6.9$, 18 H, $PCH(CH_3)_2$).

RMN de ^{31}P { 1H } (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 3.5 (s).

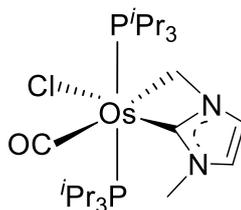
RMN de ^{13}C { 1H }-APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 188.3 (t, $^2J_{C-P} = 10.8$, CO), 158.9 (s, NCN), 126.2 (s, $CH_{imidazol}$), 117.4 (s, $CH_{imidazol}$), 30.9 (s, NCH_3), 24.3 (vt, $N = 22.9$, PCH), 20.0 y 19.7 (ambos s, $PCH(CH_3)_2$), - 31.5 (t, $^2J_{C-P} = 4.8$, $OsCH_2$).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de **14** en tolueno.

✓ **Preparación de $OsCl\{\kappa^2-C,C-[CN(CH_3)CHCHNCH_2]\}(CO)(P^iPr_3)_2$ (**15**)**

Una disolución de **3** (0.150 g, 0.224 mmol) en tolueno (5 mL) se trató con difenilacetileno (0.048 g, 0.269 mmol). La mezcla se agitó durante 1 h a 95 °C, obteniéndose una disolución marrón, que se secó a vacío. El residuo resultante se lavó con metanol (4 x 2 mL), a aproximadamente -70 °C, y se secó a vacío. El sólido obtenido se lavó con pentano (4 x 1 mL) y se secó a vacío, obteniéndose un sólido blanco.

Rendimiento: 0.031 g (20%)



Análisis elemental para C₂₄H₄₉ClN₂OOsP₂:

Calculado: C, 43.07; H, 7.38; N, 4.19

Encontrado: C, 42.67; H, 7.07; N, 3.80

HRMS (electrospray):

m/z calculado para C₂₄H₄₉N₂OOsP₂, [M – Cl]⁺: 635.2930, encontrado: 635.3018.

IR (ATR, cm⁻¹): ν(C=O) 1870 (f).

RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 6.02 (d, ³J_{H-H} = 1.8, 1 H, CH_{imidazol}), 5.47 (d, ³J_{H-H} = 1.8, 1 H, CH_{imidazol}), 3.46 (AA' de AA'XX' donde A = H y X = P, ²J_{A-A'} = 0, ³J_{A-X} = ³J_{A-X'} = 3.3, 2 H, CH₂), 3.09 (s, 3 H, NCH₃), 2.71 – 2.57 (m, 6 H, PCH), 1.40 (dvt, *N* = 13.5, ³J_{H-H} = 7.2, 18 H, PCH(CH₃)₂), 1.03 (dvt, *N* = 12.3, ³J_{H-H} = 6.9, 18 H, PCH(CH₃)₂).

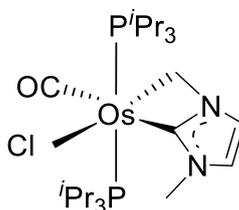
RMN de ³¹P {¹H} (121.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 2.1 (s).

RMN de ¹³C {¹H}-APT (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 191.3 (t, ²J_{C-P} = 8.8, CO), 141.6 (t, ²J_{C-P} = 6.9, NCN), 123.9 (s, CH_{imidazol}), 117.5 (s, CH_{imidazol}), 34.8 (s, NCH₃), 24.1 (vt, *N* = 24.0, PCH), 20.9 y 19.2 (ambos s, PCH(CH₃)₂), 17.3 (t, ²J_{C-P} = 8.7, OsCH₂).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X mediante difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de **15** en diclorometano.

✓ **Preparación de una mezcla enriquecida en OsCl{ κ^2 -C,C-[CN(CH₃)CHCHNCH₂]}(CO)(PⁱPr₃)₂ (**15a**)**

Una disolución de **3** (0.015 g, 0.022 mmol) en C₆D₆ (0.5 mL) se trató con difenilacetileno (0.004 g, 0.022 mmol). La mezcla se calentó durante 2 h a 75 °C dando una disolución marrón que resultó ser una mezcla de los complejos **3**, **14**, **15** y **15a**. Tras una noche a temperatura ambiente, aparecieron cristales de **3**. La disolución se filtró de forma que quedó concentrada en **14**, **15** y **15a**. Ya que las señales de **14** y **15** eran conocidas, las señales de **15a** se obtuvieron por sustracción.



RMN de ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 5.91 (d, ³J_{H-H} = 1.6, 1 H, CH_{imidazol}), 5.64 (d, ³J_{H-H} = 1.6, 1 H, CH_{imidazol}), 3.72 (AA' de AA'XX' donde A = H y X = P, ²J_{A-A'} = 0, ³J_{A-X} = ³J_{A-X'} = 2.1, 2H, NCH₂), 3.43 (s, 3 H, NCH₃), 2.77 – 2.69 (m, 6 H, PCH), 1.28 – 1.10 (m, 36 H, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P {¹H} (162 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 0.0 (s).

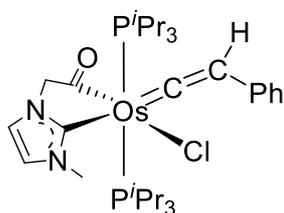
RMN de ¹³C {¹H}-APT (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 193.1 (t, ²J_{C-P} = 12.1, CO), 155.2 (t, ²J_{C-P} = 11.3, NCN), 120.0 (s, CH_{imidazol}), 119.0 (s, CH_{imidazol}), 37.9 (s, NCH₃),

24.3 (vt, $N = 22.6$, PCH), 19.9 y 19.6 (ambas s, PCH(CH₃)₂), -3.8 (t, $^2J_{C-P} = 5.3$, OsCH₂).

