

Antonio Martínez Gutiérrez

Reacciones de deshidrogenación,  
deuteración y funcionalización C-H  
catalizadas por complejos de rodio  
e iridio

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Olíván Esco, Montserrat

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

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN,  
DEUTERACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN C-H  
CATALIZADAS POR COMPLEJOS DE RODIO E  
IRIDIO

Autor

Antonio Martínez Gutiérrez

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Olíván Esco, Montserrat

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
Escuela de Doctorado

2021





Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

---

**Reacciones de deshidrogenación, deuteración y funcionalización C-H  
catalizadas por complejos de rodio e iridio**

---

Memoria presentada para acceder al título de Doctor, por el Graduado

ANTONIO MARTÍNEZ GUTIÉRREZ

Zaragoza, 2021



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

y

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

HACEN CONSTAR:

Que la presente Memoria: *“Reacciones de deshidrogenación, deuteración y funcionalización C-H catalizadas por complejos de rodio e iridio”* 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, 22 de marzo de 2021

Fdo: Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo: Dra. Montserrat Oliván



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

- Roberto G. Alabau, Miguel A. Esteruelas, Antonio Martínez, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, “Base-Free and Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols Catalyzed by an Iridium Complex Stabilized by a N,N,N-Osmaligand” *Organometallics* **2018**, *37*, 2732-2740.
- Miguel A. Esteruelas, Israel Fernández, Antonio Martínez, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, Andrea Vélez, “Iridium-Promoted B-B Bond Activation: Preparation and X-ray Diffraction Analysis of a *mer*-Tris(boryl) Complex” *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4712-4717.
- Miguel A. Esteruelas, Antonio Martínez, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, “Direct C-H Borylation of Arenes Catalyzed by Saturated Hydride-Boryl-Iridium-POP Complexes: Kinetic Analysis of the Elemental Steps” *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12632-12644.
- Miguel A. Esteruelas, Antonio Martínez, Montserrat Oliván, Enrique Oñate, “Kinetic Analysis and Sequencing of Si-H and C-H Bond Activation Reactions: Direct Silylations of Arenes Catalyzed by an Iridium-Polyhydride” *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19119-19131.
- Miguel A. Esteruelas, Antonio Martínez, Montserrat Oliván, Andrea Vélez, “A General Rhodium Catalyst for the Deuteration of Boranes and Hydrides of the Group 14 Elements” *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15693-15698.



Agradezco a la Universidad de Zaragoza mi contratación como personal investigador con cargo a financiación conseguida por el grupo Organometálicos y Catálisis y a la Diputación General de Aragón la concesión de un contrato predoctoral cofinanciado con el Programa Operativo FSE Aragón 2014-2020. Estos contratos me han permitido la realización de la presente tesis doctoral.

Además, agradezco la financiación obtenida a través de los siguientes proyectos de investigación de ámbito autónomo y nacional:

- Diputación General de Aragón: E35, E06\_17R, E06\_20R y LMP148\_18
- Ministerio de Economía y Competitividad: proyectos CTQ2014-52799-P y CTQ2017-82935-P y redes de Excelencia Consolider CTQ2014-51912-REDC y CTQ2016-81797-REDC.



*A mis abuelos*

*“Soñar el sueño imposible, luchar contra el enemigo imbatible, correr donde valientes no se atrevieron, alcanzar la estrella inalcanzable. Ese es mi destino”*

*Don Quijote de la Mancha*



## ÍNDICE

<b>Abreviaturas</b> .....	<b>I</b>
---------------------------	----------

### **Introducción general**

I.1. Introducción.....	1
I.2. Objetivos de la Tesis.....	7
I.3. Estructura de la Tesis.....	7

### **Discusión de resultados**

*Capítulo 1: Deshidrogenación de alcoholes sin aceptor ni base catalizada por un complejo de iridio estabilizado por un osmaligando-NNN*

1.1. Introducción.....	9
1.2. Preparación del osmaligando y su coordinación a iridio: Síntesis del precursor catalítico.....	11
1.3. Deshidrogenación de alcoholes secundarios, primarios y dioles.....	14
1.4. Conclusiones.....	25

*Capítulo 2: Deuteración de boranos e hidruros de elementos del grupo 14 catalizada por el complejo  $RhH\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$*

2.1. Introducción.....	27
2.2. Deuteración de boranos e hidruros de elementos del grupo 14.....	29
2.3. Conclusiones.....	34

*Capítulo 3: Activación de enlaces B-B: Preparación y estructura de rayos X de un complejo mer-tris(borilo)*

3.1. Introducción.....	35
3.2. Síntesis y caracterización del complejo $Ir(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ .....	36
3.3. Conclusiones.....	45

*Capítulo 4: Borilación de arenos catalizada por complejos hidruro-borilo saturados de iridio con un ligando POP: análisis cinético de las etapas elementales*

4.1.	Introducción.....	47
4.2.	Reacciones del complejo trihidruro $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ con HBpin.....	52
4.3.	Cinética y mecanismo de la activación de enlaces B-H.....	55
4.4.	Reacciones con benceno.....	62
4.5.	Borilación catalítica de arenos promovida por el complejo $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ .....	67
4.6.	Conclusiones.....	72

*Capítulo 5: Sililación de arenos catalizada por un complejo polihidruro de iridio con un ligando POP: análisis cinético de las etapas elementales*

5.1.	Introducción.....	75
5.2.	Activación del enlace Si-H.....	77
5.3.	Activación del enlace C-H.....	90
5.4.	Sililación catalítica de arenos promovida por el complejo $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ .....	93
5.5.	Conclusiones.....	99

<b>Conclusión General</b> .....	101
---------------------------------	-----

**Parte Experimental**

P.E.1.	Análisis, técnicas instrumentales y equipos.....	103
P.E.2.	Materiales y métodos.....	104
P.E.3.	Análisis de rayos X.....	106
P.E.4.	Cálculos computacionales.....	107
P.E.5.	Síntesis y caracterización de nuevos compuestos, moléculas orgánicas y análisis cinéticos.....	108

<b>Referencias</b> .....	155
--------------------------	-----

## ABREVIATURAS

Å	Ångström, $10^{-10}$ m
arom	aromático
atm	atmósferas
APT	técnica espectroscópica de RMN de $^{13}\text{C}$ ( <i>Attached Proton Test</i> )
ATR	técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada ( <i>Attenuated Total Reflection</i> )
bar	unidad de presión, ~750 mmHg
°C	grado Celsius
cat	catalizador, catecolato
cm	centímetro
COD	1,5-ciclooctadieno
COSY	Espectroscopía de Correlación Homonuclear ( <i>CORrelation SpectroscopY</i> )
d	débil (IR), doblete (RMN)
dd	doble doblete
DFT	Teoría del Funcional de Densidad ( <i>Density Functional Theory</i> )
dvt	doblete de virtual triplete (RMN)
$\delta$	desplazamiento químico
EDA	Análisis de descomposición de Energía ( <i>Energy decomposition Analysis</i> )
$\Delta G$	energía libre de Gibbs
$\Delta G^\ddagger$	energía libre de activación
$\Delta H^\ddagger$	entalpía de activación
$\Delta S^\ddagger$	entropía de activación
<i>fac</i>	facial
$\eta$	indicador de la hapticidad de un ligando, es decir, del número de átomos contiguos implicados en el enlace de un ligando con un metal
HMBC	experimento de RMN de correlación heteronuclear a dos o más enlaces ( <i>heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy</i> )
HMQC	experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace ( <i>heteronuclear multiple-quantum correlation spectroscopy</i> )
HRMS	Espectroscopía de Masas de Alta Resolución ( <i>High Resolution Mass Spectroscopy</i> )
HSQC	experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace ( <i>heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy</i> )
Hz	Hercio
h	hora
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
$\kappa$	indicador de la denticidad de un ligando, número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace
K	grado Kelvin
k	constante de velocidad
kcal	kilocaloría
$\mu$	indicador de ligando puente entre dos átomos metálicos
M	metal, molaridad
m	multiplete (RMN)
<i>m-</i>	meta
<i>mer</i>	meridional

mg	miligramo
MHz	Megahercio
min	minuto
$\mu\text{L}$	microlitro
mL	mililitro
mmol	milimol
$m/z$	relación masa-carga
$N$	constante de acoplamiento virtual
NBO	Orbitales Naturales de Enlace ( <i>Natural Bond Orbitals</i> )
NHC	carbeno N-heterocíclico
NOCV	Orbital Natural para Valencia Química ( <i>Natural Orbital for Chemical Valence</i> )
<i>o</i> -	orto
<i>p</i> -	para
pin	pinacolato
ppm	partes por millón
py	piridina
pz	pirazol
q	cuartete (RMN)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singlete (RMN), segundo
t	triplete (RMN), tiempo
T	temperatura
v	frecuencia de tensión de enlace
vt	virtual triplete (RMN)

## *Introducción general*



## **I.1. Introducción**

Uno de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 de Naciones Unidas es “asegurar el acceso a energías asequibles, fiables, sostenibles y modernas para todos”. La consecución de este objetivo plantea a la sociedad actual retos muy importantes en las formas que tenemos de producir, distribuir, almacenar y usar la energía. En la actualidad, alrededor del 84.3% de la energía consumida en el mundo se obtiene a partir de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), mientras que la energía nuclear y las renovables representan alrededor de un 4.3 y 11.4%, respectivamente.<sup>1</sup> Dentro de las energías renovables, más de la mitad procede de instalaciones hidráulicas, mientras que el porcentaje obtenido a partir del aprovechamiento eólico y solar es todavía muy minoritario.<sup>2</sup> Hay que señalar, además, que muchas de estas fuentes renovables tienen la limitación de su discontinuidad, ya que dependen de las condiciones meteorológicas.

El uso de los combustibles fósiles influye negativamente en el medioambiente ya que su combustión genera dióxido de carbono, responsable en gran medida del efecto invernadero y del calentamiento global del planeta. Para evitar estos efectos perniciosos en el medioambiente se hace necesaria y urgente la transición hacia un modelo más sostenible. Una de las alternativas más prometedoras es la utilización del hidrógeno como vector energético, ya que su combustión, además de proporcionar alrededor de 2.5 veces más energía que la de los combustibles fósiles, tiene un impacto medioambiental muy bajo, ya que únicamente se genera agua como producto de la misma.<sup>3</sup> Por el contrario, su baja densidad energética, en comparación con la de otros combustibles fósiles, unida al riesgo de explosión limitan su aplicación y hacen necesario el desarrollo de infraestructuras específicas y muy costosas para su almacenamiento y transporte. Otro factor a tener en cuenta es que en la actualidad la gran mayoría del hidrógeno se obtiene

mediante el reformado del gas natural y de los hidrocarburos, lo que también condiciona su sostenibilidad. Todas estas limitaciones han hecho que la comunidad científica haya hecho del estudio de métodos alternativos de producción, almacenamiento y transporte del hidrógeno uno de sus objetivos prioritarios.

Entre los métodos de producción de hidrógeno más limpios y sostenibles desarrollados hasta ahora destaca la descomposición catalizada del agua en hidrógeno y oxígeno, si bien para su aplicación práctica, tanto éste como otros métodos deben ser viables económicamente y satisfacer las necesidades energéticas existentes.<sup>4</sup>

El hidrógeno puede almacenarse como un gas comprimido y en forma líquida. En ambos casos, esto requiere de una infraestructura específica: tanques presurizados (35-70 MPa) y depósitos criogénicos en los que sea posible mantener la temperatura por debajo de -253 °C, respectivamente.<sup>5</sup> Otra solución, aunque poco viable a gran escala, es la utilización de materiales adsorbentes.<sup>6</sup> Estas dificultades pueden solventarse mediante el empleo de “almacenes químicos de hidrógeno”, es decir, moléculas con un contenido en hidrógeno elevado y en las que éste pueda liberarse de un modo cinéticamente controlado y en función de la demanda.<sup>7</sup> Durante los últimos años diversas moléculas han sido objeto de estudios muy exhaustivos. Dentro de las moléculas sólidas destaca el amoniaco-borano ( $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ), tanto porque contiene el porcentaje de hidrógeno en peso más alto de todos los compuestos químicos con excepción de la propia molécula de  $\text{H}_2$  (19.6%), como porque algunos complejos de metales de transición promueven su deshidrogenación cinéticamente controlada en condiciones de reacción muy suaves para dar hidrógeno y  $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$ ,  $(\text{H}_2\text{NBH}_2)_n$  ( $n = 3, 5$ ),  $(\text{HBNH})_3$  o  $(\text{HBNH})_n$ .<sup>8</sup> Sin embargo, la regeneración de amoniaco-borano a partir de estos subproductos no es tarea fácil.<sup>9</sup> Otra alternativa la constituyen los denominados “líquidos orgánicos portadores de hidrógeno”, principalmente cicloalcanos, aminas cíclicas, ácido fórmico y diversos alcoholes.<sup>10</sup> Su

deshidrogenación catalítica conduce a productos cuya reciclabilidad, mediante su posterior hidrogenación, está bien establecida, aunque todavía hay retos a superar de cara a su aplicación práctica. Además, estas moléculas son en la mayoría de los casos líquidas a temperatura ambiente y tienen propiedades físicas similares a las de la gasolina o el gasoil, por lo que su manipulación es fácil y segura y las infraestructuras existentes dedicadas para el almacenamiento y transporte de estos combustibles podrían ser fácilmente adaptadas sin necesidad de grandes inversiones.

Adicionalmente a su conexión con la tecnología del hidrógeno, el proceso catalítico de deshidrogenación de alcoholes en ausencia de aceptor de hidrógeno tiene gran utilidad para la obtención de compuestos carbonílicos,<sup>11</sup> evitando el uso estequiométrico de oxidantes.

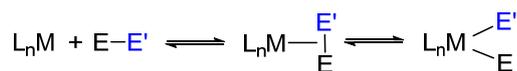
El establecimiento de la tecnología de hidrógeno es un hecho predecible a medio plazo. Esto hará que el petróleo y el gas natural, hasta ahora usados mayoritariamente como combustibles, pasen a ser una fuente prácticamente inagotable de materias primas. La utilización de éstas hace necesario el desarrollo de métodos para su funcionalización. Dentro de estos métodos, los procesos que transforman enlaces C-H no activados en enlaces C-B o C-Si adquieren gran importancia ya que las moléculas que contienen estos átomos son muy útiles en campos que van desde la síntesis orgánica a la ciencia de materiales.<sup>12</sup>

Las reacciones de borilación y de sililación de enlaces C-H requieren la ruptura previa de este enlace, así como de la de enlaces B-H y Si-H. En una molécula orgánica dada, las energías de disociación de los distintos tipos de enlace C-H son bastante similares, lo que condiciona la ruptura selectiva de un enlace C-H con alta conversión por procedimientos térmicos. Los complejos de metales de transición tienen la capacidad de aumentar la reactividad de algunas partes de las moléculas orgánicas mientras que inhiben

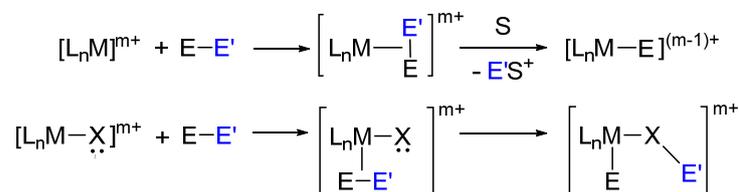
las reacciones de otras. Por esta razón, su empleo se posiciona como una alternativa para resolver el problema de la selectividad.

Los enlaces C-H, B-H y Si-H son enlaces  $\sigma$  E-E'. Su coordinación a un centro metálico instaurado para dar un complejo  $L_nM(\eta^2-E-E')$  es el primer paso hacia su ruptura. Esta coordinación implica la donación  $\sigma$  del orbital  $\sigma$  del enlace coordinado a orbitales vacíos del metal y la retrodonación del metal al orbital vacío  $\sigma^*(E-E')$ . Dependiendo de la naturaleza nucleofílica o electrofílica del centro metálico la adición del enlace es homolítica o heterolítica. En el primer caso, el centro metálico nucleofílico favorece la retrodonación, y se obtiene el producto de adición oxidante del enlace E-E', mientras que centros metálicos electrofílicos aumentan la donación  $\sigma$  al metal, promoviendo la ruptura heterolítica del enlace E-E'. El aceptor del catión puede ser una base de Lewis externa, incluyendo el disolvente de la reacción, un ligando hidruro o un grupo con pares de electrones libres en la esfera de coordinación del metal (Esquema I.1). Una tercera forma de ruptura es la metátesis del enlace  $\sigma$ , que implica el intercambio de E o E' desde E' o E a otro ligando R de un modo concertado a través de estados de transición de cuatro centros y cuatro electrones (dos del enlace M-R y dos del enlace E-E'), lo que formalmente evita la oxidación formal del centro metálico.<sup>13</sup>

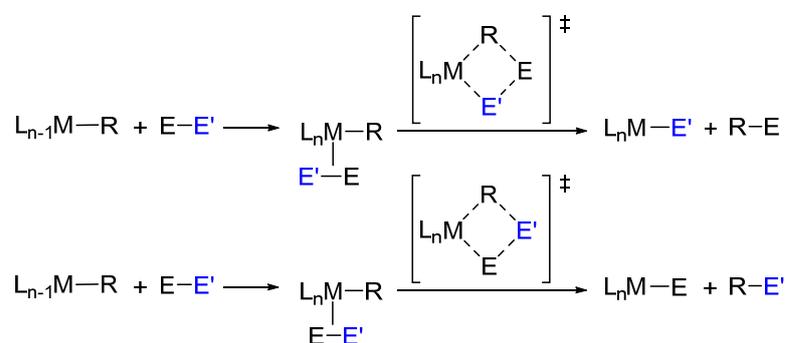
(a) adición homolítica



(b) adición heterolítica



(c) metátesis de enlace  $\sigma$

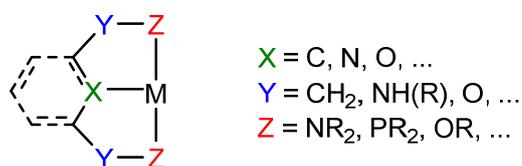


**Esquema I.1.** Tipos de ruptura de enlaces E-E'.

Otros factores que afectan a la energía de activación de la ruptura de un enlace  $\sigma$  E-E' son la energía de disociación del enlace  $\sigma$  y la estabilidad del intermedio  $\sigma$ . Esta última depende de la densidad electrónica del centro metálico y del impedimento estérico experimentado por el enlace  $\sigma$  coordinado. De acuerdo con esto, para gobernar la energía de activación de un enlace  $\sigma$  se hace necesaria una elección adecuada de los ligandos que se coordinan a un centro metálico. En este contexto, los ligandos pincer están siendo ampliamente utilizados con este propósito.

Los ligandos pincer fueron utilizados por primera vez en 1976<sup>14</sup> y desde entonces han ido ganando protagonismo en el campo de la química organometálica.<sup>15</sup> Inicialmente esta denominación se aplicaba únicamente a ligandos tridentados con un carbono aniónico en la posición central y dos grupos laterales dadores fosfina o amina y con una

disposición meridional al centro metálico,<sup>16</sup> pero hoy en día el término es mucho más amplio y se aplica a cualquier ligando tridentado cuyo modo de coordinación habitual sea meridional. Estos ligandos constan de un grupo central (Z), dos unidades dadoras coordinadas mutuamente trans (L y L') y dos espaciadores (X y X') (Figura I.1). Su naturaleza modular permite modificar las propiedades estéricas y electrónicas sin una modificación significativa de su modo de coordinación. Esto se traduce en una mejora de la reactividad, estabilidad y selectividad del centro metálico.



**Figura I.1.** Estructura de un complejo pincer.

Estos ligandos pueden cambiar su conformación de  $\kappa^3$ -mer a  $\kappa^3$ -fac, dependiendo de la naturaleza del grupo central y de la de los espaciadores, en algunos casos, lo que les permite adaptarse a los requerimientos estéricos y electrónicos del metal.<sup>17</sup> En otros casos, los ligandos pincer son hemilábiles, lo que permite la descoordinación de uno de sus grupos dadores de forma reversible para generar una vacante de coordinación. Estas características son en algunos casos el factor determinante de la eficiencia catalítica de muchos catalizadores con estos ligandos.

## **I.2. Objetivos de la tesis**

Los objetivos de esta Tesis Doctoral están en consonancia con lo expuesto previamente y en línea con el trabajo de nuestro grupo de investigación. Nos planteamos dos de los aspectos comentados: el transporte y almacenamiento de hidrógeno y la funcionalización de hidrocarburos. Dentro del concepto transporte y almacenamiento de hidrógeno, nos propusimos preparar nuevos catalizadores eficientes para la deshidrogenación de alcoholes, dada la relevancia que estos sustratos pueden tener como líquidos orgánicos transportadores de hidrógeno. En la parcela de funcionalización de hidrocarburos deseábamos desarrollar catalizadores alternativos para la borilación y sililación de arenos, a la vista de la importancia que estas herramientas tienen en síntesis orgánica, siendo conscientes de que era necesario tener un conocimiento profundo del mecanismo de la catálisis, para alcanzar el objetivo; esto es: de las etapas elementales del ciclo catalítico.

## **I.3. Estructura de la tesis**

Los resultados obtenidos se recogen en cinco capítulos. Cada uno de ellos contiene una breve introducción, una discusión de resultados y las conclusiones parciales obtenidas. Tras el último capítulo se incluye la conclusión general, en la que se destacan las aportaciones más sobresalientes del trabajo. A continuación, en la parte experimental se describen las técnicas utilizadas y la preparación y caracterización de los nuevos compuestos. Por último, se incluye un apartado con la bibliografía utilizada en el trabajo.

El **primer capítulo** presenta un nuevo catalizador para reacciones de deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios. El **segundo capítulo** muestra el empleo del complejo  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  como catalizador en reacciones de

deuteración de boranos e hidruros del grupo 14. Las reacciones recogidas en este capítulo no estaban previstas inicialmente. Nos las planteamos ante la necesidad de disponer de los reactivos deuterados para elucidar el mecanismo de determinadas reacciones elementales. El **tercer capítulo** muestra la formación y completa caracterización, incluyendo su estructura de difracción de rayos X, de un compuesto sorprendente que cuestiona el concepto de *influencia trans*. Podría decirse que es un “*daño colateral*” del estudio de las reacciones de activación del enlace B-H de boranos. Los **capítulos cuatro y cinco** son la culminación de nuestros objetivos en la parcela de funcionalización de hidrocarburos, al describir el proceso intelectual y experimental que nos ha llevado al desarrollo de un catalizador alternativo para las reacciones de borilación y sililación directa de arenos. Además, demuestra la existencia de mecanismos, para estas reacciones, diferentes a los previamente propuestos.

## *Discusión de resultados*



## ***Capítulo 1:***

***Deshidrogenación de alcoholes sin aceptor ni base catalizada por un complejo de iridio estabilizado por un osmaligando-NNN***



## 1.1. Introducción

Los metaloligandos son complejos de coordinación, incluyendo especies organometálicas, que contienen grupos que pueden coordinarse a un centro metálico.<sup>18</sup> La presencia del centro metálico en el metaloligando permite una gran variedad de disposiciones para sus átomos dadores. Esto amplía el rango de geometrías que se pueden estabilizar alrededor del nuevo centro metálico. Además, como consecuencia de la presencia de orbitales *d* vacíos y llenos en el metal, los metaloligandos generalmente poseen un carácter electrónico variable, que se transmite a través de los grupos dadores.<sup>19</sup> Esta propiedad ha dado lugar a mejoras significativas en la actividad catalítica de algunos centros metálicos en diversas reacciones.<sup>20</sup> Los compuestos ferroceno que contienen sustituyentes dadores son probablemente los ligandos más conocidos de esta clase. El grupo ferroceno impone geometrías específicas y abre la puerta al control de la reactividad en el centro metálico adicional debido a la posibilidad de cambio del estado de oxidación del centro de hierro.<sup>21</sup>

Los metaloligandos están teniendo una notable influencia en la síntesis orgánica moderna ya que estabilizan una amplia gama de catalizadores homogéneos para el acoplamiento cruzado, hidrogenación, sustitución alílica, hidroformilación, y ciclopropanación, entre otras reacciones de relevancia.<sup>22</sup> Sin embargo, los metaloligandos apenas se han usado en procesos de deshidrogenación de alcoholes sin aceptor de hidrógeno,<sup>23</sup> reacciones que constituyen una aproximación para la transformación de estas moléculas en compuestos carbonílicos sin oxidantes y con economía atómica y que tienen un gran interés en relación con la producción de hidrógeno a partir de biomasa y el almacenamiento y transporte de hidrógeno en líquidos orgánicos.<sup>11a-b,24</sup>

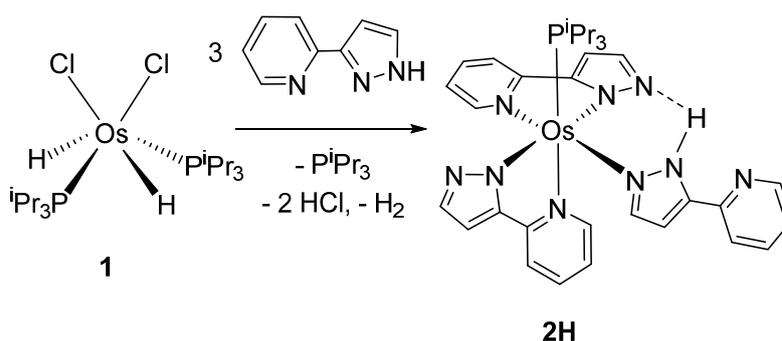
La deshidrogenación de alcoholes en ausencia de aceptor de hidrógeno es generalmente una reacción endotérmica a temperatura ambiente. Sin embargo, el

equilibrio se puede desplazar a la derecha mediante la eliminación del hidrógeno molecular generado. A menudo, se emplean temperaturas elevadas y medio básico fuerte para promover la catálisis.<sup>25</sup> La base es en principio capaz de desprotonar el alcohol. El alcóxido resultante se enlaza al metal para generar un hidruro mediante una reacción de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno. Algunos ligandos descritos como no inocentes pueden dar lugar a complejos bifuncionales y pueden implicarse en las etapas de desprotonación-protonación, y evitar el uso adicional de base.<sup>26</sup> El centro básico de estos ligandos puede residir en un átomo unido al centro metálico (primera esfera de coordinación) o en una posición remota. Estudios recientes de Dub, Gordon y colaboradores<sup>27</sup> y de Gusev<sup>28</sup> cuestionan el carácter no inocente de estos ligandos y, por tanto, el carácter bifuncional de los catalizadores. Sus resultados revelan que los ligandos se implican en la catálisis *via* la estabilización de algunos estados de transición, a través de interacciones por puente de hidrógeno, y no mediante procesos reversibles de transferencia de protones.

Los ligandos azolato  $\pi$ -conjugados son particularmente eficaces en la transmisión de información entre dos centros metálicos distantes.<sup>20,22b,29</sup> Teniendo en cuenta estos antecedentes, y en la búsqueda de una nueva clase de catalizadores para la deshidrogenación de alcoholes sin aceptor de hidrógeno ni base, hemos diseñado un metaloligando tridentado *N*-dador fuertemente básico, basado en el grupo 3-(2-piridil)pirazolato, que contiene un núcleo de osmio(II). En este capítulo, se recoge la preparación de un nuevo osmaligando y su coordinación a iridio, lo que genera un catalizador eficiente para la deshidrogenación sin base y en ausencia de aceptor de hidrógeno de alcoholes secundarios y primarios, así como de dioles.

## 1.2. Preparación del osmaligando y su coordinación a iridio: Síntesis del precursor catalítico

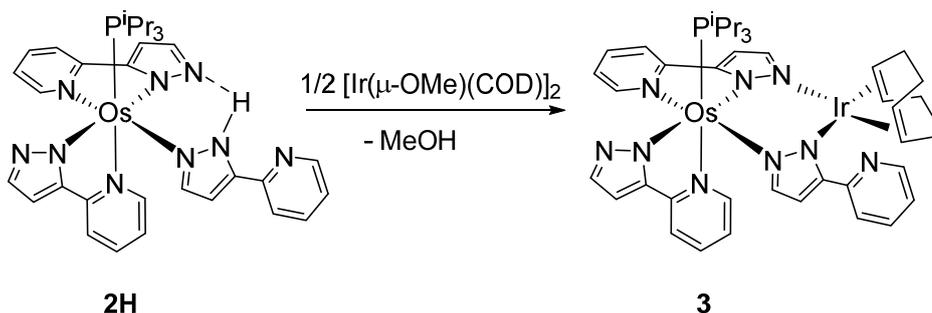
El complejo  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  (**1**) ha sido una de las piedras angulares en el desarrollo de la química moderna de osmio debido a su capacidad para actuar como compuesto de partida en la preparación de una amplia variedad de complejos.<sup>30</sup> A la luz de estos precedentes, decidimos usarlo como punto de partida para la preparación del osmaligando. El tratamiento de una disolución de este complejo en tolueno con 3.3 equivalentes de 3-(2-piridil)pirazol (3-py-pzH), en presencia de (piperidinometil)poliestireno, durante 5.5 h, a reflujo conduce a **2H**. Este compuesto fue aislado como un sólido verde oscuro en un 52% de rendimiento (Esquema 1.1).



**Esquema 1.1.** Formación de **2H**.

Los datos espectroscópicos más relevantes de esta especie en benceno- $d_6$  a temperatura ambiente son una señal ancha a 17.6 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , asignada al átomo de hidrógeno del grupo NH, y un singlete a -2.2 ppm, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , debido a la fosfina coordinada. En contraste con **1**, el complejo  $d^2$ -hexahidruro  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  reacciona con 3-py-pzH para dar el derivado trihidruro de osmio(IV)  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}(3\text{-py-pz})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .<sup>31</sup>

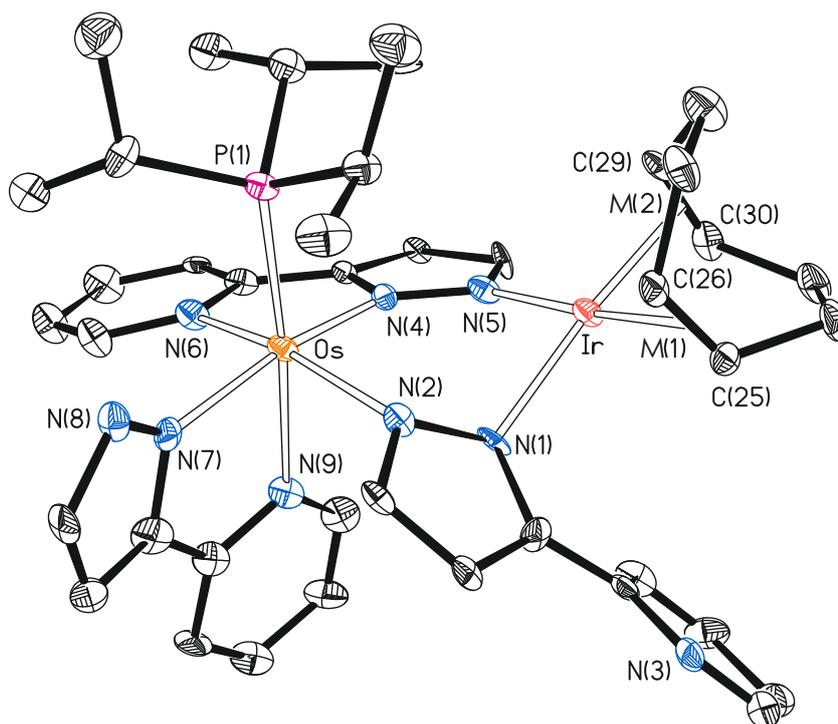
El complejo **2H** puede ser desprotonado por los grupos metóxido puente del dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno). La desprotonación produce la coordinación de dos átomos de nitrógeno libres del metaloligando al centro de iridio. Así, la adición de 0.5 equivalentes de este dímero a una disolución de **2H** en acetona genera el derivado heterobimetálico **3**, que fue aislado como un sólido marrón oscuro en un 78% de rendimiento (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Formación de **3**.

El complejo **3** fue caracterizado mediante un análisis de difracción de rayos X. La Figura 1.1 muestra una vista de la molécula. La estructura demuestra la formación del osmaligando y su coordinación al grupo  $\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ . El metaloligando se puede racionalizar como un complejo octaédrico de osmio(II) que contiene un ligando tris(isopropilfosfina) y tres grupos 3-(2-piridil)pirazolato diferentes: quelato, quelato-puente, y puente. El ligando fosfina se dispone *trans* al grupo piridilo del ligando quelato ( $\text{P}(1)\text{-Os-N}(9) = 174.3(2)^\circ$ ), mientras el anillo de pirazol de este ligando se sitúa *trans* al grupo pirazol del ligando quelato-puente ( $\text{N}(7)\text{-Os-N}(4) = 166.5(3)^\circ$ ). El grupo piridilo de este último se encuentra *trans* al ligando puente ( $\text{N}(6)\text{-Os-N}(2) = 164.1(3)^\circ$ ). Esta geometría dispone de tres átomos de nitrógeno con pares de electrones libres que pueden actuar como pincer: los pirazólicos  $\text{N}(1)$  y  $\text{N}(5)$  y el piridínico  $\text{N}(3)$ . Sin embargo, el metaloligando sólo se coordina al grupo  $\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$  a través de los átomos pirazólicos

N(1) y N(5) ( $\text{N(1)-Ir-N(5)} = 89.5(3)^\circ$ ) para formar una especie plano-cuadrada de iridio(I), de acuerdo con la alta estabilidad de los compuestos de configuración electrónica  $d^8$  con esta geometría. Si M(1) es el punto medio del doble enlace coordinado C(25)-C(26) y M(2) es el punto medio del enlace análogo C(29)-C(30), los ángulos N(1)-Ir-M(2) y N(5)-Ir-M(1) son de  $175.0$  y  $173.3^\circ$ , respectivamente. El ligando 1,5-ciclooctadieno adopta su conformación de “bote” habitual. Los enlaces coordinados tienen longitudes de  $1.426(15)$  (C(25)-C(26)) y  $1.392(15)$  (C(29)-C(30)) Å, que son más largos que los dobles enlaces C-C en el dieno libre ( $1.34$  Å),<sup>32</sup> de acuerdo con el modelo de enlace habitual de Chatt-Dewar-Duncanson. De acuerdo con la falta de simetría de la molécula, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en benceno- $d_6$ , a temperatura ambiente, en tolueno- $d_8$ , a  $-50$  °C muestra cuatro señales asignadas a los protones olefinicos  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ . Dos de ellas se observan solapadas a  $3.4$  ppm, mientras las otras dos aparecen  $4.7$  y  $2.8$  ppm. Consistentemente, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en fluorobenceno a  $-30$  °C contiene cuatro singletes a  $69.0$ ,  $66.8$ ,  $66.2$  y  $57.6$  ppm, asignados a los átomos de carbono  $\text{C}(\text{sp}^2)$  del dieno. La separación entre el átomo de iridio y el núcleo del metaloligando es grande,  $3.9317(6)$  Å.

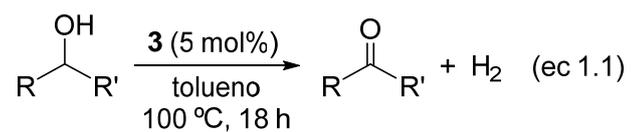


**Figura 1.1.** Diagrama molecular del complejo **3** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Longitud de enlaces (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os-P(1) = 2.326(3), Os-N(2) = 2.132(8), Os-N(4) = 2.048(9), Os-N(6) = 2.083(8), Os-N(7) = 2.075(9), Os-N(9) = 2.157(8), Ir-N(1) = 2.131(8), Ir-N(5) = 2.079(9), C(25)-C(26) = 1.426(15), C(29)-C(30) = 1.392(15); P(1)-Os-N(9) = 174.3(2), N(4)-Os-N(6) = 77.9(3), N(7)-Os-N(9) = 77.4(3), N(1)-Ir-N(5) = 89.5(3), N(7)-Os-N(4) = 166.5(3), N(6)-Os-N(2) = 164.1(3), N(1)-Ir-M(2) = 175.0, N(5)-Ir-M(1) = 173.3, M(1)-Ir-M(2) = 86.4.

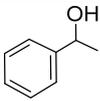
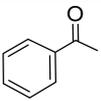
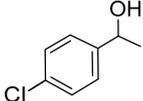
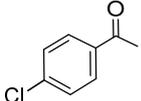
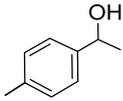
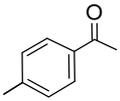
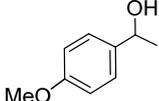
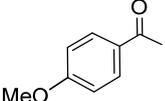
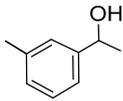
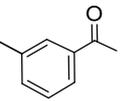
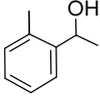
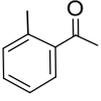
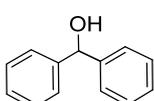
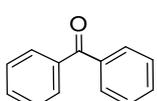
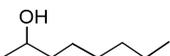
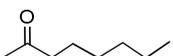
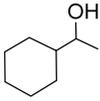
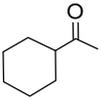
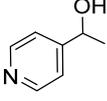
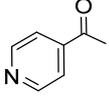
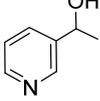
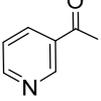
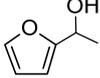
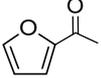
### 1.3. Deshidrogenación de alcoholes secundarios, primarios y dioles

El complejo **3** es un precursor catalítico para la deshidrogenación sin aceptor ni base de los dadores de hidrógeno mencionados en el título de esta sección. Como era de esperar, la velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración del precursor, alcanzando un equilibrio óptimo entre conversión y tiempo requerido cuando la carga de catalizador es de 5 mol%. Por lo tanto, las reacciones se llevaron a cabo en tolueno a 100 °C, usando una concentración de sustrato de 0.19 M y un 5 mol% del complejo de iridio.

La ecuación 1.1 muestra las condiciones usadas para la deshidrogenación de alcoholes secundarios, mientras que la Tabla 1.1 recoge la relación de alcoholes secundarios estudiados y el rendimiento a la correspondiente cetona al cabo de 18 horas de reacción.



**Tabla 1.1.** Deshidrogenación de alcoholes secundarios sin aceptor ni base catalizada por el complejo **3**.<sup>a</sup>

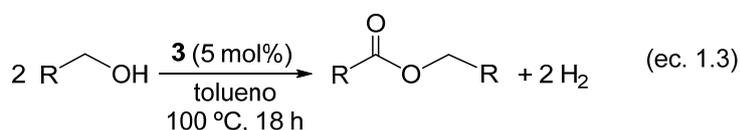
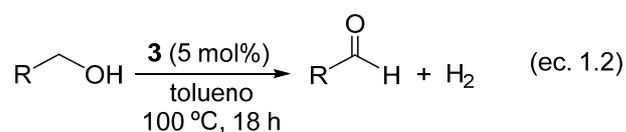
Entrada	Sustrato	Producto	Rendimiento (%) <sup>b</sup>
1			78
2			81
3			71
4			95
5			77
6			63
7			61
8			50
9			40
10			31
11			45
12			56

<sup>a</sup> Condiciones: Complejo **3** (0.0093 mmol); sustrato (0.19 mmol); tolueno (1 mL), 100 °C, 18 h. <sup>b</sup> Las conversiones fueron calculadas por cromatografía de gases mediante la integración de las señales de los sustratos y de los productos en los cromatogramas.

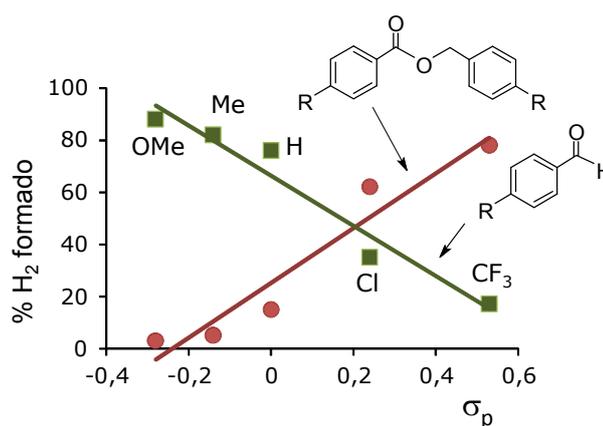
Tanto 1-feniletanol (entrada 1) como alcoholes relacionados con un sustituyente en el grupo fenilo (entradas 2-6) son deshidrogenados eficazmente para dar las cetonas correspondientes con rendimientos que oscilan entre un 63 y un 95%. Bajo las mismas condiciones, y empleando el complejo de iridio  $\text{Ir}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[3\text{-py-pz}]\}(\eta^4\text{-COD})^{33}$  como catalizador se obtiene un 15% de acetofenona, demostrando que el metaloligando **2** es más eficaz que el ligando 3-(2-piridil)-pirazolato desde un punto de vista catalítico. Los sustituyentes cloruro y metilo en posición *para* tienen poca influencia en la cantidad de cetona formada (entradas 2 y 3), mientras que el grupo metoxi favorece claramente la deshidrogenación. En contraste con este resultado, Jones y colaboradores han observado que en presencia de precursores de níquel(II) que contienen el ligando tris(3,5-dimetilpirazolil)borato y 2-hidroxiquinolinas, 1-feniletanoles *para*-sustituidos con grupos electrodonadores reaccionan mucho más lentamente que aquellos con sustituyentes electroaceptores.<sup>34</sup> En presencia de **3**, los sustituyentes de los grupos fenilo influyen en la deshidrogenación cuando están cerca del grupo alcohol, disminuyendo la cantidad de cetona formada. La misma tendencia ha sido observada en las deshidrogenaciones de 1-feniletanoles con sustituyentes metilo catalizadas por el precursor de osmio  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N_{\text{py}},N_{\text{imina}}\text{-}(\text{BMPI})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (BMPI = 1,3-bis(6'-metil-2'-piridilimino)isoindolinato).<sup>35</sup> El aumento del impedimento estérico en las cercanías del grupo OH ciertamente dificulta la deshidrogenación. Así, difenilmetanol (entrada 7) se deshidrogena con la misma eficacia (61%) que 1-(*o*-tolil)etanol (63%, entrada 6), es decir, peor que 1-feniletanol (78%). Para el precursor trihidruro Os-BMPI, sin embargo, el impacto adverso resultante del aumento del impedimento estérico en la proximidad del grupo funcional se compensa por la mayor estabilidad de la benzofenona con respecto a la acetofenona. Así, y en contraste a **3**, oxida mejor difenilmetanol que 1-feniletanol (77%, frente a 60%).<sup>35</sup> Los alcoholes con dos grupos alquilo, tales como 2-octanol y ciclohexiletanol (entradas 8 y 9) se deshidrogenan

peor que difenilmetanol. Tanto 2-octanona como metilciclohexilcetona se obtienen con rendimientos del 40 y 50%, respectivamente. El complejo **3** también deshidrogena alcoholes funcionalizados. 1-(4-Piridil)-etanol (entrada 10), 1-(3-piridil)etanol (entrada 11) y 1-(2-furil)etanol (entrada 12) se transforman en las correspondientes cetonas e hidrógeno molecular en 31, 45 y 56 % de rendimiento, respectivamente. El incremento en la cantidad de hidrógeno producido a medida que el heteroátomo del heterociclo se aproxima a la función OH está de acuerdo con lo observado para el precursor  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2$  en presencia de NaH; así, mientras que los derivados de 2-piridilmetanol son eficazmente deshidrogenados, bajo las mismas condiciones, 4-piridilmetanol y 3-piridilmetanol no sufren reacciones de oxidación.<sup>25e</sup>

La deshidrogenación de alcoholes primarios representa un mayor desafío que la de alcoholes secundarios, ya que los aldehídos resultantes del primer proceso pueden generar complejos carbonilo inactivos.<sup>36</sup> Alternativamente a los aldehídos, estos alcoholes pueden formar ésteres como consecuencia de un homoacoplamiento deshidrogenativo.<sup>37</sup> El complejo **3** promueve ambos procesos: la deshidrogenación a aldehídos (ec. 1.2) y el homoacoplamiento deshidrogenativo para dar ésteres (ec. 1.3).



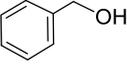
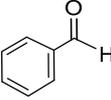
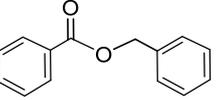
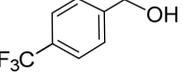
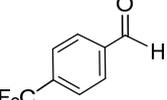
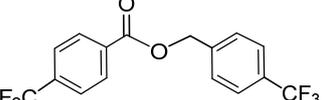
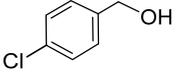
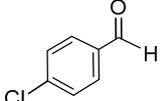
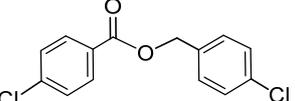
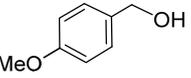
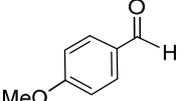
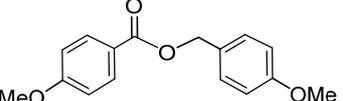
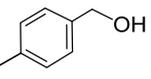
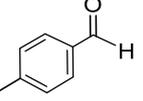
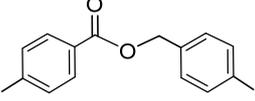
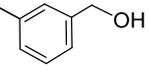
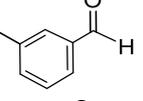
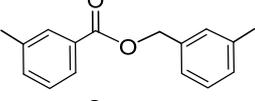
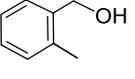
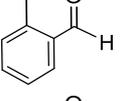
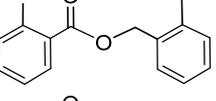
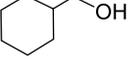
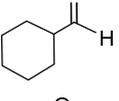
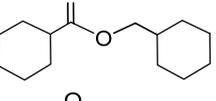
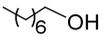
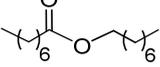
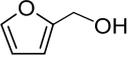
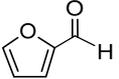
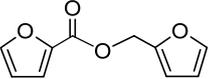
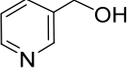
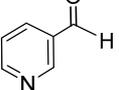
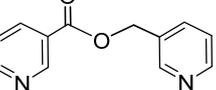
Las reacciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas para la deshidrogenación de alcoholes secundarios. La Tabla 1.2 recoge los alcoholes estudiados, y el porcentaje de alcohol deshidrogenado al cabo de 18 horas, los productos oxidados formados y los porcentajes de alcohol transformado en cada uno de los productos, es decir, el porcentaje de hidrógeno generado de acuerdo con las ecuaciones 1.2 y 1.3. El alcohol bencílico (entrada 1) y alcoholes relacionados con un sustituyente en el grupo fenilo (entradas 2-7) son deshidrogenados eficazmente con rendimientos del 86-96%. Los sustituyentes influyen de manera notable en los productos resultantes de la oxidación. Los grupos electrodonadores en posición *para* favorecen la deshidrogenación de acuerdo a la ecuación 1.2 y, por lo tanto, la formación de aldehídos. Sin embargo, sustituyentes electroaceptores fomentan la generación de ésteres, es decir, la deshidrogenación a través de la ecuación 1.3. Existe una relación lineal decreciente entre el porcentaje de alcohol transformado en aldehído de acuerdo con la ecuación 1.2 y el valor del parámetro Hammett  $\sigma_p$  del sustituyente,<sup>38</sup> que es consistente con la relación lineal creciente entre el porcentaje de alcohol transformado en el éster de acuerdo con la ecuación 1.3 y estos valores (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Porcentajes de hidrógeno molecular generado de acuerdo a las ecuaciones 1.2

(■, deshidrogenación a aldehído) y 1.3 (●, deshidrogenación a éster) en función del parámetro de Hammett  $\sigma_p$  en la deshidrogenación de alcoholes bencílicos *p*-sustituidos.

**Tabla 1.2.** Deshidrogenación de alcoholes primarios sin aceptor ni base catalizada por **3**<sup>a</sup>

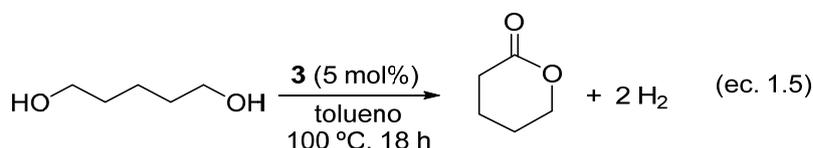
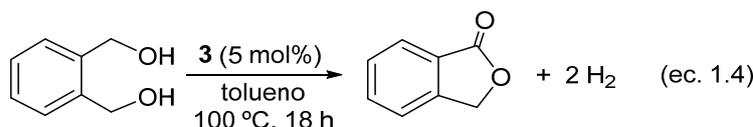
Entrada	Sustrato	H <sub>2</sub> (%) <sup>b</sup>	Productos orgánicos		H <sub>2</sub> (%) <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> (%) <sup>d</sup>
			Aldehído	Éster		
1		91			76	15
2		95			17	78
3		97			62	35
4		91			88	3
5		87			82	5
6		86			70	16
7		56			48	8
8		26			6	20
9		45			11	34
10		42			34	8
11		36			28	6

<sup>a</sup> Condiciones: Complejo **3** (0.0093 mmol); sustrato (0.19 mmol); tolueno (1 mL) calentado a 100 °C durante 18 h. <sup>b</sup> Las conversiones fueron calculadas mediante espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H. <sup>c</sup> Porcentaje de hidrógeno molecular generado de acuerdo a la ec. 1.2 (deshidrogenación a aldehídos). <sup>d</sup> Porcentaje de hidrógeno molecular generado de acuerdo a la ec. 1.3 (deshidrogenación a ésteres).

La posición del sustituyente influye principalmente en la cantidad de hidrógeno molecular generado (entradas 5-7), decreciendo ésta a medida que el sustituyente se aproxima a la función alcohol, es decir,  $p \approx m > o$  (entradas  $5 \approx 6 > 7$ ). Ciclohexilmetanol

(entrada 8) y 1-octanol (entrada 9) también son deshidrogenados, aunque con menores rendimientos (26 y 45%, respectivamente). En estos casos, el éster correspondiente es el principal producto de oxidación. En contraste, 2-furanilmetanol (entrada 10) y 3-piridilmetanol (entrada 11) son deshidrogenados con rendimientos del 42 y 36%, respectivamente, obteniéndose mayoritariamente el correspondiente aldehído.

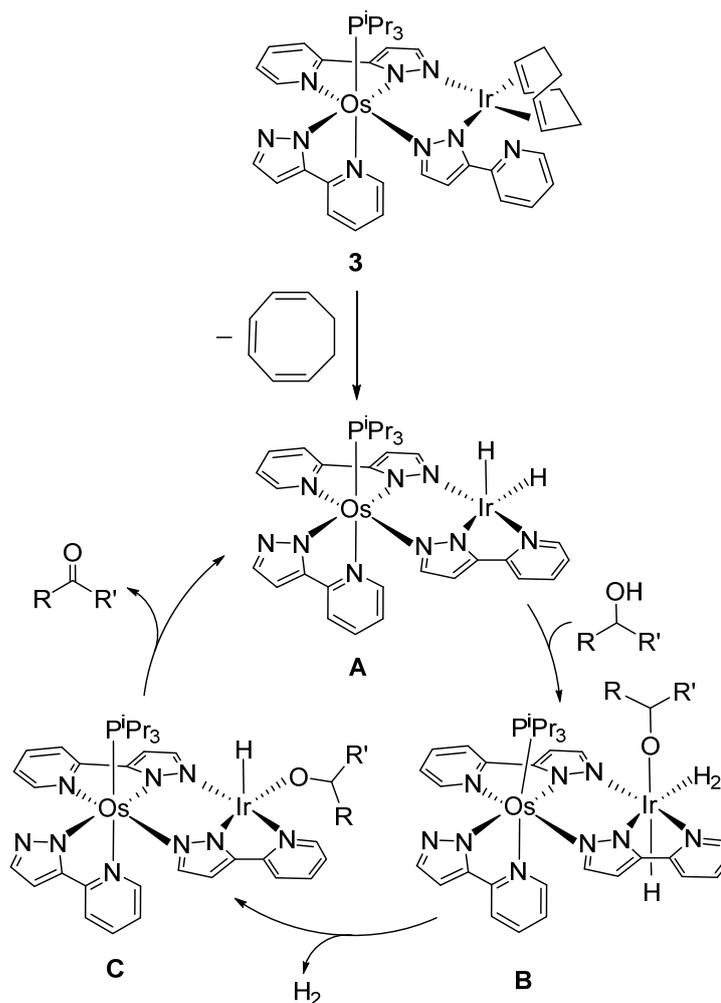
El complejo **3** también deshidrogena dioles a lactonas. La presencia de un grupo fenilo en el sustrato favorece el proceso como se ha mostrado para alcoholes secundarios (Tabla 1.1) y primarios (Tabla 1.2). Así, 1,2-fenilendimetanol conduce a 1-isobenzofuranona e hidrógeno molecular con un rendimiento cuantitativo después de 18 horas (ecuación 1.4), mientras 1,5-pentanodiol produce tetrahidro-2*H*-piran-2-ona en 35% de rendimiento bajo las mismas condiciones y el mismo tiempo (ec. 1.5).