✓ **Preparación de OsCl{ κ^2 -C,C-[C(O)CH₂NCHCHN(CH₃)C]}(=C=CHPh)(P^{*i*}Pr₃)₂ (16)**

Una disolución de **3** (0.100 g, 0.149 mmol) en acetona (5 mL) se trató con fenilacetileno (18 μ L, 0.163 mmol). La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente y la disolución secó a vacío. El residuo resultante se lavó con éter dietílico (3 x 3 mL), a aproximadamente -70 °C, obteniéndose un sólido rosa pálido que se secó a vacío.

Rendimiento: 0.076 g (66%)



Análisis elemental para C₃₂H₅₅ClN₂OOsP₂:

Calculado: C, 49.82; H, 7.18; N, 3.63

Encontrado: C, 49.45; H, 7.18; N, 3.96

HRMS (electrospray):

m/z calculado para C₃₂H₅₅N₂OOsP₂, [M - Cl]⁺: 737.3400 encontrado: 737.3440.

IR (ATR, cm⁻¹): ν (Os=C=C) 1614 (m); ν (C=O) 1589 (f) .

RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.53 (ancha, 2H, CH_{Ph}), 7.27 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH_{Ph}), 6.85 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H, CH_{Ph}), 6.10 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 5.97 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 3.99 (s, 3H, NCH_3), 3.43 (s, 2H, NCH_2), 2.96 (ancha, 1 H, CHPh) 2.74 – 2.62 (m, 6H, PCH), 1.23 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, $N = 12.8$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, $N = 12.8$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$)

RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -11.7 (s).

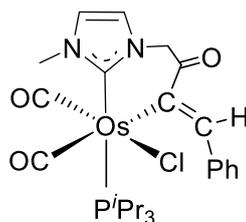
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 308.6 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 12.8$, $\text{Os}=\text{C}=\text{C}$), 233.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 6.8$, $\text{C}=\text{O}$), 180.0 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.6$, NCN), 131.1 (t, $^4J_{\text{C-P}} = 2.3$, C_{ipso}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 126.7 (s, CH_{Ph}), 125.4 (s, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 123.5 (s, CH_{Ph}), 117.0 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 3.8$, CHPh), 116.9 (s, $\text{CH}_{\text{imidazol}}$), 74.4 (s, CH_2), 37.1 (s, NCH_3), 26.1 (vt, $N = 23.4$, PCH), 20.3 y 20.0 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X de una disolución concentrada de **16** en acetona.

✓ **Preparación de $\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,C-[C(=CHPh)C(O)CH}_2\text{NCHCHN(CH}_3\text{)C]}\}(\text{CO})_2$ (P^iPr_3) (**17**)**

Una disolución de **16** (0.090 g, 0.117 mmol) en tolueno (5 mL) se agitó durante 3 días bajo atmósfera de CO (1 atm). La disolución resultante se secó a vacío y el residuo resultante se lavó con metanol (2 x 2 mL), obteniéndose un sólido blanco que se secó a vacío.

Rendimiento: 0.030 g (39%)



Análisis elemental para $C_{25}H_{34}ClN_2O_3OsP$:

Calculado: C, 45.00; H, 5.14; N, 4.20

Encontrado: C, 44.79; H, 5.38; N, 3.95

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $C_{25}H_{34}ClN_2NaO_3OsP$, $[M + Na]^+$: 691.1493 encontrado: 691.1505.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(CO)$ 2002 (f), 1920 (f); $\nu(C=O)$ 1162 (m).

RMN de 1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.18 (s, 1H, PhCH), 7.30 (d, $^3J_{H-H} = 7.2$, 2H, CH_{Ph}), 7.16 (dd, $^3J_{H-H} = 7.2$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 2H, CH_{Ph}), 7.03 (t, $^3J_{H-H} = 7.2$, 1H, CH_{Ph}), 5.66 (s, 1H, $CH_{imidazol}$), 5.66 (s, 1H, $CH_{imidazol}$), 5.46 (d, $^2J_{H-H} = 17.7$, 1H, CH_2), 3.86 (d, $^2J_{H-H} = 17.7$, 1H, NCH_2), 3.21 (s, 3 H, NCH_3), 2.63 – 2.45 (m, 3H, PCH), 1.37 (dd, $^3J_{H-P} = 14.9$, $^3J_{H-H} = 7.1$, 9H, $PCH(CH_3)_2$), 0.74 (dd, $^3J_{H-P} = 12.2$, $^3J_{H-H} = 7.1$, 9H, $PCH(CH_3)_2$).

RMN de ^{31}P $\{^1H\}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 10.2 (s).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 204.6 (s, C=O), 184.5 (d, $^2J_{C-P} = 6.9$, CO), 180.2 (d, $^2J_{C-P} = 7.6$, CO), 159.7 (d, $^2J_{C-P} = 8.2$, C=CHPh), 156.6 (d, $^2J_{C-P} = 82.3$, NCN), 143.1 (s, C_{ipso}), 140.0 (d, $^3J_{C-P} = 3.2$, C=CHPh), 129.9 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Ph} , solapada con la señal del disolvente), 126.5 (s, CH_{Ph}), 121.7 (d, $^4J_{P-C} = 2.2$,

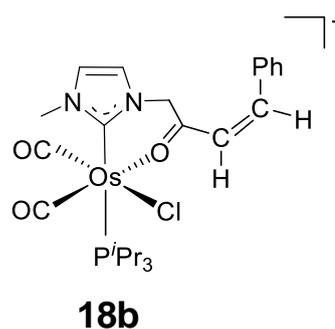
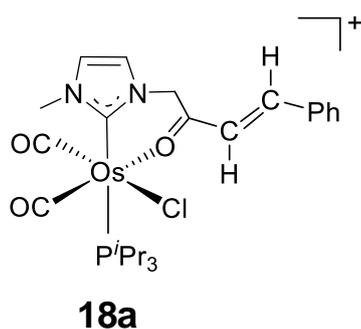
CH_{imidazol}), 121.6 (d, ⁴J_{P-C} = 2.9, CH_{imidazol}), 59.7 (s, NCH₂), 38.1 (s, NCH₃), 23.9 (d, ¹J_{C-P} = 24.3, PCH), 20.8 (s, PCH(CH₃)₂), 18.6 (d, ²J_{C-P} = 3.4, PCH(CH₃)₂).

Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de **17** en tolueno.

✓ **Preparación de [OsCl(CO)₂{κ²-O,C-[O=C((E/Z)CH=CHPh)CH₂NCHCHN(CH₃)C]}(PⁱPr₃)]BF₄ (**18**)**

Una disolución de **17** (0.050 g, 0.075 mmol) en diclorometano (5 mL) se trató con HBF₄ durante 5 minutos, obteniéndose una mezcla de isómeros **18a/18b** (E/Z) en proporción 0.7/1. Después de 3 semanas en disolución la mezcla evolucionó a la proporción termodinámica **18a/18b** (E/Z) 1/0.3. La disolución resultante se secó a vacío y el residuo resultante se lavó con éter dietílico (2 x 2 mL), a aproximadamente -70 °C, obteniéndose un sólido amarillo que se secó a vacío.

Rendimiento: 0.045 g (80%)



Análisis elemental para C₂₅Cl₁BH₃₅F₄N₂O₃OsP:

Calculado: C, 39.77; H, 4.67; N, 3.71

Encontrado: C, 39.43; H, 4.94; N, 3.47

HRMS (electrospray):

m/z calculado para $C_{25}H_{35}ClN_2O_3OsP$, $[M]^+$: 669.1673 encontrado: 669.1644.

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(CO)$ 2032 (f), 1957 (f); $\nu(C=O)$ 1563 (m); $\nu(BF_4)$ 1055, 1033(f).

Datos espectroscópicos de $[OsCl(CO)_2\{\kappa^2-O,C-[O=C((E)CH=CHPh)NCHCHN(CH_3)C\}] (P^iPr_3)]BF_4$ (**18a**).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.50 (d, $^3J_{H-H} = 16.1$ 1H, $CH=CHPh$), 7.89 – 7.83 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.69 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 1H, $CH_{imidazol}$), 7.65 – 7.57 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.56 – 7.51 (m, 2H, CH_{Ph}) 7.20 (d, $^3J_{H-H} = 1.8$, 1H, $CH_{imidazol}$), 7.14 (d, $^3J_{H-H} = 16.1$, 1H, $CH=CHPh$), 5.97 (sistema de espín AB, $\Delta\nu = 85$, $^2J_{AB} = 18.3$, 2H, CH_2), 3.98 (s, 3H, NCH_3), 2.94 – 2.81 (m, 3H, PCH), 1.45 (dd, $^3J_{H-P} = 14.4$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 9H, $PCH(CH_3)_2$), 1.42 (dd, $^3J_{H-P} = 13.8$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 9H, $PCH(CH_3)_2$).

RMN de ^{31}P { 1H } (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 16.6 (s).

RMN de ^{13}C { 1H }-APT (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 204.8 (d, $^3J_{C-P} = 0.9$, C=O), 178.4 (d, $^2J_{C-P} = 7.0$, CO), 173.7 (d, $^2J_{C-P} = 7.0$, CO), 158.7 (d, $^2J_{C-P} = 84.0$, NCN), 158.2 (s, $CH=CHPh$), 135.0 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, C_{ipso}), 131.5 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 124.6 (d, $^4J_{P-C} = 2.7$, $CH_{imidazol}$), 124.5 (d, $^4J_{P-C} = 2.6$, $CH_{imidazol}$), 123.2 (s, $CH=CHPh$), 54.6 (s, NCH_2), 39.2 (s, NCH_3), 24.9 (d, $^1J_{C-P} = 25.1$, PCH), 19.8 (s, $PCH(CH_3)_2$), 19.5 (d, $^2J_{C-P} = 1.8$, $PCH(CH_3)_2$).