Esta clase de reacción es de particular interés, dado que las lactonas funcionalizadas forman parte del esqueleto de numerosos productos naturales biológicamente activos. Varios catalizadores se han desarrollado para la reacción en presencia de aceptores de hidrógeno,<sup>37a,39</sup> catalizadores que actúan en presencia de bases también son conocidos,<sup>25h,40</sup> mientras que los sistemas eficientes en ausencia de base y de aceptor de hidrógeno son poco comunes.<sup>37b,41</sup>

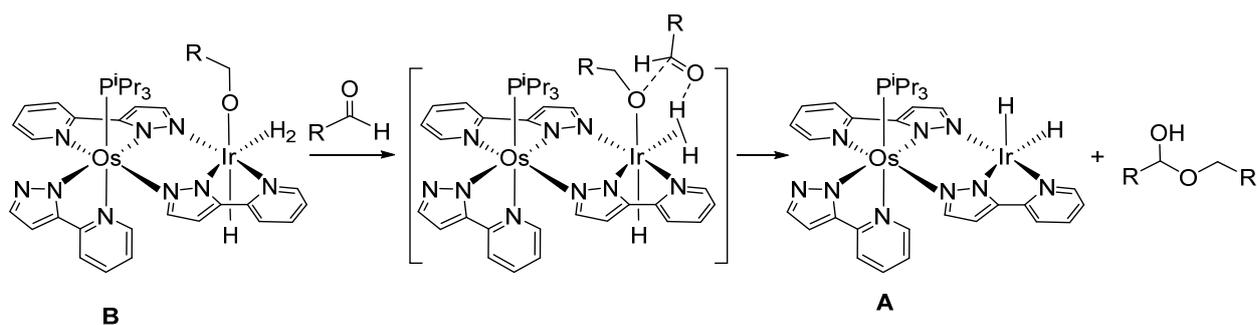
Durante las catálisis se detectó ciclooctatrieno mediante GC-MS. Esto sugiere la formación de una especie dihidruro de iridio(III) estabilizada por un osmaligando pincer-

NNN. Complejos pincer activos en la deshidrogenación sin aceptor de hidrógeno de alcoholes son conocidos.<sup>25d,42</sup> Esta especie (NNN)IrH<sub>2</sub> (**A**) debería ser el resultado de la deshidrogenación del dieno coordinado de **3** y la coordinación del átomo libre de nitrógeno al centro de iridio (Esquema 1.3). Se pueden ver como la análoga NNN de los conocidos complejos dihidruro (PCP)IrH<sub>2</sub>, que promueven la deshidrogenación de alcanos sin aceptor.<sup>13,15a,43</sup> El complejo **A** podría promover la deshidrogenación de los alcoholes a través del ciclo que se muestra en el Esquema 1.3. La adición del enlace O-H del alcohol a uno de los enlaces Ir-H debería dar el intermedio hidruro dihidrógeno **B** conteniendo un ligando alcóxido. Esta adición podría implicar una molécula de alcohol o un dímero formado *vía* un enlace de hidrógeno O-H...O. Estudios teóricos previos de mecanismos de procesos relacionados han revelado que estados de transición de tipo lanzadera de protones en los que se implican una molécula de alcohol como puente del protón disminuyen significativamente la energía de activación de la ruptura del enlace O-H.<sup>44</sup> Una vez formado el intermedio **B**, la disociación de la molécula de hidrógeno coordinada debería dar lugar al hidruro-alcóxido **C**. Posteriormente, este intermedio podría experimentar una reacción de β-eliminación de hidrógeno del grupo alcóxido para dar la correspondiente cetona o aldehído y regenerar la especie **A**.



**Esquema 1.3.** Propuesta de ciclo catalítico para la deshidrogenación de alcoholes secundarios.

Los ésteres, como productos alternativos a los aldehídos en la deshidrogenación de alcoholes primarios, parecen ser el resultado de la formación transitoria de hemiacetales. Estos compuestos se pueden generar mediante la reacción del intermedio **B** con una molécula de aldehído previamente formado (Esquema 1.4).



**Esquema 1.4.** Mecanismo propuesto para la formación de ésteres.

El átomo de carbono del grupo carbonílico del aldehído retira el grupo alcóxido coordinado, mientras que el átomo de oxígeno abstrae el protón del ligando dihidrógeno. De acuerdo con esto, debería ser mencionado que de forma consistente con la Figura 1.2 la carga NBO (b3lyp(GD3)6-31G\*\*) en el átomo de carbono del grupo carbonílico del aldehído aumenta con el aumento del valor del parámetro de Hammett  $\sigma_p$  (ver Tabla 1.3) y que el carácter prótico de la molécula de hidrógeno coordinado es una propiedad muy conocida de estas moléculas.<sup>45</sup> Una vez formados el hemiacetal y **A**, este último puede deshidrogenar para dar el éster como cualquier otro alcohol.

**Tabla 1.3.** Cargas NBO de benzaldehídos *p*-sustituídos.

R	Parámetro de Hammett $\sigma_p$	Carga NBO C	Carga NBO H	Carga NBO O
OMe	-0.28	+0.405	+0.108	-0.545
Me	-0.14	+0.410	+0.111	-0.537
H	0	+0.412	+0.112	-0.531
Cl	0.24	+0.412	+0.115	-0.527
CF <sub>3</sub>	0.53	+0.414	+0.117	-0.519

## 1.4. Conclusiones

El estudio recogido en este capítulo revela que la reacción del conocido complejo  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  con 3-(2-piridil)pirazol da lugar a un compuesto de osmio(II), que puede actuar una vez desprotonado como un ligando NN-bidentado o un osmaligando pincer-NNN. Así, su coordinación a iridio ha permitido la estabilización de un precursor catalítico eficiente para la deshidrogenación en ausencia de base y de aceptor de hidrógeno de alcoholes secundarios, primarios y dioles, lo que conduce a cetonas, aldehídos o ésteres, y lactonas, respectivamente. Los productos de las deshidrogenaciones de alcoholes bencílicos con un sustituyente en el grupo fenilo dependen del valor del parámetro de Hammett  $\sigma_p$  del sustituyente, de acuerdo con la formación transitoria de hemiacetales en el proceso de homoacoplamiento deshidrogenativo para dar ésteres.

En conclusión, hemos descubierto un nuevo osmaligando, que permite la estabilización de catalizadores para la deshidrogenación en ausencia de base y sin aceptor de alcoholes y dioles.



## ***Capítulo 2:***

***Deuteración de boranos e hidruros de elementos del grupo 14 catalizada por el complejo  $RhH\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$***

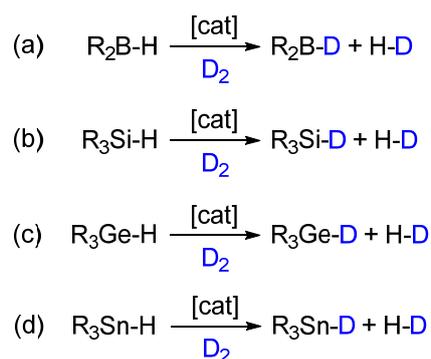


## 2.1. Introducción

Las adiciones de enlaces B-H y E-H de boranos ( $R_2BH$ ) e hidruros de los elementos del grupo 14 ( $R_3EH$ ; E = Si, Ge, Sn) a moléculas orgánicas insaturadas, las denominadas reacciones de hidroboración,<sup>46</sup> hidrosililación,<sup>47</sup> hidrogermilación<sup>48</sup> e hidroestannación,<sup>49</sup> son herramientas importantes en la síntesis orgánica moderna, que permiten la obtención de un gran número de intermedios sintéticos útiles. El uso de reactivos marcados isotópicamente en estas reacciones es de suma relevancia desde dos puntos de vista diferentes: proporcionan información fundamental acerca de los mecanismos,<sup>50</sup> necesaria para una mejora racional de las reacciones, y generan productos que contienen isótopos pesados con un metabolismo más lento,<sup>51</sup> facilitando la reducción de dosis farmacéuticas. Desafortunadamente, los boranos, silanos, germanos y estannanos deuterados son muy caros y el requerido no siempre está disponible comercialmente. Como consecuencia, en la mayoría de los laboratorios académicos de química orgánica, incluyendo los organometálicos, son sintetizados por estudiantes de doctorado e investigadores postdoctorales.

La preparación de estos reactivos mediante procedimientos de varias etapas puede ser incluso más cara que los productos comerciales, dada la pérdida de rendimiento en cada paso y el tiempo necesario. Por lo tanto, su síntesis catalítica en un único paso promovida por metales de transición es una alternativa atractiva. Las fuentes habituales de deuterio son benceno- $d_6$ ,<sup>52</sup>  $D_2O$ ,<sup>53</sup> y  $D_2$ . El uso del primero requiere que el catalizador active enlaces C-D, mientras que la utilidad del segundo queda limitada a especies metálicas estables frente a la hidrólisis. Por esta razón, sólo el  $D_2$  tiene aplicación general. Por lo tanto, las reacciones que se muestran en el Esquema 2.1 son el método más limpio y directo para preparar estas clases de compuestos deuterados. Los catalizadores también son específicos para cada tipo de reactivo. Algunos complejos de hierro,<sup>54</sup> cobalto,<sup>55</sup>

rodio<sup>56</sup> e iridio<sup>57</sup> estabilizados por ligandos pincer-PNP y -NNN, difosfinas y ligandos NHC quelatos son eficientes para el intercambio en boranos (a). La deuterogenólisis de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> en presencia de precursores de hierro y cobalto también se ha utilizado para la preparación de pinacolborano deuterado (pinBD) con rendimientos elevados.<sup>54,55b</sup> Los catalizadores para la deuteración de silanos (b) incluyen polihidruros de rutenio,<sup>58</sup> derivados semisandwich de rodio(III),<sup>59</sup> compuestos de iridio(III) con ligandos NHC<sup>60</sup> y especies de platino(0) con fosfinas.<sup>61</sup> Hasta donde sabemos, no hay referencias bibliográficas del uso de catalizadores en las reacciones con germanos (c) y estannanos (d). Esta especificidad obliga a preparar o a comprar un catalizador particular para la preparación de cada clase de reactivo deuterado que se desee.



**Esquema 2.1.** Reacciones con deuterio.

El complejo plano-cuadrado RhH{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**4**, xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno) es un ejemplo notable de monohidruro insaturado estable de un metal de los últimos grupos de transición.<sup>62</sup> Dicho complejo cataliza la borilación directa de arenos,<sup>63</sup> la borilación descianativa de nitrilos,<sup>64</sup> la deshidrogenación de amoniaco-borano,<sup>65</sup> la deshidropolimerización de amina-boranos<sup>66</sup> y la hidroboración de difenilacetileno.<sup>67</sup> Además, participa en el ciclo catalítico de la hidroborilación-borilación deshidrogenativa de bis(alquil)alquinos.<sup>68</sup> En este capítulo se

muestra su uso como precursor catalítico eficiente para las cuatro reacciones recogidas en el Esquema 2.1, en condiciones muy suaves y con carga de catalizador baja.

## 2.2. Deuteración de boranos e hidruros de elementos del grupo 14

Las catálisis se llevaron a cabo a temperatura ambiente, bajo una presión de 1.14 bar de  $D_2$ , en éter dietílico como disolvente y con concentraciones de sustrato y catalizador de 0.36 M y  $3.6 \times 10^{-3}$  M, respectivamente. Bajo estas condiciones, los boranos pinacolborano (pinBH) y catecolborano (catBH); los silanos trietilsilano ( $Et_3SiH$ ), trifenilsilano ( $Ph_3SiH$ ), dimetilfenilsilano ( $PhMe_2SiH$ ) y 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano ( $(Me_3SiO)_2MeSiH$ ); y los germanos trietilgermano ( $Et_3GeH$ ) y trifenilgermano ( $Ph_3GeH$ ) se transformaron en sus respectivas especies monodeuteradas en el elemento con conversiones, en todos los casos, superiores al 95% al cabo de 6 horas (Tabla 2.1). El estannano trifenilestannano ( $Ph_3SnH$ ) también se convirtió en su homólogo monodeuterado. Sin embargo, en este caso, la reacción tuvo que llevarse a cabo en ausencia de luz y en presencia de 5 mol% de hidroquinona, para inhibir la formación del radical  $Ph_3Sn\cdot$ . Este último dimeriza para dar  $Ph_3Sn-SnPh_3$ , impureza habitual del reactivo. Los compuestos deuterados se aislaron en rendimientos entre 50-70% después de su purificación y se caracterizaron por espectroscopía de RMN. La purificación de las especies trifenilsilano, trifenilgermano y trifenilestannano deuteradas se llevó a cabo mediante cromatografía en columna de gel de sílice, mientras que los demás compuestos se destilaron en un horno de bolas.

**Tabla 2.1.** Intercambio isotópico H/D de boranos, silanos, germanos, y estannanos catalizado por  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**4**).<sup>a</sup>

$\text{R}_2\text{B-H}$	<b>4</b> 1 mol%	$\text{R}_2\text{B-D}$
$\text{R}_3\text{E-H}$	$\xrightarrow{\text{25 }^\circ\text{C, 6 h}}$ $\text{D}_2$ (1.14 bar) éter etílico	$\text{R}_3\text{E-D}$

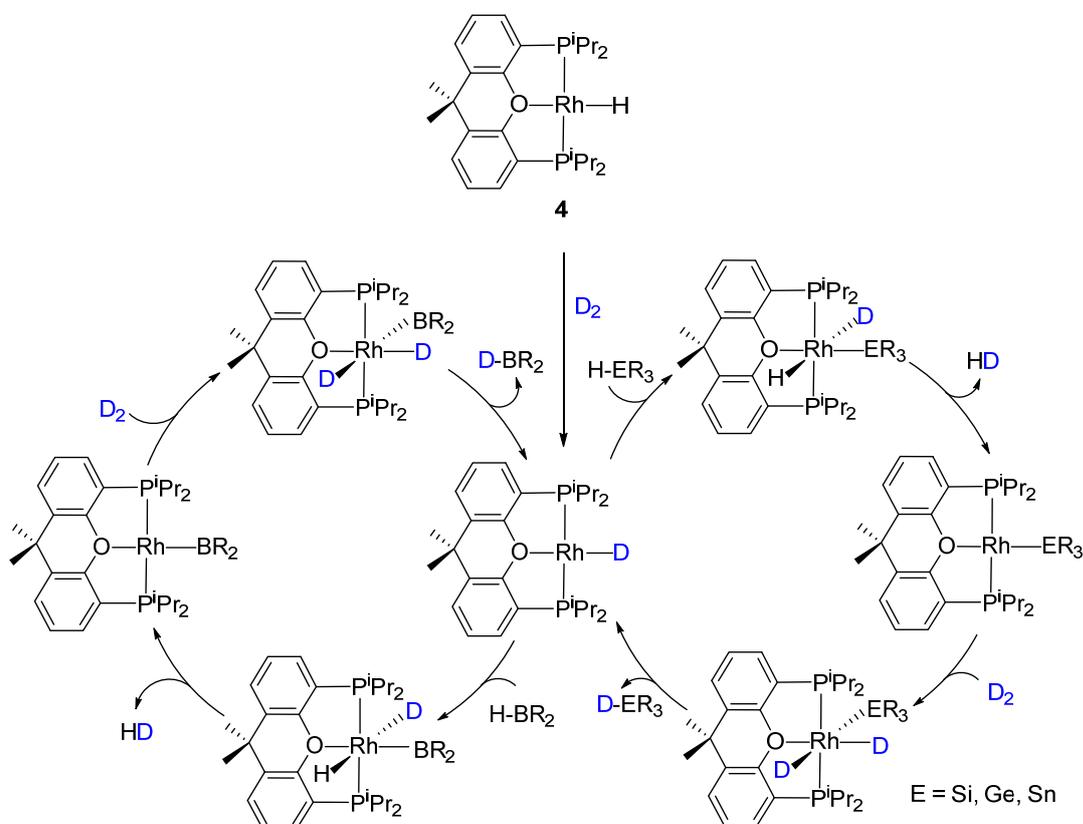
Producto	Incorporación de deuterio	Rendimiento aislado
pinB-D	>95%	65%
catB-D	>95%	47%
$\text{Et}_3\text{Si-D}$	>95%	72%
$\text{Ph}_3\text{Si-D}$	>95%	78%
$\text{PhMe}_2\text{Si-D}$	>95%	68%
$(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi-D}$	>95%	70%
$\text{Et}_3\text{Ge-D}$	>95%	58%
$\text{Ph}_3\text{Ge-D}$	>95%	72%
$\text{Ph}_3\text{Sn-D}$	>95%	81%

<sup>a</sup> Las reacciones se llevaron a cabo en éter etílico (5 mL) en un Schlenk de 160 mL provisto con un cierre roscado de Teflón bajo 1.14 bar de  $\text{D}_2$ . La deuteración de  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  se realizó en presencia de hidroquinona (5 mol%) y en ausencia de luz. Con el fin de garantizar la completa deuteración de los sustratos se hicieron dos cargas de  $\text{D}_2$ . El cálculo del porcentaje de incorporación de deuterio se llevó a cabo por integración en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las especies deuteradas.

La deuteración se puede racionalizar de acuerdo con el Esquema 2.2. Bajo atmósfera de  $\text{D}_2$  el complejo **4** experimenta un intercambio H/D para dar la especie deuterada homóloga  $\text{RhD}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , que es el verdadero catalizador de las reacciones. Esta especie adicionaría oxidantemente el enlace B-H o E-H de los sustratos, a lo largo del eje O-Rh-H con el elemento electropositivo sobre átomo de oxígeno de la difosfina, para dar los respectivos derivados de rodio(III)  $\text{RhHD}(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhHD}(\text{ER}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . Las reacciones de  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  con pinacolborano y trifenilsilano apoyan esta etapa.<sup>69</sup> Existe una relación

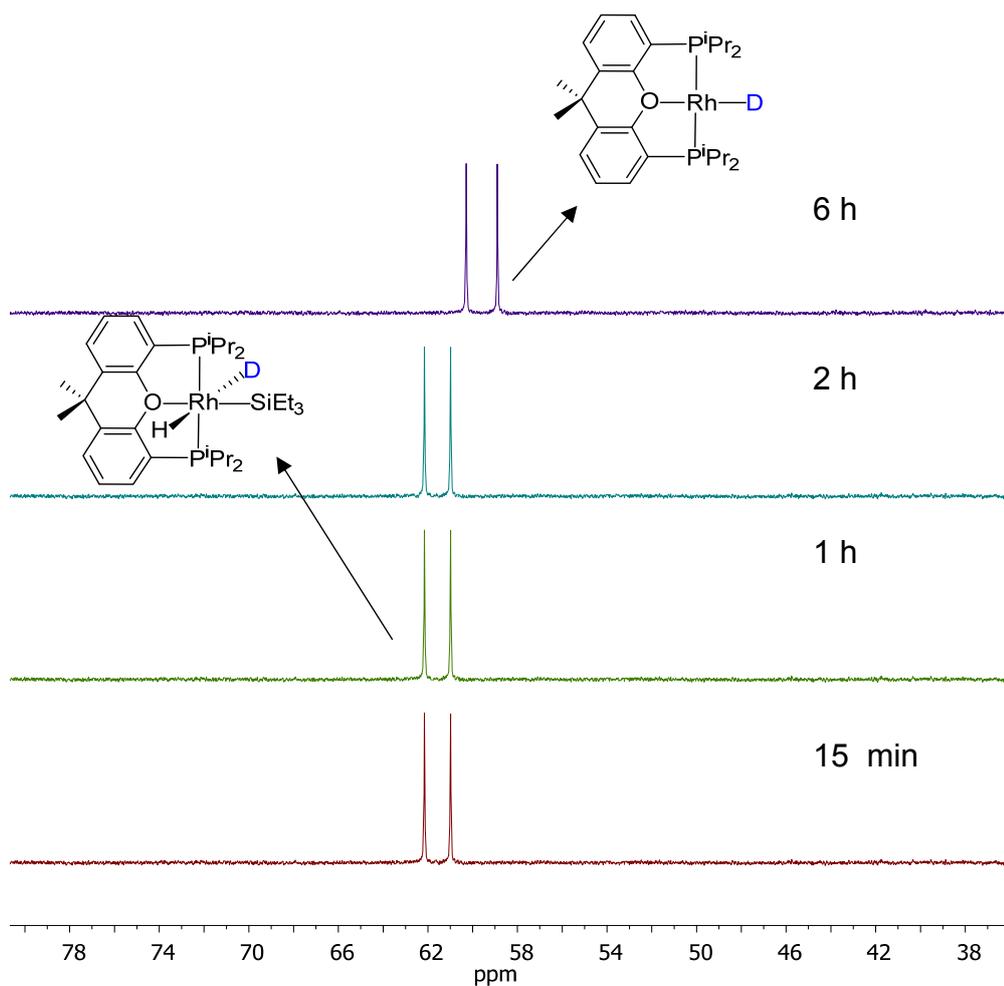
diagonal entre los elementos de las filas 2 y 3 de la Tabla Periódica, particularmente acusada para boro y silicio y evidente en su química con los elementos del grupo del platino, como es bien conocido.<sup>70</sup> De acuerdo con esto, el complejo monohidruo plano-cuadrado reacciona con los cuatro compuestos del mismo modo, para dar los derivados *trans*-dihidruo  $\text{RhH}_2(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{BR}_2 = \text{Bpin, Bcat}$ ) y  $\text{RhH}_2(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3, \text{SiPh}_3$ ).<sup>69</sup> La éter-difosfina  $\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2$  es flexible y la función éter tiene carácter hemilábil. Como resultado, se conocen especies transitorias y estables que contienen el ligando coordinado de modo  $\kappa^3\text{-mer}$ ,<sup>36b,64,71</sup>  $\kappa^3\text{-fac}$ ,<sup>72</sup>  $\kappa^2\text{-cis}$ <sup>73</sup> y  $\kappa^2\text{-trans}$ .<sup>74</sup> Esta versatilidad le permite una rápida interconversión entre los diferentes modos de coordinación. Así, tiene la habilidad de adaptarse a los requisitos de los intermedios participantes de los ciclos catalíticos, posibilitando las transformaciones geométricas necesarias en la esfera de coordinación del metal que permiten reacciones inicialmente prohibidas. Como prueba de esta capacidad, los complejos  $\text{RhH}_2(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhH}_2(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  experimentan la eliminación reductora de  $\text{H}_2$ , para dar los respectivos derivados borilo y sililo plano-cuadrados  $\text{Rh}(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{Rh}(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , a pesar de la disposición *trans* de los ligandos hidruo y la naturaleza concertada de la eliminación.<sup>69</sup> Bajo las condiciones catalíticas, los complejos borilo plano-cuadrado y los homólogos  $\text{Rh}(\text{ER}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  se pueden formar de manera similar por eliminación reductora de HD de  $\text{RhHD}(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhHD}(\text{ER}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . De esta manera, la posterior adición oxidante de  $\text{D}_2$  al centro metálico de estas especies plano-cuadradas, ahora a lo largo del eje O-Rh-B o O-Rh-E, conduciría a los intermedios *cis*-dideuteruro  $\text{RhD}_2(\text{BR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{RhD}_2(\text{ER}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , que deberían

dar lugar a  $R_2BD$  y  $R_3ED$  mediante de las respectivas eliminaciones reductoras, regenerando el catalizador.

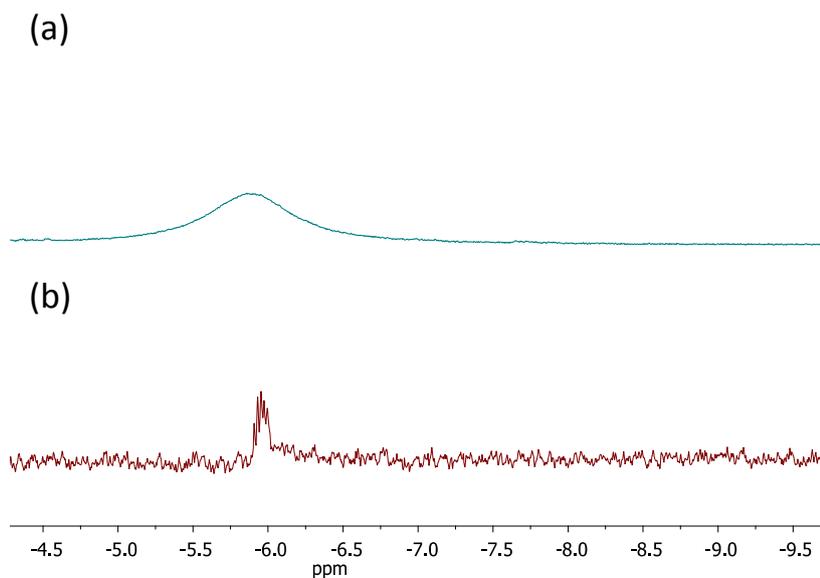


**Esquema 2.2.** Mecanismo de la deuteración.

El comportamiento del catalizador durante la deuteración de  $Et_3SiH$  se monitorizó mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  (Figura 2.1), de  $^1H$  y de  $^2H$  (Figura 2.2). De acuerdo con el Esquema 2.2, el complejo hidruro-deuteruro de rodio(III)  $RhHD(SiEt_3)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  ( $\delta_{31P}$ , 61.8;  $\delta_{1H}$ , -5.87;  $\delta_{2H}$ , -5.9) es la especie clave de la catálisis. Se forma rápidamente y es la única especie detectada mientras hay  $Et_3SiH$  en la disolución. Una vez terminada la deuteración, se observa la regeneración cuantitativa de la especie deuteruro de rodio(I). Estas observaciones confirman el ciclo propuesto sobre la base de las reacciones estequiométricas anteriormente mencionadas e indican que la eliminación reductora de H-D de la especie  $RhHD(SiEt_3)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  es la etapa determinante de la velocidad de la catálisis.



**Figura 2.1.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.4 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ , 298 K) mostrando el curso de la deutерación catalítica de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  en función del tiempo.



**Figura 2.2.** Zona de campo alto de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ , 298 K) (a) y  $^2\text{H}$  (46.07 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 298 K) (b) de la deuteración catalítica de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  registrados tras 2 h de reacción mostrando la formación de la especie  $\text{RhHD}(\text{SiEt}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ .

### 2.3. Conclusiones

El complejo de rodio(I)  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  es un precursor de catalizador eficiente para llevar el intercambio H/D entre la molécula de  $\text{D}_2$  y el enlace H-heteroátomo de boranos e hidruros de los elementos del grupo 14. Los productos deuterados se obtienen con altos rendimientos y con una incorporación de deuterio en la posición deseada superior al 95%.

## ***Capítulo 3:***

***Activación de enlaces B-B: Preparación y estructura de rayos X de un complejo mer-tris(borilo)***



### 3.1. Introducción

Pidcock, Richards y Venanzi definieron el concepto de influencia *trans*, en 1966, como “la tendencia de un ligando a debilitar el enlace en posición *trans* con respecto a él”.<sup>75</sup> Es por tanto un concepto termodinámico, que tiene un efecto notable en la longitud de los enlaces<sup>76</sup> y en la estabilidad de los compuestos de coordinación.<sup>77</sup> La disposición mutuamente *trans* de dos ligandos con una fuerte influencia *trans* se traduce en la desestabilización del complejo. Una influencia *trans* fuerte es característica de ligandos con un carácter dador  $\sigma$  elevado,<sup>78</sup> mientras que existe una relación inversa entre la influencia *trans* de un ligando y su electronegatividad.<sup>79</sup> La repulsión de Pauli causa el debilitamiento del enlace *trans* a un ligando dador  $\sigma$  bueno. La densidad electrónica donada se acumula sobre el sitio *trans* del metal y, como consecuencia, el ligando en esta posición es repelido por la nube electrónica resultante. Este proceso puede ser visualizado como la donación desde el ligando *trans* al orbital  $\sigma^*$  del enlace metal-ligando situado en posición *trans* a él.<sup>80</sup>

Los grupos borilo, con un átomo de boro con una hibridación- $sp^2$  y con un orbital- $\pi$  “vacío”, están entre los ligandos con una mayor influencia *trans* debido a su fuerte carácter dador  $\sigma$  y como consecuencia de la naturaleza electropositiva del átomo de boro.<sup>81</sup> Una evidencia aplastante de este hecho es que en la inmensa mayoría de los complejos de metales de transición con dos<sup>30d,82</sup> o tres<sup>83</sup> ligandos borilo, caracterizados por análisis de difracción de rayos X, éstos sistemáticamente ocupan posiciones mutuamente *cis* o *fac*, respectivamente, evitando la disposición mutuamente *trans* de dos de ellos. La excepción la constituye el complejo  $\text{Co}(\text{Bcat})_3(\text{PMe}_3)_3$ , publicado con posterioridad a la publicación en *Inorganic Chemistry* de los resultados recogidos en este capítulo, y preparado por Jacob, Kleeberg y colaboradores. Estos autores han observado que en disolución este derivado existe como un equilibrio de los isómeros *fac* y *mer*.

Dependiendo de las condiciones de cristalización, es posible obtener cristales de cada uno de los dos isómeros.<sup>84</sup> Adicionalmente, se conocen unos pocos compuestos bis(borilo) de elementos de post-transición con una disposición lineal de los ligandos.<sup>85</sup>

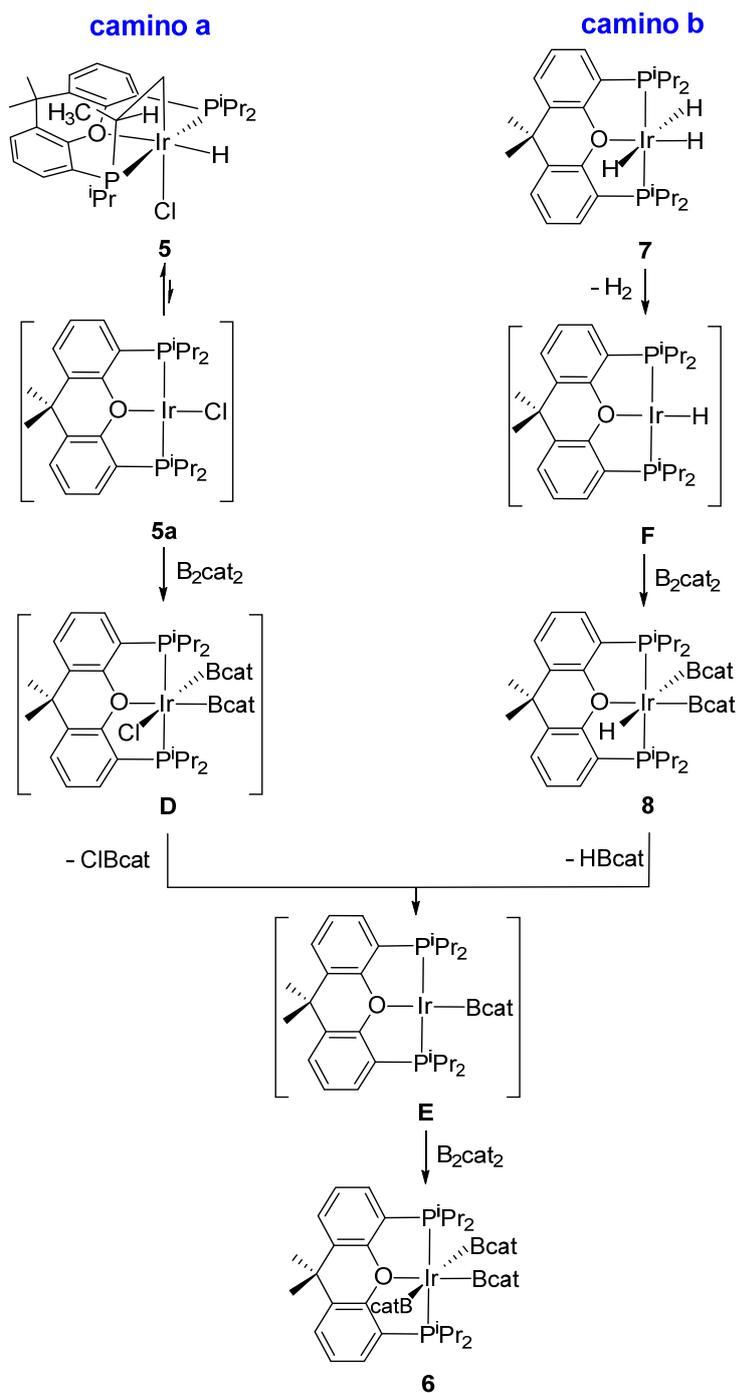
Los ligandos pincer tienen marcadas habilidades para estabilizar poliedros de coordinación poco comunes debido a la disposición de sus átomos dadores. Este capítulo revela que la difosfina xant( $P^iPr_2$ )<sub>2</sub> tiene la capacidad de estabilizar complejos de metales de transición con dos grupos borilo dispuestos mutuamente *trans*. Debido a su evidente aptitud para la coordinación *mer* y su carácter neutro, hemos sido capaces de preparar y caracterizar completamente un compuesto de iridio(III) que contiene tres ligandos borilo con una disposición *mer*.

### 3.2. Síntesis y caracterización del complejo $Ir(Bcat)_3\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$

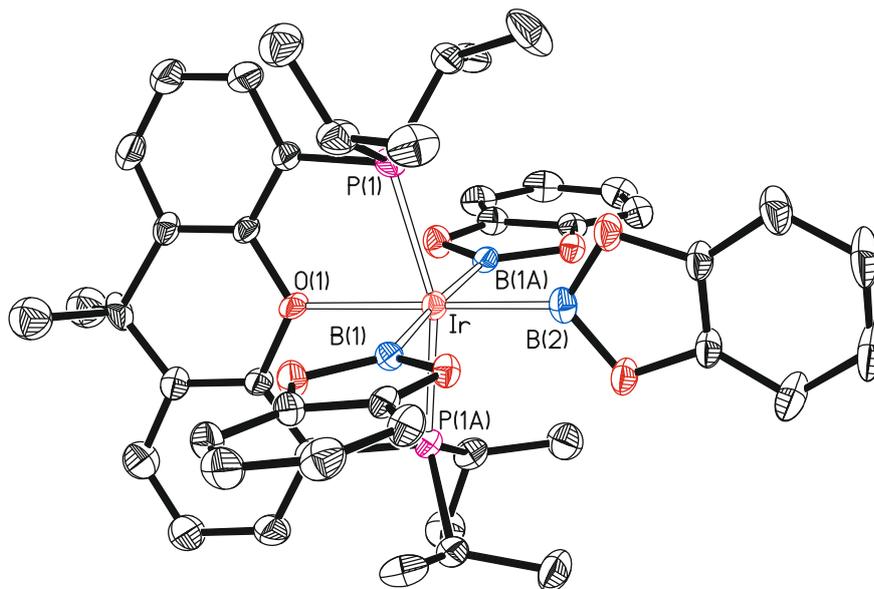
Este complejo se prepara de acuerdo al Esquema 3.1. El compuesto  $IrHCl\{\kappa^4-C,P,O,P-[CH_2CH(CH_3)P^iPr xant(P^iPr_2)]\}$  (**5** en el camino a)<sup>62</sup> es un equivalente sintético de la especie plano cuadrada  $IrCl\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**5a**), la homóloga de iridio del complejo  $RhCl\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$ . Como este último, el derivado **5a** tiene una marcada habilidad para activar enlaces  $\sigma$ ,<sup>69</sup> incluyendo enlaces B-B. Así, el tratamiento de una disolución de **5** con 3.0 equivalentes de bis(catecolato)diboro ( $B_2cat_2$ ) a temperatura ambiente, durante 15 minutos da lugar a la formación cuantitativa de  $Ir(Bcat)_3\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**6**) y  $ClBcat$ , como resultado de la activación del enlace B-B de dos moléculas de diborano. El proceso muy probablemente ocurre *vía* los intermedios  $IrCl(Bcat)_2\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**D**) e  $Ir(Bcat)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (**E**). Los intentos de detectar estas especies fueron infructuosos dado que tanto la adición oxidante

del diborano a **5a** y **E** como la eliminación reductora de ClBcat de **D** parecen ser procesos muy rápidos y debido a que la formación de **6** está fuertemente favorecida, ya que incluso la adición de 1.0 equivalente de diborano a **5** conduce exclusivamente al complejo **6** en un 50% de rendimiento.

El complejo **6** fue caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 3.1) confirma la disposición *mer* de los grupos borilo. Los ángulos de enlace P(1)-Ir-P(1A), B(1)-Ir-B(1A) y O(1)-Ir-B(2) en el octaedro resultante son de 160.49(8)°, 175.2(4)° y 180.0(2)°, respectivamente. Las longitudes de los enlaces iridio-boro, 2.124(7) Å (Ir-B(1) y Ir-B(1A)) y 2.012(10) Å (Ir-B(2)), son consistentes con la fuerte influencia *trans* de los ligandos borilo. De acuerdo con esto, los enlaces Ir-B(1) e Ir-B(1A), que están dispuestos mutuamente *trans*, son significativamente más largos (0.1 Å) que el enlace Ir-B(2). De acuerdo con la estructura, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra a 33.0 ppm una señal singlete, como es de esperar para grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes. El espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  contiene una señal ancha centrada a 33 ppm asignada a los tres grupos borilo.



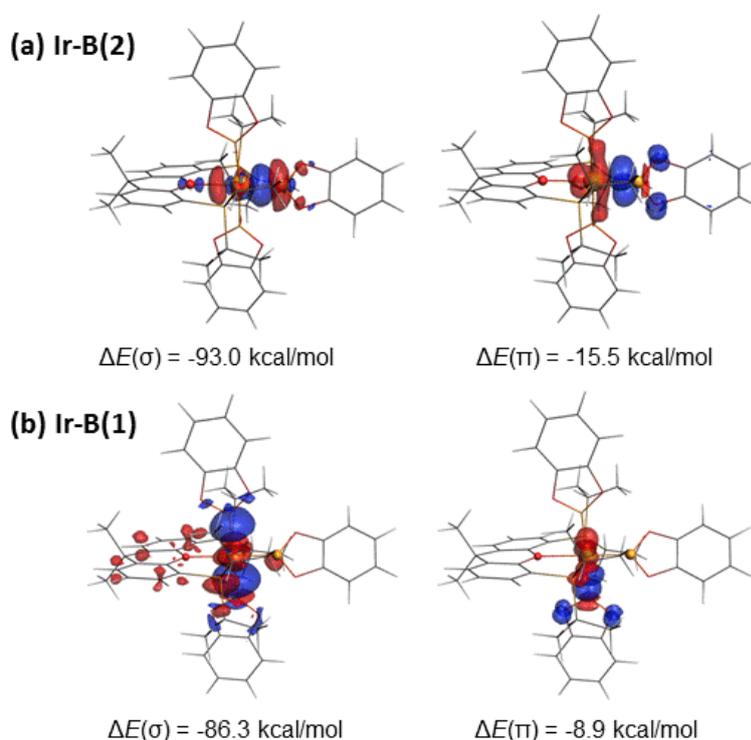
**Esquema 3.1.** Formación del complejo 6.



**Figura 3.1.** Diagrama molecular del complejo **6** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: P(1)-Ir = 2.312(17), Ir-O(1) = 2.290(6), Ir-B(1) = Ir-B(1A) = 2.124(7), Ir-B(2) = 2.012(10); P(1)-Ir-P(1A) = 160.49(8), P(1)-Ir-O(1) = 80.24(4), B(1)-Ir-B(1A) = 175.2(4), B(2)-Ir-B(1A) = 87.62(18), B(2)-Ir-O(1) = 180.0(2).

Los enlaces Ir-B del complejo **6** fueron estudiados mediante el método de descomposición de energía acoplado al de orbitales naturales para valencia química (EDA-NOCV). Con este fin, hemos analizado la naturaleza de los enlaces Ir-B(2) e Ir-B(1). Los fragmentos se han calculado tanto en su estado doblete, que conduce a un enlace sencillo donde se comparten los electrones, como en su estado electrónico singlete, utilizando en este caso fragmentos cargados, que producen un enlace dativo Ir←B. Se ha demostrado previamente que el menor valor del término orbital  $\Delta E_{\text{orb}}$  indica la mejor descripción del enlace, de aquellas analizadas,<sup>86</sup> dado que también muestra el menor cambio en la estructura electrónica de los fragmentos, una vez formado el enlace. De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 3.1, resulta evidente que el enlace entre los átomos de iridio y boro se describe mejor como un enlace  $\sigma$  sencillo covalente (es decir, compartiendo electrones). Una inspección más detallada de los resultados revela que la

mayor contribución a la interacción total en ambos enlaces Ir-B proviene del término electrostático  $\Delta E_{\text{elstat}}$ , que contribuye a la energía de interacción ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) con aproximadamente un 56-58%. Esto no es sorprendente dada la mayor electronegatividad del átomo de iridio, que polariza el enlace Ir-B.<sup>87</sup> De acuerdo con esto, el centro metálico soporta una carga negativa de -0.40, mientras que los átomos de boro tienen cargas positivas de +0.8 (B(1)) y +1.06 (B(2)). Curiosamente, la división del término orbital  $\Delta E_{\text{orb}}$  por medio del método NOCV sugiere que, aunque la componente  $\sigma$  es la contribución mayoritaria al enlace Ir-B (entre un 76-79%), hay una retrodonación  $\pi$  significativa del fragmento metálico al orbital atómico  $p_z$  del átomo de boro (Figura 3.2 y Tabla 3.1). La retrodonación  $\pi$  calculada es mayor para el enlace Ir-B(2) que para el enlace Ir-B(1), lo que está de acuerdo con la menor distancia Ir-B observada tanto experimentalmente como computacionalmente (2.000 Å frente a 2.135 Å).



**Figura 3.2.** Deformación de la densidad electrónica  $\Delta\rho$  asociada a la interacción por emparejamiento de orbitales en los enlaces Ir-B(2) (arriba) e Ir-B(1) (abajo) en el complejo **6**. La dirección del flujo de carga va desde el rojo al azul.

**Tabla 3.1.** Resultados del análisis EDA-NOCV (en kcal/mol; nivel de cálculo ZORA-BP86-D3/TZ2P+//BP86-D3/def2-TZVPP) para los enlaces Ir-B del complejo **6**.

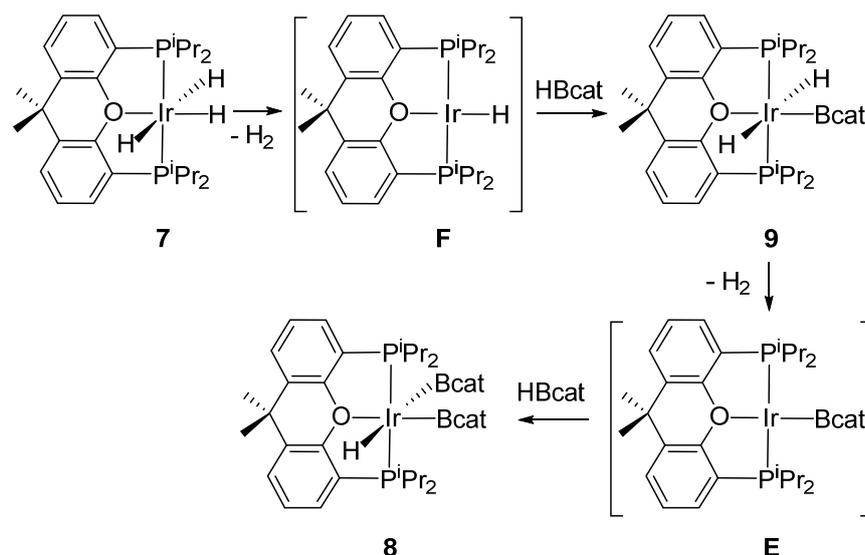
	Ir-B(2)		Ir-B(1)	
	Compartición electrónica	Enlace dativo	Compartición electrónica	Enlace dativo
Fragmentos	[Ir] <sup>•</sup> [B] <sup>•</sup>	[Ir] <sup>-</sup> [B] <sup>+</sup>	[Ir] <sup>•</sup> [B] <sup>•</sup>	[Ir] <sup>-</sup> [B] <sup>+</sup>
$\Delta E_{\text{int}}$	-118.0	-301.2	-100.8	-175.5
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	217.6	429.2	189.7	370.4
$\Delta E_{\text{elstat}}^{\text{a}}$	-195.4 (58.2%)	-509.9 (69.8%)	-163.8 (56.4%)	-400.6 (73.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{\text{a}}$	-123.2 (36.7%)	-203.5 (27.9%)	-109.0 (37.5%)	-127.6 (23.4%)
$\Delta E_{\text{disp}}^{\text{a}}$	-17.0 (5.1%)	-17.0 (2.3%)	-17.7 (6.1%)	-17.7 (3.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\sigma)^{\text{b}}$	-93.0 (75.5%)	-159.5 (78.4%)	-86.3 (79.2%)	-92.4 (72.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\pi)^{\text{b}}$	-15.5 (12.6%)	-10.6 (5.2%)	-8.9 (8.1%)	-7.3 (5.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\text{rest})^{\text{b}}$	-14.7 (11.9%)	-33.4 (16.4%)	-13.8 (12.7%)	-27.9 (21.9%)

<sup>a</sup> Los valores entre paréntesis muestran el porcentaje de la energía total de la interacción,  $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}}$ . <sup>b</sup> Los valores en paréntesis indican el porcentaje de contribución al total de los orbitales de interacción ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ).

El complejo **2** también se puede preparar a partir del trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**7**) y  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (camino b en Esquema 3.1) por un procedimiento similar al mostrado en la ruta a, de acuerdo con la capacidad demostrada de los polihidruros de metales del grupo del platino para activar enlaces  $\sigma$ .<sup>13</sup> La especie clave para su formación es también **E**. En este caso, este intermedio se genera *vía*  $\text{IrH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**F**) e  $\text{IrH}(\text{Bcat})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**8**), que son los homólogos hidruro de las especies cloruro **5a** y **D**, respectivamente. Sin embargo, en este caso el intermedio **8** puede ser detectado e incluso aislado puro como un sólido de color blanco con un 60% de rendimiento, cuando se emplean 1.0 equivalentes de  $\text{B}_2\text{cat}_2$ . Como cabe esperar de la fuerte influencia *trans* de los ligandos borilo, en este caso, los grupos catecolborilo

muestran una disposición mutuamente *cis*. Esto se deduce del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , donde se observan dos resonancias a 35.7 y 27.7 ppm, asignadas a los sustituyentes metilo del heterociclo central, y cuatro señales a 20.3, 19.5, 19.3 y 19.2 ppm, correspondientes a los grupos metilo de los sustituyentes isopropilo de la éter-difosfina. El ligando hidruro da lugar a un triplete ( $^2J_{\text{H-P}} = 21.6$  Hz) a -4.15 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , mientras que en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observa un singlete a 51.2 ppm, debido a la equivalencia de los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ , que en condiciones de *off-resonance* se convierte en un doblete. Otra característica del complejo **8** es una resonancia ancha centrada a 34.0 ppm en el espectro de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  debida a los ligandos borilo.

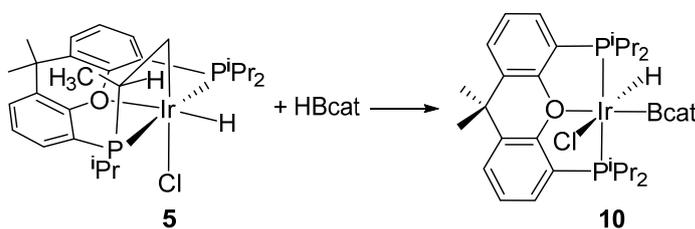
El complejo **8** también se puede preparar mediante la reacción de **7** con 2.0 equivalentes de catecolborano (HBcat). El intermedio clave del proceso es, de nuevo, la especie plano cuadrada **E** (Esquema 3.2). En este caso, se forma *vía* **F** y el dihidruro-*trans* de iridio(III)  $\text{IrH}_2(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**9**). Este se ha caracterizado mediante espectroscopía de RMN en tolueno-*d*<sub>8</sub>. Sus señales más características son: un triplete ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.2$  Hz) a -5.57 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , asignado a los ligandos hidruro equivalentes, y un singlete a 60.6 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , correspondiente a los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes de la éter-difosfina coordinada de modo *mer*. Esta resonancia se convierte en un triplete bajo condiciones de *off-resonance*.



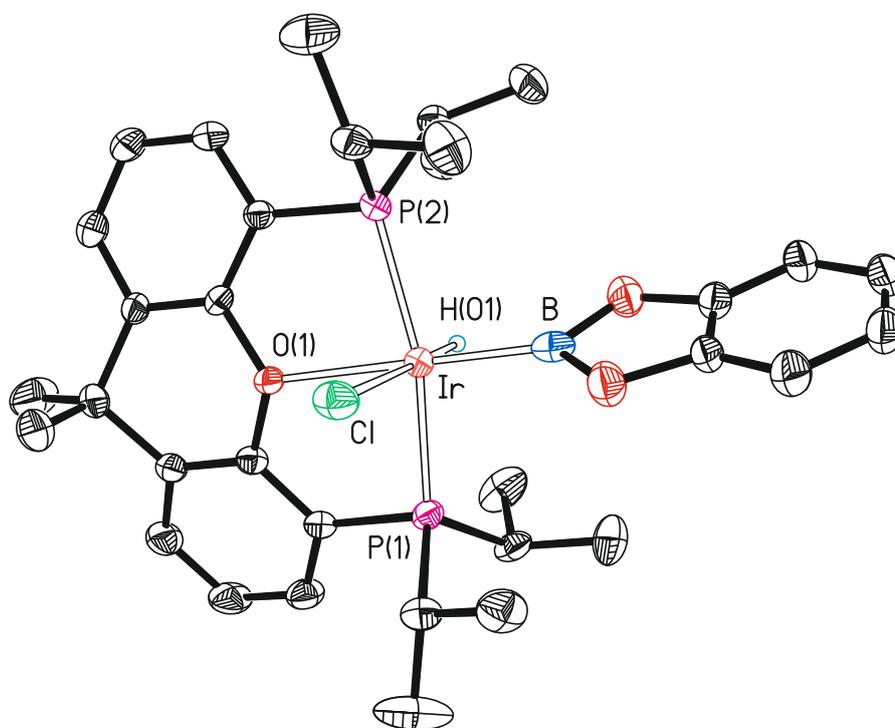
**Esquema 3.2.** Formación del complejo **8**.

El complejo **5a** también activa el enlace H-B de HBcat. Así, el tratamiento de disoluciones en tolueno de su equivalente sintético **5** con 3.0 equivalentes del borano, a temperatura ambiente, durante 10 minutos conduce a  $\text{IrHCl}(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**10** en el Esquema 3.3), como resultado de la adición oxidante del enlace H-B al centro de iridio(I) de la especie **5a**. A diferencia de **D**, el complejo **10** es estable hacia la eliminación reductora de ClBcat. Como consecuencia de esto, los complejos **6-9** no se pudieron preparar a partir de **5** y HBcat. El complejo **10** fue aislado como un sólido de color blanco con un rendimiento del 67% y fue caracterizado mediante un análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 3.3) muestra un entorno octaédrico alrededor del centro de iridio(III) con la éter-difosfina coordinada de modo *mer* y con el grupo borilo en posición *trans* al átomo de oxígeno. La longitud de enlace Ir-B de 1.947(5) Å es ligeramente más corta (0.05-0.06 Å) que el enlace Ir-B(2) en el complejo **6**. De acuerdo con la coordinación *mer* de la difosfina, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra un singlete a 46.2 ppm debido a los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes. La resonancia asignada al ligando hidruro se observa como un triplete ( $^2J_{\text{H-P}} = 15.4$  Hz) a -19.07 ppm en el espectro

de RMN de  $^1\text{H}$ , mientras que en el espectro de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  se observa a 36 ppm una resonancia ancha asignada al ligando borilo.



**Esquema 3.3.** Formación del complejo **10**.



**Figura 3.3.** Diagrama molecular del complejo **10** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto el hidruro) se han omitido por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) seleccionados: Ir-P(1) = 2.2763(10), Ir-P(2) = 2.2765(10), Ir-Cl = 2.4859(10), Ir-O(1) = 2.290(2), Ir-B = 1.947(5); P(1)-Ir-P(2) = 161.65(4), O(1)-Ir-B = 178.02(15) $^\circ$ .