Datos espectroscópicos de $[OsCl(CO)_2\{\kappa^2-O,C-[O=C((Z)CH=CHPh)NCHCHN(CH_3)C\}] (P^iPr_3)]BF_4$ (**18b**).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.67 (d, $^3J_{H-H} = 1.5$, 1H, $CH_{imidazol}$), 7.65 (d, $^3J_{H-H} = 11.8$ 1H, $CH=CHPh$), 7.60 – 7.42 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.21 (d, $^3J_{H-H} = 1.5$, 1H,

CH_{imidazol}), 6.68 (d, $^3J_{H-H} = 11.8$, 1H, CH=CHPh), 5.65 (sistema de espín AB, $\Delta\nu = 137.82$, $^2J_{AB} = 18.5$, 2 H, CH₂), 3.96 (s, 3H, NCH₃), 2.83 – 2.68 (m, 1H, PCH), 2.52 – 2.36 (m, 2H, PCH), 1.33 (dd, $^3J_{H-P} = 12.6$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.26 (dd, $^3J_{H-P} = 15.0$, $^3J_{H-H} = 7.2$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.16 (dd, $^3J_{H-P} = 12.9$, $^3J_{H-H} = 7.8$, 6H, PCH(CH₃)₂).

RMN de ^{31}P { ^1H } (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 17.9 (s).

RMN de ^{13}C { ^1H }-APT δ 208.1 (s, C=O), 178.0 (d, $^2J_{C-P} = 7.2$, CO), 173.7 (d, $^2J_{C-P} = 6.8$, CO), 158.6 (d, $^2J_{C-P} = 82.8$, NCN), 155.3 (s, CH=CHPh), 134.8 (s, C_{ipso}), 132.6 (s, CH_{Ph}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 125.0 (s, CH=CHPh), 124.8 (d, $^4J_{P-C} = 2.0$, CH_{imidazol}), 124.6 (d, $^4J_{P-C} = 2.5$, CH_{imidazol}), 58.6 (s, CH₂), 39.4 (s, NCH₃), 23.8 (d, $^1J_{C-P} = 25.2$, PCH), 20.1 (s, PCH(CH₃)₂), 19.3 (d, $^2J_{C-P} = 2.8$, PCH(CH₃)₂).

Se obtuvieron cristales del compuesto **18a** (*E*) adecuados para el análisis de difracción de rayos X por difusión lenta de pentano en una disolución concentrada de la mezcla de isómeros **18a/18b** en diclorometano

Referencias

- (1) Hogan, B.; Albrecht, M., N-Heterocyclic Carbenes as Ligands in Metal Complexes. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Science and Chemical Engineering*, **2016**.
- (2) Nelson, D. J.; Nolan, S. P., N-Heterocyclic Carbenes. In *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*, First ed.; Nolan, S. P., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: **2014**; Chapter. 1.
- (3) (a) Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Van Dine, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485-1499; (b) Harrison, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112-4119; (c) Bauschlicher, C. W.; Schaefer, H. F.; Bagus, P. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7106-7110; (d) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F., *Nature* **2014**, *510*, 485-496.
- (4) Huynh, H. V., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457-9492.
- (5) Nelson, D. J.; Praetorius, J. M.; Crudden, C. M., Synthesis, Activation and Decomposition of N-Heterocyclic Carbene-Containing Complexes. In *N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, 2nd ed.; Díez González, S., Ed. Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2017**; Chapter. 2.
- (6) Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P., *Organometallics* **2003**, *22*, 4322-4326.
- (7) (a) Mathew, J.; Koga, N.; Suresh, C. H., *Organometallics* **2008**, *27*, 4666-4670; (b) Poater, A.; Cavallo, L., *J. Mol. Catal. A* **2010**, *324*, 75-79; (c) Poater, A.; Bahri-Laleh, N.; Cavallo, L., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6674-6676; (d) Poater, A.; Ragone, F.; Garrido, M.; Pérez, S.; Poch, M.; Correa, A.; Cavallo, L., *Proc. Comput. Sci.* **2011**, *4*, 1222-1229.
- (8) Herrmann, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- (9) Falivene, L.; Poater, A.; Cavallo, L., Tuning and Quantifying Steric and Electronic Effects of N-Heterocyclic Carbenes. In *N-Heterocyclic Carbenes: Effective Tools for Organometallic Synthesis*, 1st ed.; Nolan, S. P., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: **2014**; Chapter. 2.

- (10) Schuster, O.; Yang, L. R.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445-3478.
- (11) Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- (12) (a) Lever, A. B. P., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271-1285; (b) Lever, A. B. P., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1980-1985; (c) Mercks, L.; Gaël, L.; Neels, A.; Ehlers, A.; Albrecht, M., *Organometallics* **2006**, *25*, 5648 - 5656.
- (13) Crabtree, R. H.; Quirk, J. M., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 99-106.
- (14) Teng, Q. Q.; Huynh, H. V., *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 614-627.
- (15) Fantasia, S.; Petersen, J. L.; Jacobsen, H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P., *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889.
- (16) Crudden, C. M.; Allen, D. P., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273.
- (17) Rivera, G.; Crabtree, R. H., *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 59-73.
- (18) (a) Crabtree, R. H., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457; (b) Peris, E., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988-10031.
- (19) Huynh, H. V., *The Organometallic Chemistry of N-Heterocyclic Carbenes*. 1st ed.; John Wiley & Sons LTd.: **2017**.
- (20) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M., *Organometallics* **2008**, *27*, 445-450.
- (21) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2007**, *26*, 6556-6563.
- (22) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J., *Organometallics* **2015**, *34*, 778-789.
- (23) (a) Askevold, B.; Roesky, H. W.; Schneider, S., *ChemCatChem* **2012**, *4*, 307-320; (b) Waterman, R., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-5641.
- (24) Grützmacher, H., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814-1818.