### 3.3. Conclusiones

Los complejos  $\text{IrHCl}\{\kappa^4\text{-C,P,O,P-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{iPr})\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)]\}$  e  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  promueven la activación del enlace B-B de dos moléculas de  $\text{B}_2\text{cat}_2$  para dar el derivado tris(borilo)  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  vía intermedios bis(borilo)  $\text{IrX}(\text{Bcat})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{X} = \text{Cl, H}$ ). El complejo tris(borilo) muestra una disposición *mer* de los grupos borilo a pesar de la fuerte influencia *trans* de estos ligandos. Los enlaces Ir-B dispuestos mutuamente *trans* son aproximadamente 0.1 Å más largos que el situado *cis* a los otros dos. El análisis EDA-NOCV de estos enlaces revela que la principal diferencia entre ellos reside en la retrodonación  $\pi$  del metal al orbital atómico  $p_z$  del átomo de boro, que decrece en aproximadamente un 43% en los enlaces largos con respecto al más corto, mientras que el nivel de interacción  $\sigma$  enlazante disminuye únicamente en alrededor de un 8%.

En resumen, es posible aislar complejos de metales de transición que contienen dos ligandos borilo dispuestos mutuamente *trans* y caracterizarlos completamente, incluso mediante un análisis de difracción de rayos X, cuando sus co-ligandos son seleccionados adecuadamente.



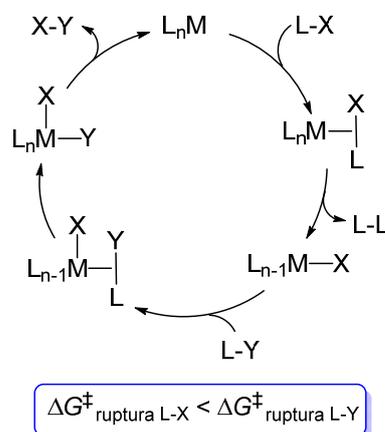
## ***Capítulo 4:***

***Borilación de arenos catalizada por complejos hidruro-borilo saturados de iridio con un ligando POP: análisis cinético de las etapas elementales***



## 4.1. Introducción

Las reacciones de acoplamiento cruzado mediadas por metales de transición que implican etapas elementales de activación de enlaces  $\sigma$  en ambos sustratos (Esquema 4.1) representan un desafío desde un punto de vista conceptual. La razón es la necesidad de secuenciar la ruptura de los enlaces  $\sigma$  en la esfera de coordinación del metal, lo que requiere una diferencia adecuada entre las energías de activación de las reacciones de ruptura de los enlaces. El éxito del acoplamiento cruzado exige el control de los procesos secuenciales, para lo cual es necesario conocer y regular dichos parámetros. Esto último se logra conociendo en profundidad lo que sucede justo antes de la ruptura del enlace  $\sigma$ . Generalmente se asume que la primera etapa de una reacción de activación de un enlace  $\sigma$  es la coordinación de dicho enlace al centro metálico de un compuesto insaturado. La interacción implica la donación  $\sigma$  desde el orbital  $\sigma$  del enlace a orbitales vacíos del metal y la retrodonación desde el metal al orbital  $\sigma^*$  del enlace.<sup>13,30g,88</sup>

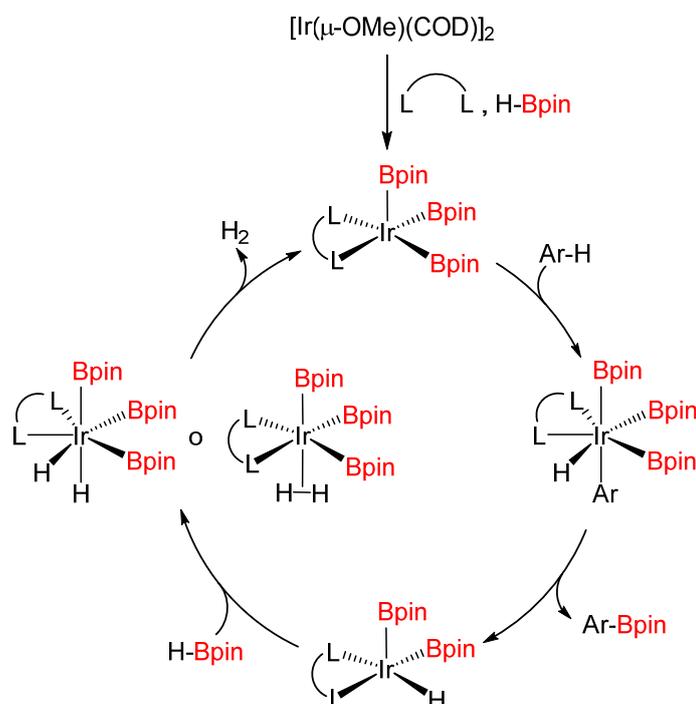


**Esquema 4.1.** Esquema general de los procesos de acoplamiento cruzado que implican dos activaciones de enlaces  $\sigma$ .

La activación de enlaces C-H y su posterior funcionalización es uno de los métodos más potentes, valiosos y sencillos para transformar hidrocarburos de bajo coste en productos de alto valor añadido.<sup>89</sup> Los complejos de metales de transición, principalmente los del grupo del platino, tienen la notable capacidad de aumentar la reactividad de algunos enlaces C-H mientras que inhiben las reacciones de otros dentro de la misma molécula.<sup>90</sup> Como consecuencia, los procesos de activación C-H-acoplamiento mediados por metales son herramientas muy útiles en síntesis orgánica.<sup>91</sup> En este contexto, la versatilidad de los organoboranos<sup>12a,c</sup> hace que el diseño de catalizadores para la borilación selectiva de enlaces C-H sea un objetivo particularmente atractivo,<sup>92</sup> siendo clave el estudio de las etapas elementales de la catálisis.

La borilación de enlaces C-H de arenos sin el uso de grupos directores constituye un tipo particular de las reacciones de acoplamiento cruzado mostradas en el Esquema 4.1. Esta clase de reacciones conduce a productos cuya regioselectividad está gobernada principalmente por razones estéricas.<sup>92a-c</sup> Aunque se ha observado actividad catalítica con complejos de diversos metales, entre los que se incluyen hierro,<sup>93</sup> cobalto,<sup>94</sup> rodio,<sup>64,95</sup> níquel<sup>96</sup> y platino,<sup>97</sup> los catalizadores más destacados son los de iridio.<sup>83d,98</sup> Generalmente se acepta que las especies activas son complejos de iridio(III) de 16- $e^-$  de valencia de fórmula  $\text{Ir}(\text{Bpin})_3\text{L}_2$ , donde  $\text{L}_2$  representa dos ligandos dadores de  $2e^-$  o una base de Lewis, P-<sup>83g,i,99</sup> o N-dadora,<sup>100</sup> bidentada de  $4e^-$ . Estas especies se generan *in situ* mediante la combinación de un precursor metálico, generalmente  $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno), la base de Lewis y pinacolborano (HBpin). De acuerdo con el ciclo catalítico propuesto, sobre la base de resultados experimentales y cálculos DFT (Esquema 4.2), estos compuestos insaturados activan un enlace C-H del areno para dar el producto orgánico borilado y los intermedios  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\text{L}_2$ , que reaccionan con el borano para regenerar el catalizador y liberar hidrógeno molecular *via* derivados dihidrógeno de

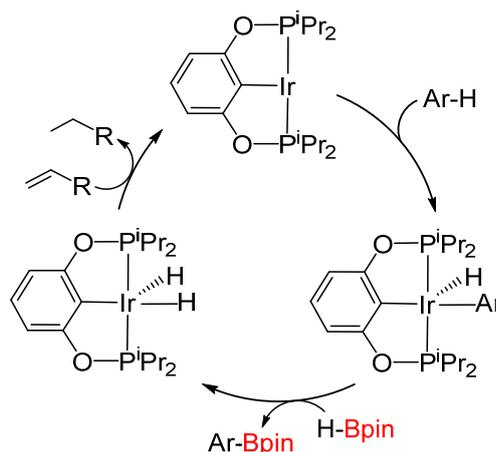
iridio(III) o dihidruros de iridio(V).<sup>101</sup> En los últimos años, se han llevado a cabo modificaciones significativas del sistema  $\text{Ir}(\text{Bpin})_3\text{L}_2$  mediante el uso de ligandos quelato  $\text{BN}$ ,<sup>82y,102</sup>  $\text{SiN}$ , y  $\text{SiP}$ <sup>103</sup> dadores de  $3e^-$ , lo que ha generado especies de iridio(III) de  $14e^-$ , particularmente activas para la borilación C-H de sustratos estéricamente impedidos.



**Esquema 4.2.** Ciclo catalítico propuesto para la borilación de arenos catalizada por  $\text{Ir}(\text{Bpin})_3\text{L}_2$ .

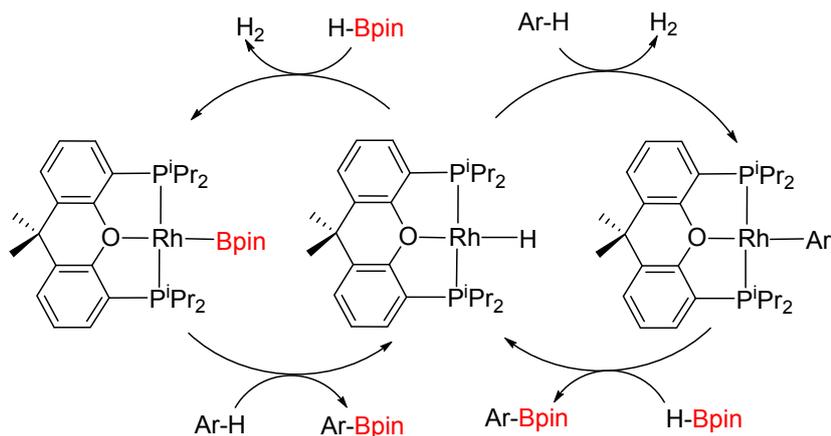
Los ligandos pincer apenas se han utilizado para estabilizar catalizadores de borilación de enlaces C-H. Tres clases de ligandos pincer han sido objeto de estudio: dadores neutros de  $6e^-$ ,<sup>93d,94</sup> dadores monoaniónicos de  $5e^-$ <sup>82ab,93c,95,97b,104</sup> y dadores dianiónicos de  $4e^-$ .<sup>105</sup> El primer tipo ha sido empleado por los grupos de Chirik, Cui y Kamitani. Chirik<sup>94a-c,e-j</sup> ha desarrollado complejos de cobalto con ligandos NNN, NNP, PNP y PPP que promueven reacciones de borilación de heterociclos y arenos a través de un ciclo que depende de pares redox cobalto(I)-(III). Cui<sup>94d</sup> ha sintetizado un compuesto de cobalto(II) estabilizado por un ligando pincer silileno-piridina-silileno, que posibilita

reacciones de piridinas, furanos y arenos fluorados, mientras que Kamitani<sup>93d</sup> ha logrado la borilación eficiente de enlaces C-H de arenos y heteroareños usando un complejo de hierro con un ligando PNN basado en quinolina. Ligandos pincer dadores de  $5e^-$  y  $4e^-$  han sido utilizados principalmente para estabilizar catalizadores de iridio,<sup>82ab,104,105</sup> además de algunos complejos de hierro,<sup>93c</sup> rodio<sup>95</sup> y platino.<sup>97b</sup> El grupo de Chianese<sup>104a</sup> ha observado que, en combinación con  $\text{NaO}^t\text{Bu}$ , complejos de iridio(III) que contienen ligandos pincer CCC con grupos carbeno N-heterocíclicos forman especies activas para la borilación C-H de sustratos disustituídos. El grupo de Nishiyama<sup>104c</sup> ha publicado que el derivado acetato  $\text{Ir}(\text{OAc})_2(\text{phebox})(\text{H}_2\text{O})$  (phebox = bis(oxazolinil)fenilo) promueve reacciones de benceno y arenos monosustituídos. El grupo de Shimada<sup>104b</sup> ha descrito la preparación de complejos insaturados de iridio(III) con una difosfina pincer PSiP que catalizan la borilación de arenos con  $\text{B}_2\text{pin}_2$ , mientras que Driess, Hartwig y colaboradores<sup>104d</sup> han publicado que precursores de iridio(III) con ligandos pincer voluminosos silileno-arilo-silileno funcionan en reacciones con HBpin. Recientemente, el grupo de Li ha utilizado un ligando NNB-borilo,<sup>104e</sup> mientras que Pérez-Torrente, Oro y colaboradores<sup>105</sup> han aislado catalizadores insaturados soportados por un ligando ONO. Desde un punto de vista mecanicista, son destacables los estudios llevados a cabo por el grupo de Ozerov en sistemas (POCOP)Ir, que les han permitido concluir que la activación del enlace C-H del areno se produce en un centro de iridio(I) carente de ligandos borilo (Esquema 4.3),<sup>82ab</sup> propuesta que contrasta con la realizada para los catalizadores que contienen ligandos bidentados neutros.



**Esquema 4.3.** Mecanismo propuesto para la borilación de arenos catalizada por un sistema Ir(POCOP).

Nuestro grupo de investigación ha demostrado que los complejos plano-cuadrados de rodio(I)  $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ,  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y  $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , que contienen un ligando neutro de  $6e^-$  POP, están involucrados en la borilación directa de enlaces C-H de arenos de acuerdo con el Esquema 4.4.<sup>63</sup> El comportamiento de este sistema de rodio nos inspiró para desarrollar un homólogo de iridio. En la búsqueda de un catalizador de iridio con un ligando POP para la borilación directa de arenos, hemos estudiado la activación del enlace B-H de HBpin promovida por el trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (7). Razonamos que a pesar de que el centro metálico hexacoordinado  $5d^6$  de este compuesto tiene un fuerte desdoblamiento octaédrico  $\Delta_o$ , al ser de bajo espín y maximizar la energía de estabilización del campo-ligando,<sup>106</sup> y el ligando  $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  muestra una fuerte tendencia a actuar como pincer,<sup>36b,62,71</sup> la presencia de orbitales vacíos en el átomo de boro del borano y el carácter básico del ligando hidruro<sup>13</sup> permitirían la cooperación de este último en la coordinación de HBpin. La adición de un borano a un ligando hidruro de un complejo de un metal de transición es una reacción bien conocida,<sup>107</sup> y el dihidruroborato resultante puede coordinarse tanto de modo  $\kappa^1\text{-H}$  como  $\kappa^2\text{-H,H}$ .<sup>108</sup>

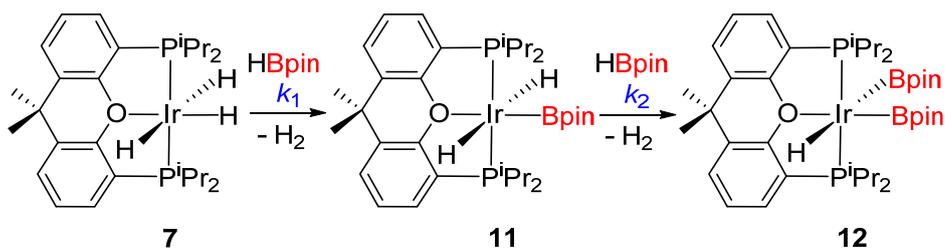


**Esquema 4.4.** Mecanismo para la borilación de arenos catalizada por sistemas Rh(POP).

Este capítulo muestra la preparación de un sistema catalítico saturado de iridio para la borilación de arenos y estudios cinéticos de las etapas elementales de la catálisis, demostrando de hecho que los ligandos hidruro facilitan la coordinación del borano al centro metálico y que, por tanto, su presencia es deseable en este tipo de catalizadores.

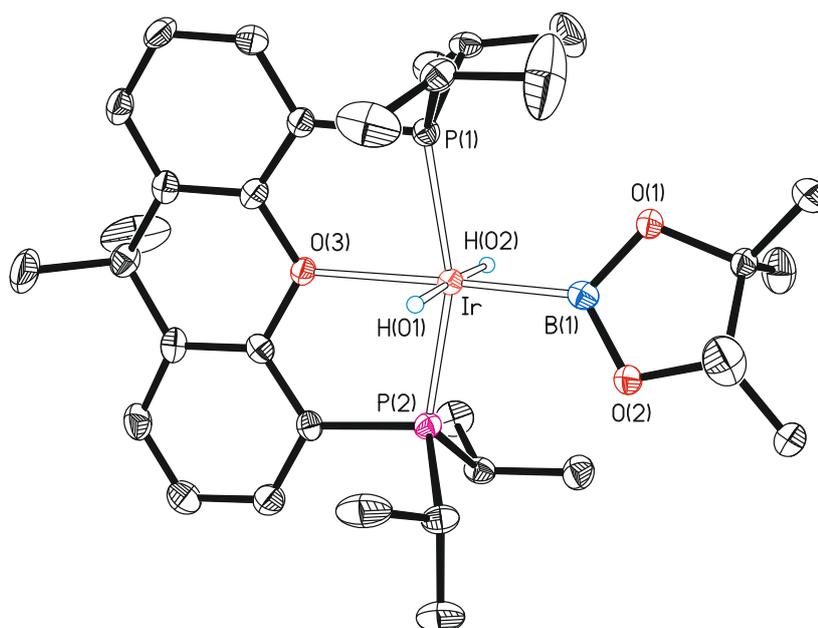
## 4.2. Reacciones del complejo trihidruro $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ con HBpin

El trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**7**) activa el enlace B-H de dos moléculas de HBpin de forma secuencial. Los productos de estas activaciones se muestran en el Esquema 4.5.



**Esquema 4.5.** Reacciones de **7** con pinacolborano.

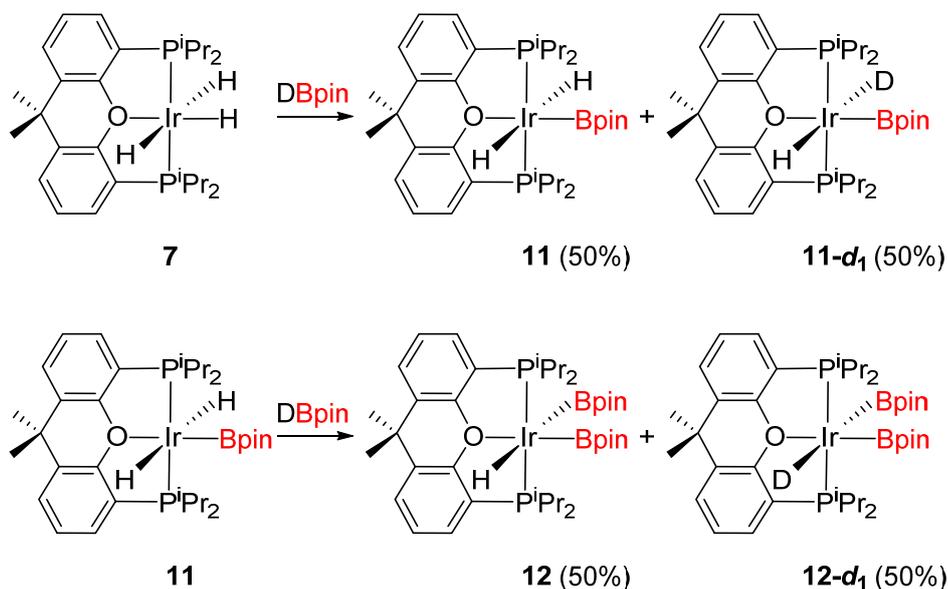
El tratamiento de **7** con 1.0 equivalente de HBpin, en octano, a temperatura ambiente, durante 8 horas conduce al derivado dihidruro-borilo  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**11**) e hidrógeno molecular, como resultado de la activación del enlace B-H del borano. El complejo **11** se ha aislado como un sólido blanco con un rendimiento del 60% y ha sido caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La estructura (Figura 4.1) revela una disposición *trans* de los ligandos hidruro ( $\text{H}(01)\text{-Ir-H}(02) = 176.3(12)^\circ$ ). El poliedro de coordinación alrededor del centro de iridio puede describirse como un octaedro distorsionado con la éter-difosfina coordinada *mer* ( $\text{P}(1)\text{-Ir-P}(2) = 162.35(2)^\circ$ ,  $\text{P}(1)\text{-Ir-O}(3) = 81.35(5)^\circ$ ,  $\text{P}(2)\text{-Ir-O}(3) = 81.76(5)^\circ$  y el grupo borilo situado *trans* al átomo de oxígeno del ligando pincer ( $\text{B}(1)\text{-Ir-O}(3) = 178.27(9)^\circ$ ). La distancia Ir-B(1) de 1.994(3) Å es similar a la longitud del enlace Ir-B dispuesto *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina en el derivado *mer*-tris(borilo) **6** descrito en el capítulo anterior (2.012(10) Å). De acuerdo con la presencia de dos ligandos hidruros equivalentes en el complejo, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los cristales incoloros, en benceno- $d_6$ , a temperatura ambiente muestra un triplete ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.5$  Hz) a -6.11 ppm mientras que el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  contiene un singlete a 57.8 ppm, para los grupos equivalentes  $\text{P}^i\text{Pr}_2$ , que se convierte en un triplete bajo condiciones *off-resonance*. El espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  contiene una señal ancha centrada a 34.2 ppm.



**Figura 4.1.** Diagrama molecular del complejo **11** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Ir-P(1) = 2.2585(7), Ir-P(2) = 2.2502(7), Ir-O(3) = 2.3089(17), Ir-B(1) = 1.994(3); P(1)-Ir-P(2) = 162.35(2), P(1)-Ir-O(3) = 81.35(5), P(2)-Ir-O(3) = 81.76(5), P(1)-Ir-B(1) = 100.37(9), P(2)-Ir-B(1) = 96.54(9), H(01)-Ir-H(02) = 176.3(12), B(1)-Ir-O(3) = 178.27(9).

El complejo **11** reacciona con una nueva molécula de HBpin, en octano, a reflujo para dar al cabo de 30 minutos el derivado hidruro-bis(borilo) IrH(Bpin)<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (**12**), que fue aislado como un sólido blanco en un 74% de rendimiento. La disposición mutuamente *cis* de los grupos borilo en el complejo está fuertemente respaldada por los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del sólido blanco en metilciclohexano-*d*<sub>14</sub> a 253 K, que muestran dos señales para los sustituyentes metilo del ligando xanteno (δ<sub>1H</sub> 1.98 y 1.48; δ<sub>13C</sub>, 34.9 y 24.5) y cuatro señales para los grupos metilo de las unidades P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> (δ<sub>1H</sub> 1.66 - 1.05; δ<sub>13C</sub>, 21.9 - 20.9). El espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra un singlete a 49.1 ppm, que se convierte en un doblete bajo condiciones *off-resonance*, mientras el espectro de RMN de <sup>11</sup>B contiene una señal ancha centrada a 38.4 ppm.

También llevamos a cabo las reacciones de **7** y **11** con DBpin, con el fin de averiguar la posición del átomo de hidrógeno BH en los productos finales. La adición de 1.0 equivalentes de DBpin, a disoluciones de **7** en ciclohexano- $d_{12}$  y ciclohexano a temperatura ambiente dió lugar a mezclas equimolares de **11** y **11- $d_1$**  ( $\delta_H$  -6.08;  $\delta_D$ , -6.09). Es reseñable que el desplazamiento químico del ligando hidruro de **11- $d_1$**  se desplaza ligeramente hacia campo bajo con respecto al de **11**, debido al mayor efecto *trans* del deuterio.<sup>109</sup> Bajo las mismas condiciones, la reacción de **11** con DBpin dió mezclas equimolares de **12** y **12- $d_1$**  ( $\delta_D$ , -5.76). La formación de **11** y **12** de acuerdo al Esquema 4.6 sugiere que la ruptura del enlace H-B ocurre antes de la liberación de una molécula de hidrógeno. Por lo tanto, la eliminación reductora de H<sub>2</sub> de **7** y **11**, para dar las correspondientes especies de iridio(I), y la posterior adición oxidante del enlace B-H del borano para dar **11** y **12**, respectivamente, deben ser descartadas.



Esquema 4.6. Reacciones de **7** y **11** con DBpin.

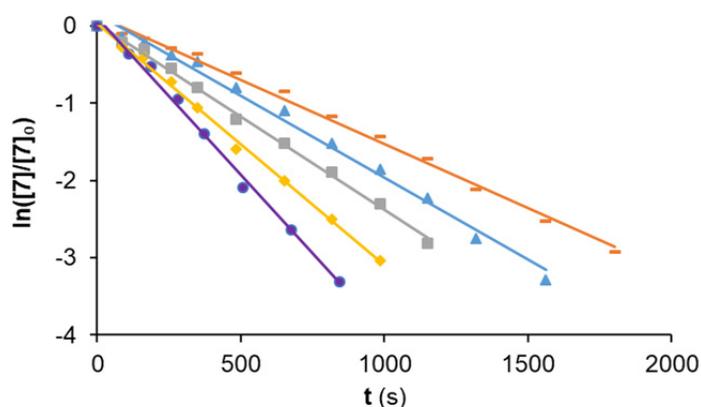
### 4.3. Cinética y mecanismo de la activación de enlaces B-H

Las transformaciones, en octano, de **7** en **11** ( $k_1$ ) y de **11** en **12** ( $k_2$ ) se siguieron de forma independiente por espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en el rango de temperaturas

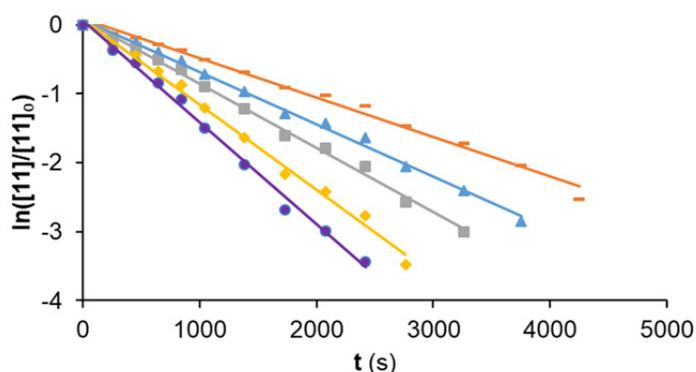
323-363 K, con concentraciones de HBpin entre 0.76 y 1.52 M y concentraciones iniciales de **7** y **11** de  $3.73 \times 10^{-2}$  M. Bajo estas condiciones, la disminución de **7** y **11** y los respectivos incrementos de **11** y **12** son funciones exponenciales del tiempo de acuerdo a procesos de *pseudo*-primer orden. Las constantes de velocidad  $k_1^{obs}$  y  $k_2^{obs}$  para cada concentración de HBpin usada se recogen en la Tabla 4.1 y se calcularon mediante la representación gráfica (Figuras 4.2 y 4.3) de las ecuaciones 4.1 y 4.2, respectivamente:

$$\ln \frac{[7]}{[7]_0} = -k_1^{obs} t \quad (\text{ec. 4.1})$$

$$\ln \frac{[11]}{[11]_0} = -k_2^{obs} t \quad (\text{ec. 4.2})$$



**Figura 4.2.** Representación gráfica de la ecuación 1 para las diferentes concentraciones de HBpin empleadas a 353 K. 0.747 M (—); 0.933 M (▲); 1.120 M (■); 1.306 M (◆); 1.493 M (●).



**Figura 4.3.** Representación gráfica de la ecuación 2 para las diferentes concentraciones de HBpin empleadas at 353 K. 0.748 M (—); 0.934 M (▲); 1.122 M (■); 1.309 M (◆); 1.496 M (●).

**Tabla 4.1.** Constantes de velocidad para las transformaciones de **7** en **11** ( $k_1^{\text{obs}}$  y  $k_1$ , calculadas a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.4, respectivamente) y de **11** en **12** ( $k_2^{\text{obs}}$  y  $k_2$ , calculadas a partir de las ecuaciones 4.2 y 4.6, respectivamente)

T (K)	[7] <sub>0</sub> (M)	[11] <sub>0</sub> (M)	[HBpin] (M)	[DBpin] (M)	$k_1^{\text{obs}} \times 10^{-3}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_1 \times 10^{-3}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_2^{\text{obs}} \times 10^{-3}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^{-3}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
323	0.037	-	1.12	-	(0.36 ± 0.08)	(0.32 ± 0.08)	-	-
333	0.037	-	1.12	-	(1.13 ± 0.10)	(1.01 ± 0.10)	-	-
343	0.037	-	1.12	-	(2.92 ± 0.06)	(2.61 ± 0.06)	-	-
353	0.037	-	1.12	-	(6.73 ± 0.09)	(6.01 ± 0.09)	-	-
363	0.037	-	1.12	-	(11.12 ± 0.10)	(9.93 ± 0.10)	-	-
343	0.037	-	-	1.12	(2.42 ± 0.07)	(2.16 ± 0.07)	-	-
353	0.037	-	-	1.12	(5.61 ± 0.06)	(5.01 ± 0.06)	-	-
363	0.037	-	-	1.12	(9.27 ± 0.08)	(8.28 ± 0.08)	-	-
343	0.037	-	0.76	-	(1.83 ± 0.12)	(2.41 ± 0.12)	-	-
343	0.037	-	0.95	-	(2.35 ± 0.05)	(2.47 ± 0.05)	-	-
343	0.037	-	1.33	-	(3.25 ± 0.10)	(2.44 ± 0.10)	-	-
343	0.037	-	1.52	-	(3.73 ± 0.10)	(2.45 ± 0.10)	-	-
323	-	0.037	1.12	-	-	-	(0.12 ± 0.10)	(0.11 ± 0.10)
333	-	0.037	1.12	-	-	-	(0.35 ± 0.13)	(0.31 ± 0.13)
343	-	0.037	1.12	-	-	-	(1.03 ± 0.07)	(0.92 ± 0.07)
353	-	0.037	1.12	-	-	-	(2.04 ± 0.10)	(1.82 ± 0.10)
363	-	0.037	1.12	-	-	-	(4.49 ± 0.10)	(3.58 ± 0.10)
343	-	0.037	-	1.12	-	-	(0.78 ± 0.10)	(0.69 ± 0.10)
353	-	0.037	-	1.12	-	-	(1.58 ± 0.08)	(1.41 ± 0.08)
363	-	0.037	-	1.12	-	-	(3.41 ± 0.12)	(3.04 ± 0.12)
343	-	0.037	0.76	-	-	-	(0.68 ± 0.07)	(0.89 ± 0.07)
343	-	0.037	0.95	-	-	-	(0.82 ± 0.10)	(0.86 ± 0.10)
343	-	0.037	1.33	-	-	-	(1.18 ± 0.09)	(0.88 ± 0.09)
343	-	0.037	1.52	-	-	-	(1.41 ± 0.07)	(0.93 ± 0.07)

Las representaciones de  $\ln(-d[7]/dt)$  frente a  $\ln[\text{HBpin}]$  y de  $\ln(-d[11]/dt)$  frente a  $\ln[\text{HBpin}]$  conducen a líneas rectas con pendientes de 1.03 y 1.05, respectivamente (Figuras 4.4 y 4.5), que son consistentes con reacciones de primer orden con respecto a la concentración de HBpin. Por lo tanto, las ecuaciones de velocidad son las dadas en las ecuaciones 4.3-4.6.

$$\frac{d[\mathbf{11}]}{dt} = -\frac{d[\mathbf{7}]}{dt} = k_1[\mathbf{7}][\text{HBpin}] \quad (\text{ec. 4.3})$$

dónde

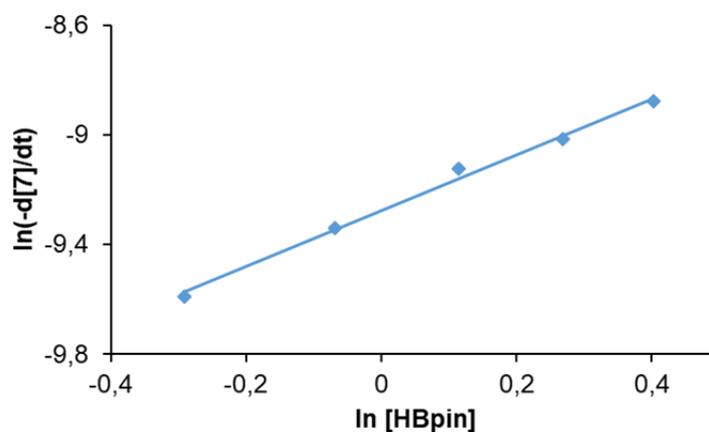
$$k_1 [\text{HBpin}] = k_1^{obs} \quad (\text{ec. 4.4})$$

y

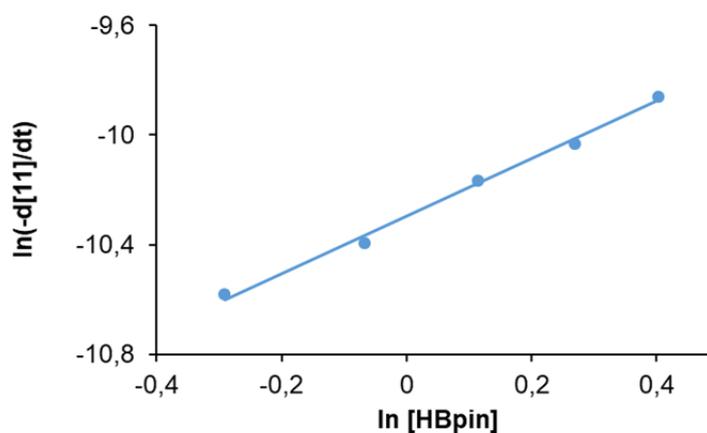
$$\frac{d[\mathbf{12}]}{dt} = -\frac{d[\mathbf{11}]}{dt} = k_1[\mathbf{11}][\text{HBpin}] \quad (\text{ec. 4.5})$$

dónde

$$k_2 [\text{HBpin}] = k_2^{obs} \quad (\text{ec. 4.6})$$

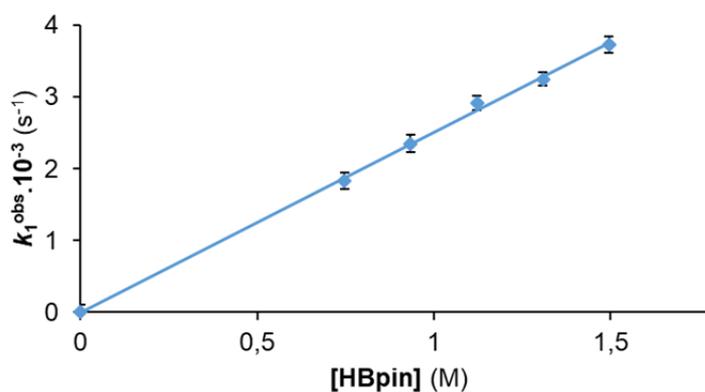


**Figura 4.4.** Representación de  $\ln(-d[\mathbf{7}]/dt)$  frente a  $\ln[\text{HBpin}]$  a 343 K.

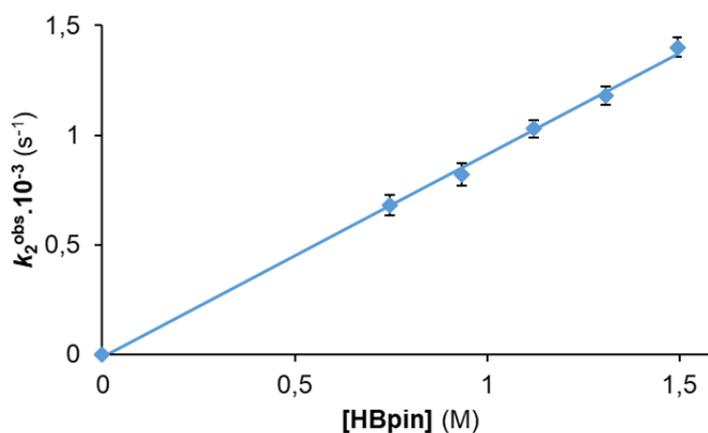


**Figura 4.5.** Representación de  $\ln(-d[\mathbf{11}]/dt)$  frente a  $\ln[\text{HBpin}]$  a 343 K.

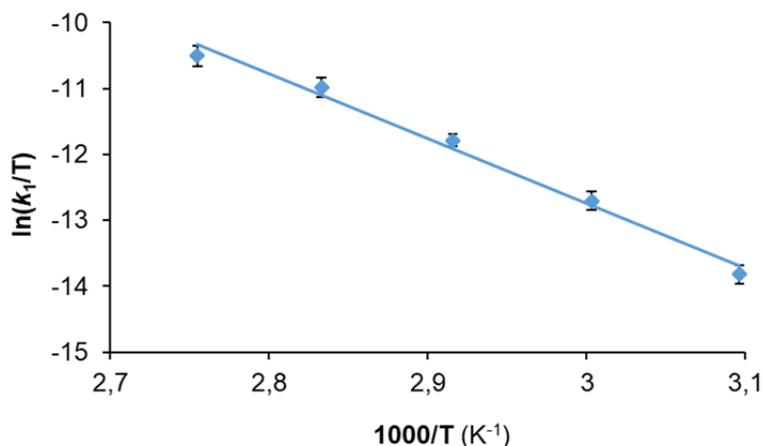
La representación de  $k_1^{\text{obs}}$  frente a [HBpin] (Figura 4.6) y de  $k_2^{\text{obs}}$  frente a [HBpin] (Figura 4.7) permiten el cálculo de las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  a cada temperatura (Tabla 4.1). Los parámetros de activación calculados a partir de los respectivos análisis de Eyring (Figuras 4.8 y 4.9) son  $\Delta H^\ddagger = 19.5 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -13.8 \pm 3.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para la transformación de **7** en **11** y  $\Delta H^\ddagger = 20.0 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -14.3 \pm 3.7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para la transformación de **11** en **12**. Estos valores conducen a energías de activación  $\Delta G_1^\ddagger$  y  $\Delta G_2^\ddagger$  a 298 K de  $23.6 \pm 2.2$  y  $24.3 \pm 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. La Tabla 4.1 también contiene los valores de las constantes de velocidad de primer orden  $k_1^{\text{obs-d}}$  y  $k_2^{\text{obs-d}}$  obtenidos para las reacciones con DBpin. Las relaciones  $k_1^{\text{obs}}/k_1^{\text{obs-d}}$  y  $k_2^{\text{obs}}/k_2^{\text{obs-d}}$  permiten deducir efectos isotópicos secundarios de  $1.2 \pm 0.1$  y  $1.3 \pm 0.1$ , respectivamente.<sup>50a</sup>



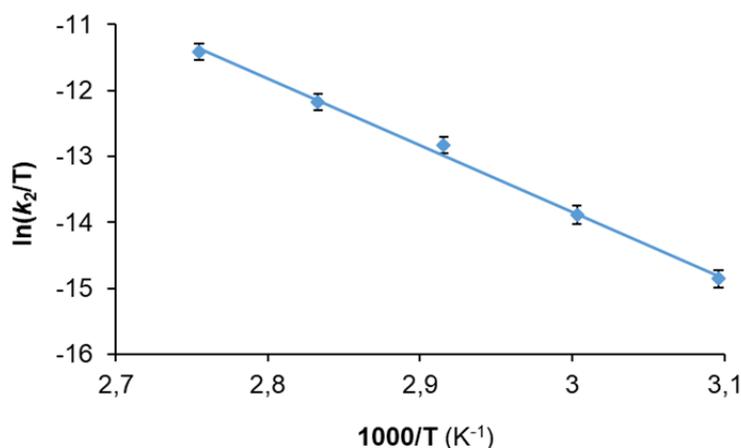
**Figura 4.6.** Representación de  $k_1^{\text{obs}}$  frente a [HBpin].



**Figura 4.7.** Representación de  $k_2^{\text{obs}}$  frente a [HBpin].



**Figura 4.8.** Representación de Eyring para la transformación de **7** en **11**.



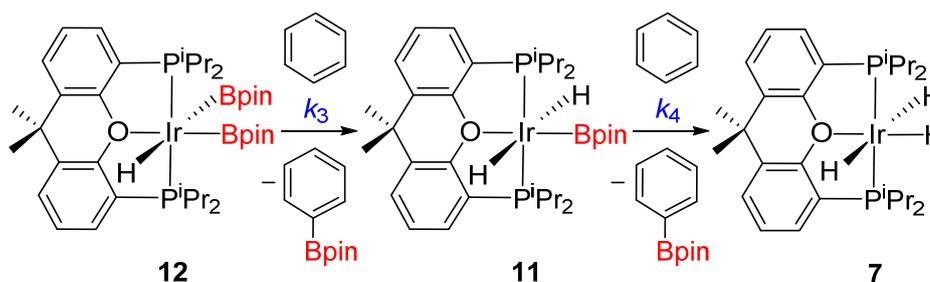
**Figura 4.9.** Representación de Eyring para la transformación de **11** en **12**.

Los valores significativamente negativos de las entropías de activación indican estados de transición altamente ordenados en las etapas determinantes de la velocidad de las activaciones. Esto sugiere la presencia del borano en ellas, de acuerdo con el primer orden de reacción con respecto a la concentración de HBpin. Sin embargo, los valores de los efectos isotópicos secundarios revelan que el borano no tiene una participación directa; es decir, ni la ruptura del enlace B-H ni la formación de un enlace con el hidrógeno procedente del boro son probables en el estado de transición determinante de la velocidad. Por lo tanto, una vez rechazada la eliminación reductora de H<sub>2</sub> (de acuerdo al Esquema 4.6) y dado el carácter saturado de los complejos **7** y **11**, parece razonable



#### 4.4. Reacciones con benceno

El complejo hidruro-bis(borilo) **12** reacciona con benceno para dar PhBpin y el derivado dihidruro-borilo **11** ( $k_3$ ), que también activa este disolvente para formar una segunda molécula de PhBpin y el trihidruro **7** ( $k_4$  en el Esquema 4.8).

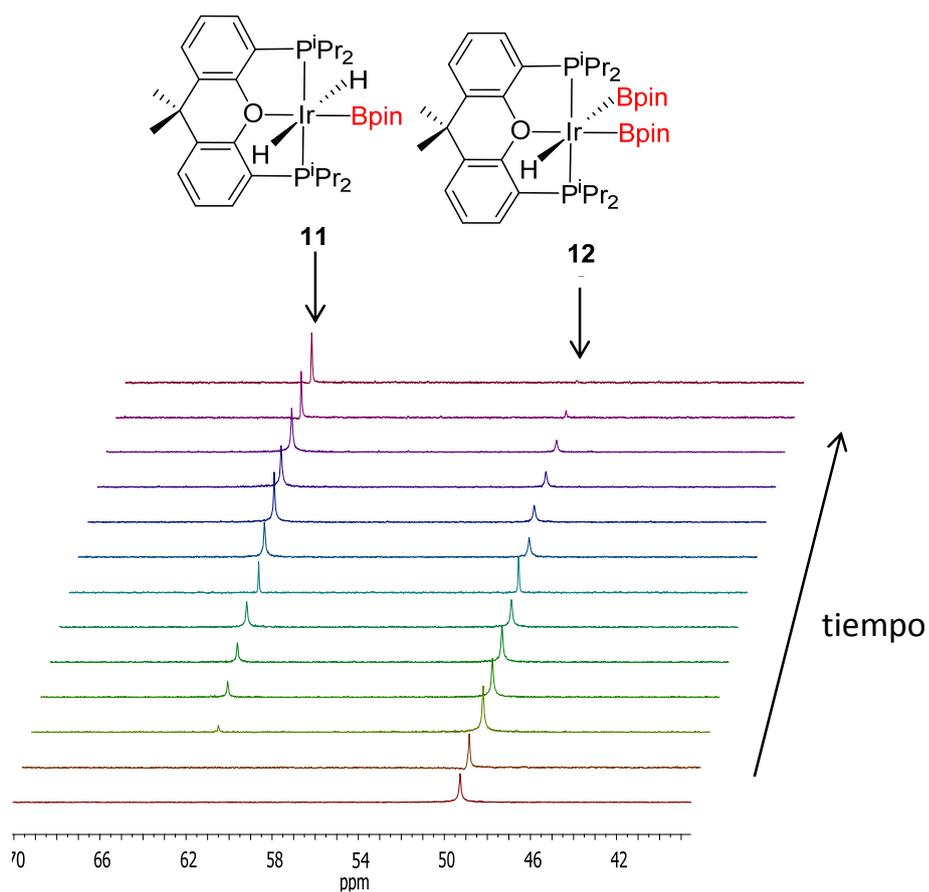


Esquema 4.8. Activación de benceno.

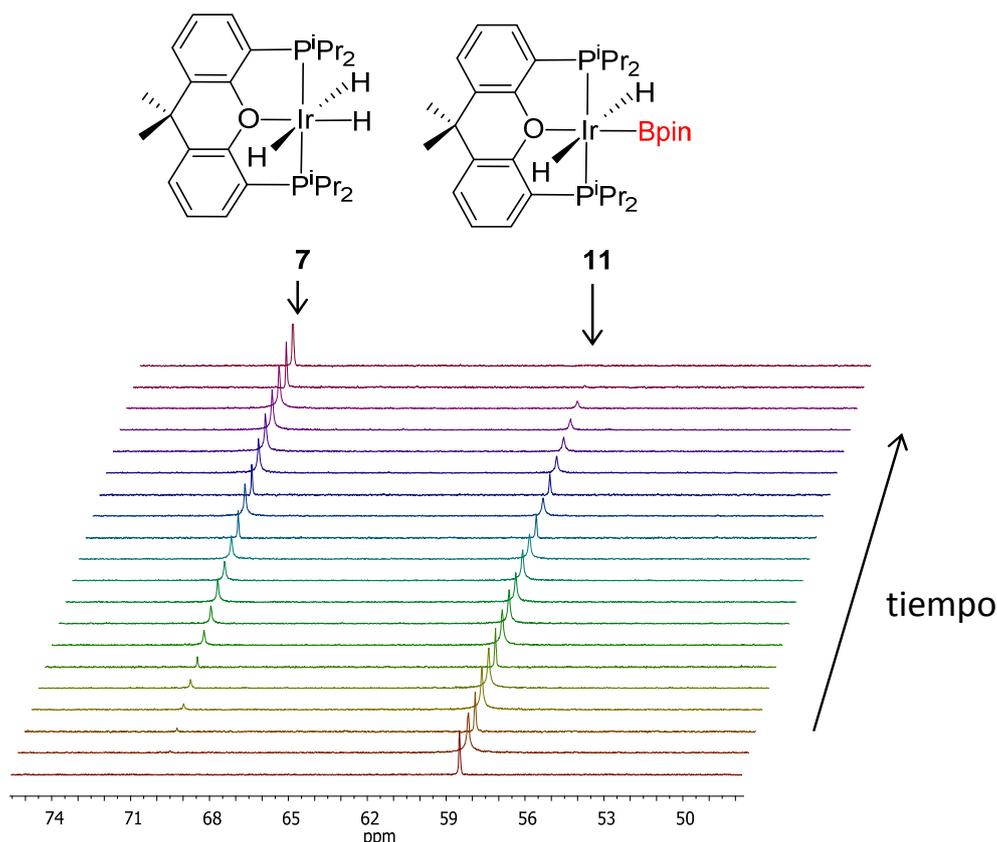
Ambas transformaciones fueron seguidas independientemente por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en función del tiempo, entre 333 y 353 K. Las disminuciones de la concentración de los derivados **12** y **11** con los respectivos incrementos de las de los complejos **11** y **7** (Figuras 4.10 y 4.11) son funciones exponenciales del tiempo, y se ajustan a las expresiones de primer orden mostradas en las ecuaciones 4.7 y 4.8, donde  $[\mathbf{12}]_0$  y  $[\mathbf{11}]_0$  son las concentraciones iniciales de **12** y **11**, respectivamente, y  $[\mathbf{12}]$  y  $[\mathbf{11}]$  son las concentraciones en el tiempo  $t$ . Los valores obtenidos para  $k_3$  y  $k_4$  se recogen en la Tabla 4.2. Los parámetros de activación obtenidos a partir de los respectivos análisis de Eyring (Figuras 4.12 y 4.13) son  $\Delta H^\ddagger = 19.3 \pm 2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -19.2 \pm 5.1 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para la transformación de **12** en **11** y  $\Delta H^\ddagger = 22.5 \pm 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\ddagger = -12.9 \pm 5.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para la transformación de **11** en **7**. Estos valores dan energías de activación  $\Delta G_3^\ddagger$  y  $\Delta G_4^\ddagger$  a 298 K de  $25.0 \pm 3.5$  y  $26.3 \pm 3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente.

$$\ln \frac{[12]}{[12]_0} = -k_3^{obs} t \quad (\text{ec. 4.7})$$

$$\ln \frac{[11]}{[11]_0} = -k_4 t \quad (\text{ec. 4.8})$$



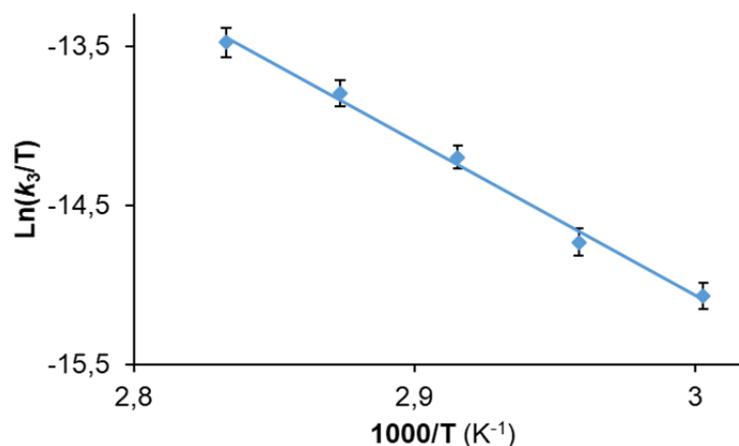
**Figura 4.10.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.4 MHz, benceno, 348 K) mostrando un ejemplo representativo de la conversión del complejo 12 en el derivado 11 en función del tiempo.



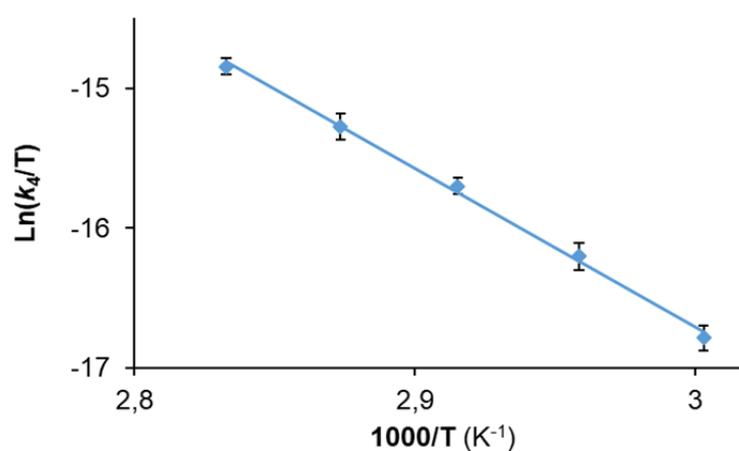
**Figura 4.11.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.4 MHz, benceno, 348 K) mostrando un ejemplo representativo de la conversión del complejo **11** en el derivado **7** en función del tiempo.

**Tabla 4.2.** Constantes de velocidad para las transformaciones de **12** en **11** ( $k_3$ ) y de **11** en **7** ( $k_4$ ) y  $k_2$  calculadas a partir de las ecuaciones 4.7 y 4.8, respectivamente.

T (K)	[ <b>12</b> ] <sub>0</sub> (M)	[ <b>11</b> ] <sub>0</sub> (M)	Areno	$k_3 \times 10^{-4}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_4 \times 10^{-4}$ (s <sup>-1</sup> )
333	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(0.95 ± 0.10)	-
338	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(1.35 ± 0.08)	-
343	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(2.34 ± 0.07)	-
348	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(3.55 ± 0.10)	-
353	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(4.95 ± 0.10)	-
343	0.037	-	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	(0.75 ± 0.08)	-
343	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	(3.74 ± 0.08)	-
343	0.037	-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	(1.94 ± 0.06)	-
333	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	(0.17 ± 0.06)
338	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	(0.31 ± 0.09)
343	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	(0.52 ± 0.06)
348	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	(0.81 ± 0.10)
353	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	(1.26 ± 0.09)
343	-	0.037	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	-	(0.18 ± 0.07)
343	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	-	(0.73 ± 0.10)
343	-	0.037	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	-	(0.40 ± 0.09)



**Figura 4.12.** Representación de Eyring para la transformación de **12** en **11**.

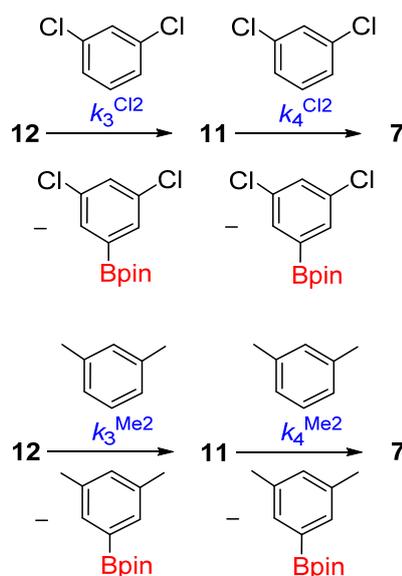


**Figura 4.13.** Representación Eyring para la transformación de **11** en **7**.

Las velocidades de las reacciones de **12** y **11** con benceno-*d*<sub>6</sub> son significativamente inferiores que aquellas con benceno. Las relaciones  $k_3/k_{3-d}$  y  $k_4/k_{4-d}$  conducen a efectos isotópicos primarios de  $3.1 \pm 0.1$  y  $2.8 \pm 0.1$  respectivamente, apoyando la ruptura del enlace C-H aromático como la etapa determinante de la velocidad en la funcionalización. Esto es consistente con los valores marcadamente negativos de las entropías de activación, que sugieren la coordinación del enlace activado C-H al centro metálico en el estado de transición de la ruptura y, por lo tanto, la disociación del átomo

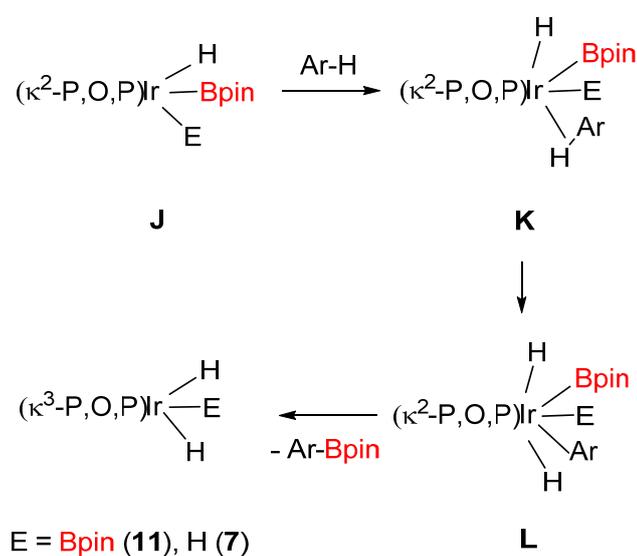
de oxígeno de la difosfina antes de la etapa determinante de la velocidad, en contraste con las reacciones anteriores que implicaban la activación del enlace B-H.

Los comportamientos de **11** y **12** en 1,3-diclorobenceno ( $k_3^{\text{Cl}2}$  y  $k_4^{\text{Cl}2}$ ) y *meta*-xileno ( $k_3^{\text{Me}2}$  y  $k_4^{\text{Me}2}$ ) se estudiaron adicionalmente con el fin de obtener información complementaria de la ruptura C-H. Ambos disolventes reaccionan con los complejos borilo para dar los productos *meta*-boril sustituidos, como cabe esperar para un control estérico de la regioselectividad de la funcionalización del areno (Esquema 4.9). La velocidad de las reacciones disminuye en la secuencia 1,3-diclorobenceno > benceno > *meta*-xileno; es decir, los anillos con deficiencia electrónica se borilan más rápido que los anillos ricos en electrones. Las relaciones  $k_3^{\text{Cl}2}/k_3$ ,  $k_4^{\text{Cl}2}/k_4$ ,  $k_3^{\text{Me}2}/k_3$ , y  $k_4^{\text{Me}2}/k_4$  son de 1.6, 1.4, 0.83 y 0.77, respectivamente. El aumento de la velocidad de la reacción con la disminución de la densidad electrónica del anillo es consistente con una ruptura homolítica del enlace C-H, resultado del ataque nucleofílico del centro metálico. La ruptura debería conducir a intermedios arilo de Ir(V).



**Esquema 4.9.** Reacciones con 1,3-diclorobenceno y *meta*-xileno.

Los resultados de las reacciones estequiométricas de los complejos **12** y **11** con arenos descritas en los párrafos anteriores se pueden racionalizar conjuntamente de acuerdo al Esquema 4.10. La coordinación del sustrato orgánico al centro metálico de los intermedios insaturados **J** que se muestran en el Esquema 4.7 debería conducir a los derivados- $\sigma$  **K**, que evolucionarían a los intermedios de Ir(V) **L** por adición oxidante del enlace C-H coordinado del areno. Por último, la eliminación reductora rápida de aril-Bpin conduciría a las especies **11** y **7**.

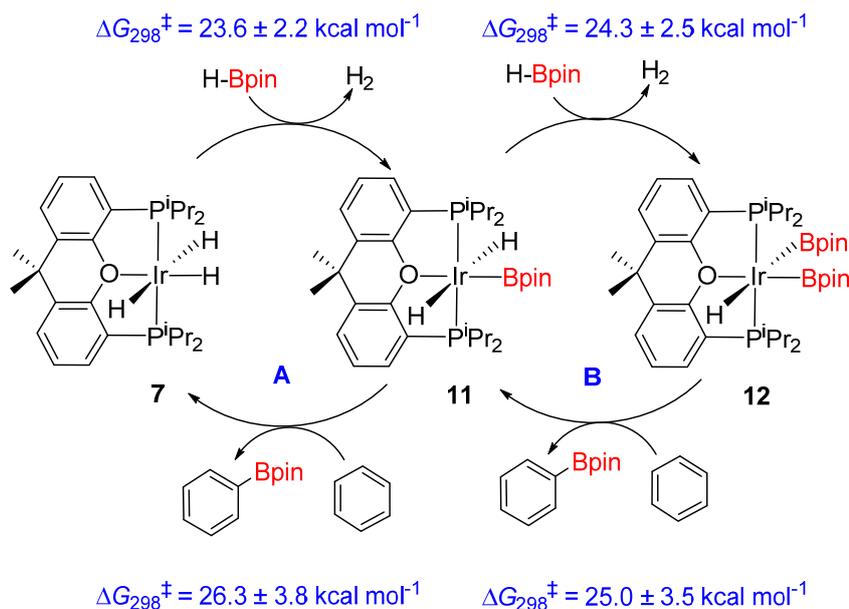


**Esquema 4.10.** Propuesta mecanística para la activación del enlace C-H de arenos.

#### 4.5. Borilación catalítica de arenos promovida por el complejo



Las reacciones mostradas en los Esquemas 4.5 y 4.8 definen dos ciclos para la formación de PhBpin por borilación C-H directa de benceno (**A** y **B** en el Esquema 4.11), donde el complejo dihidruro-borilo **11** es la especie común. La etapa determinante de la velocidad en ambos ciclos es la ruptura del enlace C-H del areno, estando favorecida en el ciclo **B** con respecto al ciclo **A**.



**Esquema 4.11.** Mecanismo para la borilación de arenos catalizada por **7**, **11** y **12**.

El complejo dihidruro-borilo **11** promueve eficazmente la borilación de benceno, como cabe de esperar de los ciclos mostrados en el Esquema 4.11, tanto con HBpin como con B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> y tanto en ausencia como en presencia de ciclohexeno como aceptor de hidrógeno (Tabla 4.3). Dado que la etapa determinante en ambos ciclos es la ruptura del enlace C-H del areno, empleamos el mismo areno como disolvente a 110 °C. Bajo estas condiciones el borano es mejor agente borilante que el diborano. La olefina también mejora la borilación del areno; la razón es termodinámica, ya que las transformaciones mostradas en el Esquema 4.5 son equilibrios desplazados hacia la derecha, que cambian de dirección bajo exceso de hidrógeno molecular. El complejo trihidruro **7** elimina el H<sub>2</sub> generado catalizando la hidrogenación de ciclohexeno. Mediante el uso de una relación C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>/HBpin de 1.0, PhBpin se aísla con un rendimiento del 90% después de 18 h.

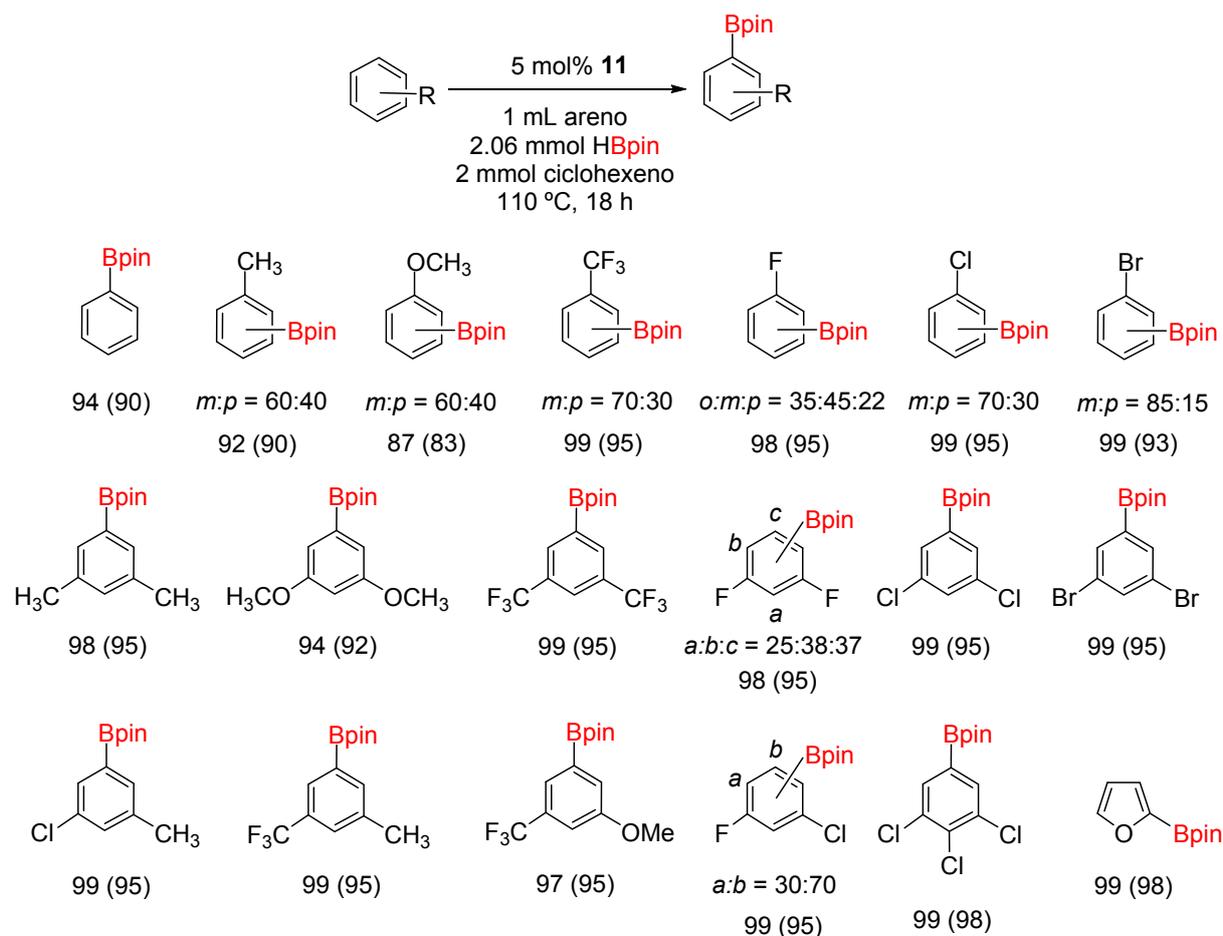
**Tabla 4.3.** Optimización de las condiciones de reacción para la borilación de benceno catalizada por el complejo **11**.<sup>a</sup>

Entrada	Tiempo (h)	Fuente de B	Ciclohexeno	Catalizador (mol%)	Rendimiento (%)
1	24	HBpin	si	5	100
2	24	HBpin	no	5	47
3	24	B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub>	no	5	19
4	24	B <sub>2</sub> Pin <sub>2</sub>	si	5	52
5	20	HBpin	si	5	100
6	18	HBpin	si	5	94
7	18	HBpin	si	2.5	58
8	18	HBpin	si	1	21

<sup>a</sup> 1 mL de benceno, 110 °C, 0.20 mmol de HBpin o 0.10 mmol de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>, 0.2 mmol de ciclohexeno. Los rendimientos fueron determinados por RMN de <sup>1</sup>H.

El complejo **11** también cataliza la borilación directa de enlaces C-H de bencenos mono-, di-, y trisustituidos, así como de furano. Tolera una variedad de grupos funcionales, incluyendo CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl y Br. En las condiciones usadas en la borilación de benceno, los productos borilados se aislan, en todos los casos, con rendimientos prácticamente cuantitativos después de 18 horas, independientemente de la naturaleza electrónica dadora o aceptora de los sustituyentes (Esquema 4.12). Al igual que con los catalizadores clásicos Ir(Bpin)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>, la selectividad de la funcionalización se rige por factores estéricos, los cuales están ligeramente modulados por la influencia electrónica de los sustituyentes del anillo aromático, como cabe de esperar para reacciones controladas por la cinética de la activación del enlace C-H del areno. Por lo tanto, la borilación procede con una alta selectividad para la funcionalización del enlace C-H del anillo aromático menos impedido estéricamente. Tanto tolueno como anisol conducen a productos *meta*- y *para*-sustituidos en una relación molar 60:40. Grupos electroaceptores tales como CF<sub>3</sub>, Cl y Br incrementan la relación *meta:para* (70:30, 70:30 y 80:15, respectivamente). Los bencenos 1,3-disustituidos se borilan exclusivamente en

posición *meta* con respecto a ambos grupos, de acuerdo con las borilaciones estequiométricas mostradas en el Esquema 4.9, mientras que 1,2,3-triclorobenceno y furano conducen a 3,4,5-triclorofenilboronato de pinacolilo y 2-furanboronato de pinacolilo, respectivamente.

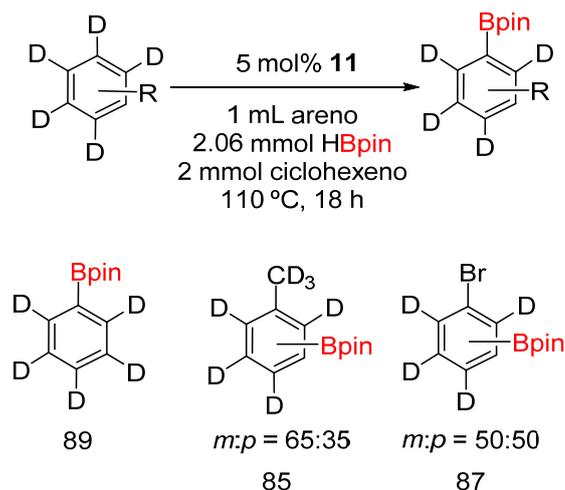


**Esquema 4.12.** Borilación de arenos (rendimiento aislado entre paréntesis).

El menor tamaño y la mayor electronegatividad del átomo del átomo de flúor tienen una marcada influencia en la selectividad. A diferencia de Cl y Br, los arenos fluorados dan mezclas que contienen una alta proporción de compuestos en los que el grupo pinacolborilo está situado *orto* al átomo de flúor. Así, la borilación de fluorobenceno y 1,3-difluorobenceno conduce a mezclas de los tres posibles isómeros,

mientras que con 1-cloro-3-fluorobenceno se obtienen dos productos: el areno con el grupo Bpin dispuesto *orto* al átomo de F (30%) y aquel con la unidad Bpin dispuesta *meta* a ambos haluros (70%). Este comportamiento parece estar relacionado con un aumento de la energía del enlace B-C con la sustitución *orto*-flúor.<sup>110</sup> El efecto ha sido explicado en términos de un incremento de la componente iónica del enlace por efecto inductivo del átomo de flúor situado en posición *orto*.

También hemos analizado la borilación de tolueno-*d*<sub>8</sub> y bromobenceno-*d*<sub>5</sub> (Esquema 4.13) con el fin de conocer la influencia de la sustitución isotópica en la selectividad de la funcionalización. En ambos casos, así como para benceno-*d*<sub>6</sub>, se observó una ligera disminución del rendimiento de la reacción después de 18 horas, lo que podría estar relacionado con la disminución de la velocidad de la reacción como resultado del incremento de la fortaleza del enlace a activar en el areno. En la borilación de tolueno-*d*<sub>8</sub> aumenta ligeramente la selectividad en la posición *meta* (65:35 frente a 60:40). Sin embargo, la borilación de bromobenceno-*d*<sub>5</sub> muestra una reducción significativa de la funcionalización de la posición *meta* con respecto al bromobenceno (50:50 frente a 85:15), obteniéndose una mezcla equimolecular de los isómeros *meta* y *para*. Esto sugiere que la deuteración de arenos monosustituídos con grupos electrodonadores no afecta significativamente la relación entre la fuerza de los enlaces situados en *meta* y *para* con respecto a los sustituyentes, mientras que la deuteración de arenos monosustituídos con grupos electroaceptores incrementa la fortaleza del enlace en posición *meta* con respecto al situado en *para*.



**Esquema 4.13.** Borilación de arenos deuterados.

Ambos complejos **11** y **12** promueven la borilación C-H directa de arenos y cada derivado borilo genera un ciclo catalítico. Además, hay que señalar que el complejo **12** es el homólogo con el ligando xant( $\text{P}^i\text{Pr}_2$ )<sub>2</sub> del intermedio  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\text{L}_2$  mostrado en el Esquema 4.2. Por lo tanto, parece razonable pensar que la borilación directa de enlaces C-H de arenos catalizada por  $\text{Ir}(\text{Bpin})_3\text{L}_2$  tiene lugar a través de un mecanismo más complejo que el mostrado en el Esquema 4.2. De acuerdo con nuestras observaciones, el mecanismo debería estar definido por tres ciclos, en los que los complejos  $\text{Ir}(\text{Bpin})_3\text{L}_2$ ,  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\text{L}_2$  e  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\text{L}_2$  estarían involucrados como intermedios clave, aunque las etapas elementales dentro de cada ciclo deberían ser similares a las mostradas en el Esquema 4.2.

#### 4.6. Conclusiones

El estudio cinético de la activación del enlace B-H de pinacolborano promovida por el trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (Esquema 4.5) y de la activación del enlace C-H de benceno mediada por los derivados hidruro-borilo resultantes  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  e  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (Esquema 4.8)

han revelado que estos tres compuestos están implicados en dos ciclos catalíticos para la borilación directa de enlaces C-H de arenos, que tienen el dihidruro  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  como intermedio común (Esquema 4.11). La presencia de ligandos hidruro básicos en estos compuestos saturados facilita la coordinación del enlace B-H del borano al centro metálico, ya que pueden unirse al centro de boro ácido. La adición del borano a uno de los ligandos hidruro conduce a intermedios  $\kappa^1$ -dihidruroborato, que disocian el átomo de oxígeno coordinado de la disfosfina y seguidamente coordinan el enlace B-H libre del grupo dihidruroborato formado. Una vez coordinado el enlace B-H, su activación (Esquema 4.7) así como la activación del enlace C-H del areno (Esquema 4.10) siguen las pautas habituales. La ruptura C-H es la etapa determinante de la velocidad en ambos ciclos, siendo más rápida la adición oxidante del enlace C-H a  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  que a  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ . El complejo  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  es el homólogo con un ligando  $\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2$  de los intermedios  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\text{L}_2$  en el ciclo propuesto generalmente para la borilación directa de enlaces C-H de arenos en presencia de los catalizadores clásicos  $\text{Ir}(\text{Bpin})_3\text{L}_2$ .

En resumen, este estudio señala dos aspectos de interés: primero, los hidruros son ligandos cooperativos en reacciones de activación de enlaces B-H, ya que facilitan la coordinación del borano al centro metálico y por tanto son útiles y deseables en catalizadores de borilación junto con grupos monodentados borilo; y segundo, la borilación catalítica de enlaces C-H de arenos con boranos tiene lugar mediante varios ciclos que coexisten. Esto es debido a la presencia de intermedios  $\text{L}_m\text{M}(\text{BR}_2)_n$  y  $\text{L}_m\text{MH}_x(\text{BR}_2)_{n-x}$ , que están en equilibrio durante la reacción. Cada especie de esta clase da lugar a un ciclo catalítico diferente. Todos estos ciclos están formados por etapas elementales similares.



## ***Capítulo 5:***

***Sililación de arenos catalizada por un complejo polihidruro de iridio con un ligando POP: análisis cinético de las etapas elementales***

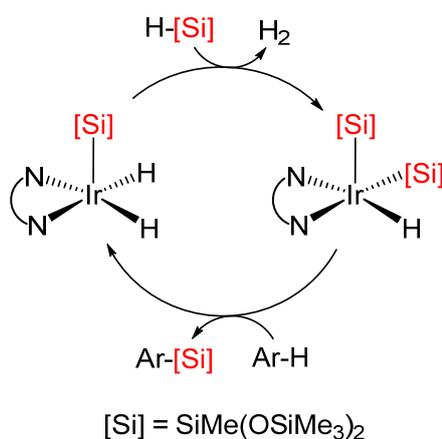


## 5.1. Introducción

La sililación intermolecular de enlaces C-H de arenos sin necesidad de grupos directores es otro ejemplo de gran interés de las reacciones de acoplamiento cruzado descritas en el Esquema 4.1. Los productos sililados son precursores útiles de polímeros comerciales y copolímeros y también se emplean como intermedios en síntesis orgánica. Estas reacciones son más respetuosas con el medio ambiente que los procedimientos clásicos de síntesis de arilsilanos, minimizando la formación de subproductos, y permiten la formación de productos con regioselectividades alternativas.<sup>111</sup> La catálisis implica etapas de activación del enlace Si-H del silano<sup>112</sup> y de un enlace C-H del areno<sup>89d,90a-c,91c,113</sup> previas al acoplamiento de los sustratos. Aunque los derivados sililo de metales de transición son un grupo destacado de compuestos, comparables en importancia con la de los derivados arilo, hay significativamente menos información acerca de la ruptura del enlace Si-H de silanos que sobre la activación de enlace C-H de arenos. Dos características distinguen al silicio del carbono y del hidrógeno: su mayor carácter electropositivo y su hipervalencia. Como consecuencia, se han propuesto una mayor variedad de interacciones M-HSi que M-HC, mientras que todavía no se ha alcanzado un consenso sobre cómo distinguirlos.<sup>112b,114</sup> Se ha dedicado mucho esfuerzo a la estabilización y caracterización de estas interacciones, mientras que el proceso de ruptura Si-H ha recibido menos atención. A menudo, los compuestos M-HSi son considerados como imágenes fijas de una situación más que como especies transitorias en el camino a la activación del enlace Si-H.<sup>115</sup>

Los catalizadores para la sililación de enlaces C-H de arenos incluyen complejos de rutenio,<sup>116</sup> rodio,<sup>117</sup> iridio,<sup>118</sup> níquel,<sup>119</sup> platino,<sup>120</sup> y algunos de metales de tierras raras.<sup>121</sup> El conocimiento acerca de la identidad de las especies a través de las cuales estos catalizadores funcionalizan el enlace C-H es escaso. Recientemente, se ha propuesto que

los sistemas de iridio generados a partir del dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno) y ligandos fenantrolina operan a través de un único ciclo en el que participan tanto complejos dihidruro-sililo como hidruro-disililo (Esquema 5.1). De una manera secuencial, el primero activa el enlace Si-H del silano, mientras que el segundo adiciona un enlace C-H del areno para promover posteriormente el acoplamiento sililo-arilo.<sup>118n</sup>



**Esquema 5.1.** Sililación de arenos mediada por especies dihidruro-sililo e hidruro-disililo.

Los ligandos utilizados para estabilizar los catalizadores de sililación de enlaces C-H son generalmente monodentados y bidentados. Sin embargo, los ligandos pincer apenas se han utilizado. Hasta donde sabemos, únicamente un catalizador con un ligando pincer ha sido empleado con anterioridad a nuestro trabajo. En 2007, Tilley y sus colaboradores publicaron que el complejo  $\text{Ir}(\kappa^3\text{-NSiN})\text{H}(\text{OTf})(\text{COE})$  (NSiN = bis(8-quinolil)metilsililo, OTf = triflato, COE = cicloocteno) es activo en reacciones de redistribución de arilsilanos y de sililación deshidrogenativa de arenos.<sup>122</sup>

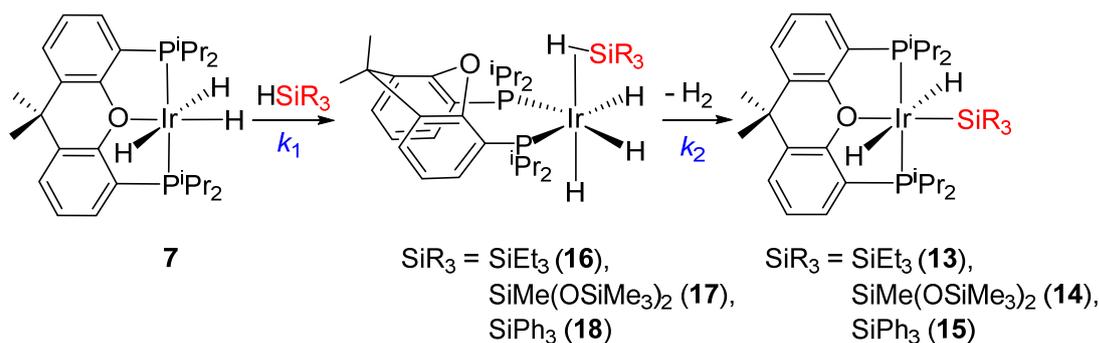
En el capítulo anterior, hemos visto que el trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  cataliza la borilación directa de arenos con la ayuda de derivados dihidruro-borilo e hidruro-diborilo. Estos tres compuestos forman dos ciclos catalíticos en los que el

complejo dihidruro-borilo es el intermedio común, debido a su capacidad para activar tanto enlaces B-H como C-H (Esquema 4.11).

La relación diagonal entre los elementos de las filas 2 y 3 de la Tabla Periódica es bien conocida, siendo particularmente marcada para boro y silicio.<sup>70</sup> Teniendo esto en cuenta, razonamos que el complejo  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  también debería ser un catalizador eficiente para la sililación de arenos. Así, y con el objetivo de construir un ciclo catalítico para la sililación C-H de arenos relacionado con los mostrados en el Esquema 4.11, decidimos estudiar la activación del enlace Si-H de silanos promovida por este complejo trihidruro y la activación del enlace C-H de arenos promovida por los derivados sililo resultantes, prestando especial atención a la cinética de los procesos y los intermedios de la reacción. Este capítulo demuestra que los procesos de sililación C-H de arenos promovidos por iridio también pueden tener lugar a través de complejos trihidruro y dihidruro-sililo sin la ayuda de especies hidruro-disililo.

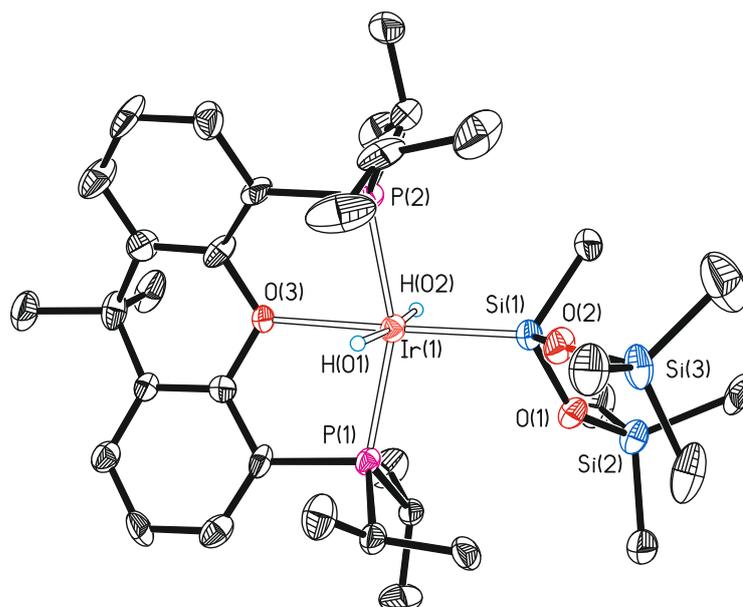
## 5.2. Activación del enlace Si-H

El complejo trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**7**) activa el enlace Si-H de silanos como trietilsilano, 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano y trifenilsilano (Esquema 5.2), de acuerdo con la ya mencionada relación diagonal entre boro y silicio. El tratamiento de disoluciones de tolueno de **7** con 1.0 equivalentes de los silanos, a temperatura ambiente, durante 18 horas conduce a los correspondientes derivados dihidruro-sililo  $\text{IrH}_2(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$  (**13**),  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$  (**14**),  $\text{SiPh}_3$  (**15**)) e hidrógeno molecular. Los complejos **13-15** fueron aislados como sólidos blancos en rendimientos del 49-55%.



**Esquema 5.2.** Reacción de **7** con silanos.

El complejo **14** se caracterizó por análisis de difracción de rayos X. La estructura, que tiene dos moléculas químicamente equivalentes pero cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica (la Figura 5.1 muestra una de ellas), revela una disposición *trans* para los ligandos hidruro ( $\text{H(01)-Ir(1)-H(02)} = 173(3)$  y  $169(7)^\circ$ ). El poliedro de coordinación alrededor del centro de iridio puede racionalizarse como un octaedro distorsionado con la éter-difosfina coordinada de modo *mer* ( $\text{P(1)-Ir(1)-P(2)} = 156.82(15)^\circ$  y  $161.33(14)^\circ$   $\text{P(1)-Ir(1)-O(3)} = 82.0(3)^\circ$  y  $81.1(3)^\circ$ , y  $\text{P(2)-Ir(1)-O(3)} = 81.5(3)$  y  $81.3(3)^\circ$ ) y el grupo sililo situado *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ( $\text{Si(1)-Ir(1)-O(3)} = 170.4(3)^\circ$  y  $172.8(3)^\circ$ ). Las longitudes de enlace  $\text{Ir(1)-Si(1)}$  de  $2.262(4)$  Å y  $2.271(4)$  Å son comparables a las publicadas para otros complejos sililo de iridio(III).<sup>123</sup> Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  de los derivados **13-15**, en benceno-*d*<sub>6</sub>, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 5.1. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , la característica más destacable es la señal correspondiente a los ligandos hidruro equivalentes, que aparece como un triplete ( $^2J_{\text{H-P}} = 17$  Hz) entre -5.2 y -6.2 ppm. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestran un singlete entre 44 y 54 ppm, de acuerdo con la presencia en los complejos de grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  contiene una señal Ir-Si, que se observa como un triplete ( $^2J_{\text{Si-P}} = 10$  Hz) entre -9 y -59 ppm.

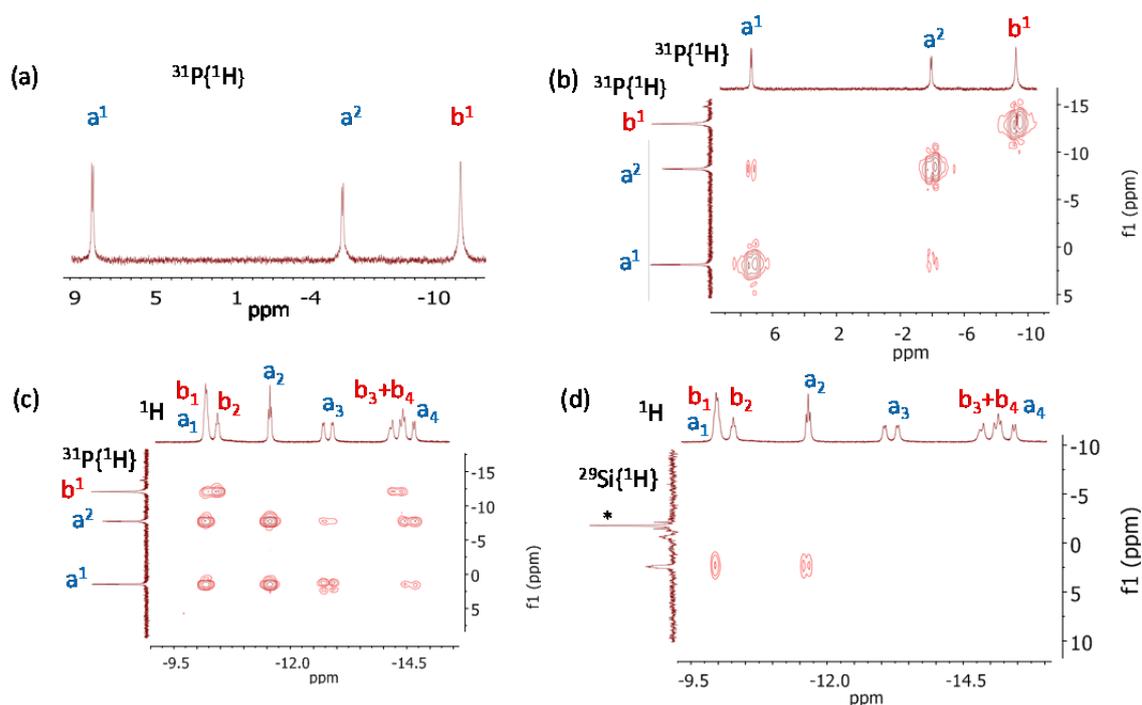


**Figura 5.1.** Diagrama molecular del complejo **14** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Ir(1)-P(1) = 2.252(4), 2.245(4), Ir(1)-P(2) = 2.263(4), 2.262(4), Ir(1)-O(3) = 2.339(9), 2.324(9), Ir(1)-Si(1) = 2.262(4), 2.271(4); P(1)-Ir(1)-P(2) = 156.83(15), 161.33(14), P(1)-Ir(1)-O(3) = 82.0(3), 81.1(3), P(2)-Ir(1)-O(3) = 81.5(3), 81.4(3), P(1)-Ir(1)-Si(1) = 98.91(15), 98.00(15), P(2)-Ir(1)-Si(1) = 100.05(15), 100.18(16), H(01)-Ir(1)-H(02) = 173(7), 169(7), Si(1)-Ir(1)-O(3) = 170.4(3), 172.8(3).

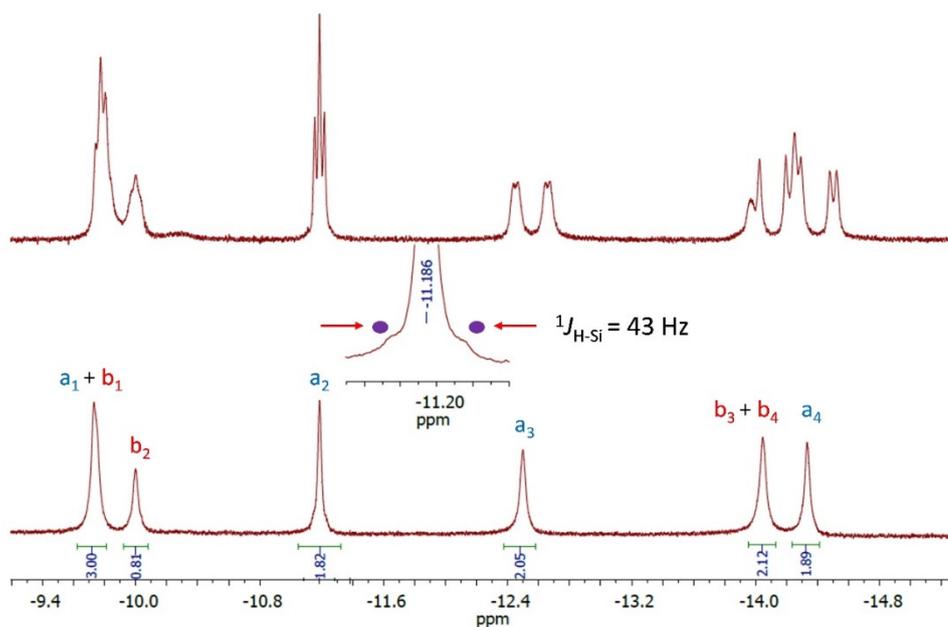
El seguimiento de las activaciones por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $d_8$  revela que las reacciones son cuantitativas y tienen lugar a través de los intermedios **16-18** que se muestran en el Esquema 5.2. A temperatura ambiente las resonancias características de estas especies transitorias son una señal ancha centrada entre -11.2 y -12.2 ppm en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y una señal ancha entre -1 y -5 ppm en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La vida media de estos intermedios depende de los sustituyentes del átomo de silicio, aumentando en la secuencia  $\text{SiPh}_3 < \text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2 < \text{SiEt}_3$ . La vida media del intermedio **16** es lo suficientemente larga como para permitir su estudio espectroscópico a 183 K. La Figura 5.2 muestra los

espectros de RMN más informativos a esta temperatura. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (a) muestra dos dobletes ( $^2J_{\text{P-P}} = 18$  Hz) a 8.7 (a<sup>1</sup>) y -5.9 (a<sup>2</sup>) ppm y un singlete ancho a -12.8 (b<sup>1</sup>) ppm. El espectro COSY  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  (b) confirma que los dobletes corresponden a la misma molécula (**16A**), que contiene una difosfina  $\kappa^2$ -P,P-*cis* con grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  inequivalentes, mientras que la señal ancha singlete pertenece a otra especie con la difosfina  $\kappa^2$ -P,P-*cis* con los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes (**16B**). La relación molar entre ellos es aproximadamente de 2:1. El espectro de correlación  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  a más de un enlace (HMBC) (c) revela señales de hidruro para **16A** a 9.7 (a<sub>1</sub>), -11.2 (a<sub>2</sub>), -12.6 (a<sub>3</sub>), y -14.4 (a<sub>4</sub>) ppm, mientras que las de **16B** se observan a -9.7 (b<sub>1</sub>), -10.0 (b<sub>2</sub>), y -14.2 (b<sub>3</sub>+b<sub>4</sub>) ppm. De acuerdo con la relación molar **16A**: **16B** de 2:1, el espectro de RMN de  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  en la zona de campo alto (Figura 5.3) muestra una relación de intensidad a<sub>1</sub>+b<sub>1</sub>:b<sub>2</sub>:a<sub>2</sub>:a<sub>3</sub>:b<sub>3</sub>+b<sub>4</sub>:a<sub>4</sub> de 3:1:2:2:2:2. Además, sobre la base de este espectro y del de  $^1\text{H}$ , se puede deducir una disposición *trans* de los hidruros correspondientes a señales a<sub>3</sub> y a<sub>4</sub> y los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  de **16A** ( $^2J_{\text{H-P}} = 104$  y 113 Hz, respectivamente), y entre los hidruros asignados a la señal b<sub>3</sub> + b<sub>4</sub> y los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  de **16B**. La resonancia b<sub>3</sub> + b<sub>4</sub> es la parte AA' de un sistema de espín AA'XX' con  $^2J_{\text{A-X}} = ^2J_{\text{A'-X'}} = 116$  Hz. El desacoplamiento del núcleo  $^{31}\text{P}$  permite observar satélites de  $^{29}\text{Si}$  en la señal a<sub>2</sub>. A primera vista, el valor de  $^1J_{\text{H-Si}}$  de 43 Hz sugiere cierto grado de interacción Si-H y la formación de un “*producto de adición oxidante simétrica*”.<sup>124</sup> El espectro de correlación bidimensional a un enlace (HMQC)  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  (d), que contiene una señal de cruce entre la resonancia a<sub>2</sub> y la resonancia Ir-Si, que se observa a 2.8 ppm en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ , también apoya la interacción de Si-H en **16A** y el valor de  $^1J_{\text{H-Si}}$ . Este espectro bidimensional también es consistente con la interacción Si-H en **16B**, mostrando una señal de cruce entre las señales Ir-Si y b<sub>1</sub>, aunque en este caso el valor de  $^1J_{\text{H-Si}}$  no se puede medir. La interpretación conjunta de todas estas características espectroscópicas sugiere que **16** existe en disolución como una

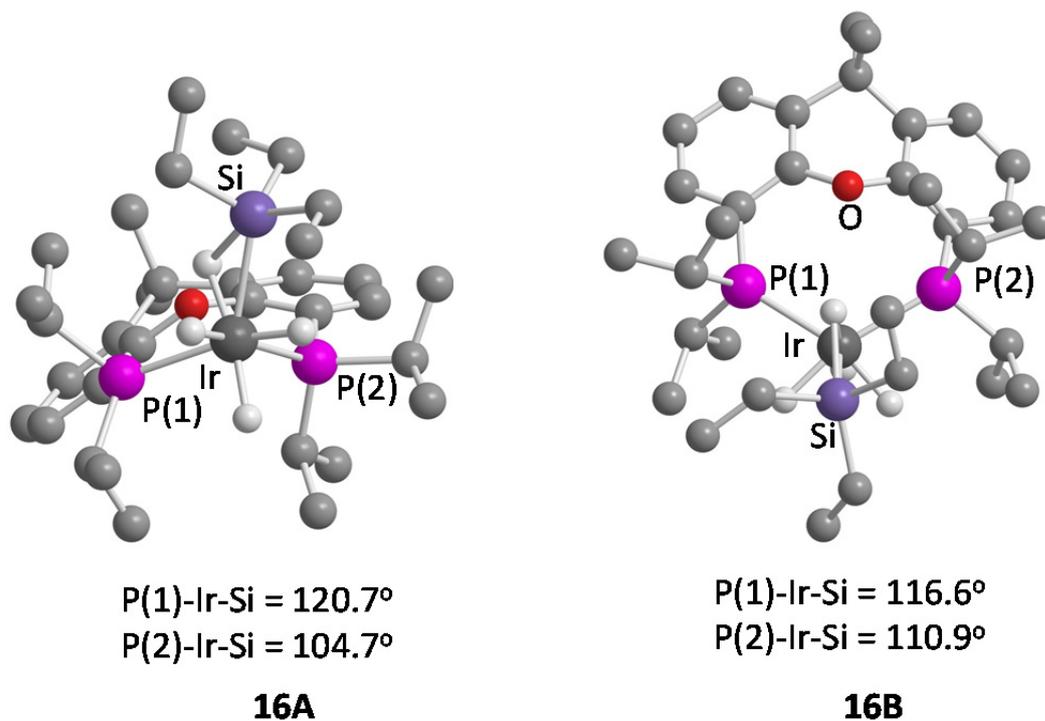
mezcla de las especies **16A** y **16B** con estructuras similares a las calculadas por Schley y colaboradores para el compuesto  $\text{IrH}_4(\text{SiEt}_3)(\text{PPh}_3)_2$ ;<sup>125</sup> es decir, un octaedro formado por la difosfina coordinada de modo  $\kappa^2$ -PP-*cis*, tres hidruros en disposición *fac*, y el enlace Si-H situado *trans* a un hidruro. La optimización de esta estructura mediante cálculos DFT (Figura 5.4) muestra el átomo de silicio en posición *anti* con respecto al oxígeno de la difosfina. Manteniendo esta disposición hay varios rotámeros que involucran los sustituyentes alquilo de la difosfina y silano. Los sustituyentes isopropilo de los grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  pueden estar dispuestos en posiciones eclipsadas o alternadas, lo que da lugar a estructuras con grupos  $\text{P}^i\text{Pr}_2$  equivalentes o inequivalentes, de acuerdo con las observaciones espectroscópicas. La disposición de los grupos isopropilo cambia ligeramente la posición del átomo de silicio, modificando los ángulos P-Ir-Si.



**Figura 5.2.** (a) Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.46 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 183 K); (b) espectro COSY  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  (202.46 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 183 K); (c) espectro HMBC  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$  (202.46/500.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 183 K); y (d) espectro de RMN de HMQC  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  (99.36/500.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 183 K; \* exceso de  $\text{HSiEt}_3$ ) de **16**.

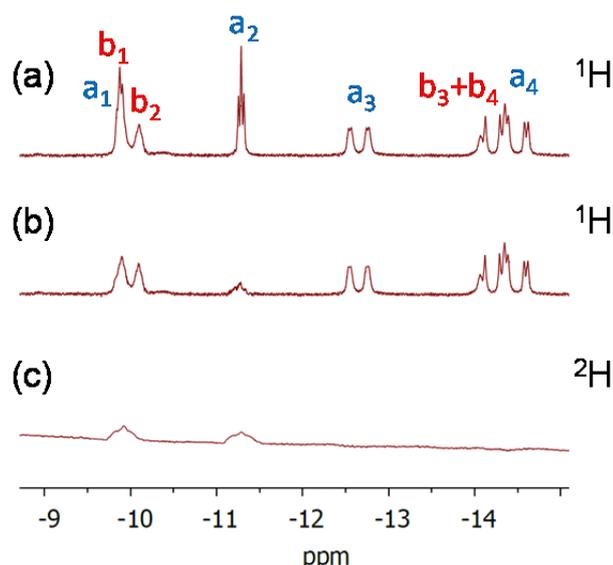


**Figura 5.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (arriba) y  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  (abajo) (400 MHz, tolueno- $d_8$ , zona de campo alto) a 183 K de **16**. Los puntos violeta señalan los satélites de  $^{29}\text{Si}$  en la resonancia  $a_2$ .



**Figura 5.4.** Estructuras optimizadas para **16**. Los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) han sido omitidos por claridad.

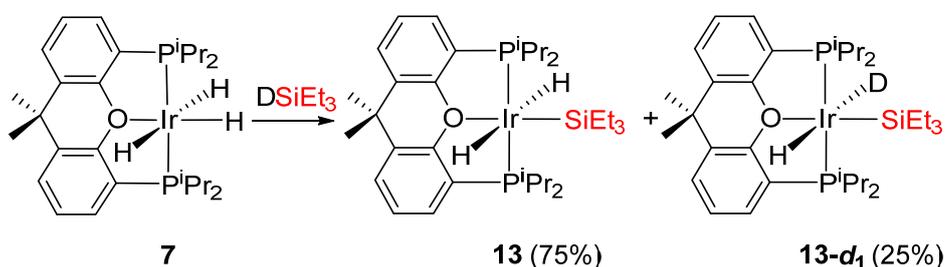
El criterio del valor de  $^1J_{\text{H-Si}}$  es ambiguo a la hora de caracterizar la naturaleza de la interacción Si-H. Así, decidimos preparar una especie monodeuterada **16**, por reacción de **7** con  $\text{Et}_3\text{SiD}$ , después de razonar que la ruptura del enlace Si-D debería dar lugar a la distribución del deuterio en todas las posiciones hidruro, ya que a temperatura ambiente las seis señales que se observan a 183 K coalescen en una única señal, mientras que si el enlace Si-D se mantuviera, sólo se deberían modificar las intensidades de las señales  $b_1$  y  $a_2$ . La zona de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  del intermedio **16** monodeuterado a 183 K (Figura 5.5) apoya claramente la segunda posibilidad; es decir, los intermedios **16-18** son especies en el camino hacia la ruptura del enlace Si-H.



**Figura 5.5.** Zona de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 183 K de **16** (500 MHz, tolueno- $d_8$ ) (a), y **16-d** (b), y del espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (76.77 MHz, tolueno) de **16-d** (c).

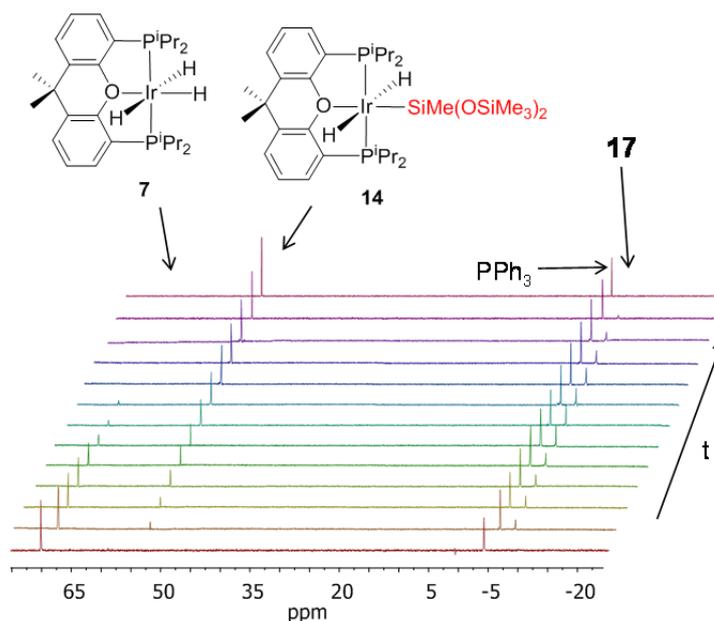
Tras aclarar la naturaleza de los intermedios **16**, posteriormente analizamos el deuterio presente en el producto final de la reacción de **7** con  $\text{DSiEt}_3$ . La reacción conduce a una mezcla 75:25 de los isotopómeros **13** y **13-d<sub>1</sub>** (Esquema 5.3), con alrededor de un 12% de deuterio en las posiciones hidruro. La presencia de **13** en la mezcla indica

que no se crea una vacante de coordinación en **7** por eliminación reductora de hidrógeno molecular, a pesar de su carácter saturado. Esta eliminación reductora tiene lugar después de la ruptura del enlace Si-D. Además, el menor porcentaje de **13-d<sub>1</sub>** en la mezcla es consistente con una eliminación reductora rápida, que está gobernada únicamente por la energía del enlace H-D. La etapa determinante del proceso global de activación del enlace Si-H es la ruptura de dicho enlace. De acuerdo con esto, el cambio de HSiEt<sub>3</sub> por DSiEt<sub>3</sub> se traduce en una desaceleración significativa de la reacción.



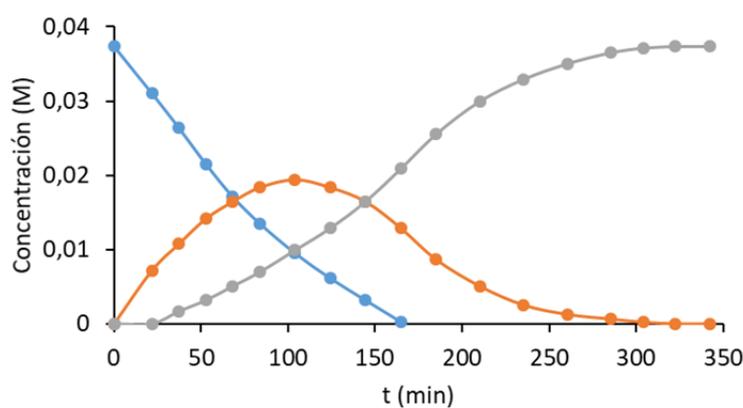
**Esquema 5.3.** Reacción de **7** con DSiEt<sub>3</sub>.

Los experimentos de marcaje isotópico descritos sólo proporcionan una imagen cualitativa de la activación del enlace Si-H promovida por **7**. Para obtener una visión cuantitativa del proceso, llevamos a cabo el estudio cinético de la secuencia de reacción mostrada en el Esquema 5.2. Seleccionamos 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano como modelo de silano dado que la vida-media de la especie **17** es intermedia entre las de **18** y **16**. El estudio se realizó mediante espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, en tolueno, en condiciones de *pseudo*-primer orden, utilizando concentraciones de silano entre 0.76 y 1.52 M, para una concentración inicial de **7** ([**7**]<sub>0</sub>) de 0.037 M, y en el rango de temperaturas 278-298 K. La Figura 5.6 muestra el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la mezcla de reacción, en función del tiempo, a 288 K, para una concentración de silano de 1.12 M.



**Figura 5.6.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.4 MHz, tolueno, 288 K) mostrando un ejemplo representativo de la reacción de **7** con 1.12 M de  $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$  (patrón interno  $\text{PPh}_3$ ).