- (25) (a) Noyori, R.; Ohkuma, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 40-73; (b) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- (26) Conley, B. L.; Pennington-Boggio, M. K.; Boz, E.; Williams, T. J., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294-2312.
- (27) Gunanathan, C.; Milstein, D., *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588-602.
- (28) Nelson, D. J.; Nolan, S. P., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723-6753.
- (29) (a) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813; (b) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- (30) (a) Kühn, O., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592-607; (b) John, A.; Ghosh, P., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7183-7206.
- (31) Para algunos ejemplos representativos, ver: (a) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J., *Organometallics* **2000**, *19*, 741-748; (b) Peñafiel, I.; Pastor, I. M.; Yus, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7174-7181; (c) Bartoszewicz, A.; Marcos, R.; Sahoo, S.; Inge, A. K.; Zou, X. D.; Martin-Matute, B., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14510-14519; (d) Peñafiel, I.; Pastor, I. M.; Yus, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M., *Organometallics* **2012**, *31*, 6154-6161.
- (32) (a) Miranda-Soto, V.; Grotjahn, D. B.; Cooksy, A. L.; Golen, J. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 631-635; (b) Kösterke, T.; Pape, T.; Hahn, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2112-2115; (c) Brackemeyer, D.; Hervé, A.; Schulte to Brinke, C.; Jahnke, M. C.; Hahn, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7841-7844; (d) Das, R.; Daniliuc, C. G.; Hahn, F. E., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1163-1166.
- (33) Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J., *Organometallics* **2014**, *33*, 5582-5596.
- (34) Ver por ejemplo: (a) Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2001**, *20*, 2635-2638; (b) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612-11613; (c) Crespo,

O.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Raboso, J.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Sierra, M. A., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5328-5330.

(35) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Peñafiel, I.; Yus, M., *Organometallics* **2011**, *30*, 1658-1667.

(36) Fei, Z. F.; Zhao, D. B.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886-4893.

(37) Ver por ejemplo: (a) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2004**, *23*, 1340-1348; (b) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Rubio, L., *Organometallics* **2008**, *27*, 799-802.

(38) (a) Aubert, M.; Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Macchioni, A.; Reichenbach, G.; Burla, M. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1759-1764; (b) Watson, W. H.; Huang, S. H.; Richmond, M. G., *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 479-482; (c) Bajo, S.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E., *Organometallics* **2014**, *33*, 4057-4066.

(39) (a) Maddock, S. M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Wright, L. J., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 267-279; (b) Bartucz, T. Y.; Golombek, A.; Lough, A. J.; Maltby, P. A.; Morris, R. H.; Ramachandran, R.; Schlaf, M., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1555-1562; (c) Barthazy, P.; Wörle, M.; Rüegger, H.; Mezzetti, A., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4903-4912.

(40) Para algunos compuestos relevantes de este tipo de metales del grupo del platino, ver por ejemplo: (a) Jia, G.; Ng, W. S.; Chu, H. S.; Wong, W.-T.; Yu, N.-T.; Williams, I. D., *Organometallics* **1999**, *18*, 3597-3602; (b) Häller, L. J. L.; Mas-Marzá, E.; Moreno, A.; Lowe, J. P.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9618-9619; (c) Zenkina, O. V.; Keske, E. C.; Wang, R. Y.; Crudden, C. M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8100-8104; (d) Boisvert, L.; Goldberg, K. I., *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 899-910.

(41) (a) Moers, F. G.; Ten Hoedt, R. W. M.; Langhout, J. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2279-2282; (b) Parent, J. S.; McManus, N. T.; Rempel, G. L.; Power, W. P.; Marder, T. B., *J. Mol. Catal. A* **1998**, *135*, 285-293.

- (42) (a) Esteruelas, M. A.; Sola, E.; Oro, L. A.; Meyer, U.; Werner, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1563-1564; (b) Esteruelas, M. A.; García-Obregón, T.; Herrero, J.; Oliván, M., *Organometallics* **2011**, *30*, 6402-6407.
- (43) Bautista, M. T.; Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A.; Zubkowski, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876-4887.
- (44) (a) Maltby, P. A.; Schlaf, M.; Steinbeck, M.; Lough, A. J.; Morris, R. H.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Srivastava, R. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5396-5407; (b) Luther, T. A.; Heinekey, D. M., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 127-132.
- (45) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7543-7545.
- (46) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M., *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770-8847.
- (47) (a) Kubas, G. J., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205; (b) Crabtree, R. H., *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769.
- (48) En base a resultados teóricos tempranos, inicialmente se concluyó que no existía un mínimo de energía potencial correspondiente a la estructura de dihidrógeno elongado. Esto animó a algunos autores a pensar que sólo había una única especie que presentaba estructuras con una variación de distancia H-H. Ver: (a) Heinekey, D. M.; Lledós, A.; Lluch, J. M., *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175-182; (b) Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A.; Heinekey, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5632-5640; (c) Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6315-6325.
- (49) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1526-1530.
- (50) Ver por ejemplo: (a) Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Valero, C., *Organometallics* **1993**, *12*, 663-670; (b) Liu, S. H.; Huang, X.; Lin, Z. Y.; Lau, C. P.; Jia, G. C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1697-1702; (c) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2007**, *26*, 2193-2202; (d) Tse, S. K. S.; Bai, W.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Jia, G. C., *Organometallics* **2010**, *29*, 3571-3581; (e) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M., *Organometallics* **2011**, *30*, 3844-3852; (f) He, G. M.; Wu, L. L.; Bai, W.; Chen, J.