La dependencia de las cantidades de **7**, **17**, y **14** con el tiempo (Figura 5.7) es la esperada para dos reacciones irreversibles consecutivas y se ajustan a las ecuaciones 5.1-5.3, respectivamente.<sup>126</sup>



**Figura 5.7.** Composición de la mezcla en función del tiempo de reacción para la reacción de 0.037 M de **7** con 1.12 M de  $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$  a 298 K: **7** (•), **17** (•), **14** (•).

$$[\mathbf{7}] = [\mathbf{7}]_0 e^{-k_1^{obs} t} \quad (\text{ec. 5.1})$$

$$[\mathbf{17}] = \frac{[\mathbf{7}]_0 k_1^{obs}}{k_2 - k_1^{obs}} \left[ e^{-k_1^{obs} t} - e^{-k_2 t} \right] \quad (\text{ec. 5.2})$$

$$[\mathbf{14}] = [\mathbf{7}]_0 + \frac{[\mathbf{7}]_0}{k_1^{obs} - k_2} \left[ k_2 e^{-k_1^{obs} t} - k_1^{obs} e^{-k_2 t} \right] \quad (\text{ec. 5.3})$$

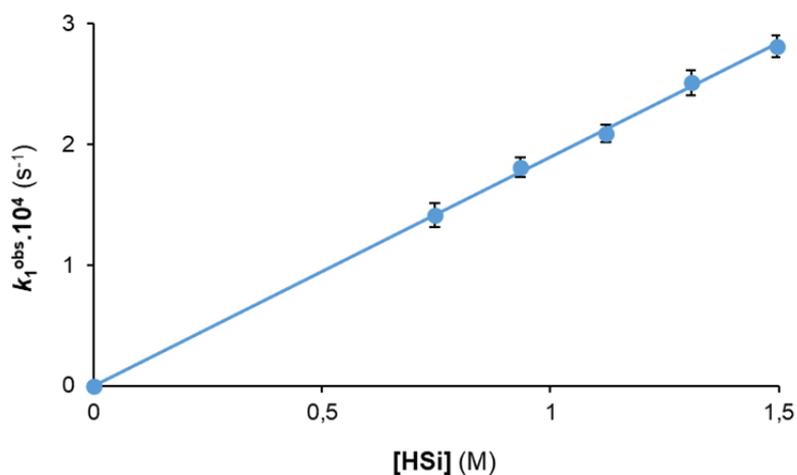
dónde

$$k_1^{obs} = k_1 [\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2] \quad (\text{ec. 5.4})$$

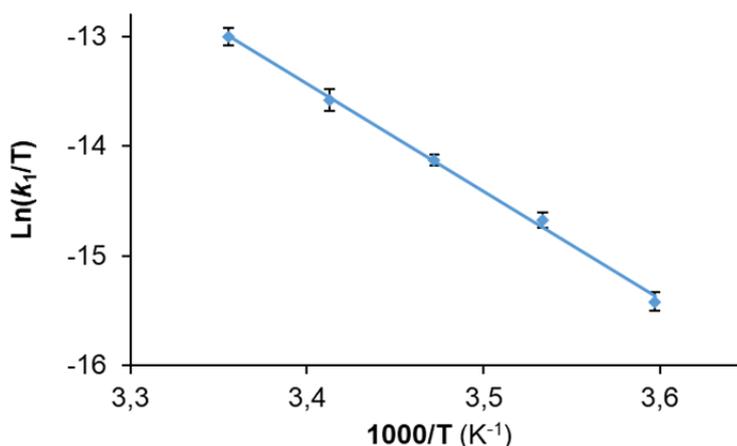
Los valores de  $k_1^{obs}$ ,  $k_1$  y  $k_2$ , para cada temperatura, obtenidos a partir de estas expresiones se recogen en la Tabla 5.1. La representación de  $k_1^{obs}$  frente a  $[\text{HSiMe}(\text{SiOMe}_3)_2]$  (Figura 5.8) conduce a un valor de  $k_1$  a 288 K de  $1.89 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , mientras que el valor de  $k_2$  a esta temperatura es  $2.38 \pm 0.7 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Los parámetros de activación para la coordinación del silano, calculados a partir del análisis de Eyring (Figura 5.9), son  $\Delta H_1^\ddagger = 19.5 \pm 2.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S_1^\ddagger = -7.5 \pm 3.4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Estos valores conducen a una energía de activación  $\Delta G_1^\ddagger$  a 298 K de  $21.7 \pm 3.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . El análisis de Eyring de la transformación de **17** en **14** (Figura 5.10) rinde valores de  $\Delta H_2^\ddagger = 23.1 \pm 2.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S_2^\ddagger = 0.5 \pm 3.1 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ , que conducen a una energía de activación a 298 K de  $23.0 \pm 3.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Tabla 5.1.** Constantes de velocidad para las transformaciones de **7** en **17** ( $k_1^{\text{obs}}$  y  $k_1$ , calculadas a partir de las ecuaciones 5.1 y 5.4, respectivamente) y de **17** en **14** ( $k_2$ , calculada a partir de la ecuación 5.3).

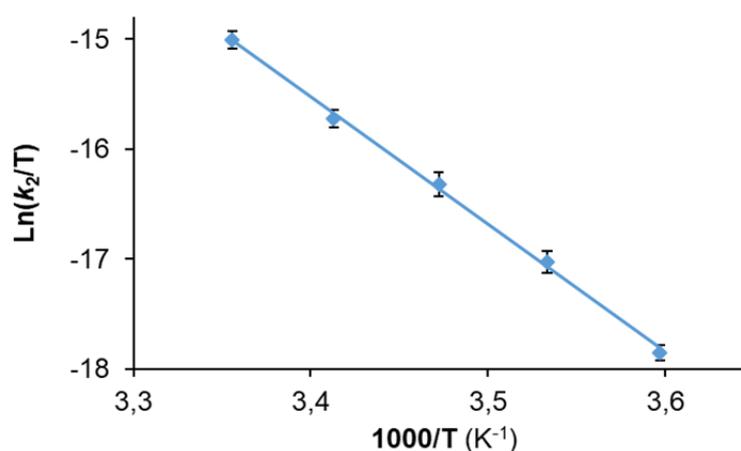
T	[7] <sub>0</sub>	[HSi]	[DSi]	$k_1^{\text{obs}} \times 10^{-4}$	$k_1 \times 10^{-4}$	$k_2 \times 10^{-5}$
(K)	(M)	(M)	(M)	(s <sup>-1</sup> )	(M <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )
278	0.037	1.12	-	(0.63 ± 0.07)	(0.56 ± 0.07)	(0.49 ± 0.04)
283	0.037	1.12	-	(1.36 ± 0.06)	(1.21 ± 0.06)	(1.14 ± 0.10)
288	0.037	1.12	-	(2.34 ± 0.04)	(2.09 ± 0.04)	(2.36 ± 0.11)
293	0.037	1.12	-	(4.12 ± 0.10)	(3.68 ± 0.10)	(4.36 ± 0.04)
298	0.037	1.12	-	(7.53 ± 0.08)	(6.72 ± 0.08)	(9.07 ± 0.07)
288	0.037	-	1.12	(2.02 ± 0.05)	(1.80 ± 0.05)	(1.03 ± 0.10)
293	0.037	-	1.12	(3.52 ± 0.08)	(3.14 ± 0.08)	(1.77 ± 0.09)
298	0.037	-	1.12	(6.49 ± 0.07)	(5.79 ± 0.07)	(3.78 ± 0.12)
288	0.037	0.76	-	(1.41 ± 0.10)	(1.86 ± 0.10)	(2.32 ± 0.07)
288	0.037	0.95	-	(1.81 ± 0.06)	(1.91 ± 0.06)	(2.43 ± 0.10)
288	0.037	1.33	-	(2.51 ± 0.08)	(1.88 ± 0.08)	(2.45 ± 0.09)
288	0.037	1.52	-	(2.81 ± 0.07)	(1.85 ± 0.07)	(2.33 ± 0.07)



**Figura 5.8.** Representación de  $k_1^{\text{obs}}$  frente a  $[\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2]$ .



**Figura 5.9.** Representación de Eyring para la transformación de **7** en **17**.

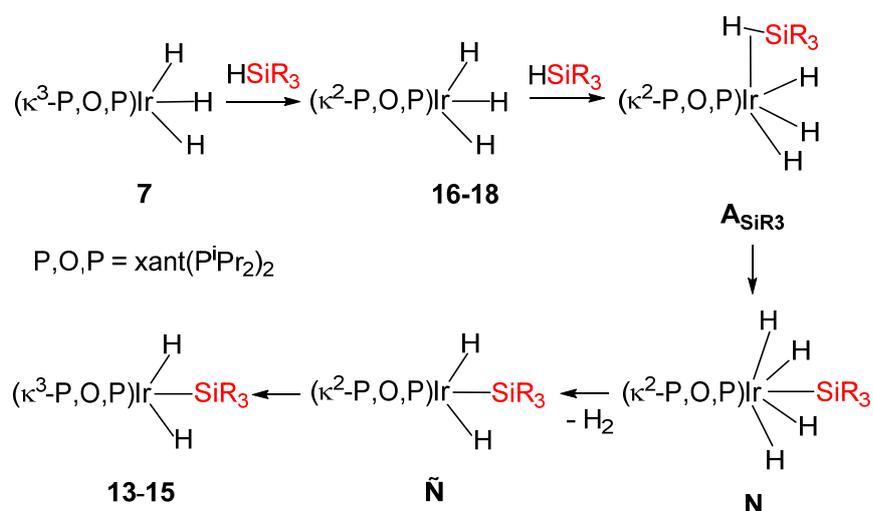


**Figura 5.10.** Representación de Eyring para la transformación de **17** en **14**.

El valor negativo de la entropía de activación para la formación de **17** es consistente con el carácter intermolecular del proceso y sugiere un estado de transición ordenado que implica la participación del silano. Dado que el complejo **7** es saturado y la coordinación del enlace Si-H requiere el cambio de  $\kappa^3$  a  $\kappa^2$  en la coordinación de la difosfina, por disociación del oxígeno hemilábil, ese valor de entropía sugiere una interacción hipervalente hidruro-silicio previa a la disociación del oxígeno. Dicha interacción, que se rompe en la coordinación, debería disminuir la energía de activación de la disociación. El valor de la entropía de activación de la transformación de **17** en **14**, próxima a cero, está de acuerdo con la naturaleza rápida de la eliminación del hidrógeno

molecular e indica que la ruptura del enlace Si-H es la etapa determinante de la velocidad. La Tabla 5.1 también recoge los valores de las constantes de velocidad  $k_1^{\text{obs-d}}$  y  $k_2^{\text{d}}$  obtenidos para las reacciones con  $\text{DSiMe(OSiMe}_3)_2$ . La relación  $k_1^{\text{obs}}/k_1^{\text{obs-d}}$  de  $1.16 \pm 0.01$  confirma que el silano, aunque está presente, no tiene una participación directa en el estado de transición determinante de la velocidad de la transformación de **7** en **17**. Por el contrario, la relación  $k_2^{\text{obs}}/k_2^{\text{d}}$  conduce a un efecto isotópico primario de  $2.40 \pm 0.11$ , lo que corrobora que la ruptura del enlace Si-H es la etapa determinante para la formación de **14**.<sup>50a</sup>

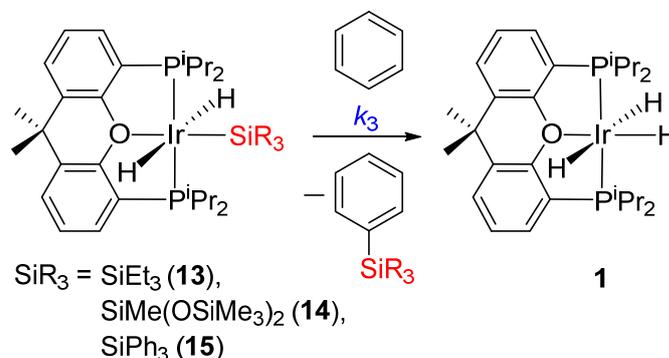
El Esquema 5.4 resume la activación del enlace Si-H de silanos promovida por el trihidruro **7**, sobre la base de los resultados anteriormente mencionados. La disociación del éter hemilábil de la difosfina asistida por el silano conduce a los intermedios insaturados **M**, que posteriormente coordinan el silano para dar las especies **16-18**. La adición oxidante del enlace coordinado Si-H, en la etapa determinante de la velocidad, conduce a **N**. Estos últimos eliminan rápidamente hidrógeno molecular para dar **Ñ**. Finalmente, la recoordiación del grupo éter de la difosfina conduce a los complejos **13-15**.



**Esquema 5.4.** Activación del enlace Si-H de silanos promovida por **7**.

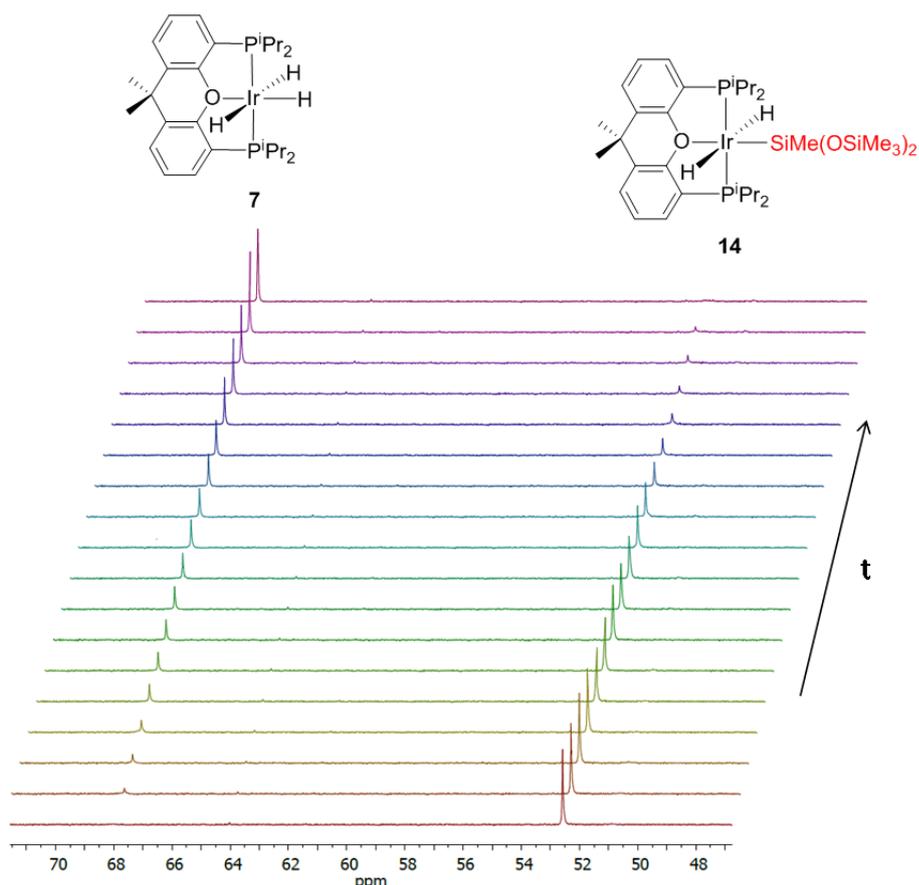
### 5.3. Activación del enlace C-H

Los complejos dihidruro-sililo **13-15** reaccionan con benceno para dar  $R_3Si-Ph$  y el derivado trihidruro **7** (Esquema 5.5).



**Esquema 5.5.** Reacciones de los complejos **13-15** con benceno.

La transformación de **14** a **7** fue monitorizada por espectroscopía de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en función del tiempo entre 333 y 353 K. La disminución de **14** con el correspondiente aumento de **7** (Figura 5.11) es una función exponencial del tiempo, que se ajusta a la expresión de primer orden mostrada en la ecuación 5.5, donde  $[14]_0$  y  $[14]$  son las concentraciones de **14** a tiempo cero y a tiempo  $t$ , respectivamente. Los valores obtenidos para  $k_3$  se recogen en la Tabla 5.2. Los parámetros de activación obtenidos del análisis de Eyring (Figura 5.12) son  $\Delta H_3^\ddagger = 23.2 \pm 2.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S_3^\ddagger = -12.2 \pm 2.9 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estos valores conducen a una energía de activación  $\Delta G_3^\ddagger$  a 298 K de  $26.8 \pm 3.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La velocidad de reacción de **14** con benceno- $d_6$  es significativamente más lenta que con benceno. La relación  $k_3/k_3^d$  conduce a un efecto isotópico primario de  $3.1 \pm 0.1$ , lo que indica que la etapa determinante de la velocidad del acoplamiento es la ruptura del enlace aromático C-H.

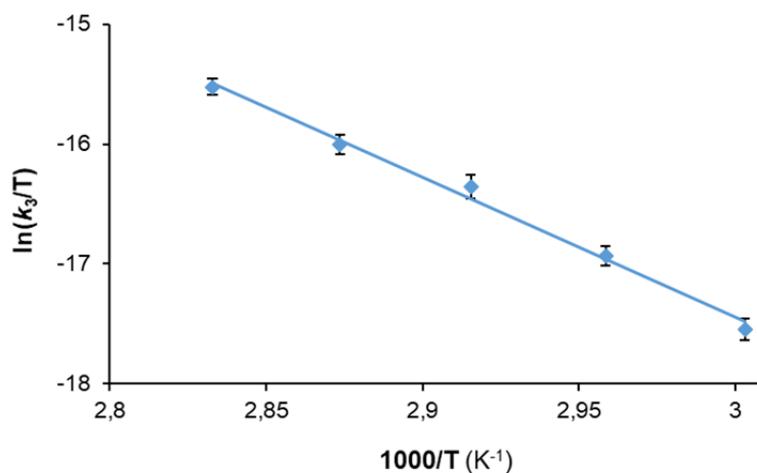


**Figura 5.11.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.4 MHz, benceno, 348 K) mostrando un ejemplo representativo de conversión del complejo **14** al derivado **7** en función del tiempo.

$$\ln \frac{[\mathbf{14}]}{[\mathbf{14}]_0} = -k_3 t \quad (\text{ec. 5.5})$$

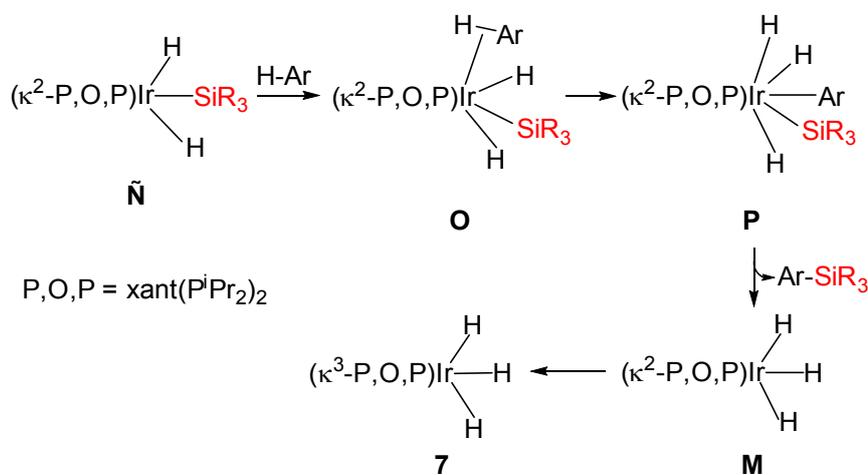
**Tabla 5.2.** Constantes de velocidad para la transformación de **14** en **7** ( $k_3$ ).

T (K)	$[\mathbf{14}]_0$ (M)	Areno	$k_3 \times 10^{-5}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
333	0.037	$\text{C}_6\text{H}_6$	$0.81 \pm 0.08$
338	0.037	$\text{C}_6\text{H}_6$	$1.49 \pm 0.07$
343	0.037	$\text{C}_6\text{H}_6$	$2.71 \pm 0.10$
348	0.037	$\text{C}_6\text{H}_6$	$3.92 \pm 0.07$
353	0.037	$\text{C}_6\text{H}_6$	$6.41 \pm 0.05$
343	0.037	$\text{C}_6\text{D}_6$	$0.88 \pm 0.08$



**Figura 5.12.** Representación de Eyring para la transformación de **14** en **7**.

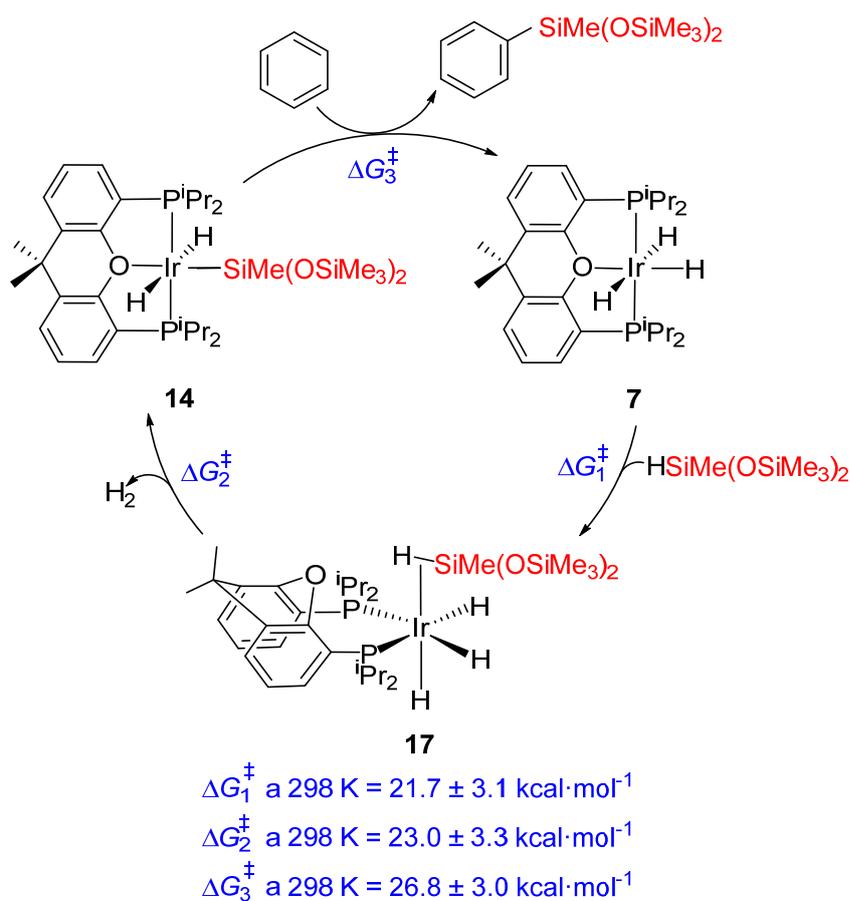
Estos resultados son consistentes con un mecanismo clásico para la activación del enlace C-H del areno, que puede resumirse de acuerdo con el Esquema 5.6. La coordinación del sustrato orgánico al centro metálico de los intermedios insaturados  $\tilde{\mathbf{N}}$  que se muestran en el Esquema 5.4 conduciría a los derivados- $\sigma$  **O**, que evolucionarían a **P** por adición oxidante del enlace C-H coordinado. La eliminación reductora rápida del producto funcionalizado conduciría a **M**, que regeneraría el complejo **7** por coordinación del grupo éter de la difosfina.



**Esquema 5.6.** Mecanismo propuesto para la activación del enlace C-H de arenos.

### 5.4. Sililación catalítica de arenos promovida por el complejo $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$

Las secuencias de reacciones recogidas en los Esquemas 5.2 y 5.5 dan lugar a un ciclo como el mostrado en el Esquema 4.1, y que es diferente a los de los Esquemas 5.1 y 4.11. La secuenciación es posible porque existe una diferencia adecuada entre las energías de activación de los procesos de activación de los enlaces Si-H y C-H de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano y benceno, respectivamente ( $\Delta G_2^\ddagger < \Delta G_3^\ddagger$ ). De acuerdo con esto, el complejo **7** cataliza el acoplamiento cruzado entre este silano y arenos para dar lugar a arenos funcionalizados e hidrógeno molecular (Esquema 5.7).

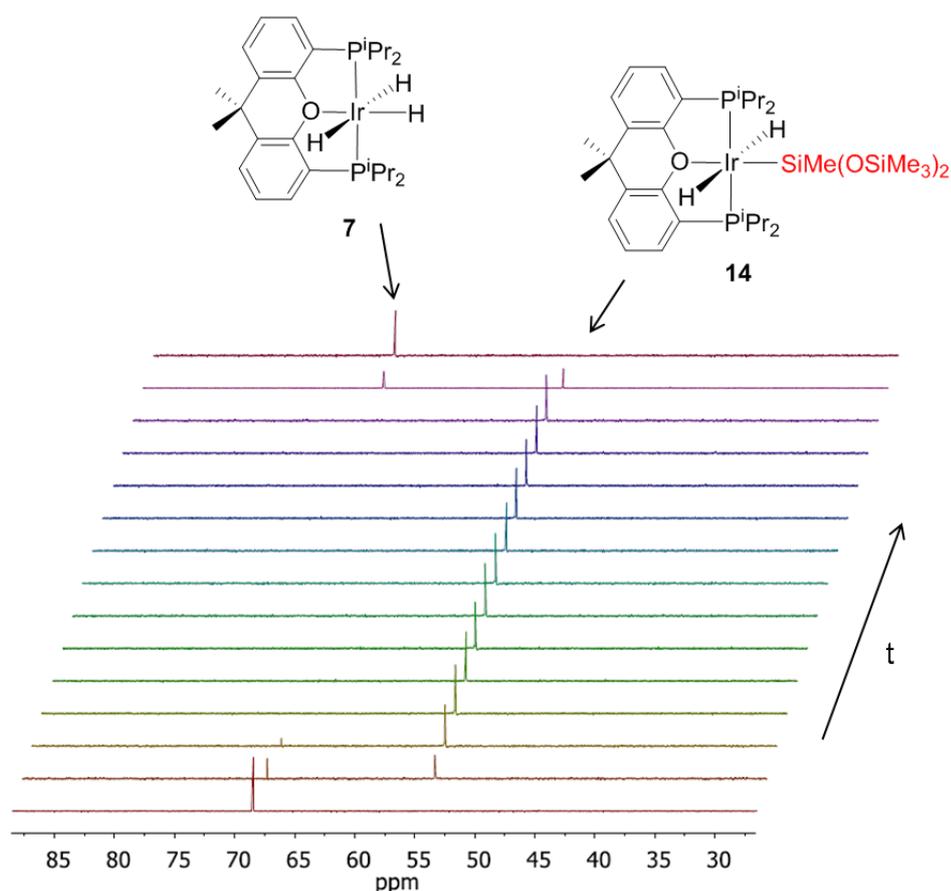


**Esquema 5.7.** Mecanismo para la sililación de arenos.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo a 110 °C, utilizando el areno como disolvente, dado que la etapa determinante de la velocidad para el acoplamiento cruzado es la ruptura de un enlace C-H del areno, de acuerdo con los valores de energía de activación recogidos en el Esquema 5.7. Además, dado que los complejos **13-15** regeneran el derivado **7** y el silano bajo atmósfera de hidrógeno y, como hemos visto en el capítulo anterior, el complejo **7** también cataliza la hidrogenación de olefinas más rápido que la sililación del areno, se empleó ciclohexeno como aceptor de hidrógeno en una proporción molar silano:olefina 1:1. En estas condiciones el complejo **7** promueve la sililación de benceno y de bencenos mono y disustituidos.

El comportamiento del complejo trihidruro **7** durante la sililación del benceno fue monitorizado por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para conocer con detalle el proceso de funcionalización. La Figura 5.13 muestra el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla catalítica en función del tiempo. De acuerdo con el ciclo mostrado en el Esquema 5.7, y con los valores de las energías de activación de las reacciones estequiométricas, el trihidruro **7** se transforma inicialmente en el complejo dihidruro-sililo **14**, que es la única especie detectada mientras hay silano presente en disolución. Una vez consumido el silano, el complejo **14** regenera cuantitativamente el trihidruro **7**. No se observa ningún derivado hidruro-disililo relacionado con los mostrados en el Esquema 5.1 o análogos al compuesto hidruro-diborilo recogido en el Esquema 4.11. La presencia de **14** como principal especie metálica durante la catálisis apoya, como cabía esperar, que la ruptura del enlace C-H del areno es la etapa determinante de la funcionalización, dado que la reacción estequiométrica de **14** con benceno tiene la energía de activación más alta de las reacciones estequiométricas implicadas en el ciclo que se muestra en el Esquema 5.7. Con el objetivo de obtener evidencias adicionales de que el ciclo propuesto en el Esquema 5.7 es el que opera en condiciones catalíticas se determinaron los parámetros de activación

para la sililación del benceno en condiciones *one-pot*. Los valores de  $k_{\text{cat}}^{\text{obs}}$  recogidos en la Tabla 5.3 se calcularon midiendo la disminución de la cantidad de silano en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la disolución catalítica en función del tiempo, a partir de una concentración inicial de silano de 0.28 M y una concentración de **7** de 0.028 M, en el rango de temperaturas 338-353 K. El correspondiente análisis de Eyring (Figura 5.14) da valores de  $\Delta H_{\text{cat}}^\ddagger = 24.1 \pm 2.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{cat}}^\ddagger = -11.6 \pm 3.2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y  $\Delta G_{\text{cat}}^\ddagger = 27.5 \pm 3.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298 K. Para nuestro deleite, estos valores son comparables con los obtenidos para la reacción del complejo **14** con benceno.

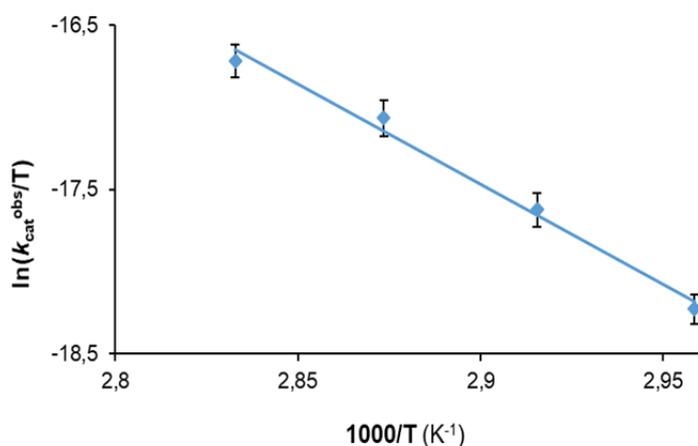


**Figura 5.13.** Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.4 MHz, benceno, 358 K) mostrando el desarrollo de la reacción catalítica de sililación en función del tiempo.

**Tabla 5.3.** Constantes de velocidad para la sililación catalítica de benceno ( $k_{\text{cat}}^{\text{obs}}$ ).<sup>a</sup>

T (K)	$k_{\text{cat}}^{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (s <sup>-1</sup> )
338	0.41 ± 0.08
343	0.76 ± 0.09
348	1.35 ± 0.10
353	1.94 ± 0.09

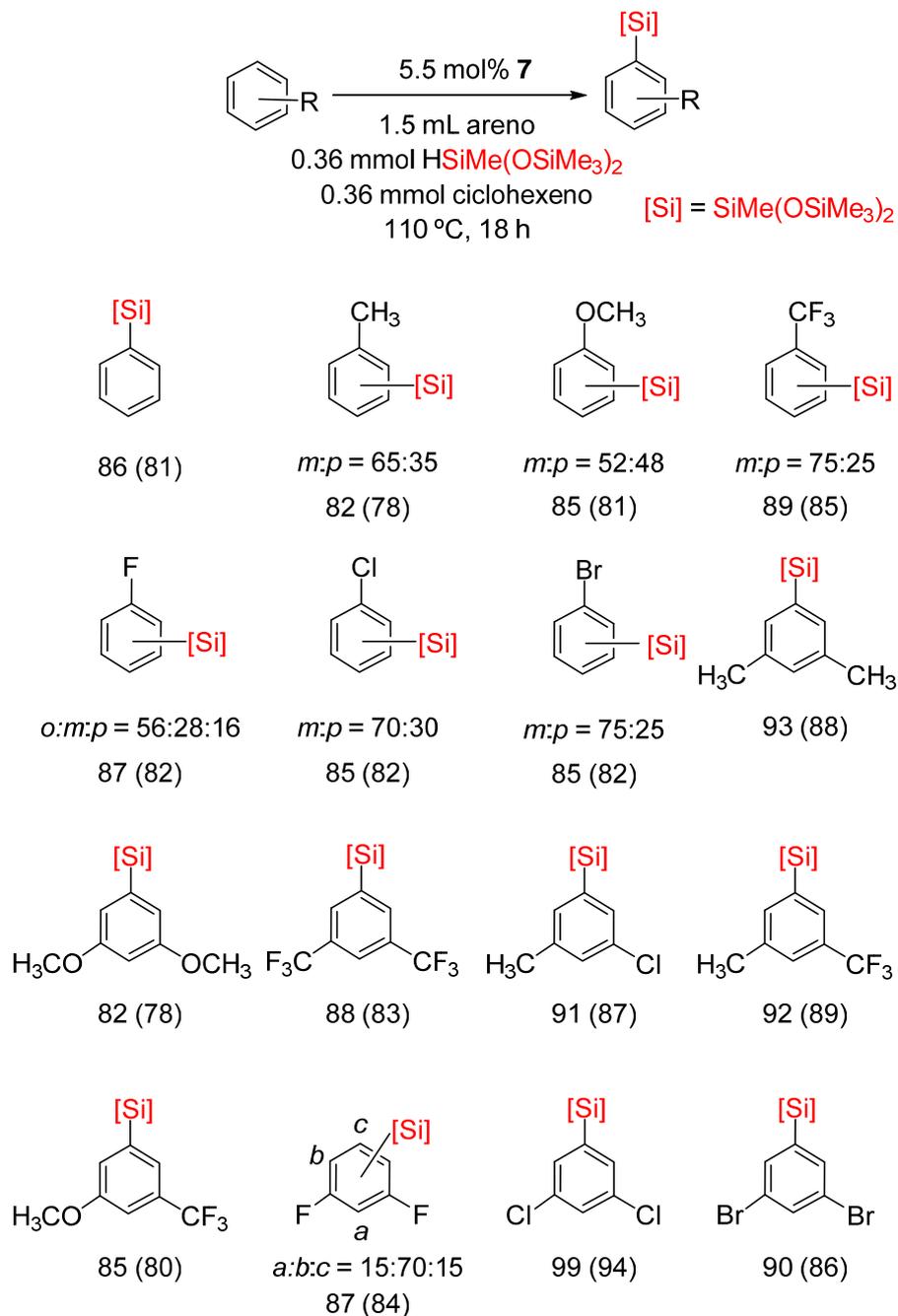
<sup>a</sup> [7]<sub>0</sub> = 0.028 M, [HSi] = 0.28 M, [ciclohexeno] = 0.28 M.

**Figura 5.14.** Representación de Eyring de la reacción catalítica de sililación de benceno.

El ciclo mostrado en el Esquema 5.7 difiere significativamente del propuesto para los catalizadores iridio-fenantrolina. A diferencia del ciclo recogido en el Esquema 5.1, en nuestro caso las especies hidruro-disililo no son necesarias para la catálisis. En ambos ciclos participan especies dihidruro-sililo, pero su función es diferente. Mientras que en el ciclo mostrado en el Esquema 5.1 activa el enlace Si-H del silano, en nuestro ciclo activa el enlace C-H del areno. El mecanismo propuesto para los sistemas iridio-fenantrolina y nuestro mecanismo también son diferentes del que se resume en el Esquema 4.11, para la borilación de arenos, pero los tres son consistentes. En este contexto, cabe señalar que la combinación de los ciclos expuestos en los Esquemas 5.1 y 5.7 da lugar formamente al mecanismo mostrado en el Esquema 4.11.

El trihidruro **7** tolera una de las variedades más amplias de funcionalidades, incluyendo CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl y Br (Esquema 5.8). La selectividad de la funcionalización está gobernada por factores estéricos, como cabe de esperar para reacciones controladas por la energía de activación del enlace C-H del areno. En este contexto, hay que mencionar que la energía de activación de la ruptura de un enlace C-H depende de dos factores: La energía de disociación del enlace C-H y la estabilidad del intermedio- $\sigma$ . Dado que en un areno la fortaleza de los diferentes enlaces C-H es similar, la diferencia en la energía de activación ( $\Delta\Delta G^\ddagger$ ) entre los distintos enlaces C-H depende principalmente de la estabilidad de los respectivos intermedios- $\sigma$ , que se rige por el impedimento estérico experimentado por el enlace C-H coordinado. Como consecuencia, la activación del enlace C-H está controlada cinéticamente por factores estéricos: es decir, los enlaces C-H menos impedidos estéricamente son generalmente los que primero se activan. Así, la funcionalización tiene lugar en el enlace C-H menos impedido estéricamente del anillo aromático. Con la excepción de fluorobenceno, los bencenos monosustituídos dan productos *meta* y *para*-sustituídos. La relación molar entre los isómeros está modulada por la naturaleza electrónica del sustituyente, aumentando la relación *meta:para* de acuerdo a la secuencia: MeO < Me < Cl < CF<sub>3</sub>  $\approx$  Br; es decir, grupos electroaceptores desfavorecen el isómero *para* con respecto a los sustituyentes donadores. Los bencenos 1,3-disustituídos se sililan exclusivamente en la posición *meta* respecto a ambos sustituyentes. El átomo de flúor muestra una marcada capacidad de aproximación al grupo sililo, de acuerdo con su conocida capacidad de dirigir a la posición *orto* la activación del enlace C-H de arenos mediada por complejos de metales de transición.<sup>63,127</sup> Así, fluorobenceno y 1,3-difluorobenceno conducen a mezclas de los tres posibles isómeros; la sililación de este último merece un comentario adicional ya que conduce con alta selectividad (70%) al producto sililado con el grupo sililo situado *orto*

con respecto a uno de los sustituyentes flúor y *para* con respecto al otro. La razón de este hecho parece estar relacionada con un aumento de la energía del enlace Si-C debido a la sustitución *orto*-flúor. Este efecto se explica en términos de un aumento del componente iónico del enlace por efecto inductivo del átomo de flúor.<sup>110</sup>



**Esquema 5.8.** Sililación de arenos (%. Rendimiento aislado entre paréntesis).

## 5.5. Conclusiones

Este estudio revela que la activación de enlaces Si-H de silanos promovida por el trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y la activación de enlaces C-H de arenos mediada por derivados dihidruro-sililo de fórmula  $\text{IrH}_2(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  pueden ser secuenciadas con el objetivo de construir reacciones catalíticas que impliquen la sililación directa de arenos promovida por el trihidruro  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ .

Experimentos estequiométricos de marcaje isotópico, así como los resultados de un estudio cinético detallado han demostrado que la activación del enlace Si-H tiene lugar a través de los complejos- $\sigma$   $\text{IrH}_3(\eta^2\text{-H-SiR}_3)\{\kappa^2\text{-cis-P,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  y que la adición oxidante del enlace coordinado al centro metálico es la etapa determinante de la activación.

Los experimentos de marcaje isotópico y los resultados cinéticos de la activación del enlace C-H indican que este proceso tiene lugar a través de un mecanismo clásico donde la ruptura del enlace C-H es la etapa determinante de la velocidad. Su energía de activación es mayor que la activación del enlace Si-H. Así, la ruptura del enlace C-H es la etapa determinante de la catálisis y, como consecuencia, la selectividad de la sililación de arenos monosustituídos y 1,3-disustituídos está gobernada principalmente por las interacciones estéricas ligando-sustrato.

En resumen, sobre la base de experimentos estequiométricos de marcaje isotópico, el análisis cinético de las reacciones de activación de enlaces- $\sigma$  implicadas, y la caracterización completa del intermedio- $\sigma$  clave para la activación del enlace Si-H, hemos establecido un nuevo ciclo catalítico para la sililación directa de arenos catalizada por un polihidruro saturado con un ligando pincer.



## *Conclusión General*



Los dos objetivos planteados al inicio de esta Tesis se han alcanzado. Así, hemos descubierto un catalizador de iridio nuevo y original, estabilizado por un osmaligando sin precedentes, que es eficiente en reacciones de deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios y dioles, en ausencia de aceptor de hidrógeno y de base, y hemos desarrollado un catalizador de iridio, estabilizado por un ligando pincer dador POP, para dos reacciones relevantes de funcionalización de enlaces C-H de hidrocarburos, como son: la borilación y la sililación de arenos. Además, hemos demostrado que estas reacciones transcurren a través de mecanismos alternativos a los previamente propuestos y que la secuenciación de las reacciones de activación de enlaces sigma, que se logra mediante la determinación de los correspondientes parámetros de activación, es esencial para la catálisis, en procesos de funcionalización de hidrocarburos que implican la activación de enlaces sigma de ambos reactivos. El desarrollo del trabajo también nos ha dado dos gratas sorpresas. De un lado, hemos aislado un complejo tris(borilo) de iridio(III), que desafía el concepto de *influencia trans* y demuestra que la disposición peculiar de los átomos dadores de los ligandos pincer permite estabilizar y aislar complejos diferentes e inusuales. De otro, hemos descubierto que el complejo de rodio(I)  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  es un catalizador eficiente para la deuteración de boranos e hidruros de los elementos del grupo 14, mediante el intercambio H/D entre la molécula de  $\text{D}_2$  y el enlace H-heteroátomo. Este descubrimiento nos ha facilitado de manera extraordinaria el estudio del mecanismo de las reacciones de funcionalización y ha sido fundamental para el éxito de la Tesis.



*Parte experimental*



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

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

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

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se midieron en espectrómetros BRUKER ARX 300, BRUKER Avance 300, BRUKER Avance 400, BRUKER Avance 500 y VARIAN GEMINI 2000. A lo largo de esta parte experimental las constantes de acoplamiento  $J$  y  $N$  ( $N = J_{\text{P-H}} + J_{\text{P'-H}}$  para  $^1\text{H}$ ;  $N = J_{\text{P-C}} + J_{\text{P'-C}}$  para  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) se expresan en hercios (Hz), y los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) relativos a la señal residual del disolvente en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a la señal de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%) en los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , a la señal de  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  en los espectros de  $^{11}\text{B}$ , a la señal de  $\text{CFCl}_3$  en los espectros de  $^{19}\text{F}$  y a la señal  $\text{SiMe}_4$  en los espectros de  $^{29}\text{Si}$ , se expresan en partes por millón (ppm). La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  COSY,  $^2\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  APT,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$  HMQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.

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

Los productos orgánicos de algunas de las reacciones se identificaron por su patrón de fragmentación en espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases (CG-MS), utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 6890N conectado a un

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

## **P.E.2. Materiales y métodos**

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, deuterio o hidrógeno.

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 sistema de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Para las reacciones llevadas a cabo con boranos y silanos, que requieren condiciones más anhidras, se procedió a un secado posterior de los disolventes ( $\text{P}_2\text{O}_5$  para el pentano, Na en el caso del tolueno o del octano).

Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron sin posterior purificación, con la excepción de los alcoholes empleados que se secaron por procedimientos estándares y se destilaron en atmósfera de argón y de catecolborano que se destiló en un horno de bolas.

Previamente al estudio de reactividad de boranos y silanos el material de vidrio fue sililado con una disolución al 5% de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  en diclorometano.

Los productos de partida  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$  (**1**),<sup>128</sup>  $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$ ,<sup>129</sup>  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**4**),<sup>130</sup> así como el complejo  $\text{IrHCl}\{\kappa^4\text{-C,P,O,P-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}^i\text{Pr}]\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)]\}$  (**5**)<sup>62</sup> se sintetizaron siguiendo las metodologías descritas en la bibliografía.

**Determinación de los tiempos de relajación de  $^{31}\text{P}$ .** Los estudios cinéticos se llevaron a cabo mediante espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.4 MHz). Previamente al estudio, se determinaron los tiempos de relajación de los núcleos de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**7**),  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**11**),  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**12**),  $\text{IrH}_2[\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2]\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**14**) y trifenilfosfina (usada como patrón interno) realizando una serie de experimentos empleando diferentes tiempos de relajación y ajustando estos datos a una curva utilizando el programa Bruker Topspin. Los tiempos de relajación para cada especie se muestran en la Tabla PE.1. Una vez obtenidos estos valores, se decidió usar un tiempo de relajación (d1) de 25 s en los estudios cinéticos, con el fin de asegurar la correcta relajación de los núcleos.

**Tabla PE.1.** Tiempos de relajación (segundos) de **7**, **11**, **12**, **14** y PPh<sub>3</sub>.

Compuesto	Temperatura (K)	Tiempo de relajación (s)
IrH <sub>3</sub> {κ <sup>3</sup> -P,O,P-[xant(P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]} ( <b>7</b> )	278	2.4
	323	2.2
	353	2.6
	363	2.7
IrH <sub>2</sub> (Bpin){κ <sup>3</sup> -P,O,P-[xant(P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]} ( <b>11</b> )	323	1.9
	363	2.4
IrH(Bpin) <sub>2</sub> {κ <sup>3</sup> -P,O,P-[xant(P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]} ( <b>12</b> )	323	2.0
	363	2.3
IrH <sub>2</sub> [SiMe(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]{κ <sup>3</sup> -P,O,P-[xant(P <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]} ( <b>14</b> )	278	2.3
	353	2.6
PPh <sub>3</sub>	278	4.3
	323	4.2
	353	4.5
	363	4.6

### P.E.3. Análisis de rayos X

Los cristales obtenidos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros Bruker Smart Apex CCD o Bruker Smart Apex 2 CCD dotados con un detector de área. Estos aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). 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. La absorción se corrigió por métodos semiempíricos mediante el programa SADABS (basado en el método de Blessing).<sup>131</sup> Las estructuras se resolvieron por Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXTL<sup>132</sup> que optimiza  $\omega(F_o^2 - F_c^2)^2$ . Se emplearon parámetros de desplazamiento anisótropos para todos los átomos, excepto para los de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a los

centros metálicos de iridio y osmio se localizaron en los mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. En los casos en los que se detectó la presencia de desorden estático en alguna parte de la molécula, ésta se refinó empleando posiciones alternativas para un determinado átomo o para un grupo de ellos con ocupaciones complementarias. Los parámetros de acuerdo  $R_w$  y “*goodness of fit* (S)” están basados en  $F^2$ , mientras que los factores convencionales  $R$  lo están en  $F$ . Los parámetros de refinamiento de cada cristal se pueden consultar en la web ([www.acs.org](http://www.acs.org): 10.1021/acs.organomet.8b00380, 10.1021/acs.inorgchem.9b00339 y 10.1021/jacs.0c07578, y [dx.doi.org/10.1002/chem.202001838](https://dx.doi.org/10.1002/chem.202001838)) y en la base de datos cristalográficos de Cambridge (números de depósito 1845698, 1894567-1894568, 2014866 y 1972855).

#### **P.E.4. Cálculos computacionales**

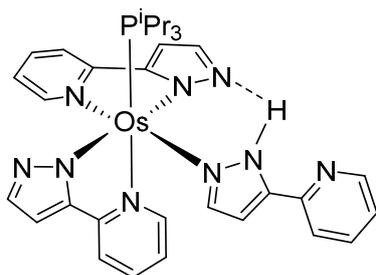
Los cálculos sobre los aldehídos y el intermedio **16** se realizaron a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP<sup>133</sup> con la corrección de dispersión (D3)<sup>134</sup> de Grimme implementados en el programa Gaussian 09.<sup>135</sup> El átomo de iridio del intermedio **16** se describió mediante el conjunto de bases SDD<sup>136</sup> complementadas con un conjunto de funciones de polarización  $f$ .<sup>137</sup> Se utilizó el conjunto de bases 6-31G\*\* para el resto de átomos.<sup>138</sup> Las geometrías fueron optimizadas a vacío (aldehídos), o en tolueno ( $\epsilon = 2.37$ ; intermedio **16**) usando el modelo SMD.<sup>139</sup> Las cargas en los aldehídos optimizados han sido computadas usando el método de orbitales de valencia naturales (NBO) implementado en el programa.

Los cálculos realizados para el complejo **6** se llevaron a cabo usando el programa Gaussian 09<sup>135</sup> con el conjunto de programas BP89<sup>140</sup>/def2-def2-T7VPP<sup>141</sup> con la

corrección de dispersión (D3).<sup>134</sup> El complejo **6** también se caracterizó por cálculos de frecuencia.

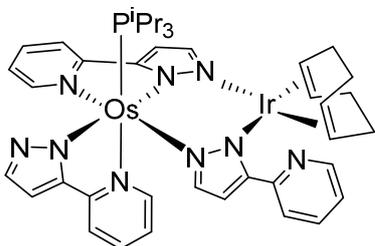
Los cálculos EDA-NOCV para el complejo **6** se realizaron sobre la geometría optimizada a nivel BP86-D3/def2-TZVPP usando el programa ADF 2017.01<sup>142</sup> al nivel BP86-D3 usando un conjunto de bases triple- $\zeta$  y orbitales de tipo Slater (STOs) aumentado por dos paquetes de funciones de polarización, con una aproximación “frozen-core” para los electrones internos.<sup>143</sup> Se añadieron orbitales STOs s, p, d, f y g para reproducir las densidades moleculares y para representar los potenciales de intercambio y de Coulomb de forma más exacta en cada ciclo SCF.<sup>144</sup> Los efectos relativistas se incorporaron aplicando la aproximación ZORA.<sup>145</sup> La interacción entre el fragmento metálico y los grupos catecolborilo del complejo **6** se investigó por el método EDA-NOCV.<sup>146</sup>

### P.E.5. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos, moléculas orgánicas y análisis cinéticos



**Reacción de  $\text{OsCl}_2\text{H}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**1**) con 3-(2-piridil)pirazol: Preparación de **2H**.** Una disolución de **1** (200 mg, 0.343 mmol) en tolueno (10 mL) se trató con 3-(2-piridil)pirazol (164.2 mg, 1.131 mmol) y (piperidinometil)poliestireno (323 mg, 1.131 mmol). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 5.5 h, dando lugar a una suspensión verde oscura. Tras enfriar a temperatura ambiente, se filtró a través de Celita y la disolución obtenida se evaporó a sequedad, obteniéndose un residuo verde oscuro, que se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (230-400 mesh, previamente tratada con una disolución del 20% de  $\text{NEt}_3$  en pentano) usando una mezcla 1:1 de pentano y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La disolución

eluida se evaporó a sequedad y la adición de pentano (5 mL) condujo a un sólido de color verde oscuro, que finalmente se secó a vacío. **Rendimiento:** 140 mg (52%). **Análisis elemental** calculado para  $C_{33}H_{40}N_9OsP$ : C, 50.56; H, 5.14; N, 16.08; encontrado: C, 50.30; H, 4.86; N, 16.37. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{39}N_9NaOsP$  [ $M-H+Na$ ]<sup>+</sup>: 807.2574; encontrado: 807.2576. **RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  17.60 (señal ancha, 1H, N-H), 8.47 (d,  $^3J_{H-H} = 4.1$ , 1H, py), 8.41 (d,  $^3J_{H-H} = 2.1$ , 1H, pz), 8.35 (d,  $^3J_{H-H} = 2.1$ , 1H, pz), 7.97 (d,  $^3J_{H-H} = 5.7$ , 1H, py), 7.13 (d,  $^3J_{H-H} = 1.8$ , 1H, pz), 7.00-6.89 (m, 5H, 1H pz y 4H py), 6.83 (d,  $^3J_{H-H} = 1.8$ , 1H, pz), 6.72 (d,  $^3J_{H-H} = 5.6$ , 1H, py), 6.44 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.7$ ,  $^4J_{H-H} = 0.8$ , 1H, py), 6.37 (t,  $^3J_{H-H} = 7.7$ , 1H, py), 6.29 (t,  $^3J_{H-H} = 7.7$ , 1H, py), 6.17 (d,  $^3J_{H-H} = 2.1$ , 1H, pz), 5.80 (m, 1H, py), 5.61 (1H,  $^3J_{H-H} = 6.5$ , 1H, py), 2.83 (m, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.11 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.9$ ,  $^3J_{H-P} = 7.5$ , 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.2$ ,  $^3J_{H-P} = 7.5$ , 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.47 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  161.8 (s, C), 158.2 (s, C), 154.4 (s, CH py), 151.6 (s, C), 150.6 (s, C), 150.3 (s, CH py), 148.3 (s, C), 147.4, 144.5, 144.0 (s, C), 140.3, 137.8, 136.3, 135.0, 132.3, 122.2, 120.2, 119.9, 119.5, 117.3, 109.9, 104.3 (s todas, CH py y pz), 26.5 (d,  $^1J_{C-P} = 24.1$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.0 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  -2.2 (s).