X.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z. Y.; Jia, G. C., *Organometallics* **2017**, *36*, 3729-3738.

(51) Ver por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C., *Organometallics* **1992**, *11*, 3362-3369; (b) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2008**, *27*, 3240-3247; (c) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Major, Q.; Moore, B., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8941-8949; (d) Esteruelas, M. A.; Honczek, N.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M., *Organometallics* **2011**, *30*, 2468-2471; (e) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E., *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187-191; (f) Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2017**, *36*, 2996-3004.

(52) Ver por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522-9528; (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975-5984; (c) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A., *Organometallics* **2014**, *33*, 1820-1833; (d) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781-16785; (e) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10998-11006.

(53) (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lledós, A.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A., *Organometallics* **2015**, *34*, 1898-1910; (b) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J., *Organometallics* **2016**, *35*, 3981-3995; (c) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2017**, *36*, 1848-1859.

(54) (a) Hart, D. W.; Bau, R.; Koetzle, T. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7557-7564; (b) Frost, P. W.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 1362-1363; (c) Gross, C. L.; Girolami, G. S., *Organometallics* **2007**, *26*, 160-166; (d) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2009**, *28*, 3700-3709; (e) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199-6213.

(55) (a) Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Wrackmeyer, B., *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 11-15; (b) Gross, C. L.; Young, D. M.; Schultz, A. J.; Girolami, G. S., *J. Chem.*

Soc., Dalton Trans. **1997**, 3081-3082; (c) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2005**, *24*, 5989-6000; (d) Webster, C. E.; Gross, C. L.; Young, D. M.; Girolami, G. S.; Schultz, A. J.; Hall, M. B.; Eckert, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15091-15101; (e) Gross, C. L.; Girolami, G. S., *Organometallics* **2007**, *26*, 1658-1664.

(56) (a) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2007**, *26*, 4498-4509; (b) Kuznetsov, V. F.; Gusev, D. G., *Organometallics* **2007**, *26*, 5661-5666; (c) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2677-2686.

(57) (a) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I., *Organometallics* **1998**, *17*, 4065-4076; (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2002**, *21*, 2491-2503; (c) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomàs, J., *Organometallics* **2004**, *23*, 3008-3015; (d) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2004**, *23*, 3627-3639; (e) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2007**, *26*, 5140-5152.

(58) Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2018**, *37*, 367-379.

(59) (a) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1195-1209; (b) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5062-5070; (c) Suárez, E.; Plou, P.; Gusev, D. G.; Martín, M.; Sola, E., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7190-7199.

(60) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859-3884.

(61) Ver por ejemplo: (a) Tan, K. L.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202-3203; (b) Häller, L. J. L.; Page, M. J.; Erhardt, S.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Abu Naser, M.; Vélez, A.; Whittlesey, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18408-18416; (c) Hu, Y. C.; Tsai, C. C.; Shih, W. C.; Yap, G. P. A.; Ong, T. G., *Organometallics* **2010**, *29*, 516-518; (d) Hatanaka, T.; Ohki, Y.; Tatsumi, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2727-2729.

(62) (a) Suggs, J. W.; Jun, C. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054-3056; (b) Rybtchinski, B.; Oevers, S.; Montag, M.; Vigalok, A.; Rozenberg, H.; Martin, J. M. L.; Milstein, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064-9077; (c) Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4295-4300; (d) Bolaño, T.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2010**, *29*, 4517-4523.

(63) Ver por ejemplo: (a) Buil, M. L.; Cadierno, V.; Esteruelas, M. A.; Gimeno, J.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Oñate, E., *Organometallics* **2012**, *31*, 6861-6867; (b) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E., *Organometallics* **2014**, *33*, 2689-2692; (c) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E., *Organometallics* **2015**, *34*, 547-550.

(64) Ver por ejemplo: (a) Batuecas, M.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oñate, E., *Organometallics* **2012**, *31*, 8079-8081; (b) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9720-9728; (c) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E., *Organometallics* **2016**, *35*, 91-99.

(65) $d_{H-H} = 150 - 1.92J_{H-D}$. Morris, R. H., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394.

(66) (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172; (b) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892; (c) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677-3707; (d) Visbal, R.; Gimeno, M. C., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551-3574; (e) Zhong, R.; Lindhorst, A. C.; Groche, F. J.; Kühn, F. E., *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1970-2058.

(67) (a) Marion, N.; Nolan, S. P., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440-1449; (b) Ramon, R. S.; Nolan, S. P., In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes* 3rd ed.; Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Beller, M.; Paciello, R., Eds. Wiley: Hoboken, NJ, 2017; Chapter. 11.1, pp 809-828.

(68) Ver por ejemplo: (a) Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Sánchez-Vega, M. G., *Chem. Commun.* **2005**, 3956-3958; (b) Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Sánchez-Vega, M. G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1920-1922; (c) Albrecht, M., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576-623; (d) Luy, J. N.; Hauser, S. A.; Chaplin, A. B.; Tonner, R.,

Organometallics **2015**, *34*, 5099-5112; (e) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9106-9110; (f) Yan, J.; Han, Z.; Zhang, D. J.; Liu, C. B., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 99625-99630; (g) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J., *Organometallics* **2016**, *35*, 2532-2542; (h) Wenz, K. M.; Liu, P.; Houk, K. N., *Organometallics* **2017**, *36*, 3613-3623; (i) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J., *Organometallics* **2017**, *36*, 699-707.

(69) Ver por ejemplo: (a) Jazzar, R. F. R.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Richards, S. P.; Whittlesey, M. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4944-4945; (b) Nugent, J. W.; Martínez, G. E.; Gray, D. L.; Fout, A. R., *Organometallics* **2017**, *36*, 2987-2995.

(70) Ver por ejemplo: (a) Xiang, L.; Xiao, J.; Deng, L. A., *Organometallics* **2011**, *30*, 2018-2025; (b) Day, B. M.; Pugh, T.; Hendriks, D.; Guerra, C. F.; Evans, D. J.; Bickelhaupt, F. M.; Layfield, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13338-13341; (c) Zhong, W.; Fei, Z. F.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12138-12144.

(71) (a) Burling, S.; Paine, B. M.; Nama, D.; Brown, V. S.; Mahon, M. F.; Prior, T. J.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987-1995; (b) Vieille-Petit, L.; Luan, X. J.; Gatti, M.; Blumentritt, S.; Linden, A.; Clavier, H.; Nolan, S. P.; Dorta, R., *Chem. Commun.* **2009**, 3783-3785; (c) Choi, G.; Tsurugi, H.; Mashima, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149-13161; (d) Mo, Z. B.; Deng, L., *Synlett* **2014**, *25*, 1045-1049; (e) Paul, D.; Beiring, B.; Plois, M.; Ortega, N.; Kock, S.; Schluns, D.; Neugebauer, J.; Wolf, R.; Glorius, F., *Organometallics* **2016**, *35*, 3641-3646; (f) Fizia, A.; Gaffga, M.; Lang, J.; Sun, Y.; Niedner-Schatteburg, G.; Thiel, W. R., *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14563-14575.

(72) (a) Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T. L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546-2558; (b) Hong, S. H.; Wenzel, A. G.; Salguero, T. T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7961-7968; (c) Leitao, E. M.; Dubberley, S. R.; Piers, W. E.; Wu, Q.; McDonald, R., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11565-11572; (d) McClennan, W. L.; Rufh, S. A.; Lummiss, J. A. M.; Fogg, D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14668-

14677; (e) Bailey, G. A.; Lummiss, J. A. M.; Foscatto, M.; Occhipinti, G.; McDonald, R.; Jensen, V. R.; Fogg, D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16446-16449.

(73) (a) Liddle, S. T.; Edworthy, I. S.; Arnold, P. L., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732-1744; (b) Pape, F.; Teichert, J. F., *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4206-4229.

(74) (a) Albrecht, M.; Miecznikowski, J. R.; Samuel, A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., *Organometallics* **2002**, *21*, 3596-3604; (b) Mata, J. A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Poyatos, M.; Peris, E.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., *Organometallics* **2004**, *23*, 1253-1263; (c) Leung, C. H.; Incarvito, C. D.; Crabtree, R. H., *Organometallics* **2006**, *25*, 6099-6107; (d) Wang, X.; Liu, S.; Weng, L. H.; Jin, G. X., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 188-195; (e) Zamora, M. T.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cowie, M., *Dalton Trans.* **2009**, 7269-7287; (f) Riederer, S. K. U.; Gigler, P.; Hogerl, M. P.; Herdtweck, E.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kuhn, F. E., *Organometallics* **2010**, *29*, 5681-5692; (g) Graeupner, J.; Hintermair, U.; Huang, D. L.; Thomsen, J. M.; Takase, M.; Campos, J.; Hashmi, S. M.; Elimelech, M.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H., *Organometallics* **2013**, *32*, 5384-5390; (h) Schick, S.; Pape, T.; Hahn, F. E., *Organometallics* **2014**, *33*, 4035-4041.

(75) (a) Bierenstiel, M.; Cross, E. D., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 574-590; (b) Flidel, C.; Braunstein, P., *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 286-300.

(76) Hameury, S.; de Frémont, P.; Braunstein, P., *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 632-733.

(77) (a) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., *Chem. Commun.* **2001**, 2274-2275; (b) Kovacevic, A.; Gründemann, S.; Miecznikowski, J. R.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H., *Chem. Commun.* **2002**, 2580-2581; (c) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473-10481; (d) Crabtree, R. H., *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 435-443; (e) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299-16311; (f) Cross, W. B.; Daly, C. G.; Boutadla, Y.; Singh, K., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9722-9730.

(78) Aouat, Y.; Marom, G.; Avnir, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1488-1496.

(79) (a) Satoh, T.; Miura, M., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212-11222; (b) Xiao, J.; Li, X. W., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226-7236; (c) Haydl, A. M.; Breit, B.; Liang, T.; Krische, M. J., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11312-11325; (d) Esteruelas, M. A.; Oliván, M., In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, 3rd ed.; Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Beller, M.; Paciello, R., Eds. Wiley: Hoboken, NJ, 2017; Chapter. 23, pp 1307-1331.

(80) (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M., In *Recent advances in Hydride Chemistry*, Peruzzini, M.; Poly, R., Eds. Elsevier: Amsterdam, **2001**; Chapter. 7, pp 189-248; (b) Esteruelas, M. A.; López, A. M., *Organometallics* **2005**, *24*, 3584-3613; (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795-840; (d) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3911-3923.