#### Reacción de 2H con $[Ir(\mu-OMe)(\eta^4-COD)]_2$ :

**Preparación de 3.** Una disolución de 2H (140 mg, 0.18 mmol) en acetona (5 mL) se trató con  $[Ir(\mu-OMe)(\eta^4-COD)]_2$  (59 mg, 0.09 mmol) y la mezcla resultante se agitó

a temperatura ambiente durante 18 horas. Transcurrido este tiempo, la disolución marrón oscura resultante se evaporó a sequedad obteniéndose un residuo marrón oscuro. La adición de metanol condujo a la precipitación de un sólido marrón oscuro, que se lavó con metanol (2 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 150 mg (78%). **Análisis elemental**

calculado para  $C_{41}H_{51}IrN_9OsP$ : C, 45.46; H, 4.74; N, 11.63; encontrado: C, 45.24; H, 4.43; N, 11.92. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{41}H_{51}IrN_9OsP [M]^+$ : 1083.3215; encontrado: 1083.3249. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(C=N)$ ,  $\nu(C=C)$  1603 (m), 1586 (m). **RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  8.73 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$ , 1H, py), 8.52 (m, 1H, pz), 8.32 (d,  $^3J_{H-H} = 1.9$ , 1H, pz), 7.90 (d,  $^3J_{H-H} = 6$ , 1H, py), 7.75 (d,  $^3J_{H-H} = 2.7$ , 1H, pz), 7.34 (td,  $^3J_{H-H} = 6.0$ ,  $^4J_{H-H} = 1.9$ , 1H, py), 7.05 (d,  $^3J_{H-H} = 2.1$ , 1H, pz), 6.85-6.63 (m, 5H, 2H pz y 3H py), 6.56 (d,  $^3J_{H-H} = 1.8$ , 1H, py), 6.49 (d,  $^3J_{H-H} = 6$ , 1H, py), 6.40-6.26 (m, 2H, py), 5.85-5.73 (m, 2H, py), 4.67 (señal ancha, 1H, =CH COD), 3.71 (m, 3H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.5 (señal ancha, 2H, =CH COD), 2.80 (señal ancha, 1H, =CH COD), 2.28 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.95 (señal ancha, 2H, CH<sub>2</sub> COD), 1.46 (m, 3H, CH<sub>2</sub> COD), 1.30 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.2$ ,  $^3J_{H-P} = 12.0$ , 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.2$ ,  $^3J_{H-P} = 11.7$ , 9H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $C_7D_8$ , 223 K, protones olefínicos):  $\delta$  4.7 (señal ancha, 1H, =CH), 3.4 (señal ancha, 2H, =CH), 2.8 (señal ancha, 1H, =CH). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.47 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  160.9 (s, C), 157.2 (s, C), 156.9 (s, C), 154.7 (s, CH py), 154.6 (s, C), 153.0 (s, C), 150.3 (s, C), 149.5, 149.0, 146.8, 140.1, 136.0, 135.1, 134.7, 130.4, 122.8, 120.9, 120.4, 118.1, 118.1, 116.5, 108.5, 105.3, 104.7 (todas s, CH py y pz), 32.9 (s, CH<sub>2</sub>, COD), 29.4 (s, CH<sub>2</sub>, COD), 27.5 (d,  $^1J_{C-P} = 23.4$ , PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.9, 20.1 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  -4.0.

**Procedimiento general para la deshidrogenación catalítica de alcoholes.** Una disolución del complejo **3** (0.0093 mmol) y el correspondiente alcohol (0.19 mmol) en tolueno (1 mL) se introdujo en un Schlenk equipado con un refrigerante y un borboteador de aceite de vaselina. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 18 h. Transcurrido este tiempo, la disolución se enfrió a temperatura ambiente y el rendimiento de las reacciones se determinó por diferentes métodos dependiendo de la naturaleza del alcohol utilizado. Las reacciones se llevaron a cabo por duplicado.

Para los alcoholes secundarios, el porcentaje de conversión a las cetonas correspondientes se determinó por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 6890N con un detector de ionización de llama, equipado con una columna HP-Innowax (25 m x 0.2 mm, espesor de película de 0.4  $\mu\text{m}$ ) y con temperaturas del inyector y del detector de 250 °C y 300 °C, respectivamente. Con la excepción de difenilmetanol las condiciones del horno empleadas fueron las siguientes: temperatura inicial 80 °C (5 min), rampa de 15 °C/min hasta 200 °C (7 min). Para difenilmetanol: temperatura inicial 150 °C (5 min), rampa de 15°C/min hasta 240 °C (13 min). La identidad de las cetonas se confirmó por comparación de sus tiempos de retención con los de las cetonas puras, así como mediante espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases. En el caso de alcoholes primarios y dioles, el crudo de reacción se evaporó a presión reducida para dar un residuo aceitoso. A este aceite se añadió 1,1,2,2-tetracloroetano (20  $\mu\text{L}$ , 0.187 mmol) como patrón interno, se disolvió la mezcla en  $\text{CDCl}_3$  y se analizó por RMN de  $^1\text{H}$ . Los aldehídos, ésteres y lactonas formados se caracterizaron por RMN de  $^1\text{H}$ .

**Procedimiento general para las reacciones de deuteración catalizadas por el complejo  $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (4).** En la caja seca, un Schlenk provisto con un cierre roscado de Teflón (volumen aproximado 160 mL) se cargó con **4** (10 mg, 0.018 mmol), el sustrato a deuterar (1.83 mmol) y dietil éter (5 mL). Ya fuera de la caja seca, la disolución resultante se enfrió a -196 °C y se reemplazó la atmósfera de argón por una atmósfera de deuterio (0.14 bar sobre la presión atmosférica). Se descongeló la disolución y se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se renovó la atmósfera con otra carga de 0.14 bar de  $\text{D}_2$ . Al cabo de 3 horas adicionales, la atmósfera de deuterio se reemplazó por argón y se usaron dos métodos diferentes de purificación dependiendo de la molécula deuterada: cromatografía flash en gel de sílice usando dietil

éter como eluyente (DSiPh<sub>3</sub>, DGePh<sub>3</sub> y DSnPh<sub>3</sub>) o evaporación a sequedad y destilación a vacío (DBpin, DBcat, DSiEt<sub>3</sub>, DSiMe<sub>2</sub>Ph, DSiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y DGeEt<sub>3</sub>). La deuteración de HSnPh<sub>3</sub> se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general pero en presencia de hidroquinona (0.09 mmol) y en ausencia de luz.

**Pinacolborano-*d*<sub>1</sub>**. Líquido incoloro. **Rendimiento:** 153 mg (65%). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 1.00 (s, 12H). **RMN de <sup>2</sup>H** (46.07 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 298 K): δ 4.25 (señal ancha,  $\nu_{1/2}$  = 67 Hz). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 28.3 (t ancho,  $^1J_{B-D}$  = 20.4). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>147</sup>

**Catecolborano-*d*<sub>1</sub>**. Líquido incoloro. **Rendimiento:** 104 mg (47%). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 6.97 (dd,  $J_{H-H}$  = 5.7,  $J_{H-H}$  = 3.3, 2H), 6.75 (dd,  $J_{H-H}$  = 6.0,  $J_{H-H}$  = 3.6, 2H). **RMN de <sup>2</sup>H** (46.07 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 298 K): δ 4.38 (señal ancha,  $\nu_{1/2}$  = 60 Hz). **RMN de <sup>11</sup>B** (96.29 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 28.6 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>148</sup>

**Trietilsilano-*d*<sub>1</sub>**. Líquido incoloro. **Rendimiento:** 155 mg (72%). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 0.97 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.8, 9H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.53 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.8, 6H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>2</sup>H** (61.42 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 298 K): δ 3.9 (s). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ -0.1 (t,  $^1J_{Si-D}$  = 27.4). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>52d</sup>

**Trifenilsilano-*d*<sub>1</sub>**. Sólido blanco. **Rendimiento:** 373 mg (78%). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.70 (m, 6H), 7.30 (m, 9H). **RMN de <sup>2</sup>H** (61.42 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 298 K): δ 5.7 (s). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ -18.7 (t,  $^1J_{Si-D}$  = 30.0). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>58b</sup>

**Dimetilfenilsilano- $d_1$ .** Líquido incoloro. **Rendimiento:** 171 mg (68%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.44 (m, 2H), 7.17 (m, 3H), 0.18 (s, 6H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  4.6 (s). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  -17.8 (t,  $^1J_{\text{Si-D}} = 28.9$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>52d</sup>

**1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxano- $d_1$ .** Líquido incoloro. **Rendimiento:** 286 mg (70%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  0.15 (s, 21H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  5.0 (s). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (59.63 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  3.6 (s,  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ ), -42.0 (t,  $^1J_{\text{Si-D}} = 36.0$ ,  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ ). Los datos concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.<sup>52d</sup>

**Trietilgermano- $d_1$ .**<sup>149</sup> Líquido incoloro. **Rendimiento:** 170 mg (58%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  1.11 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 9H,  $\text{GeCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.87 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 6H,  $\text{GeCH}_2\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  3.9 (s). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  9.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 8.4 (s,  $\text{CH}_3$ ). **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Ge} [\text{M} - \text{D}]^+$ : 161.0381; encontrado: 161.0367.

**Trifenilgermano- $d_1$ .**<sup>149</sup> Sólido blanco. **Rendimiento:** 403 mg (72%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.50 (m, 6H), 7.14 (m, 9H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 298 K):  $\delta$  5.9 (s). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  151.2 (s, C), 135.6 (s, CH), 129.5 (s, CH), 128.8 (s, CH). **MALDI-TOF** ( $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Ge} [\text{M} - \text{D}]^+$ : 305.038; encontrado: 304.968.

**Trifenilestannano- $d_1$ .**<sup>149</sup> Sólido blanco aceitoso. **Rendimiento:** 521 mg (81%). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.60 (m, 6H), 7.10 (m, 9H). **RMN de  $^2\text{H}$**  (61.42 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  6.9 (s con satélites de estaño,  $^1J_{119\text{Sn-D}} = 319$ ,  $^1J_{117\text{Sn-D}} = 303$ ). **RMN**

de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  137.7 (s, CH), 137.3 (s, C), 129.4 (s, CH), 129.0 (s, CH).

**Reacciones de  $\text{IrHCl}\{\kappa^4\text{-C,P,O,P-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{iPr})\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)]\}$  (5) con bis(catecolato)diboro ( $\text{B}_2\text{cat}_2$ ).** Tres tubos de RMN conteniendo cada uno una disolución de 15 mg (0.023 mmol) de **5** en 0.4 mL de tolueno se trataron con uno, dos y tres equivalentes de  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (5.6 mg, 0.024 mmol; 11.2 mg, 0.047 mmol; 16.9 mg, 0.07 mmol), respectivamente. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las disoluciones resultantes fueron registrados de forma periódica.

*Reacción de 5 con  $\text{B}_2\text{cat}_2$  en una proporción 1:1.* Al cabo de 4 horas a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla de **5** y  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**6**) en una proporción 70:30. Transcurridas 24 horas, se obtuvo una mezcla 50:50. Además, el espectro de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  mostró un pico a 29.8 ppm asignado a  $\text{ClBcat}$ .<sup>150</sup>

*Reacción de 5 con  $\text{B}_2\text{cat}_2$  en una proporción 1:2.* Al cabo de 4 horas a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla de **5** y  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**6**) en una proporción 30:70. Transcurridas 24 horas, únicamente se observó la señal asignada al complejo **6**.

*Reacción de 5 con  $\text{B}_2\text{cat}_2$  en una proporción 1:3.* Al cabo de 15 minutos a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró la conversión cuantitativa a  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**6**).

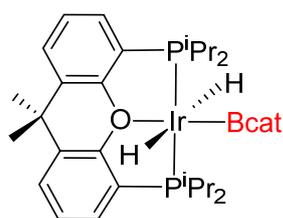
**Reacciones de  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (7) con bis(catecolato)diboro ( $\text{B}_2\text{cat}_2$ ).** Tres tubos de RMN conteniendo cada uno una disolución de 15 mg (0.025 mmol) de **7** en 0.4 mL de tolueno se trataron con uno, dos y tres equivalentes de  $\text{B}_2\text{cat}_2$  (5.9 mg, 0.025

mmol; 11.8 mg, 0.050 mmol; 17.8 mg, 0.075 mmol), respectivamente. Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las disoluciones resultantes fueron registrados periódicamente.

*Reacción de 7 con  $B_2cat_2$  en una proporción 1:1.* Al cabo de 15 minutos a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró la conversión cuantitativa a  $\text{IrH}(\text{Bcat})_2\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**8**).

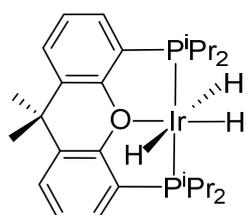
*Reacción de 7 con  $B_2cat_2$  en una proporción 1:2.* Al cabo de 15 minutos a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla de **8** y  $\text{IrH}_2(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**9**) en una proporción 97:3. Transcurridas 24 horas a temperatura ambiente, dicho espectro mostró una mezcla de  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**6**),  $\text{IrH}(\text{Bcat})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**8**) y  $\text{IrH}_2(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**9**) en una proporción 15:55:30.

*Reacción de 7 con  $B_2cat_2$  en una proporción 1:3.* Al cabo de 4 horas a temperatura ambiente, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una mezcla de  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**6**),  $\text{IrH}(\text{Bcat})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**8**) y  $\text{IrH}_2(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**9**) en una proporción 94:3:3. Transcurridas 6 horas a temperatura ambiente, se observó la conversión cuantitativa a  $\text{Ir}(\text{Bcat})_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**6**).



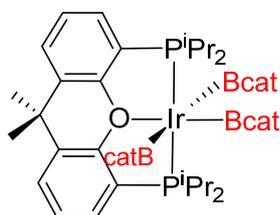
**Datos de RMN seleccionados para  $\text{IrH}_2(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**9**):** RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz, tolueno- $d_8$ , 298 K, región de hidruros):  $\delta$  -5.57 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 17.2$ , Ir-H); RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121.49 MHz, tolueno- $d_8$ , 98 K):  $\delta$  60.6 (s, triplete bajo

condiciones *off-resonance*).



**Mejora del método de síntesis de  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**7**).** Una disolución de  $\text{IrHCl}\{\kappa^4\text{-C,P,O,P-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{P}^i\text{Pr})\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)]\}$  (**5**; 200 mg, 0.3 mmol) en tolueno

(10 mL) se enfrió a 0 °C y se trató con NaBH<sub>4</sub> (125 mg, 3.3 mmol). A la mezcla resultante se le añadió metanol gota a gota (2 mL). Al cabo de 15 min, la disolución amarillenta obtenida se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo pálido. La adición de tolueno condujo a una suspensión amarilla, que se filtró a través de Celita para eliminar las sales de sodio. La disolución obtenida se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo. La adición de metanol frío (-78 °C) condujo a un sólido blanco, que se lavó con metanol frío y se secó a vacío (3 x 0.3 mL). **Rendimiento:** 125 mg (65%). Los datos de RMN son idénticos a los publicados con anterioridad para este compuesto.<sup>62</sup>

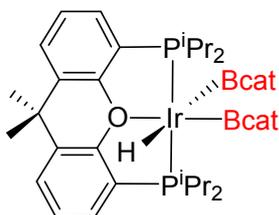


**Preparación de Ir(Bcat)<sub>3</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}** (6). Una

disolución de 7 (100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (3 mL) se trató con B<sub>2</sub>cat<sub>2</sub> (114.1 mg, 0.48 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de este tiempo, la

disolución amarillenta obtenida se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo. La adición de pentano condujo a la formación de un sólido blanco, que se lavó con pentano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 85 mg (52%). **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>45</sub>H<sub>52</sub>B<sub>3</sub>IrNaO<sub>7</sub>P<sub>2</sub> [M + Na]<sup>+</sup>: 1015.3012; encontrado: 1015.3010. **IR** (cm<sup>-1</sup>): ν(C-O-C) 1048 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.30 (m, 2H, Bcat), 7.16 (m, 2H, CH-arom POP), 6.99 (m, 2H, Bcat y 2H, CH-arom POP), 6.91 (m, 4H, Bcat), 6.84 (m, 2H, CH-arom POP), 6.71 (m, 4H, Bcat), 2.76 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.58 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2, N = 15.6, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.85 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9, N = 15.3, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 155.7 (vt, N = 14.2, Carom), 151.8, 151.1 (ambas s, C-O Bcat), 131.9 (s, CH-arom), 131.2 (vt, N = 4.9, Carom), 126.2 (vt, N = 35.9, Carom), 124.2 (s, CH-arom), 122.1 (s, CH-arom), 120.7, 120.4, 111.1, 110.5 (todas s, CH Bcat), 34.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.1 (vt, N = 32.8, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.5, 19.4 (ambas s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (121.49 MHz,

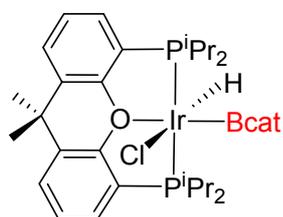
$C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  33.0 (s). **RMN de  $^{11}B\{^1H\}$**  (96.29 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  32.8 (señal ancha).



**Preparación de  $IrH(Bcat)_2\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (8).**

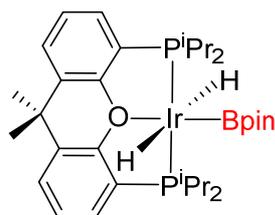
**Método a:** Una disolución de  $IrH_3\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (7, 100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (3 mL) se trató con un equivalente de  $B_2cat_2$  (38 mg, 0.16 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después de este tiempo, la disolución amarillenta resultante se evaporó a sequedad, obteniéndose un residuo amarillo. La adición de pentano condujo a la precipitación de un sólido blanco, que se lavó con pentano (3 x 3 mL) y finalmente se secó a vacío. **Rendimiento:** 87 mg (60%). **Método b:** Procedimiento similar al descrito en el método a, pero partiendo de 7 (100 mg) y 2 equivalentes de catecolborano (34  $\mu$ L, 0.32 mmol). **Rendimiento:** 83 mg (57%). **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{45}BIrO_3P_2 [M - Bcat]^+$ : 755.2568. Encontrado: 755.2871. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu(C-O-C)$  1054 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  7.29 (m, 2H, Bcat), 7.23 (m, 4H, CH-arom POP), 7.02 (m, 2H, Bcat), 6.97 (m, 2H, Bcat y 2H, CH-arom POP), 6.83 (m, 2H, Bcat), 2.73 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 2.54 (m, 2H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.52 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.52 (m, 12H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.14 (dvt,  $^3J_{H-H} = 6.6$ ,  $N = 13.8$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.83 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.3$ ,  $N = 15.6$ , 6H,  $PCH(CH_3)_2$ ), -4.15 (t,  $^2J_{H-P} = 21.6$ , 1H, Ir-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.47 MHz,  $C_6D_6$ , 278 K):  $\delta$  155.9 (vt,  $N = 11.1$ , Carom), 151.7, 151.4 (ambas s, C-O Bcat), 131.6 (vt,  $N = 5.1$ , Carom), 130.7 (s, CH-arom), 127.5 (s, CH-arom), 127.3 (vt,  $N = 35.9$ , Carom), 124.9 (s, CH-arom), 120.6, 120.5, 111.0, 110.6 (todas s, CH Bcat), 35.7 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 34.5 (s,  $C(CH_3)_2$ ) 29.9 (vt,  $N = 35.4$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 28.0 (vt,  $N = 30.9$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 27.7 (s,  $C(CH_3)$ ), 20.3 (vt,  $N = 5.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.5 (vt,  $N = 4.8$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.3, 19.2 (ambas s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ ,

298 K):  $\delta$  51.2 (s, doblete bajo condiciones *off-resonance*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  34.0 (señal ancha).



**Preparación de  $\text{IrHCl}(\text{Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}\}$  (10).**

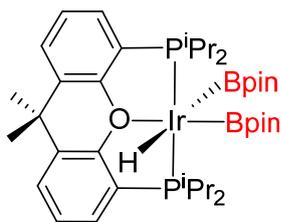
Una disolución de **5** (100 mg, 0.15 mmol) en tolueno (0.5 mL) se trató con HBcat (50.4  $\mu\text{L}$ , 0.47 mmol). Tras agitar durante 10 minutos a temperatura ambiente la disolución resultante se llevó a sequedad, obteniéndose un residuo de color blanco que se lavó con pentano (2 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 80 mg (67%). **Análisis elemental** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{BClIrO}_3\text{P}_2$ : C, 50.16; H, 5.74; encontrado: C, 49.72; H, 5.93. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{BIrO}_3\text{P}_2$   $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ : 755.2568; encontrado: 755.2583. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ir-H})$  2220 (d);  $\nu(\text{C-O-C})$  1101 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.27 (m, 2H, Bcat), 7.07 (m, 2H, CH-arom POP), 7.04 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.4$ , 2H, CH-arom POP), 6.87 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH-arom POP), 6.85 (m, 2H, Bcat), 2.92 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.18 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.59 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $N = 16.1$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.45 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N = 16.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $N = 15.8$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $N = 15.5$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -19.07 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 15.4$ , 1H, Ir-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  155.5 (vt,  $N = 7.8$ , Carom), 151.3 (s, C-O Bcat), 132.2 (vt,  $N = 10.2$ , Carom), 131.2 (s, CH-arom), 127.8 (s, CH-arom), 126.3 (vt,  $N = 29.4$ , Carom), 124.7 (s, CH-arom), 120.8 (s, CH Bcat), 110.7 (s, CH Bcat), 34.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.8 (vt,  $N = 28.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.2 (vt,  $N = 35.0$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.7, 19.7, 19.6, 19.1 (todas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  46.2 (s). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  35.7 (señal ancha).



**Reacción de  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}\}$  (7) con HBpin:**

**Preparación de  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}\}$  (11).** Una

disolución de 7 (100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (3 mL) se trató con HBpin (24  $\mu\text{L}$ , 0.16 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 8 h. Transcurrido este tiempo, la disolución amarillenta resultante se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo. La adición de pentano condujo a un sólido blanco, que se lavó con pentano (2 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 72 mg (60%). **Análisis elemental** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{BIrO}_3\text{P}_2$ : C, 51.89; H, 7.13; encontrado: C, 51.45; H, 6.90. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{BIrO}_3\text{P}_2$   $[\text{M} - \text{H}]^+$ : 763.3194; encontrado: 763.3194. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ir-H})$  1743 (d),  $\nu(\text{C-O-C})$  1111 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.32 (m, 2H, CH-arom), 6.90 (m, 2H, CH-arom), 6.84 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ , 2H, CH-arom), 2.58 (m, 4H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.64 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ ,  $N = 16.2$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Bpin), 1.23 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ ,  $N = 14.4$ , 12H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), -6.11 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 17.5$ , 2H, Ir-H). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.47 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  155.0 (vt,  $N = 11.5$ , Carom), 130.5 (vt,  $N = 4.7$ , Carom), 130.2 (s, CH-arom), 128.9 (vt,  $N = 28.8$ , Carom), 127.1 (s, CH-arom), 124.3 (vt,  $N = 5.1$ , CH-arom), 80.3 (s, C Bpin), 33.8 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.6 (vt,  $N = 30.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.3 (s,  $\text{CH}_3$  Bpin), 20.0 (vt,  $N = 6.5$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19.3 (s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  57.8 (s, triplete bajo condiciones *off-resonance*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  34.2 (señal ancha).



**Reacción de  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (11) con**

**HBpin: Preparación de  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$**

**(12).** Una disolución de 11 (100 mg, 0.13 mmol) en octano (3

mL) se trató con HBpin (29  $\mu\text{L}$ , 0.19 mmol) y la mezcla

resultante se calentó a reflujo durante 30 min. Tras enfriar a temperatura ambiente la

disolución se evaporó a sequedad, dando lugar un residuo amarillento. La adición de

pentano condujo a un sólido blanco, que se lavó con pentano y finalmente se secó a vacío.

**Rendimiento:** 86 mg (74%). **Análisis elemental** calculado para  $\text{C}_{39}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{IrO}_5\text{P}_2$ : C,

52.65; H, 7.36; encontrado: C, 52.23; H, 7.22. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para

$\text{C}_{39}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{IrO}_5\text{P}_2$   $[\text{M}]^+$ : 889.4053; encontrado: 889.4037. **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{Ir-H})$  1867 (d),  $\nu(\text{C-}$

$\text{O-C})$  1090 (m). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_{14}$ , 253 K):  $\delta$  7.62 (m, 2H, CH-arom),

7.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H, CH-arom), 7.25 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H, CH-arom), 2.89 (m, 2H,

$\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.73 (m, 2H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N =$

14.8, 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.56 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ ,  $N = 15.6$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.48 (s, 3H,

$\text{CH}_3$ ), 1.34 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.35 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  Bpin), 1.20 (s, 12H,  $\text{CH}_3$

Bpin), 1.05 (dvt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $N = 14.4$ , 6H,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), -5.66 (t,  $^2J_{\text{H-P}} = 24.0$ , 1H, Ir-H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.61 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_{14}$ , 253 K):  $\delta$  158.2 (vt,  $N = 10.4$ , Carom), 133.2

(vt,  $N = 4.5$ , Carom), 130.9 (s, CH-arom), 129.7 (vt,  $N = 30.9$ , Carom), 125.6 (s, CH-

arom), 124.9 (s, CH-arom), 83.2, 81.4 (ambas s, C Bpin), 35.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.9 (s,

$\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 32.6 (vt,  $N = 27.4$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.1 (vt,  $N = 35.2$ ,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.7, 26.2

(ambas s,  $\text{CH}_3$  Bpin), 24.5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.9, 21.6, 21.0, 20.9 (todas s,  $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (121.49 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_{14}$ , 298 K):  $\delta$  49.1 (s, doblete bajo condiciones de

*off-resonance*). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (96.29 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_{14}$ , 298 K):  $\delta$  38.4 (señal ancha).

**Reacción de  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (7) con DBpin.** Dos tubos de RMN de

cierre roscado se cargaron con una disolución de 7 (10 mg, 0.016 mmol) en ciclohexano

(0.42 mL) y en ciclohexano- $d_{12}$  (0.42 mL), respectivamente. Se añadió DBpin (3  $\mu$ L, 0.02 mmol) a ambos tubos y se monitorizaron por RMN. Transcurridas 6 h a temperatura ambiente, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  mostraron la presencia de **11-d<sub>1</sub>**. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ , 298 K) es idéntico al de **11** con la excepción de la disminución de la intensidad del triplete a -6.22 ppm ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.7$  Hz), asignado a los ligandos hidruro, y la aparición de un nuevo triplete a -6.08 ppm ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.7$  Hz) asignado al isotópomo IrHD(Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant( $\text{P}^i\text{Pr}_2$ )<sub>2</sub>]}, siendo la incorporación de deuterio en la posición del hidruro del 50%. **RMN de  $^2\text{H}$**  (46.07 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 298 K):  $\delta$  -6.09 (s, IrD).

**Reacción de IrH<sub>2</sub>(Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant( $\text{P}^i\text{Pr}_2$ )<sub>2</sub>]}** (**11**) con DBpin. Dos tubos de RMN con cierre roscado se cargaron con una disolución de **11** (10 mg, 0.013 mmol) en ciclohexano (0.42 mL) y en ciclohexano- $d_{12}$  (0.42 mL), respectivamente. Luego se añadió DBpin (3  $\mu$ L, 0.02 mmol) a ambas muestras y se siguieron periódicamente por RMN. Al cabo de 30 min a 110 °C, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  mostraron la presencia de **12-d<sub>1</sub>**. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ , 298 K) es idéntico del complejo **12** con la excepción de la disminución de la intensidad del triplete a -5.66 ppm ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.7$  Hz), asignado al ligando hidruro, y la aparición en el espectro de RMN de  $^2\text{H}$  (46.07 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 298 K) de un singlete a -5.76 ppm, asignado al isotópomo IrD(Bpin)<sub>2</sub>{ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant( $\text{P}^i\text{Pr}_2$ )<sub>2</sub>]}.

**Estudio de RMN de la transformación de IrH<sub>3</sub>{ $\kappa^3$ -P,O,P-xant( $\text{P}^i\text{Pr}_2$ )<sub>2</sub>}** (**7**) en **IrH<sub>2</sub>(Bpin){ $\kappa^3$ -P,O,P-[xant( $\text{P}^i\text{Pr}_2$ )<sub>2</sub>]}** (**11**). Se describe el procedimiento experimental para un caso particular, pero el mismo método se empleó en todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución de **7** (10 mg, 0.016 mmol) y HBpin (68  $\mu$ L, 0.47 mmol) en

octano (0.42 mL), y se introdujo en el tubo un capilar que contenía una disolución de PPh<sub>3</sub> en benceno-*d*<sub>6</sub> y que se empleó como patrón interno. El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a la temperatura deseada, y la reacción se monitorizó mediante RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a diferentes intervalos de tiempo.

*Determinación del orden de reacción con respecto a la concentración de HBpin en la transformación de 7 en 11.* El procedimiento experimental es similar al descrito para la transformación de 7 en 11, partiendo de 7 (10 mg, 0.016 mmol, 0.0373 M) y concentraciones variables de HBpin (de 0.747 a 1.495 M) en octano (0.42 mL). Los experimentos se llevaron a cabo a 343 K.

*Determinación del orden de reacción con respecto a la concentración de HBpin en la transformación de 11 en 12.* El procedimiento experimental es similar al descrito para la transformación de 7 en 11, pero partiendo de 11 (12 mg, 0.016 mmol, 0.0374 M) y concentraciones variables de HBpin (de 0.748 a 1.496 M) en octano (0.42 mL). Los experimentos se llevaron a cabo a 343 K.

**Estudio de RMN de la transformación de IrH(Bpin)<sub>2</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} (12) en IrH<sub>2</sub>(Bpin){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (11).** El procedimiento experimental se describe para un caso particular, pero se empleó el mismo método en todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, dos tubos de RMN con cierre roscado se cargaron con una disolución de 12 (14 mg, 0.016 mmol) en benceno (0.42 mL) y con un capilar que contenía una disolución de PPh<sub>3</sub> en benceno-*d*<sub>6</sub>. El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a la temperatura deseada, y la reacción se monitorizó por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a diferentes intervalos de tiempo.

**Estudio de RMN de la transformación de  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (11) en  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (7).** Se describe el procedimiento experimental para un caso particular, pero se usó el mismo método para todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución de **11** (12 mg, 0.016 mmol) en benceno (0.42 mL) y con un capilar que contenía una disolución de  $\text{PPh}_3$  en benceno- $d_6$ . El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a la temperatura deseada, y la reacción se monitorizó a diferentes intervalos de tiempo.

**Hidrogenación de ciclohexeno catalizada por  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (7).** Una disolución de ciclohexeno (211  $\mu\text{L}$ , 2.01 mmol) en tolueno (1 mL) se añadió, bajo atmósfera de hidrógeno, a una disolución de **7** (15 mg, 0.02 mmol) en tolueno (7 mL) contenida en un matraz conectado a una bureta de gases unida a un reservorio de aceite de vaselina. El matraz se sumergió en un baño de agua a 40 °C y se agitó mecánicamente (500 rpm). La reacción se siguió midiendo el volumen de hidrógeno consumido en función del tiempo. Al cabo de 3 h, se obtuvo la conversión total de ciclohexeno en ciclohexano.

**Exposición de  $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (12) a atmósfera de hidrógeno.** Un tubo de RMN J. Young se cargó con una disolución de **12** (10 mg, 0.01 mmol) en octano (0.42 mL), y la atmósfera de argón se reemplazó por atmósfera de hidrógeno (1 atm). El tubo de RMN se introdujo en un baño de aceite a 50 °C y se registró su espectro de RMN de  $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$  periódicamente. Al cabo de 8 h, se observó la conversión cuantitativa a **11**.

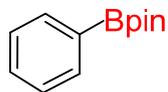
**Exposición de  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (11) a atmósfera de hidrógeno.** Un tubo de RMN J Young se cargó con una disolución de **11** (10 mg, 0.01 mmol) en

octano (0.42 mL), y la atmósfera de argón se reemplazó por atmósfera de hidrógeno (1 atm). El tubo de RMN se introdujo en un baño de aceite a 50 °C y se registró su espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  periódicamente. Al cabo de 18 h, se observó la conversión cuantitativa a **7**.

**Optimización de la reacción de borilación catalítica de benceno.** Dentro de la caja seca, se cargó un tubo de presión Ace con el complejo **11** (1.6 mg, 0.002 mmol, 1 mol%; 3.9 mg, 0.005 mmol, 2.5 mol% o 8 mg, 0.01 mmol, 5 mol%), HBpin (30  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) o  $\text{B}_2\text{pin}_2$  (26.2 mg, 0.103 mmol), 1 mL de benceno, y en ausencia o en presencia de ciclohexeno (20  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol). La mezcla resultante se agitó a 110 °C a tiempo variable. Transcurrido dicho tiempo, se evaporó la disolución a presión reducida para obtener el crudo de la reacción. El rendimiento de las reacciones de borilación se determinó por RMN de  $^1\text{H}$ , tras disolver el crudo de la reacción en  $\text{CDCl}_3$  y añadir 8  $\mu\text{L}$  (0.10 mmol) de 1,2-dicloroetano, empleado como patrón interno. Con el fin de asegurar la integración precisa del espectro, éste se registró utilizando un d1 de 5 s.

**Procedimiento general para las reacciones de borilación catalizadas por el complejo  $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**11**).** En la caja seca, se cargó un tubo de presión Ace con el complejo **11** (8 mg, 0.01 mmol), HBpin (30  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol), ciclohexeno (20  $\mu\text{L}$ , 0.20 mmol) y 1 mL del areno correspondiente. La mezcla resultante se agitó a 110 °C durante 18 h. Al cabo de este tiempo, el areno se evaporó bajo presión reducida, obteniéndose el crudo de la reacción. El rendimiento de las reacciones de borilación se determinó por RMN de  $^1\text{H}$  disolviendo el crudo de la reacción en  $\text{CDCl}_3$  y añadiendo 8  $\mu\text{L}$  (0.10 mmol) de 1,2-dicloroetano empleado como patrón interno. Con el fin de conseguir la integración precisa de las señales, el espectro se registró usando ocho scans y un d1 de 5 s. Los rendimientos aislados se calcularon tras purificar los crudos de

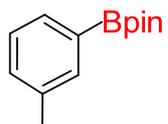
reacción por cromatografía *flash* en gel de sílice usando dietil éter como eluyente y su posterior evaporación a sequedad.



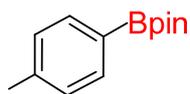
**Borilación de benceno: Preparación de fenilboronato de pinacolilo.** La

reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 94% de rendimiento (90% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.29 (m, 2H, Ar-H), 1.27 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  134.5, 131.4, 127.8 (todas s, CH Ar), 83.9 (s, C), 25.0 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  32 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

**Borilación de tolueno: Preparación de 3- y 4-fenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-fenilboronato de pinacolilo en proporciones 60 (*meta*) : 40 (*para*). Rendimiento 92% (90% aislado).



Datos de RMN de 3-metilfenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.62 (s, 1H, Ar-H), 7.60 (t,  $J_{\text{H-H}} = 5.2$ , 1H, Ar-H), 7.25 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 5.2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$ , 1H, Ar-H), 7.22 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.0$ , 1H, Ar-H), 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  137.1 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 135.4 (s, CH), 132.0 (s, CH), 131.8 (s, CH), 127.7 (s, CH), 83.7 (s, C), 25.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.2 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

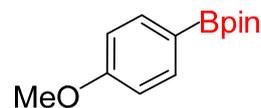


Datos de RMN de 4-metilfenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.69 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H, Ar-H), 7.17 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H, Ar-H), 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  141.4 (s, C- $\text{CH}_3$ ), 134.8 (s, CH), 128.5 (s, CH), 83.6 (s, C), 24.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.7 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

**Borilación de anisol: Preparación de 3- y 4-metoxifenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-metoxifenilboronato de pinacolilo en proporciones 60 (*meta*) : 40 (*para*). Rendimiento 87% (83% aislado).



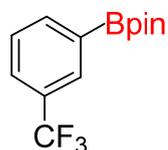
Datos de RMN de 3-metoxifenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.44 (dt,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.4$ , 1H, Ar-H), 7.34 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2.4$ , 1H, Ar-H), 7.30 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $J_{\text{H-H}} = 5.2$ , 1H, Ar-H), 7.03 (ddd,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.6$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$ , 1H, Ar-H), 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.37 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  159.0 (s, C- $\text{OCH}_3$ ), 128.9 (s, CH), 127.2 (s, CH), 118.8 (s, CH), 117.8 (s, CH), 83.8 (s, C), 55.1 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>



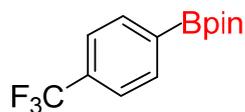
Datos de RMN de 4-metoxifenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.80 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.8$ , 2H, Ar-H), 6.92 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$ , 2H, Ar-H), 3.84 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.35 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  162.2 (s, C- $\text{OCH}_3$ ), 136.5 (s, CH), 113.3 (s, CH), 83.5 (s, C), 55.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 24.5 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  31.0

(señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

**Borilación de trifluorometilbenceno: Preparación de 3- y 4-(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo en proporciones 70 (*meta*) : 30 (*para*). Rendimiento 99% (95% aislado).

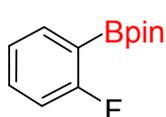


Datos de RMN de 3-(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo. **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.07 (s, 1H, Ar-H), 7.98 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H, Ar-H), 7.70 (m, 1H, Ar-H), 7.48 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, Ar-H), 1.36 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 138.0 (s, CH), 132.8 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.2$ , C-CF<sub>3</sub>), 131.3 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$ , CH), 128.0 (s, CH), 127.7 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$ , CH), 124.1 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272.4$ , CF<sub>3</sub>), 84.3 (s, C), 24.8 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K): δ 30.0 (señal ancha). **RMN de <sup>19</sup>F** (282.33 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -62.6 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>151</sup>

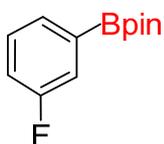


Datos de RMN de 4-(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo. **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.92 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, Ar-H), 7.61 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8$ , 2H, Ar-H), 1.36 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 135.0 (s, CH), 130.0 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.0$ , C-CF<sub>3</sub>), 124.1 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$ , CH), 124.3 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272.3$ , CF<sub>3</sub>), 84.3 (s, C), 24.8 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 30.0 (señal ancha). **RMN de <sup>19</sup>F** (282.33 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -63.0 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>151</sup>

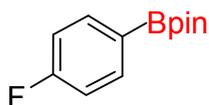
**Borilación de fluorobenceno: Preparación de 2-, 3- y 4-fluorofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 2-, 3- y 4-fluorofenilboronato de pinacolilo en proporciones 35 (*orto*) : 70 (*meta*) : 30 (*para*). Rendimiento 99% (95% aislado).



Datos de RMN de 2-fluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.76 (ddd,  $J_{\text{H-F}} = 6.0$ ,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.6$ , 1H, Ar-H), 7.41 (dddd,  $J_{\text{H-F}} = 5.6$ ,  $J_{\text{H-H}} = 9.2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.6$ , 1H, Ar-H), 7.11 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (ddd,  $J_{\text{H-F}} = 9.6$ ,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$ , 1H, Ar-H), 1.35 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  167.1 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 250.3$ , C-F), 136.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8$ , CH), 133.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9.8$ , CH), 123.6 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3.1$ , CH), 114.8 (d,  $J_{\text{C-F}} = 20.0$ , CH), 84.0 (s, C), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -102.5 (dtd,  $J_{\text{F-H}} = 9.3$ ,  $J_{\text{F-H}} = 5.6$ ,  $J_{\text{F-H}} = 2.3$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

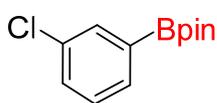


Datos de RMN de 3-fluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.57 (dd,  $J_{\text{H-F}} = 7.6$ ,  $J_{\text{H-H}} = 0.8$ , 1H, Ar-H), 7.48 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.8$ ,  $J_{\text{H-F}} = 2.4$ , 2H, Ar-H), 7.32 (ddd,  $J_{\text{H-H}} = 8.0$ ,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ ,  $J_{\text{H-F}} = 5.6$ , 1H, Ar-H), 7.13 (m, 1H, Ar-H), 1.32 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  162.7 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 248.3$ , C-F), 130.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3.0$ , CH), 129.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 7.0$ , CH), 120.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 18.6$ , CH), 118.1 (d,  $J_{\text{C-F}} = 19.4$ , CH), 83.8 (s, C), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (376.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -114.1 (td,  $J_{\text{F-H}} = 9.0$ ,  $J_{\text{F-H}} = 5.4$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

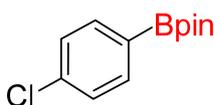


Datos de RMN de 4-fluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.80 (dd,  $J_{\text{H-F}} = 6.4$ ,  $J_{\text{H-H}} = 8.8$ , 1H, Ar-H), 7.03 (dd,  $J_{\text{H-F}} = 7.1$ ,  $J_{\text{H-H}} = 8.8$ , 2H, Ar-H), 1.33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  165.0 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 261.1$ , C-F), 137.0 (d,  $^3J_{\text{C-F}} = 8.1$ , CH), 115.2 (d,  $^2J_{\text{C-F}} = 23.9$ , CH), 84.0 (s, C), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (376.49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -108.4 (tt,  $J_{\text{F-H}} = 9.3$ ,  $J_{\text{F-H}} = 6.2$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>

**Borilación de clorobenceno: Preparación de 3- y 4-clorofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-clorofenilboronato de pinacolilo en proporciones 70 (*meta*) : 30 (*para*). Rendimiento 99% (95% aislado).



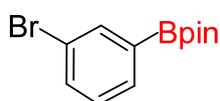
Datos de RMN de 3-clorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.78 (d,  $J_{\text{H-H}} = 1.6$ , 1H, Ar-H), 7.66 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H, Ar-H), 7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.30 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, Ar-H), 1.34 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  134.5 (s, CH), 134.0 (s, C), 132.6 (s, CH), 131.2 (s, CH), 129.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 84.1 (s, C), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>151</sup>



Datos de RMN de 4-clorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.73 (td,  $J_{\text{H-H}} = 1.6$ , 8.4, 2H, Ar-H), 7.34 (td,  $J_{\text{H-H}} = 2$ , 8.4, 2H, Ar-H), 1.34 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  137.5 (s, C), 136.1 (s, CH), 127.99 (s, CH), 84.00 (s, C), 24.79 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN**

de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>151</sup>

**Borilación de bromobenceno: Preparación de 3- y 4-bromofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-bromofenilboronato de pinacolilo en proporciones 85 (*meta*) : 15 (*para*). Rendimiento 99% (93% aislado).



Datos de RMN de 3-bromofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**

(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.93 (dt,  $J_{\text{H-H}} = 1.6, 0.8$ , 1H, Ar-H), 7.70

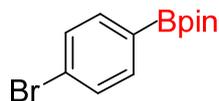
(d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, Ar-H), 1.34 (s, 12H,

$\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  137.5 (s, CH), 134.2 (s, CH),

133.1 (s, CH), 129.5 (s, CH), 84.2 (s, C), 24.9 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,

$\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.4 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente

publicados para este compuesto.<sup>152</sup>



Datos de RMN de 4-bromofenilborónico de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**

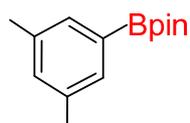
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.65 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$ , 2H, Ar-H), 7.50 (d,

$J_{\text{H-H}} = 8.2$ , 2H, Ar-H), 1.33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,

298 K):  $\delta$  136.3 (s, CH), 132.0 (s, C), 130.9 (s, CH), 82.7 (s, C), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de**

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  33.9 (señal ancha). Los datos concuerdan con los

previamente publicados para este compuesto.<sup>152</sup>



**Borilación de 1,3-dimetilbenceno: Preparación de 3,5-dimetilfenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando

el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 98% de rendimiento (95%

aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.44 (s, 2H, Ar-H), 7.10 (s,

1H, Ar-H), 2.32 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,

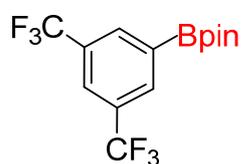
CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  137.2 (s, C), 133.1 (s, CH), 132.5 (s, CH), 83.7 (s, C), 25.0 (s, CH<sub>3</sub>), 21.3 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>63</sup>



**Borilación de 1,3-dimetoxibenceno: Preparación de 3,5-dimetoxifenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo

usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un

94% de rendimiento (92% aislado) tras 18 h. **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  6.95 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0, 2H, Ar-H), 6.56 (t, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0, 1H, Ar-H), 3.81 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  160.5 (s, C), 111.8 (s, CH), 106.3 (s, CH), 84.0 (s, C), 55.5 (s, OCH<sub>3</sub>), 24.9 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>153</sup>



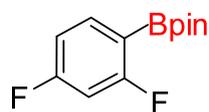
**Borilación de 1,3-bis(trifluorometil)benceno: Preparación de 3,5-bis(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a

cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un

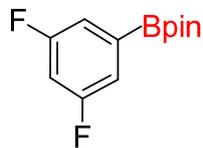
99% de rendimiento (95% aislado) tras 18 h. **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  8.16 (s, 2H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, Ar-H), 1.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  134.8 (m, CH), 131.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 33.1, C-CF<sub>3</sub>), 124.8 (sept, <sup>4</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.8, CH), 123.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 272.6, CF<sub>3</sub>), 85.0 (s, C), 24.9 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}** (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). **RMN de <sup>19</sup>F** (282.33 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  -63.0 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>154</sup>

**Borilación de 1,3-difluorobenceno: Preparación de 2,4-, 3,5- y 2,6-difluorobenceno: Preparación de 2,4-, 3,5- y 2,6- difluorofenilboronato de pinacolilo.**

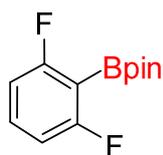
La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 2,4-, 3,5- y 2,6-difluorofenilboronato de pinacolilo en proporciones 38:37:25. Rendimiento 100% (98% aislado).



Datos de RMN de 2,4-difluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.64 (dt,  $J_{\text{H-F}} = 8.4$ ,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H, Ar-H), 6.76 (m, 1H, Ar-H), 6.68 (td,  $J_{\text{H-H}} = 9.6$ ,  $J_{\text{H-H}} = 1.8$ , 1H, Ar-H), 1.25 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  167.8 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 253.5$ ,  $J_{\text{C-F}} = 12.0$ , C-F), 165.6 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 252.5$ ,  $J_{\text{C-F}} = 12.5$ , C-F), 138.1 (t,  $J_{\text{C-F}} = 10.0$ , CH), 111.1 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 20.3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 3.7$ , CH), 103.7 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 28.0$ ,  $J_{\text{C-F}} = 24.3$ , C-H), 83.1 (s, C), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -105.2 (d,  $J_{\text{F-F}} = 10.7$ ), -98.6 (d,  $J_{\text{F-F}} = 11.0$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>98c</sup>

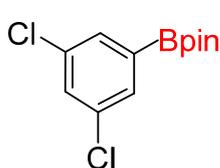


Datos de RMN de 3,5-difluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.20 (m, 2H, CH), 6.81 (m, 1H, CH), 1.27 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  162.7 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 249.3$ ,  $J_{\text{C-F}} = 10.9$ , C-F), 116.8 (m, CH), 106.4 (t,  $J_{\text{C-F}} = 25.1$ , CH), 84.4 (s, C), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -110.8 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>98c</sup>



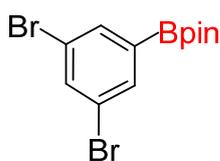
Datos de RMN de 2,6-difluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.29 (m, 1H, CH), 6.80 (m, 2H, CH), 1.30 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  165.7 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 263.4$ ,  $J_{\text{C-F}} = 12.6$ , C-F), 133.1 (t,  $J_{\text{C-F}} = 10.5$ , CH), 111.0 (m, CH), 84.0 (s, C), 24.5 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). **RMN**

de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -100.7 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>98c</sup>



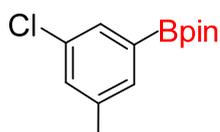
**Borilación de 1,3-diclorobenceno: Preparación de 3,5-diclorofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 99%

de rendimiento (95% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.66 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ , 1H, Ar-H), 7.10 (t,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.0$ , 2H, Ar-H), 1.34 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  134.7 (s, C), 132.8 (s, CH), 131.0 (s, CH), 84.5 (s, C), 24.9 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>155</sup>



**Borilación de 1,3-dibromobenceno: Preparación de 3,5-dibromofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 98%

de rendimiento (92% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.86 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ , 2H, Ar-H), 7.74 (t,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ , 1H, Ar-H), 1.31 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  136.5 (s, C), 136.0 (s, CH), 123.0 (s, CH), 84.5 (s, C), 24.9 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>82y</sup>

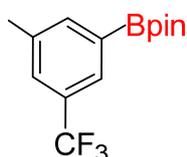


**Borilación de 1,3-clorometilbenceno: Preparación de 3-cloro-5-metilfenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtiene en un 99%

de rendimiento (95% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.60 (m, 1H, Ar-H), 7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.28 (m, 1H, Ar-H), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  140.4 (s, C), 139.2 (s, C),

133.4 (s, CH), 131.9 (s, CH), 131.5 (s, CH), 84.1 (s, C), 24.8 (s, CH<sub>3</sub>), 20.9 (s, CH<sub>3</sub>).

**RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.4 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>155</sup>



**Borilación de 1-metil-3-(trifluorometil)benceno: Preparación de 3-metil-5-(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo.** La reacción se

llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en

un 99% de rendimiento (95% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):

$\delta$  7.87 (s, 1H, Ar-H), 7.80 (s, 1H, Ar-H), 7.50 (s, 1H, Ar-H), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s,

12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K):  $\delta$  138.7 (s, CH), 137.9 (s,

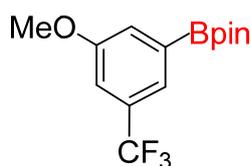
C-CH<sub>3</sub>), 130.0 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 31.8$ , C-CF<sub>3</sub>), 128.4 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$ , CH), 128.2 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.6$ ,

CH) 124.4 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272.4$ , CF<sub>3</sub>), 84.2 (s, C), 24.9 (s, CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de**

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.33 MHz,

CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  -62.5 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para

este compuesto.<sup>94d</sup>



**Borilación de 1-metoxi-3-(trifluorometil)benceno: Preparación de 3-metoxi-5-(trifluorometil)fenilboronato de pinacolilo.** La

reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El

compuesto se obtuvo en un 97% de rendimiento (95% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  7.66 (s, 1H, Ar-H), 7.49 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2.4$ , 1H, Ar-H), 7.21 (s,

1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.47 MHz,

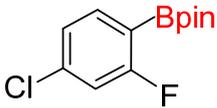
CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  159.1 (s, C-OCH<sub>3</sub>), 131.3 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32$ , C-CF<sub>3</sub>), 124.0 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272.7$ ,

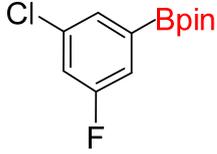
CF<sub>3</sub>), 123.4 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$ , CH), 122.5 (s, CH), 114.1 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$ , CH), 84.3 (s, C), 55.4

(s, OCH<sub>3</sub>), 24.7 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  30.0 (señal

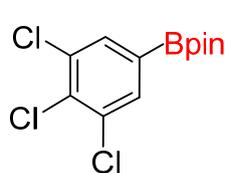
ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -63.0 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>156</sup>

**Borilación de 1-cloro-3-fluorobenceno: Preparación de 4-cloro-2-fluorofenilboronato de pinacol y de 3-cloro-5-fluorofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 4-cloro-2-fluorofenilboronato de pinacol y de 3-cloro-5-fluorofenilboronato de pinacolilo en proporciones 30:70. Rendimiento 99% (95% aislado).

 Datos de RMN de 4-cloro-2-fluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.68 (dd,  $J = 6.8$ ,  $J = 8$ , 1H, Ar-H), 7.16 (dd,  $J = 2$ ,  $J = 8.8$ , 1H, Ar-H), 7.07 (dd,  $J = 1.6$ , 8.4, 1H, Ar-H), 1.36 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  168.4 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 235.4$ , C-F), 138.4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9.9$ , C-Cl), 137.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 8.3$ , CH), 124.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3.4$ , CH), 116.3 (d,  $J_{\text{C-F}} = 27.3$ , CH), 84.2 (s, C), 24.9 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -100.5 (dd,  $J_{\text{F-H}} = 6.0$ ,  $J_{\text{F-H}} = 9.0$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>157</sup>

 Datos de RMN de 3-cloro-5-fluorofenilboronato de pinacolilo. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.57 (dd,  $J = 0.8$ ,  $J = 2$ , 1H, Ar-H), 7.38 (ddd,  $J = 0.8$ ,  $J = 2.8$ ,  $J = 8$  1H, Ar-H), 7.13 (dd,  $J = 1.2$ ,  $J = 6.4$ , 1H, Ar-H), 1.35 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  164.8 (d,  $^1J_{\text{C-F}} = 241.7$ , C-F), 133.4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 9.3$ , C-Cl), 130.5 (d,  $J_{\text{C-F}} = 3.0$ , CH), 119.4 (d,  $J_{\text{C-F}} = 20$ , CH), 118.9 (d,  $J_{\text{C-F}} = 24.7$ , CH), 84.6 (s, C), 25 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  31.0 (señal ancha). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (282.33 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,

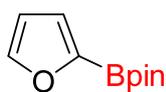
298 K):  $\delta$  -111.9 (t,  $J_{F-H} = 9.0$ ). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>158</sup>



**Borilación de 1,2,3-triclorobenceno: Preparación de 3,4,5-triclorofenilboronato de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo

usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 99%

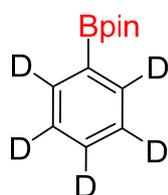
de rendimiento (95% aislado) tras 18h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.77 (s, 2H, CH), 1.34 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  134.4 (s, CH), 134.1 (s, C), 133.9 (s, C), 84.6 (s, C), 24.8 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>159</sup>



**Borilación de furano: Preparación de 2-furanboronato de pinacolilo.**

La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto

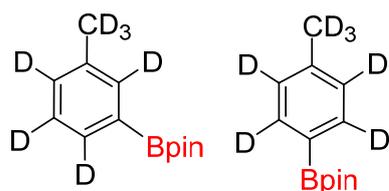
se obtuvo en un 99% de rendimiento (98% aislado) tras 18 h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.35 (d,  $J_{H-H} = 1.2$ , 1H, CH), 6.78 (d,  $J_{H-H} = 3.2$ , 1H, CH), 6.14 (dd,  $J_{H-H} = 1.6$ ,  $J_{H-H} = 3.2$ , 1H, CH), 1.05 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  147.3 (s, CH), 123.2 (s, CH), 110.3 (s, CH), 84.2 (s, C), 24.7 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  27.0 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>101b</sup>



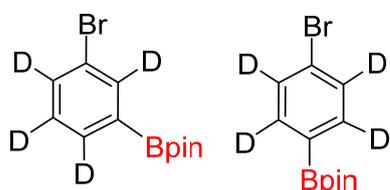
**Borilación de benceno- $d_6$ : Preparación de fenilboronato- $d_5$  de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general.

El compuesto se obtuvo en un 89% de rendimiento (81% aislado) tras 18

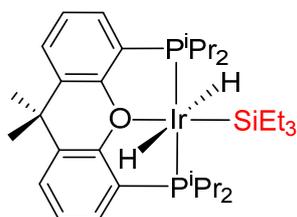
h. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  1.27 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  31.1 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>93a</sup>



**Borilación de tolueno- $d_8$ : Preparación de 3- y 4-metilfenilboronato- $d_7$  de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-metilfenilboronato- $d_7$  de pinacolilo en proporciones 65 (*meta*) : 35 (*para*). Rendimiento 85% (79% aislado). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  1.30, 1.29 (s ambas, 12H,  $\text{CH}_3$  de ambos isómeros). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.1 (señal ancha). Los datos concuerdan con los previamente publicados para estos compuestos.<sup>93a</sup>



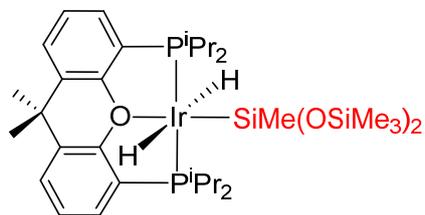
**Borilación de bromobenceno- $d_5$ : Preparación de 3- y 4-bromofenilboronato- $d_4$  de pinacolilo.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 3- y 4-bromofenilboronato- $d_4$  de pinacolilo en proporciones 50 (*meta*) : 50 (*para*). Rendimiento 87% (82% aislado). **GC-MS (EI)  $m/z$**  (% intensidad relativa):  $\text{M}^+$  286 (39), 271 (98), 200 (71), 187 (100). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400.16 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  1.33, 1.32 (s ambas, 12H,  $\text{CH}_3$  de ambos isómeros). **RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (128.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  30.3 (señal ancha).



**Preparación de  $\text{IrH}_2(\text{SiEt}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (13).**

Una disolución de **7** (100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (3 mL) se trató con  $\text{HSiEt}_3$  (25  $\mu\text{L}$ , 0.16 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Transcurrido este tiempo, la disolución amarillenta se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo. La adición de pentano condujo a un sólido blanco, que se lavó con pentano (2 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 65 mg (55%). **Análisis elemental** calculado para  $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{IrOP}_2\text{Si}$ : C, 52.70; H, 7.64; encontrado: C, 52.81; H, 7.59. **HRMS** (electrospray,

$m/z$ ) calculado para  $C_{33}H_{56}SiIrOP_2 [M - H]^+$ : 751.3200; encontrado: 751.3203. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu$ (Ir-H) 1757 (d),  $\nu$ (C-O-C) 1095 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  7.00 (m, 2H, CH-arom POP), 6.72 (d,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 2H, CH-arom POP), 6.61 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 2H, CH-arom POP), 2.35 (m, 4H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.17 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.2$ ,  $N = 18.0$ , 24H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.04 (m, 6H,  $Si(CH_2CH_3)_3$ ), 0.95 (m, 9H,  $Si(CH_2CH_3)_3$ ), 0.90 (s, 6H,  $CH_3$ ), -5.91 (t,  $^2J_{H-P} = 17.4$ , 2H, Ir-H). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.47 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  156.8 (vt,  $N = 10.3$ , Carom), 132.5 (vt,  $N = 4.9$ , Carom), 129.7 (s, CH-arom), 125.9 (s, CH-arom), 125.0 (vt,  $N = 31.4$ , Carom), 124.3 (vt,  $N = 5.2$ , CH-arom), 34.4 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 28.9 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 26.0 (vt,  $N = 29.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 19.5 (vt,  $N = 4.9$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 18.4 (s,  $PCH(CH_3)_2$ ), 14.9 (t,  $^3J_{C-P} = 2.4$ ,  $Si(CH_2CH_3)_3$ ), 10.6 (s,  $Si(CH_2CH_3)_3$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  47.6 (s). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (59.63 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  -9.3 (t,  $^2J_{Si-P} = 8.8$ ).

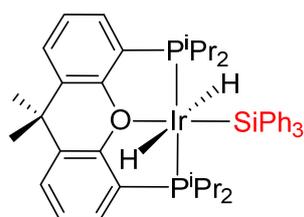


**Preparación de  $IrH_2[SiMe(OSiMe_3)_2]\{\kappa^3\text{-P,O,P-} [xant(P^iPr_2)_2]\}$  (14).** Una disolución de **7** (100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (3 mL) se trató con 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (45  $\mu$ L, 0.16 mmol)

y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Después de este tiempo, la disolución amarillenta se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo. La adición de pentano condujo a un sólido blanco, que se lavó con pentano frío (2 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 70 mg (49%). **Análisis elemental** calculado para  $C_{34}H_{63}IrO_3P_2Si_3$ : C, 47.58; H, 7.40; encontrado: C, 47.58; H, 7.41. **HRMS** (electrospray,  $m/z$ ) calculado para  $C_{34}H_{62}Si_3IrO_3P_2 [M-H]^+$ : 857.3104; encontrado: 857.3135. **IR** ( $cm^{-1}$ ):  $\nu$ (Ir-H) 1758 (d),  $\delta_s$ (Si-CH<sub>3</sub>) 1246 (m),  $\nu$ (C-O-C) 1033 (m). **RMN de  $^1H$**  (300.13 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  7.24 (m, 2H, CH-arom), 6.93 (d,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 2H, CH-arom), 6.84 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$ , 2H, CH-arom), 2.67 (m, 4H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.44 (dvt,  $^3J_{H-H} = 7.5$ ,  $N = 16.2$ , 12H,

PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9, N = 13.8, 12H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.79 (s, 3H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.43 (s, 18H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -6.11 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 17.1, 2H, Ir-H).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.48 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 156.6 (vt, N = 10.7, Carom), 133.2 (vt, N = 4.8, Carom), 130.2 (s, CH-arom), 126.4 (s, CH-arom), 125.6 (vt, N = 30.9, Carom), 124.4 (vt, N = 5.1, CH-arom), 34.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (vt, N = 30.6, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.4 (vt, N = 5.3, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.3 (s, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.5 (s, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.2 (s, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (161.99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 53.0 (s, triplete bajo condiciones *off-resonance*). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (59.63 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ -7.9 (s, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -58.2 (t, <sup>2</sup>J<sub>Si-P</sub> = 10.9, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



#### Preparación de IrH<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>){κ<sup>3</sup>-P,O,P-[xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]} (15).

Una disolución de 7 (100 mg, 0.16 mmol) en tolueno (3 mL) se trató con HSiPh<sub>3</sub> (41 mg, 0.16 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Transcurrido

este tiempo, la disolución amarillenta se evaporó a sequedad para dar un residuo amarillo.

La adición de pentano condujo a un sólido blanco, que se lavó con pentano (2 x 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 72 mg (51%). **Análisis elemental** calculado para

C<sub>45</sub>H<sub>57</sub>IrOP<sub>2</sub>Si: C, 60.31; H, 6.41; encontrado: C, 60.08; H, 6.56. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C<sub>45</sub>H<sub>56</sub>SiIrOP<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup>: 895.3201; encontrado: 895.3177. **IR** (cm<sup>-1</sup>):

ν(Ir-H) 1772 (d), ν(C-O-C) 1087 (m). **RMN de <sup>1</sup>H** (300.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ 8.39 (d,

<sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2, 6H, SiPh<sub>3</sub>), 7.29 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2, 6H, SiPh<sub>3</sub>), 7.18 (m, 3H, SiPh<sub>3</sub>), 7.01 (m, 2H,

CH-arom POP), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH-arom), 6.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5, 2H, CH-arom

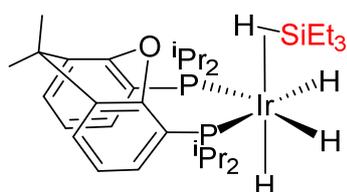
POP), 1.59 (m, 4H, PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (dvt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2, N = 13.8, 24H,

PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -5.28 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 16.8, 2H, Ir-H). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (75.47 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,

298 K): δ 156.8 (vt, N = 10.6, Carom), 144.4 (s, C SiPh<sub>3</sub>), 138.5 (s, CH SiPh<sub>3</sub>), 132.4 (vt,

N = 4.8, Carom), 129.8 (s, CH-arom), 127.1 (s, CH SiPh<sub>3</sub>), 125.9 (s, CH SiPh<sub>3</sub>), 125.7 (s,

CH-arom), 125.0 (vt,  $N = 31.0$ , Carom), 124.2 (vt,  $N = 5.6$ , CH-arom), 34.2 (s,  $C(CH_3)_2$ ), 28.6 (señal ancha,  $C(CH_3)_2$ ), 23.6 (vt,  $N = 30.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 18.7 (vt,  $N = 5.1$ ,  $PCH(CH_3)_2$ ), 17.3 (s,  $PCH(CH_3)_2$ ). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (121.49 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  44.9 (s). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (59.63 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  -25.5 (t,  $^2J_{Si-P} = 10.4$ ).



**Caracterización espectroscópica de  $IrH_3(\eta^2-H-SiEt_3)\{\kappa^2-$**

**cis-P,P-[xant( $P^iPr_2$ ) $_2$ ]} (16).** En la caja seca, se cargó un tubo de RMN con una disolución de **7** (10 mg, 0.016 mmol),

$HSiEt_3$  (3  $\mu$ L, 0.02 mmol) en tolueno- $d_8$  (0.42 mL), e

inmediatamente se registraron sus espectros de RMN. **RMN de  $^1H$**  (400.13 MHz,  $C_7D_8$ , 298 K):  $\delta$  7.01 (m, 4H, CH-arom POP), 6.91 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H, CH-arom POP), 2.38 (m, 4H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.39 (s, 6H,  $CH_3$ ), 1.28 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.6$ ,  $^3J_{H-P} = 15.2$ , 12H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 1.13 (dd,  $^3J_{H-H} = 7.2$ ,  $^3J_{H-P} = 12.8$ , 12H,  $PCH(CH_3)_2$ ), 0.96 (m, 6H,  $Si(CH_2CH_3)_3$ ), 0.79 (m, 9H,  $Si(CH_2CH_3)_3$ ), -12.09 (señal ancha, 4H, Ir-H). **RMN de  $^1H$**  (500.13 MHz,  $C_7D_8$ , 183 K, región de campo alto, intensidades relativas):  $\delta$  -9.73 (m, 3, Ir-H), -9.99 (m, 1, Ir-H), -11.19 (t,  $^2J_{H-P} = 15.5$ , 2, Ir-H), -12.49 (dd,  $^2J_{H-P} = 15.5$ ,  $^2J_{H-P} = 104$ , 2, Ir-H), -14.04 (m, 2, Ir-H), -14.33 (dd,  $^2J_{H-P} = 21$ ,  $^2J_{H-P} = 111$ , 2, Ir-H). **RMN de  $^1H\{^{31}P\}$**  (500.13 MHz,  $C_7D_8$ , 183 K, región de campo alto, intensidades relativas):  $\delta$  -9.73 (señal ancha, 3, Ir-H), -9.99 (señal ancha, 1, Ir-H), -11.19 (señal ancha, 2, Ir-H), -12.60 (señal ancha, 2, Ir-H), -14.12 (señal ancha, 2, Ir-H), -14.40 (señal ancha, 2, Ir-H). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (202.46 MHz,  $C_7D_8$ , 298 K):  $\delta$  -1.2 (señal ancha). **RMN de  $^{31}P\{^1H\}$**  (202.46 MHz,  $C_7D_8$ , 183 K):  $\delta$  8.7 (d,  $^2J_{P-P} = 18.1$ ), -5.9 (d,  $^2J_{P-P} = 18.1$ ), -12.8 (s ancha). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (99.36 MHz,  $C_7D_8$ , 183 K):  $\delta$  2.8 (s ancha).

**Reacción de  $IrH_3\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$  (7) con  $DSiEt_3$ :** Dos tubos de RMN con cierre roscado se cargaron con una disolución de **7** (10 mg, 0.016 mmol) en tolueno (0.42

mL) y en tolueno- $d_8$  (0.42 mL), respectivamente. Se añadió  $\text{DSiEt}_3$  (3  $\mu\text{L}$ , 0.02 mmol) a ambas muestras y se monotorizaron periódicamente por RMN. Al cabo de 28 horas, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  mostraron la presencia de **13** y **13- $d_1$** . El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300.13 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , 298 K) es idéntico del complejo **13** con la excepción de la disminución de la intensidad del triplete a -5.76 ppm ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.4$  Hz), asignado a los ligandos hidruro, y la aparición de un nuevo triplete a -5.61 ppm ( $^2J_{\text{H-P}} = 17.4$  Hz) asignado al isotópomo  $\text{IrHD}(\text{SiEt}_3)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ , siendo la incorporación de deuterio en la posición del hidruro del 25%. **RMN de  $^2\text{H}$**  (46.07 MHz, tolueno, 298 K):  $\delta$  -5.63 (s, IrD).

**Estudio de RMN de la transformación de  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}$  (**7**) en **17** y  $\text{IrH}_2[\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2]\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (**14**).** Se describe el procedimiento experimental para un caso particular, pero el mismo método se empleó en todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución de **7** (10 mg, 0.016 mmol) y 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (129  $\mu\text{L}$ , 0.47 mmol) en tolueno (0.42 mL), y se introdujo en el tubo un capilar que contenía una disolución de  $\text{PPh}_3$  en benceno- $d_6$  y que se empleó como patrón interno. El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a la temperatura deseada, y la reacción se monitorizó mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a diferentes intervalos de tiempo.

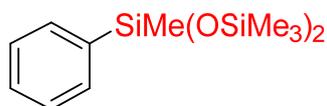
*Determinación del orden de reacción con respecto a la concentración de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano en la transformación de **7** en **17**.* El procedimiento experimental es similar al descrito para la transformación de **7** en **17** y **14**, partiendo de **7** (10 mg, 0.016 mmol, 0.0373 M) y concentraciones variables de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (de 0.747 a 1.495 M) en tolueno (0.42 mL). Los experimentos se llevaron a cabo a 288 K.

**Estudio de RMN de la transformación de  $\text{IrH}_2[\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2]\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (14) en  $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$  (7).** Se describe el procedimiento experimental para un caso particular, pero se usó el mismo método para todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, un tubo de RMN con cierre roscado se cargó con una disolución de **14** (14 mg, 0.016 mmol) en benceno (0.42 mL) y con un capilar que contenía una disolución de  $\text{PPh}_3$  en benceno- $d_6$ . El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a la temperatura deseada, y la reacción se monitorizó a diferentes intervalos de tiempo.

**Estudio de RMN de la sililación catalítica de benceno.** En la caja seca, se cargó un tubo de RMN con una disolución de **7** (15 mg, 0.023 mmol), 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (64  $\mu\text{L}$ , 0.23 mmol) y ciclohexeno (24  $\mu\text{L}$ , 0.23 mmol) en benceno (0.42 mL). El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a 85 °C, y la reacción se monitorizó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a diferentes intervalos de tiempo.

**Determinación de los parámetros de activación de la sililación catalítica de benceno.** El procedimiento experimental se describe para un caso particular, pero se empleó el mismo método para todos los experimentos, que se llevaron a cabo por duplicado. En la caja seca, se cargó un tubo de RMN con una disolución de **7** (7.7 mg, 0.012 mmol), 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (33  $\mu\text{L}$ , 0.12 mmol) y ciclohexeno (12  $\mu\text{L}$ , 0.12 mmol) en benceno (0.42 mL), y se insertó en el tubo un capilar que contenía una disolución de 1,4-dioxano en benceno- $d_6$ . El tubo se introdujo inmediatamente en la sonda del espectrómetro de RMN precalentada a la temperatura deseada y la reacción se monitorizó por RMN de  $^1\text{H}$  a diferentes intervalos de tiempo (se utilizó un  $d_1$  de 10 s para garantizar la integración precisa de las señales).

**Procedimiento general para las reacciones de sililación catalizadas por IrH<sub>3</sub>{κ<sup>3</sup>-P,O,P-xant(P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} (7).** En la caja seca, se cargó un tubo de presión Ace con **7** (12.7 mg, 0.02 mmol), 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (100 μL, 0.36 mmol), ciclohexeno (33 μL, 0.36 mmol), pentadecano (10 μL, 0.036 mmol), como patrón interno, y 1.5 mL del areno. La mezcla resultante se agitó a 110 °C durante 18 h. Al cabo de este tiempo se determinó el rendimiento de la reacción de sililación mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies 6890N provisto de un detector de ionización de llama equipado con una columna HP-Innowax (30 m x 0.25 mm, espesor de película de 0.25 μm) y con temperaturas del inyector y del detector de 250 °C y 300 °C, respectivamente. Las condiciones del horno usadas fueron las siguientes: temperatura inicial 60 °C (5 min), rampa de 15 °C/min hasta 200 °C (13 min). Los rendimientos aislados se calcularon mediante pesada una vez evaporado el areno a presión reducida, purificación posterior por cromatografía flash en gel de sílice, empleando dietil éter como eluyente, y subsecuente evaporación posterior hasta sequedad de la fase móvil. La identidad de los productos de sililación se confirmó por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, y <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}, así como por GC-MS.



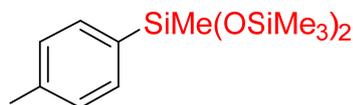
**Sililación de benceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-feniltrisiloxano.** La reacción se llevó a cabo

usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 86% de rendimiento (81% aislado) tras 18 h. **EI-MS** (*m/z*, intensidad relativa): 295 (M<sup>+</sup>, 28), 207 (100). **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (m, 3H, Ar-H), 0.29 (s, 3H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.13 (s, 18H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 138.6 (s, C Ar), 133.3, 129.5, 127.7 (s todas, CH Ar), 2.0 (s, CH<sub>3</sub>), 0.1 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.5 (s), -33.5 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c,160</sup>

**Sililación de tolueno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-tolil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-tolil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-tolil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-tolil)trisiloxano en proporciones 65:35. Rendimiento 82% (78% aislado). **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 312.2 ( $M^+$ , 2), 297.1 (100).



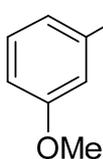
Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-tolil)trisiloxano: **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.25 (m, 1H, Ar-H), 7.13 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (m, 2H, Ar-H), 2.24 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.15 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.00 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  138.5 (s, C Ar), 136.9 (s, C Ar), 134.1, 130.4, 130.3, 128.6 (s todas, CH Ar), 21.7 (s,  $CH_3$ ), 2.0 (s,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.2 (s,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s).



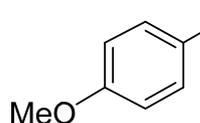
Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-tolil)trisiloxano: **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 2.23 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.14 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.00 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  139.4 (s, C Ar), 135.2 (s, C Ar), 133.5, 127.7 (s ambas, CH Ar), 21.7 (s,  $CH_3$ ), 2.0 (s,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.3 (s,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s).

**Sililación de anisol: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-metoxifenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-metoxifenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-metoxifenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-

heptametil-3-(*p*-metoxifenil)trisiloxano en proporciones 52 (*meta*) : 48 (*para*). Rendimiento 85% (81% aislado). **EI-MS** (*m/z*, intensidad relativa): 328.1 ( $M^+$ , 28), 313.1 (100), 281.0 (33).



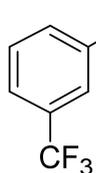
Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-metoxifenil)trisiloxano. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.34 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H, Ar-H), 7.16 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H, Ar-H), 7.15 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2.4$ , 1H, Ar-H), 6.97 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.1$ ,  $J_{\text{H-H}} = 2.4$ , 1H, Ar-H), 3.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.32 (s, 3H,  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ ), 0.17 (s, 18H,  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  158.9 (s, C Ar), 140.2 (s, C Ar), 128.9, 125.7, 118.5, 115.1 (s todas, CH Ar), 55.1 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.0 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.29 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c</sup>



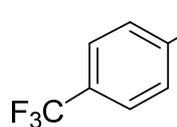
Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-metoxifenil)trisiloxano. **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.54 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ , 2H, Ar-H), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ , 2H, Ar-H), 3.85 (s, 3H, CH), 0.32 (s, 3H,  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ ), 0.16 (s, 18H,  $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  160.8 (s, C Ar), 134.9 (s, CH Ar), 129.9 (s, C Ar), 113.4 (s, CH Ar), 55.0 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 1.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.3 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c</sup>

**Sililación de trifluorometilbenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-trifluorometilfenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-trifluorometilfenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-

(*m*-trifluorometilfenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-trifluorometilfenil)trisiloxano en proporciones 75 (*meta*) : 25 (*para*). Rendimiento 89% (85% aislado). **EI-MS** (*m/z*, intensidad relativa): 351.1 ( $M^+$  - Me, 100).



Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-trifluorometilfenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.83 (m, 1H, Ar-H), 7.74 (m, 1H, Ar-H), 7.68 (m, 1H, Ar-H), 7.47 (m, 1H, Ar-H), 0.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.14 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  140.0 (s, C Ar), 136.7 (q,  $^4J_{\text{C-F}} = 1.3$ , CH Ar), 129.9 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 21.4$ , C- $\text{CF}_3$ ), 129.9 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$ , CH Ar), 128.1 (s, CH Ar), 126.2 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$ , CH Ar), 124.6 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272.1$ ,  $\text{CF}_3$ ), 1.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.0 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.4 (s), -33.5 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -62.0 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c</sup>



Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-trifluorometilfenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.64 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 2H, Ar-H), 0.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.14 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  138.7 (s, C Ar), 133.7 (s, CH Ar), 129.9 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 20.9$ , C- $\text{CF}_3$ ), 124.4 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 272.1$ ,  $\text{CF}_3$ ), 124.4 (q,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$ , CH Ar), 1.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.0 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.4 (s), -33.5 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -62.1 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c</sup>

**Sililación de fluorobenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*o*-fluorofenil)trisiloxano, 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-fluorofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-fluorofenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de

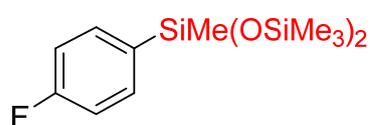
1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*o*-fluorofenil)trisiloxano, 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-fluorofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-fluorofenil)trisiloxano en proporciones 56 (*orto*) : 28 (*meta*) : 16 (*para*). Rendimiento 87% (82% aislado). **EI-MS** (*m/z*, intensidad relativa): 301.1 ( $M^+ - Me$ , 84), 209.0 (56), 149.0 (100).



Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*o*-fluorofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.49 (m, 1H, Ar-H), 7.34 (m, 1H, Ar-H), 7.12 (m, 1H, Ar-H), 6.97 (m, 1H, Ar-H), 0.29 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.13 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  167.0 (d,  $^1J_{C-F} = 240.5$ , C-F), 146.5 (s, C Ar), 135.5 (d,  $J_{C-F} = 10.7$ , CH Ar), 131.8 (d,  $J_{C-F} = 8.2$ , CH Ar), 123.7 (d,  $J_{C-F} = 3.0$ , CH Ar), 114.7 (d,  $J_{C-F} = 25.1$ , CH Ar), 1.9 (s,  $CH_3$ ), 0.1 (s,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). **RMN de  $^{19}F\{^1H\}$**  (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  -101.2 (s).



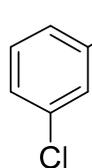
Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-fluorofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.37 (m, 1H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 0.29 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.14 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  166.4 (d,  $^1J_{C-F} = 231.7$ , C-F), 143.7 (s, C Ar), 128.8 (d,  $J_{C-F} = 3.0$ , CH Ar), 129.6 (d,  $J_{C-F} = 6.7$ , CH Ar), 119.6 (d,  $J_{C-F} = 18.4$ , CH Ar), 116.4 (d,  $J_{C-F} = 21.0$ , CH Ar), 1.9 (s,  $CH_3$ ), 0.1 (s,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). **RMN de  $^{19}F\{^1H\}$**  (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  -113.9 (s).



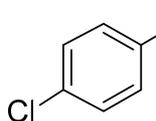
Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-fluorofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (m, 2H, Ar-H), 0.29 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.13 (s,

18H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 164.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 248.5, C-F), 141.7 (s, C Ar), 135.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 7.5, CH Ar), 114.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 19.5, CH Ar), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>), 0.1 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.6 (s), -33.4 (s). **RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -111.3 (s).

**Sililación de Clorobenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-clorofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-clorofenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-clorofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-clorofenil)trisiloxano en proporciones 70 (*meta*) : 30 (*para*). Rendimiento 85% (82% aislado). **EI-MS** (*m/z*, intensidad relativa): 312.0 (M<sup>+</sup>, 1), 317 (100).

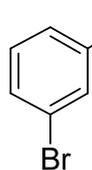


Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-clorofenil)trisiloxano: **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.26 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (m, 1H, Ar-H), 0.29 (s, 3H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.14 (s, 18H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 141.3 (s, C Ar), 134.3 (s, C Ar), 133.3, 131.3, 129.6, 129.3 (s todas, CH Ar), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>), 0.1 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.6 (s), -33.3 (s).

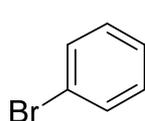


Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-clorofenil)trisiloxano: **RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.31 (m, 2H, Ar-H), 0.29 (s, 3H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.14 (s, 18H, SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-apt** (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 136.9 (s, C Ar), 134.8 (s, CH Ar), 134.3 (s, C Ar), 128.0 (s, CH Ar), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>), 0.0 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.6 (s), -33.3 (s).

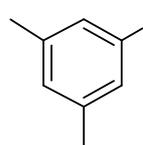
**Sililación de bromobenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-bromofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-bromofenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-bromofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-bromofenil)trisiloxano en proporciones 75 (*meta*) : 25 (*para*). Rendimiento 85% (82% aislado). **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 378.0 ( $M^+$ , 1), 363.0 (100), 281.0 (34).



Datos de RMN de 1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*m*-bromofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.23 (m, 1H, Ar-H), 0.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.14 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  141.8 (s, C Ar), 136.2, 132.5, 131.7, 129.6 (s todas, CH Ar), 122.8 (s, C Ar), 1.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.5 (s), -33.5 (s).



Datos de RMN de 1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(*p*-bromofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (m, 2H, Ar-H), 0.28 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.13 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  137.5 (s, C Ar), 134.9 (s, CH Ar), 130.9 (s, CH Ar), 124.4 (s, C Ar), 1.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.5 (s), -33.5 (s). Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>161</sup>



**Sililación de 1,3-dimetilbenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-dimetilfenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El

compuesto se obtuvo en un 93% de rendimiento (88% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 326.0 ( $M^+$ , 7), 311.1 (100). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (m, 1H, Ar-H), 2.34 (s, 6H,  $CH_3$ ), 0.28 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.14 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  138.4, 136.8 (s ambas, C Ar), 131.2, 131.1 (s ambas, CH Ar), 21.5, 2.0, 0.3 (s todas,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.4 (s), -33.5 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c</sup>



**Sililación de 1,3-dimetoxibenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-dimetoxifenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo

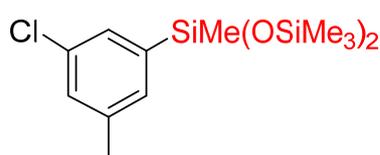
usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 82% de rendimiento (78% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 358.1 ( $M^+$ , 100), 343.1 (94). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  6.75 (d,  $^4J_{H-H} = 2.4$ , 2H, Ar-H), 6.52 (t,  $^4J_{H-H} = 2.4$ , 1H, Ar-H), 3.84 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 0.31 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.18 (s, 18H,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  161.0 (s, C Ar), 140.9 (s, C Ar), 110.8 (s, CH Ar), 101.7 (s, CH Ar), 55.3 (s,  $OCH_3$ ), 1.9, 0.1 (s ambas,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.7 (s), -33.3 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>118l</sup>



**Sililación de 1,3-Bis(trifluorometil)benceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]trisiloxano.** La reacción se llevó

a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 88% de rendimiento (83% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 419.1 ( $M^+ - CH_3$ , 100). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.00 (s, 2H, Ar-H), 7.88 (s, 1H, Ar-H), 0.33 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.14 (s, 18H,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298

K):  $\delta$  142.0 (s, C Ar), 133.3 (s, CH Ar), 131.0 (q,  $^2J_{C-F} = 32.8$ , C-CF<sub>3</sub>), 123.9 (q,  $^1J_{C-F} = 272.4$ , CF<sub>3</sub>), 123.3 (m, CH Ar), 1.8 (s, CH<sub>3</sub>), 0.1 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  8.54 (s), -33.5 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}$**  (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  -62.9 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>118l</sup>



**Sililación de 1,3-clorometilbenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3-cloro-5-**

**metilfenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando

el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 91% de rendimiento (87% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 346.1 ( $M^+$ , 4), 331.0 (100). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  7.31 (s, 1H, Ar-H), 7.21 (s, 1H, Ar-H), 7.13 (m, 1H, Ar-H), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.14 (s, 18H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  140.9 (s, C Ar), 139.1 (s, C Ar), 133.9 (s, C Ar), 132.1 (s, CH Ar), 130.2 (s, CH Ar), 130.1 (s, CH Ar), 21.2 (s, CH<sub>3</sub>), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>), 0.0 (s, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>117c</sup>

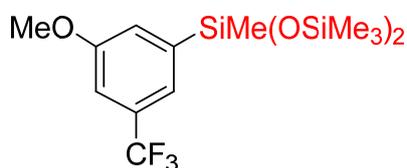


**Sililación de 1-metil-3-(trifluorometil)benceno:**

**Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-[3-metil-5-(trifluorometil)fenil]trisiloxano.** La reacción se llevó a

cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 92% de rendimiento (89% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 365.1 ( $M^+ - \text{Me}$ , 100). **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  7.64 (s, 1H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 1H, Ar-H), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.14 (s, 18H, CH<sub>3</sub>). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  139.8 (s, C Ar), 137.8 (s, C Ar), 137.4 (s, CH Ar), 130.1 (q,  $^2J_{C-F} = 31.5$ , C-CF<sub>3</sub>), 127.1 (q,  $^3J_{C-F} = 3.7$ , CH Ar), 128.2 (q,  $^3J_{C-F} = 3.7$ , CH Ar) 124.6

(q,  $^1J_{C-F} = 269.4$ ,  $CF_3$ ), 21.4 (s,  $CH_3$ ), 2.0 (s,  $CH_3$ ), 0.0 (s,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). **RMN de  $^{19}F$**  (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  -62.7 (s).



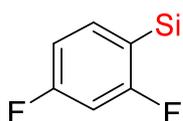
**Sililación de 1-metoxi-3-(trifluorometil)benzeno:**

**Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-[3-metoxi-**

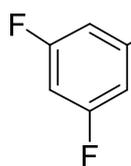
**5- (trifluorometil)fenil]trisiloxano.** La reacción se

llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 85% de rendimiento (80% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 396.1 ( $M^+$ , 8), 381.1 (100). **RMN de  $^1H$**  (400.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.40 (s, 1H, Ar-H), 7.27 (s, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 1H, Ar-H), 3.87 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 0.31 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.15 (s, 18H,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (75.47 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  159.3 (s, C Ar), 141.7 (s, C Ar), 131.7 (q,  $^2J_{C-F} = 32.3$ , C- $CF_3$ ), 124.3 (q,  $^1J_{C-F} = 271.7$ ,  $CF_3$ ), 122.3 (s, CH Ar), 122.0 (q,  $^3J_{C-F} = 3.8$ , CH Ar), 111.6 (q,  $^3J_{C-F} = 3.8$ , CH Ar), 55.4 (s,  $OCH_3$ ), 1.8 (s,  $CH_3$ ), 0.0 (s,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s). **RMN de  $^{19}F$**  (376.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  -63.58 (s). Los datos concuerdan con los previamente publicados para este compuesto.<sup>118i</sup>

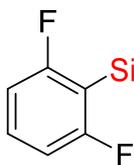
**Sililación de 1,3-difluorobenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2,4-difluorofenil)trisiloxano, 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-difluorofenil)trisiloxano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2,6-difluorofenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. Al cabo de 18 h de reacción se aisló una mezcla de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2,4-difluorofenil)trisiloxano, 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-difluorofenil)trisiloxano, y 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2,6-difluorofenil)trisiloxano en proporciones 70 : 15 : 15. Rendimiento 87% (84% aislado). **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 319.0 ( $M^+ - CH_3$ , 43), 227.0 (82), 73 (100).



Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2,4-difluorofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.48 (m, 1H, Ar-H), 6.87 (td,  $J = 8.4$ ,  $J = 2.0$ , 1H, Ar-H), 6.73 (td,  $J = 8.8$ ,  $J = 2.0$ , 1H, Ar-H), 0.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.14 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  167.0 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 245.8$ ,  $J_{\text{C-F}} = 15.1$ , C-F), 165.1 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 213.5$ ,  $J_{\text{C-F}} = 11.7$ , C-F), 132.4 (t,  $J_{\text{C-F}} = 10.6$ , CH Ar), 120.7 (s, C Ar), 111.2 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 19.7$ ,  $J_{\text{C-F}} = 3.2$ , CH Ar), 103.3 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 29.2$ ,  $J_{\text{C-F}} = 24.1$ , CH Ar), 1.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.2 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -108.1 (d,  $J_{\text{F-F}} = 9.0$ ), -98.2 (d,  $J_{\text{F-F}} = 9.8$ ).



Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-difluorofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.28 (m, 1H, Ar-H), 6.79 (m, 2H, Ar-H), 0.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.14 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  164.7 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 250.5$ ,  $J_{\text{C-F}} = 12.2$ , C-F), 120.4 (s, C Ar), 115.4 (m, CH Ar), 104.9 (t,  $J_{\text{C-F}} = 25.0$ , CH Ar), 1.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.2 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -110.5 (s).



Datos de RMN de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2,6-difluorofenil)trisiloxano: **RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.05 (m, 1H, Ar-H), 6.79 (m, 2H, Ar-H), 0.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.13 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  165.5 (dd,  $J_{\text{C-F}} = 244.2$ ,  $J_{\text{C-F}} = 11.5$ , C-F), 130.7 (t,  $J_{\text{C-F}} = 9.6$ , CH Ar), 120.4 (s, C Ar), 110.9 (m, CH), 1.8 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.1 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (79.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.2 (s). **RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -98.2 (s).



**Sililación de 1,3-diclorobenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-diclorofenil)trisiloxano.**

La reacción se llevó a cabo usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 99% de rendimiento (94% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 366.1 ( $M^+$ , 1), 351.0 (100). **RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.66 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 1H, Ar-H), 0.14 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.0 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  143.0 (s, C Ar), 134.9 (s, C Ar), 131.3 (s, CH Ar), 129.5 (s, CH Ar), 1.9 (s,  $CH_3$ ), -0.1 (s,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.4 (s), -33.6 (s). Los datos concuerdan con datos previamente publicados para este compuesto.<sup>1181</sup>



**Sililación de 1,3-dibromobenceno: Preparación de 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3,5-dibromofenil)trisiloxano.** La reacción se llevó a cabo

usando el procedimiento general. El compuesto se obtuvo en un 90% de rendimiento (86% aislado) tras 18 h. **EI-MS** ( $m/z$ , intensidad relativa): 457.9 ( $M^+$ , 1), 440.9 (100). **RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  7.69 (t,  $^4J_{H-H} = 2.0$ , 1H, Ar-H), 7.61 (d,  $^4J_{H-H} = 2.0$ , 2H, Ar-H), 0.31 (s, 3H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ), 0.18 (s, 18H,  $SiMe(OSiMe_3)_2$ ). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -apt** (100.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  143.8 (s, C Ar), 134.9 (s, CH Ar), 134.6 (s, CH Ar), 123.2 (s, C Ar), 1.9 (s,  $CH_3$ ), -0.1 (s,  $CH_3$ ). **RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (79.5 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  8.6 (s), -33.4 (s)

## *Referencias*



- (1) BP Statistical Review of World Energy 2020.
- (2) (a) Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 1513-1524. (b) Moran, E. F; Lopez, M. C.; Moore, N.; Müller, N.; Hyndman, D. W. Sustainable Hydropower in the 21st Century. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 11891-11898.
- (3) (a) Cammack, R.; Frey, M., Robson, R. Hydrogen as a Fuel: Learning from Nature, Taylor & Francis, London, 2002. (b) Midilli, A.; Ay, M.; Dincer, I.; Rosen, M. A. On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies: I: Current Status and Needs. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2005**, *9*, 255-271. (c) Balat, M. Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4013-4029. (d) Bockris, J. O. M. The Hydrogen Economy: Its History. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2579-2588. (e) Singh, S.; Jain, S.; Tiwari, A. K.; Nouni, M. R.; Pandey, J. K.; Goel, S. Hydrogen: A Sustainable Fuel for Future of the Transport Sector. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *51*, 623-633.
- (4) Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. A Comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901-4934.
- (5) Léon, A. Hydrogen Storage. In Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications; Léon, A., Ed.; Springer Series in Green Energy and Technology; Springer: Berlin, 2008; capítulo 3, pp 81-128.
- (6) Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. *Nature* **2001**, *414*, 353-358.
- (7) Chamoun, R.; Demirci, U, B.; Miele, P. Cyclic Dehydrogenation-(Re)Hydrogenation with Hydrogen-Storage Materials: An Overview. *Energy Technol.* **2015**, *3*, 100-117.
- (8) (a) Rossin, A.; Peruzzini, M. Ammonia-Borane and Amine-Borane Dehydrogenation Mediated by Complex Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848-8872. (b) Bhunya, S.; Malakar, T.; Ganguly, G.; Paul, A. Combining Protons and Hydrides by Homogeneous Catalysis for Controlling the Release of Hydrogen from Ammonia-Borane: Present Status and Challenges. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7907-7934.
- (9) Hausdorf, S.; Baitalow, F.; Wolf, G.; Mertens, F. A procedure for the regeneration of ammonia borane from BNH waste products. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 608.

- (10) Aakko-Saksa, P. T.; Cook, C.; Kiviaho, J.; Repo, T. Liquid Organic Hydrogen Carriers for Transportation and Storing of Renewable Energy - Review and Discussion. *J. Power Sources* **2018**, *396*, 803-823.
- (11) (a) Friedrich, A.; Schneider, S. Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols: Perspectives for Synthesis and H<sub>2</sub> Storage. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 72-73. (b) Trincado, M.; Banerjee, D.; Grützmacher, H. Molecular catalysts for hydrogen production from alcohols. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2464-2503. (c) Werkmeister, S.; Neumann, J.; Junge, K.; Beller, M. Pincer-Type Complexes for Catalytic (De)Hydrogenation and Transfer (De)Hydrogenation Reactions: Recent Progress. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12226-12250. (d) Crabtree, R. H. Homogeneous Transition Metal Catalysis of Acceptorless Dehydrogenative Alcohol Oxidation: Applications in Hydrogen Storage and to Heterocycle Synthesis. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9228-9246.
- (12) Ver, por ejemplo: (a) Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials, 2<sup>nd</sup> ed.; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011. (b) Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of Boron Reagents for Suzuki-Miyaura Coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412-443. (c) Carreras, J.; Caballero, A.; Perez, P. J. Alkenyl Boronates: Synthesis and Applications. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 329-343. (d) Denmark S.E.; Sweis R.F. Design and implementation of new, silicon-based, cross-coupling reactions: importance of silicon-oxygen bonds. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 835-846. (e) Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organosilicon Reagents. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631-651.
- (13) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and  $\sigma$ -Bond Activations Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770-8847.
- (14) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. Transition Metal-Carbon Bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-bis[(di-tbutylphosphino)methyl]phenyl. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- (15) Ver, por ejemplo: (a) Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. Dehydrogenation of Alkanes and Aliphatic Groups by Pincer-Ligated Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357-12384. (b) Younus, H. A.; Su, W.; Ahmad, N.; Chen, S.; Verpoort, F. Ruthenium Pincer Complexes: Synthesis and Catalytic Applications. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 283-330. (c) Valdés, H.; García-Eleno, M. A.; Canseco-Gonzalez,

- D.; Morales-Morales, D. Recent Advances in Catalysis with Transition-Metal Pincer Compounds. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3136-3172.
- (16) van Koten, G. Tuning the Reactivity of Metals Held in a Rigid Ligand Environment. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681-1694.
- (17) Ver, por ejemplo: (a) Gunanathan, C.; Gnanaprakasam, B.; Iron, M. A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. "Long-Range" Metal-Ligand Cooperation in H<sub>2</sub> Activation and Ammonia-Promoted Hydride Transfer with a Ruthenium-Acridine Pincer Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14763-14765. (b) Suárez, E.; Plou, P.; Gusev, D. G.; Martín, M.; Sola, E. Cationic, Neutral, and Anionic Hydrides of Iridium with PSiP Pincers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7190-7199. (c) Pontiggia, A. J.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. Cationic Iridium Complexes of the Xantphos Ligand. Flexible Coordination Modes and the Isolation of the Hydride Insertion Product with an Alkene. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2870-2876.
- (18) (a) Kumar, G.; Gupta, R. Molecularly designed architectures - the metalloligand way. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9403-9453. (b) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011-6061. (c) Gil-Rubio, J.; Vicente, J. The Coordination and Supramolecular Chemistry of Gold Metalloligands. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 32-46.
- (19) Bosnich, B. Cooperative Bimetallic Redox Reactivity. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2554-2562.
- (20) (a) Esteruelas, M. A.; Garcia, M. P.; López, A. M.; Oro, L. A. Indirect cooperative effects leading to synergism in bimetallic homogeneous catalysts containing azolates as bridging ligands. *Organometallics* **1991**, *10*, 127-133. (b) Esteruelas, M. A.; Garcia, M. P.; López, A. M.; Oro, L. A. Hydrogen-transfer catalytic synergism in binuclear complexes containing 2,2'-biimidazolate as a bridging ligand. *Organometallics* **1992**, *11*, 702-705. (c) Hetterscheid, D. G. H.; Chikkali, S. H.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H. Binuclear Cooperative Catalysts for the Hydrogenation and Hydroformylation of Olefins. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2785-2793.
- (21) Ver, por ejemplo: (a) Colacot, T. J. A Concise Update on the Applications of Chiral Ferrocenyl Phosphines in Homogeneous Catalysis Leading to Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101-3118. (b) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Parisel, S. L. Progress in stereoselective catalysis by metal complexes with chiral ferrocenyl phosphines. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2131-2150. (c) Fihri, A.;

- Meunier, P.; Hierso, J.-C. Performances of symmetrical achiral ferrocenylphosphine ligands in palladium-catalyzed cross-coupling reactions: A review of syntheses, catalytic applications and structural properties. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017-2055. (d) Toma, Š.; Csizmadiová, J.; Mečiarová, M.; Šebesta, R. Ferrocene phosphane-heteroatom/carbon bidentate ligands in asymmetric catalysis. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16557-16579. (e) Štěpnička, P. Coordination and catalytic chemistry of phosphinoferrocene carboxamides. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 223-246.
- (22) Ver, por ejemplo: (a) Atkinson, R. C. J.; Gibson, V. C.; Long, N. J. The syntheses and catalytic applications of unsymmetrical ferrocene ligands. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313-328. (b) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28-126.
- (23) (a) Baratta, W.; Bossi, G.; Putignano, E.; Rigo, P. Pincer and Diamine Ru and Os Diphosphane Complexes as Efficient Catalysts for the Dehydrogenation of Alcohols to Ketones. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3474-3481. (b) Chelucci, G.; Baldino, S.; Baratta, W. Ruthenium and osmium complexes containing 2-(aminomethyl)pyridine (Ampy)-based ligands in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *300*, 29-85. (c) Chelucci, G.; Baldino, S.; Baratta, W. Recent Advances in Osmium-Catalyzed Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 363-379.
- (24) (a) Johnson, T. C.; Morris, D. J.; Wills, M. Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81-88. (b) Gunanathan, C.; Milstein, D. Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis. *Science* **2013**, *341*, 1229712. (c) Nielsen, M. Hydrogen Production by Homogeneous Catalysis: Alcohol Acceptorless Dehydrogenation. En *Hydrogen Production and Remediation of Carbon and Pollutants*; Lichtfouse, E.; Schwarzbauer, J.; Robert, D. (eds), Springer: Switzerland, **2015**; capítulo 1, pp 1-60.
- (25) (a) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Milstein, D. Electron-Rich, Bulky Ruthenium PNP-Type Complexes. Acceptorless Catalytic Alcohol Dehydrogenation. *Organometallics* **2004**, *23*, 4026-4033. (b) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Facile Conversion of Alcohols into Esters and Dihydrogen Catalyzed by New Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841. (c) Musa, S.; Shaposhnikov, I.; Cohen, S.; Gelman, D. Ligand-Metal Cooperation in PCP Pincer Complexes: Rational Design and Catalytic Activity in Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3533-

3537. (d) Nielsen, M.; Kammer, A.; Cozzula, D.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. Efficient Hydrogen Production from Alcohols under Mild Reaction Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9593-9597. (e) Kamitani, M.; Ito, M.; Itazaki, M.; Nakazawa, H. Effective dehydrogenation of 2-pyridylmethanol derivatives catalyzed by an iron complex. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7941-7944. (f) Song, H.; Kang, B.; Hong, S. H. Fe-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenation of Secondary Benzylic Alcohols. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2889-2895. (g) Sengupta, D.; Bhattacharjee, R.; Pramanick, R.; Rath, S. P.; Chowdhury, N. S.; Datta, A.; Goswami, S. Exclusively Ligand-Mediated Catalytic Dehydrogenation of Alcohols. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9602-9610. (h) Dutta, I.; Sarbajna, A.; Pandey, P.; Rahaman, S. M. W.; Singh, K.; Bera, J. K. Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols on a Diruthenium(II,II) Platform. *Organometallics* **2016**, *35*, 1505-1513. (i) Toyomura, K.; Fujita, K. Synthesis of Coordinatively Unsaturated Iridium Complexes Having Functional 8-Quinolinolato Ligands: New Catalysts for Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 808-810. (j) Wang, Z.; Pan, B.; Liu, Q.; Yue, E.; Solan, G. A.; Ma, Y.; Sun, W.-H. Efficient acceptorless dehydrogenation of secondary alcohols to ketones mediated by a PNN-Ru(II) catalyst. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1654-1661. (k) Wang, Q.; Chai, H.; Yu, Z. Dimeric Ruthenium(II)-NNN Complex Catalysts Bearing a Pyrazolyl-Pyridylamino-Pyridine Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones and Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols. *Organometallics* **2017**, *36*, 3638-3644. (l) Sarbajna, A.; Dutta, I.; Daw, P.; Dinda, S.; Rahaman, S. M. W.; Sarkar, A.; Bera, J. K. Catalytic Conversion of Alcohols to Carboxylic Acid Salts and Hydrogen with Alkaline Water. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2786-2790. (m) Huang, R.; Yang, Y.; Wang, D.-S.; Zhang, L.; Wang, D. Where does Au coordinate to N-(2-pyridyl)benzotriazole: gold-catalyzed chemoselective dehydrogenation and borrowing hydrogen reactions. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 203-209.
- (26) (a) Kawahara, R.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Using Water-Soluble and Reusable Cp\*Ir Catalysts Bearing a Functional Bipyridine Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3643-3646. (b) Kawahara, R.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. Cooperative Catalysis by Iridium Complexes with a Bipyridonate Ligand: Versatile Dehydrogenative Oxidation of Alcohols and Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation between 2-Propanol and Acetone. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12790-12794. (c) Chakraborty, S.;

- Lagaditis, P. O.; Förster, M.; Bielinski, E. A.; Hazari, N.; Holthausen, M. C.; Jones, W. D.; Schneider, S. Well-Defined Iron Catalysts for the Acceptorless Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation of Alcohols and Ketones. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3994-4003. (d) Zeng, G.; Sakaki, S.; Fujita, K.; Sano, H.; Yamaguchi, R. Efficient Catalyst for Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: Interplay of Theoretical and Experimental Studies. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1010-1020. (e) Bonitatibus, P. J., Jr.; Chakraborty, S.; Doherty, M. D.; Siclovan, O.; Jones, W. D.; Soloveichik, G. L. Reversible catalytic dehydrogenation of alcohols for energy storage. *PNAS* **2015**, *112*, 1687-1692. (f) Valencia, M.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Albrecht, M. Enhanced product selectivity promoted by remote metal coordination in acceptor-free alcohol dehydrogenation catalysis. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3344-3347. (g) Mazloomi, Z.; Pretorius, R.; Pàmies, O.; Albrecht, M.; Diéguez, M. Triazolylidene Iridium Complexes for Highly Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation of C=O, C=N, and C=C Bonds and for Acceptorless Alcohol Oxidation. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11282-11298. (h) Fujita, K.; Tamura, R.; Tanaka, Y.; Yoshida, M.; Onoda, M.; Yamaguchi, R. Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Catalyzed by a Water-Soluble Dicationic Iridium Complex Bearing a Functional N-Heterocyclic Carbene Ligand without Using Base. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7226-7230. (i) Vivancos, Á.; Petronilho, A.; Cardoso, J.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. Unveiling the role of ancillary ligands in acceptorless benzyl alcohol dehydrogenation and etherification mediated by mesoionic carbene iridium complexes. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 74-82. (j) González Miera, G.; Martínez-Castro, E.; Martín-Matute, B. Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: OH vs NH Effect in Bifunctional NHC-Ir(III) Complexes. *Organometallics* **2018**, *37*, 636-644.
- (27) (a) Dub, P. A.; Henson, N. J.; Martin, R. L.; Gordon, J. C. Unravelling the Mechanism of the Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone by [RuX<sub>2</sub>(diphosphine)(1,2-diamine)] Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3505-3521. (b) Dub, P. A.; Gordon, J. C. The mechanism of enantioselective ketone reduction with Noyori and Noyori-Ikariya bifunctional catalysts, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6756-6781. (c) Dub, P. A.; Gordon, J. C. Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: The “Accepted” Mechanism, the Issue of Concertedness, and the Function of the Ligand in Catalytic Cycles Involving Hydrogen Atoms. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635-6655.

- (28) (a) Gusev, D. G. Dehydrogenative Coupling of Ethanol and Ester Hydrogenation Catalyzed by Pincer-Type YNP Complexes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6967-6981. (b) Morris, S. A.; Gusev, D. G. Rethinking the Claisen-Tishchenko Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6228-6231. (c) Gusev, D. G. Rethinking the Dehydrogenative Amide Synthesis. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6656-6662.
- (29) (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Sola, E.; Tolosa, J. I. Quantum Mechanical Exchange Coupling in Trihydridoosmium Complexes Containing Azole Ligands. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7811-7817. (b) Mayboroda, A.; Comba, P.; Pritzkow, H.; Rheinwald, G.; Lang, H.; van Koten, G. Heterotrinnuclear Complexes of the Platinum Group Metals with 2,2-Biimidazole as a Bridging Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1703-1710.
- (30) Ver, por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. C-H Bond Activation and Subsequent C-C Bond Formation Promoted by Osmium: 2-Vinylpyridine-Acetylene Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4596-4597. (b) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Osmium-carbon multiple bonds: Reduction and C-C coupling reactions. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3911-3923. (c) Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. Reactions of an Osmium(IV) Complex with Allenedienes: Coordination and Intramolecular Cycloadditions. *Organometallics* **2012**, *31*, 4450-4458. (d) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Preparation, Structure, Bonding, and Preliminary Reactivity of a Six-Coordinate  $d^4$  Osmium-Boryl Complex. *Organometallics* **2012**, *31*, 4646-4649. (e) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. Amide-Directed Formation of Five-Coordinate Osmium Alkylidenes from Alkynes. *Organometallics* **2016**, *35*, 91-99. (f) Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Osmium Hydride Acetylacetonate Complexes and Their Application in Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols and Amines and for the Dehydrogenation of Cyclic Amines. *Organometallics* **2017**, *36*, 2996-3004. (g) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Sigma-bond activations reactions induced by unsaturated Os(IV)-hydride complexes. *Adv. Organomet. Chem.* **2020**, *74*, 53-104.
- (31) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Preparation of Phosphorescent Osmium(IV) Complexes with N,N',C and C,N,C'-Pincer Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1848-1859.