(81) (a) Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Macchioni, A.; Zanazzi, P., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 547-553; (b) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M., *Organometallics* **2008**, *27*, 4892-4902; (c) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2010**, *29*, 6298-6307; (d) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Mozo, S.; Oñate, E.; Saya, L., *Organometallics* **2013**, *32*, 4851-4861.

(82) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2016**, *35*, 2171-2173.

(83) Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2007**.

(84) Para reacciones catalíticas relevantes que utilizan cantidades estequiométricas o exceso de catalizador ver por ejemplo: (a) Denmark, S. E.; Fu, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12021-12022; (b) Hirano, K.; Biju, A. T.; Piel, I.; Glorius, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14190-14191; (c) Walter, S. M.; Kniep, F.; Herdtweck, E.; Huber, S. M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7187-7191; (d) Jungbauer, S. H.; Huber, S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12110-12120.

(85) Bhaduri, S.; Mukesh, D., *Homogeneous catalysis: Mechanism and industrial applications*. 2nd ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2014**.

- (86) (a) MacMillan, D. W. C., *Nature* **2008**, *455*, 304-308; (b) Albrecht, L.; Jiang, H.; Jorgensen, K. A., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8492-8509; (c) Ooi, T., *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6980-6988.
- (87) Du, Z. T.; Shao, Z. H., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1337-1378.
- (88) Catellani, M.; Motti, E.; Della Ca', N., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1512-1522.
- (89) Wang, P.; Li, G. C.; Jain, P.; Farmer, M. E.; He, J.; Shen, P. X.; Yu, J. Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14092-14099.
- (90) Terao, J.; Ikumi, A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5646-5647.
- (91) Terao, J.; Todo, H.; Begum, S. A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2086-2089.
- (92) (a) Carbó, J. J.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; López, A. M.; Oñate, E., *Organometallics* **2002**, *21*, 305-314; (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2003**, *22*, 2472-2485; (c) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3965-3973.
- (93) (a) Sini, G.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602-604; (b) Burling, S.; Mahon, M. F.; Powell, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702-13703; (c) Wiedemann, S. H.; Lewis, J. C.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452-2462; (d) Brill, M.; Díaz, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584-8595.
- (94) Liang, Q. M.; Salmon, A.; Kim, P. J.; Yan, L. F.; Song, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1263-1266.
- (95) (a) Bruce, M. I., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257; (b) Puerta, M. C.; Valerga, P., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 977-1025; (c) Lynam, J. M., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238-8247.
- (96) (a) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2250-2263; (b) Batuecas, M.; Escalante, L.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oñate, E.; Saá, C., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9712-9715; (c) Esteruelas, M. A.;

López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E., *Organometallics* **2012**, *31*, 2965-2970; (d) Müller, A. L.; Wadepohl, H.; Gade, L. H., *Organometallics* **2015**, *34*, 2810-2818; (e) Wen, T. B.; Lee, K. H.; Chen, J. X.; Hung, W. Y.; Bai, W.; Li, H. C.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z. Y.; Jia, G. C., *Organometallics* **2016**, *35*, 1514-1525.

(97) (a) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Modrego, F. J.; Oñate, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11184-11195; (b) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2064-2065.

(98) Danopoulos, A. A.; Tsoureas, N.; Green, J. C.; Hursthouse, M. B., *Chem. Commun.* **2003**, 756-757.

(99) Couzijn, E. P. A.; Zocher, E.; Bach, A.; Chen, P., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5408-5415.

(100) (a) Becker, E.; Stingl, V.; Dazinger, G.; Puchberger, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6572-6573; (b) Becker, E.; Stingl, V.; Dazinger, G.; Mereiter, K.; Kirchner, K., *Organometallics* **2007**, *26*, 1531-1535; (c) Ma, C.; Ai, C. J.; Li, Z. F.; Li, B.; Song, H. B.; Xu, S. S.; Wang, B. Q., *Organometallics* **2014**, *33*, 5164-5172.

(101) (a) Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; de Arellano, C. R.; Sierra, M. A., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1112-1114; (b) Giner, E. A.; Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; de Arellano, C. R.; Poulten, R. C.; Whittlesey, M. K.; Sierra, M. A., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5450-5461.

(102) Sierra, M. A.; Merinero, A. D.; Giner, E. A.; Gómez-Gallego, M.; de Arellano, C. R., *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13521-13531.

(103) Toscani, A.; Marín-Hernández, C.; Moragues, M. E.; Sancenón, F.; Dingwall, P.; Brown, N. J.; Martínez-Máñez, R.; White, A. J. P.; Wilton-Ely, J. D. E. T., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14529-14538.

(104) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E., *Organometallics* **2001**, *20*, 2294-2302.

- (105) Aracama, M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Werner, H., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288-293.
- (106) Blessing, R. H., *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, 33 - 38. SADABS: *Area-detector absorption correction*; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.
- (107) SHELXTL *Package v. 6.10*; Bruker-AXS, M., WI, 2000. Sheldrick, G. M. , *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112 - 122.
- (108) (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785 - 789; (b) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648 - 5652; (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623 - 11627.
- (109) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H., *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (110) Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudrin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavahcari, K., Rendell, A., Burant, J. C.; Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D.W., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**
- (111) Andrea, D.; Haeusermann, U. M.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123 - 141.
- (112) Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*.

(113) (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257 - 2261; (b) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., *77* **1982**, 3654 - 3665.

(114) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys. B* **2009**, *113*, 6378 - 6396.