- (32) Churchill, M. W.; Bezman, S. A. X-Ray Crystallographic Studies on Fluxional Pentacoordinate Transition Metal Complexes. III. (Cycloocta-1,5-diene)[1,3-bis(diphenylphosphino)propane]methyliridium(I). *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 531-536.
- (33) Martínez, A. P.; Fabra, M. J.; García, M. P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Teat, S. J. Mononuclear rhodium and iridium compounds with pyridil-pyrazolate ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1635-1644.
- (34) Chakraborty, S.; Piszcz, P. E.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. A Single Nickel Catalyst for the Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogenation of Carbonyl Compounds. *Organometallics* **2015**, *34*, 5203-5206.
- (35) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Gómez-Gallego, M.; Nicasio, A. I.; Oñate, E.; Santiago, A.; Sierra, M. A. Osmium Catalysts for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Alcohols and Amines: Unusual Coordination Modes of a BPI Anion. *Organometallics* **2018**, *37*, 603-617.
- (36) Ver, por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Rubio, L. Reactions of a Dihydride-Osmium(IV) Complex with Aldehydes: Influence of the Substituent at the Carbonyl Group. *Organometallics* **2008**, *27*, 799-802. (b) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. C-H Bond Activation Reactions in Ketones and Aldehydes Promoted by POP-Pincer Osmium and Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 4908-4921.
- (37) (a) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Ito, K.; Maeda, Y.; Taki, H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alcohols and Aldehydes to Esters and Lactones. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4319-4327. (b) Zhang, J.; Balaraman, E.; Leitun, G.; Milstein, D. Electron-Rich PNP- and PNN-Type Ruthenium(II) Hydrido Borohydride Pincer Complexes. Synthesis, Structure, and Catalytic Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogenation of Esters. *Organometallics* **2011**, *30*, 5716-5724. (c) Langer, R.; Fuchs, I.; Vogt, M.; Balaraman, E.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Stepwise Metal-Ligand Cooperation by a Reversible Aromatization/Deconjugation Sequence in Ruthenium Complexes with a Tetradentate Phenanthroline-Based Ligand. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3407-3414. (d) Nguyen, D. H.; Trivelli, X.; Capet, F.; Swesi, Y.; Favre-Réguillon, A.; Vanoye, L.; Dumeignil, F.; Gauvin, R. M. Deeper Mechanistic Insight into Ru Pincer-Mediated Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols: Exchanges, Intermediates, and Deactivation Species. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4719-4734.

- (38) Los valores de  $\sigma_p$  han sido tomados de: March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley Interscience, 1985.
- (39) Ver, por ejemplo: (a) Lin, Y.; Zhu, X.; Zhou, Y. A convenient lactonization of diols to  $\gamma$ - and  $\delta$ -lactones catalysed by transition metal polyhydrides. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 269-274. (b) Suzuki, T.; Morita, K.; Tsuchida, M.; Hiroi, K. Mild and Chemoselective Synthesis of Lactones from Diols Using a Novel Metal-Ligand Bifunctional Catalyst. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2361-2363.
- (40) Ito, M.; Osaku, A.; Shiibashi, A.; Ikariya, T. An Efficient Oxidative Lactonization of 1,4-Diols Catalyzed by Cp\*Ru(PN) Complexes. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1821-1824.
- (41) Zhao, J.; Hartwig, J. F. Acceptorless, Neat, Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization of Diols to Lactones. *Organometallics* **2005**, *24*, 2441-2446.
- (42) Ver, por ejemplo: (a) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. Mechanism of N,N,N-Amide Ruthenium(II) Hydride Mediated Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: Inner-Sphere  $\beta$ -H Elimination versus Outer-Sphere Bifunctional Metal-Ligand Cooperativity. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5468-5485. (b) de Boer, S. Y.; Korstanje, T. J.; La Rooij, S. R.; Kox, R.; Reek, J. N. H.; van der Vlugt, J. I. Ruthenium PNN(O) Complexes: Cooperative Reactivity and Application as Catalysts for Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reactions. *Organometallics* **2017**, *36*, 1541-1549. (c) Wang, Q.; Chai, H.; Yu, Z. Acceptorless Dehydrogenation of N-Heterocycles and Secondary Alcohols by Ru(II)-NNC Complexes Bearing a Pyrazoyl-indolylpyridine Ligand. *Organometallics* **2018**, *37*, 584-591.
- (43) (a) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. Dehydrogenation and Related Reactions Catalyzed by Iridium Pincer Complexes. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779. (b) Haibach, M. C.; Kundu, S.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. Alkane Metathesis by Tandem Alkane-Dehydrogenation Olefin-Metathesis Catalysis and Related Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 947-958.
- (44) (a) Qu, S.; Dang, Y.; Song, C.; Wen, M.; Huang, K.-W.; Wang, Z.-X. Catalytic Mechanisms of Direct Pyrrole Synthesis via Dehydrogenative Coupling Mediated by PNP-Ir or PNN-Ru Pincer Complexes: Crucial Role of Proton-Transfer Shuttles in the PNP-Ir System. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4974-4991. (b) Hou, C.; Zhang, Z.; Zhao, C.; Ke, Z. DFT Study of Acceptorless Alcohol Dehydrogenation Mediated by Ruthenium Pincer Complexes: Ligand Tautomerization Governing Metal Ligand Cooperation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6539-6551.

- (45) (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577-588. (b) Morris, R. H. Brønsted-Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8588-8654.
- (46) Ver, por ejemplo: (a) Chong, C. C.; Kinjo, R. Catalytic Hydroboration of Carbonyl Derivatives, Imines, and Carbon Dioxide. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238-3259. (b) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15-34. (c) Shegavi, M. L.; Bose, S. K. Recent advances in the catalytic hydroboration of carbonyl compounds. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3307-3336.
- (47) Ver, por ejemplo: (a) *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*; Marciniak, B., Ed.; Springer: Berlin, 2009. (b) Sun, J.; Deng, L. Cobalt Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 290-300 (c) Du, X.; Huang, Z. Advances in Base-Metal-Catalyzed Alkene Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1227-1243. (d) Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. Non-classical hydrosilane mediated reductions promoted by transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 240-266.
- (48) Ver, por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Martín, M.; Oro, L. A. The  $\pi$ -(Hydroxyalkenyl)germane Rh(acac) $\{\eta^2$ -(*E*)-Et<sub>3</sub>GeCH=CHC(OH)R<sub>2</sub>\}(PCy<sub>3</sub>) (R = Me, Ph) as Intermediates in the Hydrogermylation of Alkynols Catalyzed by Rh(acac)(cyclooctene)(PCy<sub>3</sub>). *Organometallics* **1999**, *18*, 2267-2270. (b) Matsuda, T.; Kadowaki, S.; Yamaguchi, Y.; Murakami, M. Ruthenium-Catalyzed *trans*-Hydrogermylation of Alkynes: Formation of 2,5-Disubstituted Germoles through Double *trans*-Hydrogermylation of 1,3-Diynes. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1056-1058. (c) Itazaki, M.; Kamitani, M.; Nakazawa, H. *Trans*-selective hydrogermylation of alkynes promoted by methyliron and bis(germyl)hydridoiron complexes as a catalyst precursor. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7854-7856. (d) Meißner, G.; Kretschmar, K.; Braun, T.; Kemnitz, E. Consecutive Transformations of Tetrafluoropropenes: Hydrogermylation and Catalytic C-F Activation Steps at a Lewis Acidic Aluminum Fluoride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16338-16341. (e) Liang, H.; Ji, Y.-X.; Wang, R.-H.; Zhang, Z.-H.; Zhang, B. Visible-Light-Initiated Manganese-Catalyzed *E*-Selective Hydrosilylation and Hydrogermylation of Alkynes. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2750-2754.

- (49) Ver, por ejemplo: (a) Yoshida, H. Stannylation Reactions under Base Metal Catalysis: Some Recent Advances. *Synthesis* **2016**, *48*, 2540-2552. (b) Alami, M.; Hamze, A.; Provot, O. Hydrostannylation of Alkynes. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3437-3466.
- (50) (a) Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. Kinetic Isotope Effects in the Study of Organometallic Reaction Mechanisms. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4857-4963. (b) Simmons, E. M.; Hartwig, J. F. On the Interpretation of Deuterium Kinetic Isotope Effects in C-H Bond Functionalizations by Transition-Metal Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066-3072. (c) Maji, A.; Guin, S.; Feng, S.; Dahiya, A.; Singh, V. K.; Liu, P.; Maiti, D. Experimental and Computational Exploration of para-Selective Silylation with a Hydrogen-Bonded Template. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14903-14907. (d) Bag, S.; Petzold, M.; Sur, A.; Bhowmick, S.; Werz, D. B.; Maiti, D. Palladium-Catalyzed Selective meta-C-H Deuteration of Arenes: Reaction Design and Applications. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9433-9437.
- (51) *Synthesis and Application of Isotopically Labeled Compounds*; Pleiss, U.; Voges, R.; Eds. John Wiley: Chichester, New York, 2001, vol. 7.
- (52) (a) Kakizawa, T.; Kawano, Y.; Shimo, M. H-D Exchange Reaction of Borane-Lewis Base Adducts by Rhenium Polyhydride Complexes. *Chem. Lett.* **1999**, 869-870. (b) Iluc, V. M.; Fedorov, A.; Grubbs, R. H. H/D Exchange Processes Catalyzed by an Iridium-Pincer Complex. *Organometallics* **2012**, *31*, 39-41. (c) Schmidt, D.; Zell, T.; Schaub, T.; Radius, U. Si-H bond activation at  $\{(NHC)_2Ni^0\}$  leading to hydrido silyl and bis(silyl) complexes: a versatile tool for catalytic Si-H/D exchange, acceptorless dehydrogenative coupling of hydrosilanes, and hydrogenation of disilanes to hydrosilanes. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10816-10827. (d) Komuro, T.; Osawa, T.; Suzuki, R.; Mochizuki, D.; Higashi, H.; Tobita, H. Silyl-pyridine-amine pincer-ligated iridium complexes for catalytic silane deuteration via room temperature C-D bond activation of benzene- $d_6$ . *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 957-960.
- (53) Zhou, R.; Li, J.; Cheo, H. W.; Chua, R.; Zhan, G.; Hou, Z.; Wu, J. Visible-light-mediated deuteration of silanes with deuterium oxide. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7340-7344.
- (54) Cummins, A. W. M.; Li, S.; Willcox, D. R.; Muilu, T.; Docherty, J. H.; Thomas, S. P. Synthesis of DBpin using Earth-abundant metal catalysis. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131084.
- (55) (a) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Bis(imino)pyridine Cobalt-Catalyzed Alkene Isomerization-Hydroboration: A Strategy for Remote Hydrofunctionalization with

- Terminal Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19107-19110. (b) Qiao, L.; Zhang, L.; Liu, G.; Huang, Z. A highly efficient cobalt-catalyzed deuterogenolysis of diboron: Synthesis of deuterated pinacolborane and vinylboronates. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 4138-4142.
- (56) Colebatch, A. L.; Hawkey Gilder, B. W.; Whittell G. R.; Oldroyd, N. L.; Manners, I.; Weller, A. S. A General, Rhodium-Catalyzed, Synthesis of Deuterated Boranes and *N*-Methyl Polyaminoboranes. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5450-5455.
- (57) Nelson, D. J.; Egbert, J. D.; Nolan, S. P. Deuteration of boranes: catalysed *versus* non-catalysed Processes. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4105-4109.
- (58) (a) Ayed, T.; Barthelat, J.-C.; Tangour, B.; Pradère, C.; Donnadiou, B.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. Structure and Bonding in a Disilazane Ruthenium Complex. Catalytic Selective Deuteration of Disilazane. *Organometallics* **2005**, *24*, 3824-3826. (b) Smart, K. A.; Mothes-Martin, E.; Annaka, T.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. Silane Deuteration Catalyzed by Ruthenium Bis(dihydrogen) Complexes or Simple Metal Salts. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 759-764.
- (59) (a) Campos, J.; Esqueda, A. C.; López-Serrano, J.; Sánchez, L.; Cossio, F. P.; de Cozar, A.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E., A Cationic Rh(III) Complex That Efficiently Catalyzes Hydrogen Isotope Exchange in Hydrosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16765-16767. (b) Rubio, M.; Campos, J.; Carmona, E. Rhodium-Catalyzed, Efficient Deutero- and Tritiosilylation of Carbonyl Compounds from Hydrosilanes and Deuterium or Tritium. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5236-5239. (c) Campos, J.; Rubio, M.; Esqueda, A. C.; Carmona, E. Large-scale preparation and labelling reactions of deuterated silanes. *J. Label Compd. Radiopharm.* **2012**, *55*, 29-38. (d) Espada, M. F.; Esqueda, A. C.; Campos, J.; Rubio, M.; López-Serrano, J.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. Cationic ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>R)Rh<sup>III</sup> Complexes with Metalated Aryl Phosphines Featuring  $\eta^4$ -Phosphorus plus Pseudo-Allylic Coordination. *Organometallics* **2018**, *37*, 11-21.
- (60) (a) Fortman, G. C.; Jacobsen, H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. Catalytic deuteration of silanes mediated by N-heterocyclic carbene-Ir(III) complexes. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9723-9725. (b) Egbert, J. D.; Nolan, S. P. Tandem deuteration/hydrosilylation reactions catalyzed by a rhodium carbene complex under solvent-free conditions. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2794-2796.

- (61) Kratish, Y.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Apeloig, Y. Convenient Synthesis of Deuteriosilanes by Direct H/D Exchange Mediated by Easily Accessible Pt(0) Complexes. *ACS Omega* **2017**, *2*, 372-376.
- (62) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. Xantphos-Type Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5339-5349.
- (63) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP-Rhodium-Promoted C-H and B-H Bond Activation and C-B Bond Formation. *Organometallics* **2015**, *34*, 1911-1924.
- (64) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. Conclusive Evidence on the Mechanism of the Rhodium-Mediated Decyanative Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12321-12329.
- (65) Esteruelas, M. A.; Nolis, P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vallribera, A.; Vélez, A. Ammonia Borane Dehydrogenation Promoted by a Pincer-Square-Planar Rhodium(I) Monohydride: A Stepwise Hydrogen Transfer from the Substrate to the Catalyst. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7176-7181.
- (66) Adams, G. M.; Colebatch, A. L.; Skornia, J. T.; McKay, A. I.; Johnson, H. C.; Lloyd-Jones, G. C.; Macgregor, S. A.; Beattie, N. A.; Weller, A. S. Dehydropolymerization of  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$  To Form Polyaminoboranes Using [Rh(Xantphos-alkyl)] Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495.
- (67) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Insertion of Diphenylacetylene into Rh-Hydride and Rh-Boryl Bonds: Influence of the Boryl on the Behavior of the  $\beta$ -Borylalkenyl Ligand. *Organometallics* **2019**, *38*, 4183-4192.
- (68) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Rhodium-Mediated Dehydrogenative Borylation-Hydroborylation of Bis(alkyl)alkynes: Intermediates and Mechanism. *Organometallics* **2019**, *38*, 2062-2074.
- (69) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP-Pincer Silyl Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12108-12119.
- (70) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Izquierdo, S.; Oñate, E. Cationic Dihydride Boryl and Dihydride Silyl Osmium(IV) NHC Complexes: A Marked Diagonal Relationship. *Organometallics* **2013**, *32*, 2744-2752.
- (71) (a) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Elongated  $\sigma$ -Borane versus  $\sigma$ -Borane in Pincer-POP-Osmium Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 2298-2307. (b) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Selective C-Cl Bond Oxidative Addition of Chloroarenes to a POP-Rhodium Complex. *Organometallics* **2017**, *36*, 114-128. (c) Esteruelas, M. A.;

- Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Cycloosmathioborane Compounds: Other Manifestations of the Hückel Aromaticity. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2265-2269.
- (72) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. *mer, fac*, and Bidentate Coordination of an Alkyl-POP Ligand in the Chemistry of Nonclassical Osmium Hydrides. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 676-683.
- (73) Antiñolo, A.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E.; Ramos, A. Reactions of an Osmium(IV)-Hydroxo Complex with Amino-Boranes: Formation of Boroxide Derivatives. *Organometallics* **2019**, *38*, 310-318.
- (74) (a) Bakhmutov, V. I.; Bozoglian, F.; Gómez, K.; González, G.; Grushin, V. V.; Macgregor, S. A.; Martin, E.; Miloserdov, F. E.; Novikov, M. A.; Panetier, J. A.; Romashov, L. V. CF<sub>3</sub>-Ph Reductive Elimination from [(Xantphos)Pd(CF<sub>3</sub>)(Ph)]. *Organometallics* **2012**, *31*, 1315-1328. (b) Jover, J.; Miloserdov, F. M.; Benet-Buchholz, J.; Grushin, V. V.; Maseras, F. On the Feasibility of Nickel-Catalyzed Trifluoromethylation of Aryl Halides. *Organometallics* **2014**, *33*, 6531-6543. (c) Curto, S. G.; de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Reactions of POP-Pincer Rhodium(I)-Aryl Complexes with Small Molecules: Coordination Flexibility of the Ether Diphosphine. *Can J. Chem.* **2021**, *99*, 127-136.
- (75) Pidcock, A.; Richards, R. E.; Venanzi, L. M. <sup>195</sup>Pt-<sup>31</sup>P Nuclear Spin Coupling Constants and the Nature of the trans-Effect in Platinum Complexes. *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1707-1710.
- (76) See, R. F.; Kozina, D. Quantification of the trans influence in d<sup>8</sup> square planar and d<sup>6</sup> octahedral complexes: a database study. *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 490-500.
- (77) (a) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Sequential and Selective Hydrogenation of the C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> and M-C<sub>α</sub> Double Bonds of an Allenylidene Ligand Coordinated to Osmium: New Reaction Patterns between an Allenylidene Complex and Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8850-8859. (b) Khoroshun, D. V.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. Electronic Recorganization: Origin of Sigma Trans Promotion Effect. *J. Comput. Chem.* **2006**, *28*, 423-441. (c) Sajith, P. K.; Suresh, C. H. Quantification of the Trans Influence of Hypervalent Iodine Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 967-977.
- (78) (a) Toledo, J. C.; Neto, B. D. S. L.; Franco, D. W. Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center and ancillary ligands upon coordination. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 419-431. (b) Sajith, P. K.; Suresh, C. H. Mechanisms

- of Reductive Elimination in Square Planar Pd(II) Complexes: Nature of Eliminated Bonds and Role of *trans* Influence. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8085-8093.
- (79) Mitoraj, M. P.; Zhu, H.; Michalak, A.; Ziegler, T. On the Origin of the *Trans*-Influence in Square Planar  $d^8$ -Complexes: A Theoretical Study. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3379-3386.
- (80) Pinter, B.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M.; Geerlings, P.; De Proft, F. *trans* effect and *trans* influence: importance of metal mediated ligand–ligand repulsion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17354-17365.
- (81) (a) Frenking, G.; Fröhlich, N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717-774. (b) Lam, K. C.; Lam, W. H.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Norman, N. C. Structural Analysis of Five-Coordinate Transition Metal Boryl Complexes with Different d-Electron Configurations. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541-2547. (c) Zhu, J.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Trans* Influence of Boryl Ligands and Comparison with C, Si, and Sn Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384-9390. (d) Braunschweig, H.; Brenner, P.; Müller, A.; Radacki, K.; Rais, D.; Uttinger, K. Experimental Studies on the *trans*-Influence of Boryl Ligands in Square-Planar Platinum(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7171-7176. (e) Braunschweig, H.; Damme, A.; Kupfer, T. Evidence for a Strong *trans* Influence of the Diboran(4)yl Ligand. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15927-15931. (f) Greif, A. H.; Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Arbuznikov, A. V.; Autschbach, J.; Kaupp, M. A Relativistic Quantum-Chemical Analysis of the *trans* Influence on  $^1\text{H}$  NMR Hydride Shifts in Square-Planar Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7199-7208.
- (82) (a) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Westcott, S. A.; Nguyen, P.; Marder, T. B. Insertion of Alkenes into Rh-B Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367-4368. (b) Iverson, C. N.; Smith, M. R., III. Reactivity of Organoplatinum Complexes with  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{B}-\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ : Syntheses of a Platinum Diboryl Complex with, and without, Metathesis of Boron-Boron and Metal-Carbon Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403-4404. (c) He, X.; Hartwig, J. F. Boryls Bound to Iron Carbonyl. Structure of a Rare Bis(boryl) Complex, Synthesis of the First Anionic Boryl, and Reaction Chemistry That Includes the Synthetic Equivalent of Boryl Anion Transfer. *Organometallics* **1996**, *15*, 400-407. (d) Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Murata, M.; Ozawa, F.; Suzuki, A.; Miyaura, N. Platinum(0)-Catalyzed Diboration of Alkynes with Tetrakis(alkoxo)diborons: An Efficient and Convenient Approach to *cis*-Bis(boryl)alkenes. *Organometallics* **1996**, *15*, 713-720. (e) Dai, C.; Stringer, G.;

Corrigan, J. F.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Norman, N. C. Synthesis and molecular structure of the paramagnetic Co(II) bis(boryl) complex  $[\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\text{Bcat})_2]$  (cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273-275. (f) Hartwig, J. F.; He, X. Reactivity of Tungstenocene with B-B and B-H Bonds versus C-H Bonds. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *35*, 315-317. (g) Dai, C.; Stringer, G.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Scott, A. J.; Clegg, W.; Norman, N. C. Oxidative addition of a B-B bond by an iridium(I) complex: molecular structure of *mer-cis*- $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}(\text{Bcat})_2]$ . *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2026-2031. (h) Lesley, G.; Nguyen, P.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Scott, A. J.; Clegg, W.; Norman, N. C. Synthesis and Characterization of Platinum(II)-Bis(boryl) Catalyst Precursors for Diboration of Alkynes and Diynes: Molecular Structures of *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{B-4-Bu}^t\text{cat})_2]$ , *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Bcat})_2]$ , *cis*- $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{Bcat})_2]$ , *cis*- $[(\text{dppb})\text{Pt}(\text{Bcat})_2]$ , (*E*)-(4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C(Bcat)=CH(Bcat), (*Z*)-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C(Bcat)=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(Bcat), and (*Z,Z*)-(4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C(Bcat)=C(Bcat)C(Bcat)=C(4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(Bcat) (cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>; dppb = Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>). *Organometallics* **1996**, *15*, 5137-5154. (i) Kerr, A.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Quayle, M. J.; Rice, C. R.; Timms, P. L.; Whittell, G. R. Preparation and structure of *cis*- $[\text{Pt}(\text{BF}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ : the first crystallographically characterised complex containing the BF<sub>2</sub> ligand. *Chem. Commun.* **1998**, 319-320. (j) Clegg, W.; Lawlor, F. J.; Lesley, G.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Quayle, M. J.; Rice, C. R.; Scott, A. J.; Souza, F. E. S. Oxidative addition of boron-boron, boron-chlorine and boron-bromine bonds to platinum(0). *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 183-192. (k) Clegg, W.; Lawlor, F. J.; Marder, T. B.; Nguyen, P.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Quayle, M. J.; Rice, C. R.; Robins, E. G.; Scott, A. J.; Souza, F. E. S.; Stringer, G.; Whittell, G. R. Boron-boron bond oxidative addition to rhodium(I) and iridium(I) Centres. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 301-309. (l) Clegg, W.; Johann, T. R. F.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Orpen, A. G.; Peakman, T. M.; Quayle, M. J.; Rice, C. R.; Scott, A. J. Platinum-catalysed 1,4-diboration of 1,3-dienes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1431-1438. (m) Curtis, D.; Lesley, M. J. G.; Norman, N. C.; Orpen, G. A.; Starbuck, J. Phosphine exchange reactions involving *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Bcat})_2]$  (cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) and the oxidative addition of 1,2-B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> to Pt<sup>0</sup>. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1687-1694. (n) Lantero, D. R.; Miller, S. L.; Cho, J.-Y.; Ward, D. L.; Smith, M. R., III. A Mechanistic Dichotomy in the Reactions of Cp<sub>2</sub>M(CH<sub>2</sub>=CHMe) (M = Nb, Ta) with Catecholborane: Generation of Boryl Complexes by Propylene

Hydroboration and Propylene Loss. *Organometallics* **1999**, *18*, 235-247. (o) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. Reactions of *cis* and *trans* Bcat, Aryl Osmium Complexes (cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Bis(Bcat) Complexes of Osmium and Ruthenium and a Structural Comparison of *cis* and *trans* Isomers of Os(Bcat)I(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Organometallics* **2000**, *19*, 4344-4355. (p) Adams, C. J.; Baber, R. A.; Batsanov, A. S.; Bramham, G.; Charmant, J. P. H.; Haddow, M. F.; Howard, J. A. K.; Lam, W. H.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. Synthesis and reactivity of cobalt boryl complexes. *Dalton Trans.* **2006**, 1370-1373. (q) Charmant, J. P. H.; Fan, C.; Norman, N. C.; Pringle, P. G. Synthesis and reactivity of dichloroboryl complexes of platinum(II). *Dalton Trans.* **2007**, 114-123. (r) Braunschweig, H.; Bertermann, R.; Brenner, P.; Burzler, M.; Dewhurst, R. D.; Radacki, K.; Seeler, F. *trans*-[Pt(BCat')Me(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: An Experimental Case Study of Reductive Elimination Processes in Pt-Boryls through Associative Mechanisms. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828-11837. (s) Braunschweig, H.; Brenner, P.; Dewhurst, R. D.; Guethlein, F.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Radacki, K.; Wolf, J.; Zöllner, L. Observation of Elementary Steps in the Catalytic Borane Dehydrocoupling Reaction. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8605-8609. (t) Braunschweig, H.; Damme, A. Thermodynamic control of oxidative addition and reductive elimination processes in *cis*-bis(dimethoxyboryl)-bis(tricyclohexylphosphine)platinum(II). *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5216-5218. (u) Braunschweig, H.; Damme, A.; Kupfer, T. Conversion of *trans*-Diboran(4)yl Platinum Complexes into Their *cis*-Bisboryl Analogues. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14682-14686. (v) Lee, C.-I.; Zhou, J.; Ozerov, O. V. Catalytic Dehydrogenative Borylation of Terminal Alkynes by a SiNN Pincer Complex of Iridium. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3560-3566. (w) Schubert, H.; Leis, W.; Mayer, H. A.; Wesemann, L. A bidentate boryl ligand: syntheses of platinum and iridium complexes. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2738-2740. (x) Borner, C.; Kleeberg, C. Selective Synthesis of Unsymmetrical Diboryl Pt<sup>II</sup> and Diaminoboryl Cu<sup>I</sup> Complexes by B-B Activation of Unsymmetrical Diboranes(4) {pinB-B[(NR)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]}. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2486-2489. (y) Wang, G.; Xu, L.; Li, P. Double N,B-Type Bidentate Boryl Ligands Enabling a Highly Active Iridium Catalyst for C-H Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8058-8061. (z) Larsen, M. A.; Wilson, C. V.; Hartwig, J. F. Iridium-Catalyzed Borylation of Primary Benzylic C-H Bonds without a Directing Group: Scope, Mechanism, and Origins of Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8633-8643. (aa) Lee, C.-I.; DeMott, J. C.; Pell, C. J.;

- Christopher, A.; Zhou, J.; Bhuvanesh, N.; Ozerov, O. V. Ligand survey results in identification of PNP pincer complexes of iridium as long-lived and chemoselective catalysts for dehydrogenative borylation of terminal alkynes. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6572-6582. (ab) Press, L. P.; Kosanovich, A. J.; McCulloch, B. J.; Ozerov, O. V. High-Turnover Aromatic C-H Borylation Catalyzed by POCOP-Type Pincer Complexes of Iridium. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9487-9497.
- (83) (a) Nguyen, P.; Blom, H. P.; Westcott, S. A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. Synthesis and Structures of the First Transition-Metal Tris(boryl) Complexes: ( $\eta^6$ -Arene)Ir(BO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329-9330. (b) Dai, C.; Stringer, G.; Marder, T. B.; Scott, A. J.; Clegg, W.; Norman, N. C. Synthesis and Characterization of Rhodium(I) Boryl and Rhodium(III) Tris(Boryl) Compounds: Molecular Structures of [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Rh(B(cat)))] and *fac*-[(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Rh(B(cat))<sub>3</sub>] (cat = 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272-273. (c) Lu, N.; Norman, N. C.; Orpen, G.; Quayle, M. J.; Timms, P. L.; Whittell, G. R. Transition metal complexes incorporating the BF<sub>2</sub> ligand formed by oxidative addition of the B-B bond in B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4032-4037. (d) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. Mild Iridium-Catalyzed Borylation of Arenes. High Turnover Numbers, Room Temperature Reactions, and Isolation of a Potential Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391. (e) Hartwig, J. F.; Cook, K. S.; Hapke, M.; Incarvito, C. D.; Fan, Y.; Webster, C. E.; Hall, M. B. Rhodium Boryl Complexes in the Catalytic, Terminal Functionalization of Alkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538-2552. (f) Liskey, C. W.; Wei, C. S.; Pahls, D. L.; Hartwig, J. F. Pronounced effects of substituents on the iridium-catalyzed borylation of aryl C-H bonds. *Chem. Commun.* **2009**, 5603-5605. (g) Chotana, G. A.; Vanchura, B. A., II; Tse, M. K.; Staples, R. J.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III Getting the sterics just right: a five-coordinate iridium trisboryl complex that reacts with C-H bonds at room temperature *Chem. Commun.* **2009**, 5731-5733. (h) Vanchura, B. A., II; Preshlock, S. M.; Roosen, P. C.; Kallepalli, V. A.; Staples, R. J.; Maleczka, R. E., Jr.; Singleton, D. A.; Smith, M. R., III. Electronic effects in iridium C-H borylations: insights from unencumbered substrates and variation of boryl ligand substituents. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7724-7726. (i) Ghaffari, B.; Vanchura, B. A., II; Chotana, G. A.; Staples, R. J.; Holmes, D.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R. III. Reversible Borylene Formation from Ring Opening of Pinacolborane and Other Intermediates

- Generated from Five-Coordinate Tris-Boryl Complexes: Implications for Catalytic C-H Borylation. *Organometallics* **2015**, *34*, 4732-4740.
- (84) Drescher, W.; Schmitt-Monreal, D.; R. Jacob, C.; Kleeberg, C. [(Me<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Co(Bcat)<sub>3</sub>]: Equilibrium Oxidative Addition of a B-B Bond and Interconversion between the *fac*-Tris-Boryl and the *mer*-TrisBoryl Complex. *Organometallics* **2020**, *39*, 538-543.
- (85) (a) Kajiwara, T.; Terabayashi, T.; Yamashita, M.; Nozaki, K. Syntheses, Structures, and Reactivities of Borylcopper and -zinc Compounds: 1,4-Silaboration of an  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketone to Form a  $\gamma$ -Siloxyallylborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6606-6610. (b) Protchenko, A. V.; Dange, D.; Schwarz, A. D.; Tang, C. Y.; Phillips, N.; Mountford, P.; Jones, C.; Aldridge, S. Heavy metal boryl chemistry: complexes of cadmium, mercury and lead. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3841-3844.
- (86) Ver, por ejemplo: (a) Wu, Z.; Xu, J.; Sokolenko, L.; Yagupolskii, Y. L.; Feng, R.; Liu, Q.; Lu, Y.; Zhao, L.; Fernández, I.; Frenking, G.; Trabelsi, T.; Francisco, J. S.; Zeng, X. Parent Thioketene S-Oxide H<sub>2</sub>CCSO: Gas-Phase Generation, Structure, and Bonding Analysis. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16566-16573. (b) Hermann, M.; Frenking, G. Carbones as Ligands in Novel Main-Group Compounds E[C(NHC)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (E = Be, B<sup>+</sup>, C<sup>2+</sup>, N<sup>3+</sup>, Mg, Al<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>, P<sup>3+</sup>): A Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3347-3356. (c) Foroutan-Nejad, C.; Straka, M.; Fernández, I.; Frenking, G. Buckyball Difluoride F<sub>2</sub><sup>-</sup>@C60<sup>+</sup> - A Single-Molecule Crystal. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13931-13934.
- (87) Un resultado similar ha sido encontrado para un compuesto relacionado con un enlace Os-B, ver: Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. Unprecedented Addition of Tetrahydroborate to an Osmium-Carbon Triple Bond. *Organometallics* **2014**, *33*, 2689-2692.
- (88) (a) Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity*; Kluwer: New York, 2001. (b) Kubas, G. J. Metal-dihydrogen and  $\sigma$ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chatt-Duncanson model for metal-olefin  $\pi$  bonding. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68.
- (89) (a) Hartwig, J. F. Evolution of C-H Bond Functionalization from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2-24. (b) Hartwig, J. F.; Larsen, M. A. Undirected, Homogeneous C-H Bond Functionalization: Challenges and Opportunities. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 281-292. (c) Davies, H. M. L.; Morton, D. Recent Advances in C-H Functionalization. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 343-350. (d) Gunsalus, N. J.; Koppaka, A.; Park, S. H.; Bischof, S. M.; Hashiguchi, B. G.; Periana,

- R. A. Homogeneous Functionalization of Methane. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8521-8573.
- (90) (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. Comparative Reactivities of Hydrocarbon C-H Bonds with a Transition-Metal Complex. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91-100. (b) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932. (c) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. C-H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749-823. (d) Xue, X.-S.; Ji, P.; Zhou, B.; Cheng, J.-P. The Essential Role of Bond Energetics in C-H Activation/Functionalization. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8622-8648.
- (91) (a) Park, Y.; Kim, Y.; Chang, S. Transition Metal-Catalyzed C-H Amination: Scope, Mechanism, and Applications. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9247-9301. (b) Hummel, J. R.; Boerth, J. A.; Ellman, J. A. Transition-Metal-Catalyzed C-H Bond Addition to Carbonyls, Imines, and Related Polarized  $\pi$  Bonds. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9163-9227. (c) Esteruelas, M. A.; Oliván, M. C-H Activation Coupling Reactions, en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, 3rd Edition (B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Eds), Wiley, 2017, capítulo 23, 1307-1332.
- (92) (a) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. C-H Activation for the Construction of C-B Bonds *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931. (b) Hartwig, J. F. Regioselectivity of the borylation of alkanes and arenes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992-2002. (c) Hartwig, J. F. Borylation and Silylation of C-H Bonds: A Platform for Diverse C-H Bond Functionalizations. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864-873. (d) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. Functional group directed C-H borylation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229-3243. (e) Xu, L.; Wang, G.; Zhang, S.; Wang, H.; Wang, L.; Liu, L.; Jiao, J.; Li, P. Recent advances in catalytic C-H borylation reactions *Tetrahedron* **2017**, *73*, 7123-7157. (f) Kuroda, Y.; Nakao, Y. Catalyst-enabled Site-selectivity in the Iridium-catalyzed C-H Borylation of Arenes. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1092-1100.
- (93) (a) Mazzacano, T. J.; Mankad, N. P. Thermal C-H borylation using a CO-free iron boryl complex. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5379-5382. (b) Dombray, T.; Werncke, C. G.; Jiang, S.; Grellier, M.; Vendier, L.; Bontemps, S.; Sortais, J.-B.; Sabo-Etienne, S.; Darcel, C. Iron-Catalyzed C-H Borylation of Arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4062-4065. (c) Kato, T.; Kuriyama, S.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. Catalytic C-H Borylation Using Iron Complexes Bearing 4,5,6,7-Tetrahydroisoindol-2-ide-Based

- PNP-Type Pincer Ligand. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2097-2101. (d) Kamitani, M.; Kusaka, H.; Yuge, H. Iron-catalyzed Versatile and Efficient C(sp<sup>2</sup>)-H Borylation. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 898-901.
- (94) (a) Obligacion, J. V.; Semproni, S. P.; Chirik, P. J. Cobalt-Catalyzed C-H Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4133-4136. (b) Schaefer, B. A.; Margulieux, G. W.; Small, B. L.; Chirik P. J. Evaluation of Cobalt Complexes Bearing Tridentate Pincer Ligands for Catalytic C-H Borylation. *Organometallics* **2015**, *34*, 1307-1320. (c) Obligacion, J. V.; Semproni, S. P.; Pappas, I.; Chirik, P. J. Cobalt-Catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H Borylation: Mechanistic Insights Inspire Catalyst Design. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10645-10653. (d) Ren, H.; Zhou, Y.-P.; Bai, Y.; Cui, C.; Driess, M. Cobalt-Catalyzed Regioselective Borylation of Arenes: N-Heterocyclic Silylene as an Electron Donor in the Metal-Mediated Activation of C-H Bonds. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5663-5667. (e) Obligacion, J. V.; Mbezdek, M. J.; Chirik, P. J. C(sp<sup>2</sup>)-H Borylation of Fluorinated Arenes Using an Air-Stable Cobalt Precatalyst: Electronically Enhanced Site Selectivity Enables Synthetic Opportunities. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2825-2832. (f) Léonard, N. G.; Bezdek, M. J.; Chirik, P. J. Cobalt-Catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H Borylation with an Air-Stable, Readily Prepared Terpyridine Cobalt(II) Bis(acetate) Precatalyst. *Organometallics* **2017**, *36*, 142-150. (g) Obligacion, J. V.; Zhong, H.; Chirik, P. J. Insights into Activation of Cobalt Precatalysts for C(sp<sup>2</sup>)-H Functionalization. *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1032-1036. (h) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Mechanistic Studies of Cobalt-Catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H Borylation of Five-Membered Heteroarenes with Pinacolborane. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4366-4371. (i) Li, H.; Obligacion, J. V.; Chirik, P. J.; Hall, M. B. Cobalt Pincer Complexes in Catalytic C-H Borylation: The Pincer Ligand Flips Rather Than Dearomatizes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10606-10618. (j) Pabst, T. P.; Obligacion, J. V.; Rochette, É.; Pappas, I.; Chirik, P. J. Cobalt-Catalyzed Borylation of Fluorinated Arenes: Thermodynamic Control of C(sp<sup>2</sup>)-H Oxidative Addition Results in *ortho*-to-Fluorine Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15378-15389.
- (95) Lee, C.-I.; Hirscher, N. A.; Zhou, J.; Bhuvanesh, N.; Ozerov, O. V. Adaptability of the SiNN Pincer Ligand in Iridium and Rhodium Complexes Relevant to Borylation Catalysis. *Organometallics* **2015**, *34*, 3099-3102.
- (96) (a) Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. Nickel-catalyzed borylation of arenes and indoles *via* C-H bond cleavage. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6508-6511. (b) Das, A.;

- Hota, P. K.; Mandal, S. K. Nickel-Catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H Borylation of Arenes. *Organometallics* **2019**, *38*, 3286-3293.
- (97) (a) Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. C-H Functionalization at Sterically Congested Positions by the Platinum-Catalyzed Borylation of Arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12211-12214. (b) Takaya, J.; Ito, S.; Nomoto, H.; Saito, N.; Kirai, N.; Iwasawa, N. Fluorine-controlled C-H borylation of arenes catalyzed by a PSiN-pincer platinum complex. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17662-17665.
- (98) (a) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Hartwig, J. F.; Miyaura, N. A Stoichiometric Aromatic C-H Borylation Catalyzed by Iridium(I)/2,2'-Bipyridine Complexes at Room Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3056-3058. (b) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Yonekawa, Y.; Hartwig, J. F.; Miyaura, N. Iridium-Catalyzed Direct Borylation of Five-Membered Heteroarenes by Bis(pinacolato)diboron: Regioselective, Stoichiometric, and Room Temperature Reactions. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1103-1106. (c) Chotana, G. A.; Rak, M. A.; Smith, M. R. III Sterically Directed Functionalization of Aromatic C-H Bonds: Selective Borylation Ortho to Cyano Groups in Arenes and Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539-10544. (d) Murphy, J. M.; Liao, X.; Hartwig, J. F. Meta Halogenation of 1,3-Disubstituted Arenes via Iridium-Catalyzed Arene Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15434-15435. (e) Larsen, M. A.; Hartwig, J. F. Iridium-Catalyzed C-H Borylation of Heteroarenes: Scope, Regioselectivity, Application to Late-Stage Functionalization, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4287-4299. (f) Wu, F.; Feng, Y.; Jones, C. W. Recyclable Silica-Supported Iridium Bipyridine Catalyst for Aromatic C-H Borylation. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1365-1375. (g) Jayasundara, C. R. K.; Unold, J. M.; Oppenheimer, J.; Smith, M. R., III; Maleczka, R. E., Jr. A Catalytic Borylation/Dehalogenation Route to *o*-Fluoro Arylboronates. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6072-6075. (h) Crawford, K. M.; Ramseyer, T. R.; Daley, C. J. A.; Clark, T. B. Phosphine-Directed C-H Borylation Reactions: Facile and Selective Access to Ambiphilic Phosphine Boronate Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7589-7593. (i) Hale, L. V. A.; McGarry, K. A.; Ringgold, M. A.; Clark, T. B. Role of Hemilabile Diamine Ligands in the Amine-Directed C-H Borylation of Arenes. *Organometallics* **2015**, *34*, 51-55. (j) Batool, F.; Parveen, S.; Emwas, A.-H.; Sioud, S.; Gao, X.; Munawar, M. A.; Chotana, G. A. Synthesis of Fluoroalkoxy Substituted Arylboronic Esters by Iridium-Catalyzed Aromatic C-H Borylation. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4256-4259. (k) Su, B.; Zhou, T.-G.; Xu, P.-L.; Shi, Z.-J.; Hartwig, J. F. Enantioselective

- Borylation of Aromatic C-H Bonds with Chiral Dinitrogen Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7205-7208. (l) Mamlouk, H.; Suriboot, J.; Kumar Manyam, P. K.; AlYazidi, A.; Bergbreiter, D. E.; Madrahimov S. T. Highly active, separable and recyclable bipyridine iridium catalysts for C-H borylation reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 124-127. (m) Montero Bastidas, J. R.; Oleskey, T. J.; Miller, S. L.; Smith, M. R., III; Maleczka, R. E., Jr. Para-Selective, Iridium-Catalyzed C-H Borylations of Sulfated Phenols, Benzyl Alcohols, and Anilines Directed by Ion-Pair Electrostatic Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15483-15487.
- (99) (a) Cho, J.-Y.; Tse, M. K.; Holmes, D.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III. Remarkably Selective Iridium Catalysts for the Elaboration of Aromatic C-H Bonds. *Science* **2002**, *295*, 305-308. (b) Saito, Y.; Segawa, Y.; Itami, K. *para*-C-H Borylation of Benzene Derivatives by a Bulky Iridium Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5193-5198. (c) Mihai, M. T.; Williams, B. D.; Phipps, R. J. *Para*-Selective C-H Borylation of Common Arene Building Blocks Enabled by Ion-Pairing with a Bulky Counteranion. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15477-15482.
- (100) (a) Preshlock, S. M.; Ghaffari, B.; Maligres, P. E.; Krska, S. W.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III. High-Throughput Optimization of Ir-Catalyzed C-H Borylation: A Tutorial for Practical Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7572-7582 (b) Oeschger, R. J.; Larsen, M. A.; Bismuto, A.; Hartwig, J. F. Origin of the Difference in Reactivity between Ir Catalysts for the Borylation of C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16479-16485.
- (101) (a) Tamura, H.; Yamazaki, H.; Sato, H.; Sakaki, S. Iridium-Catalyzed Borylation of Benzene with Diboron. Theoretical Elucidation of Catalytic Cycle Including Unusual Iridium(V) Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16114-16126. (b) Boller, T. M.; Murphy, J. M.; Hapke, M.; Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Hartwig, J. F. Mechanism of the Mild Functionalization of Arenes by Diboron Reagents Catalyzed by Iridium Complexes. Intermediacy and Chemistry of Bipyridine-Ligated Iridium Trisboryl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263-14278. (c) Ishiyama, T.; Miyaura, N. Iridium-catalyzed borylation of arenes and heteroarenes via C-H activation. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1369-1375. (d) Vanchura, B. A., II; Preshlock, S. M.; Roosen, P. C.; Kallepalli, V. A.; Staples, R. J.; Maleczka, R. E., Jr.; Singleton, D. A.; Smith, M. A., III. Electronic effects in iridium C-H borylations: insights from unencumbered substrates and variation of boryl ligand substituents. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7724-7726. (e) Green, A. G.; Liu, P.; Merlic, C. A.; Houk, K. N.

- Distortion/Interaction Analysis Reveals the Origins of Selectivities in Iridium-Catalyzed C-H Borylation of Substituted Arenes and 5-Membered Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4575-4583.
- (102) Wang, G.; Liu, L.; Wang, H.; Ding, Y.-S.; Zhou, J.; Mao, S.; Li, P. N,B-Bidentate Boryl Ligand-Supported Iridium Catalyst for Efficient Functional-Group-Directed C-H Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 91-94.
- (103) Ghaffari, B.; Preshlock, S. M.; Plattner, D. L.; Staples, R. J.; Maligres, P. E.; Krska, S. W.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III. Silyl Phosphorus and Nitrogen Donor Chelates for Homogeneous Ortho Borylation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14345-14348.
- (104) (a) Chianese, A. R.; Mo, A.; Lampland, N. L.; Swartz, R. L.; Bremer, P. T. Iridium Complexes of CCC-Pincer N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis and Catalytic C-H Functionalization. *Organometallics* **2010**, *29*, 3019-3026. (b) Fang, H.; Choe, Y.-K.; Li, Y.; Shimada, S. Synthesis, Structure, and Reactivity of Hydrido-iridium Complexes Bearing a Pincer-Type PSiP Ligand. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2512-2521. (c) Ito, J.; Kaneda, T.; Nishiyama, H. Intermolecular C-H Bond Activation of Alkanes and Arenes by NCN Pincer Iridium(III) Acetate Complexes Containing Bis(oxazolinyl)phenyl Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 4442-4449. (d) Brück, A.; Gallego, D.; Wang, W.; Irran, E.; Driess, M.; Hartwig, J. F. Pushing the  $\sigma$ -Donor Strength in Iridium Pincer Complexes: Bis-(silylene) and Bis(germylene) Ligands Are Stronger Donors than Bis(phosphorus(III)) Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11478-11482. (e) Ding, S.; Wang, L.; Miao, Z.; Li, P. NNB-Type Tridentate Boryl Ligands Enabling a Highly Active Iridium Catalyst for C-H Borylation. *Molecules* **2019**, *24*, 1434.
- (105) (a) Nguyen, D. H.; Pérez-Torrente, J. J.; Lomba, L.; Jiménez, M. V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Unsaturated iridium pyridinedicarboxylate pincer complexes with catalytic activity in borylation of arenes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8429-8435. (b) Nguyen, D. H.; Pérez-Torrente, J. J.; Jiménez, M. V.; Modrego, F. J.; Gómez-Bautista, D.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Unsaturated Iridium(III) Complexes Supported by a Quinolato-Carboxylato ONO Pincer-Type Ligand: Synthesis, Reactivity, and Catalytic C-H Functionalization. *Organometallics* **2013**, *32*, 6918-6930.
- (106) Atwood, J. D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*; VCH: New York, 1977; capítulo 3.

- (107) (a) Lantero, D. R.; Ward, D. L.; Smith, M. R. III Group 5 Metallocene Complexes as Models for Metal-Mediated Hydroboration: Synthesis of a Reactive Borane Adduct,  $endo\text{-Cp}^*_2\text{Nb}(\text{H}_2\text{BO}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ , via Hydroboration of Coordinated Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9699-9708. (b) Montiel-Palma, V.; Lumbierres, M.; Donnadiou, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.  $\sigma$ -Borane and Dihydroborate Complexes of Ruthenium *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624-5625. (c) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Harlow, R. L.; Calabrese, J. C.; Lam, K. C.; Lin, Z. Reactions of hydroborating reagents with phosphinorhodium hydride complexes: molecular structures of a  $\text{Rh}_2\text{B}_3$  metallaborane cluster, an  $\text{L}_2\text{Rh}(\eta^2\text{-H}_2\text{BR}_2)$  complex and a mixed valence Rh dimer containing a semi-bridging Bcat (cat = 1,2- $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) group. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665-2677. (d) Lachaize, S.; Essalah, K.; Montiel-Palma, V.; Vendier, L.; Chaudret, B.; Barthelat, J.-C.; Sabo-Etienne, S. Coordination Modes of Boranes in Polyhydride Ruthenium Complexes:  $\sigma$ -Borane versus Dihydridoborate. *Organometallics* **2005**, *24*, 2935-2943. (e) Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Borane-Mediated Carbon Dioxide Reduction at Ruthenium: Formation of  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671-1674. (f) Gunanathan, C.; Hölscher, M.; Pan, F.; Leitner, W. Ruthenium Catalyzed Hydroboration of Terminal Alkynes to *Z*-Vinylboronates. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14349-14352. (g) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Patel, Y. J.; Krause, J. A.; Guan, H. Pincer-Ligated Nickel Hydridoborate Complexes: the Dormant Species in Catalytic Reduction of Carbon Dioxide with Boranes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 37-47. (h) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Boryl-Dihydrideborate Osmium Complexes: Preparation, Structure, and Dynamic Behavior in Solution. *Organometallics* **2015**, *34*, 941-946. (i) Arnold, N.; Mozo, S.; Paul, U.; Radius, U.; Braunschweig, H. Aryldihydroborane Coordination to Iridium and Osmium Hydrido Complexes *Organometallics* **2015**, *34*, 5709-5715. (j) Kumar, A.; Ishibashi, J. S. A.; Hooper, T. N.; Mikulas, T. C.; Dixon, D. A.; Liu, S.-Y.; Weller, A. S. The Synthesis, Characterization and Dehydrogenation of Sigma-Complexes of BN-Cyclohexanes. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 310-322. (k) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Evidence for a Bis(Elongated  $\sigma$ )-Dihydrideborate Coordinated to Osmium. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4482-4491.
- (108) (a) Demachy, I.; Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oro, L. A.; Valero, C.; Volatron, F. Hydride Exchange Processes in the Coordination Sphere of Transition Metal Complexes: The  $\text{OsH}_3(\text{BH}_4)(\text{PR}_3)_2$  System. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**,

- 118, 8388-8394. (b) Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Fernández-Baeza, J.; García-Yuste, S.; Otero, A.; Rodríguez, A. M.; Sánchez-Prada, J.; Villaseñor, E.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M.; Lledós, A. Structure and Dynamics of  $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2\text{BR}_2)]$  ( $\text{R}_2 = \text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_8\text{H}_{14}, \text{H}_2$ ) Complexes. A Combined Experimental and Theoretical Study. *Organometallics* **2000**, *19*, 3654-3663.
- (109) (a) Crabtree, R. H.; Habib, A. The isotopic trans effect. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3698–3699. (b) Bautista, M. T.; Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A.; Zubkowski, J. Preparation and spectroscopic properties of the  $\eta^2$ -dihydrogen complexes  $[\text{MH}(\eta^2\text{-H}_2)\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2]_2^+$  (M = iron, ruthenium; R = Ph, Et) and trends in properties down the iron group triad. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876–4877. (c) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Taboada, S. Deuteration Studies of  $\text{Tp}^*\text{IrH}_4$  ( $\text{Tp}^* = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ ): Observation of Very Unusual  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shift Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4519-4520.
- (110) (a) Evans, M. E.; Burke, C. L.; Yaibuathes, S.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Jones, W. D. Energetics of C-H Bond Activation of Fluorinated Aromatic Hydrocarbons Using a  $[\text{Tp}'\text{Rh}(\text{CNneopentyl})]$  Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13464-13473. (b) Clot, E.; Mégret, C.; Eisenstein, O.; Perutz, R. N. Exceptional Sensitivity of Metal-Aryl Bond Energies to *ortho*-Fluorine Substituents: Influence of the Metal, the Coordination Sphere, and the Spectator Ligands on M-C/H-CBond Energy Correlations. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7817-7827. (c) Tanabe, T.; Brennessel, W. W.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Jones, W. D. Synthesis, structure, and reductive elimination in the series  $\text{Tp}'\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{Ar}^{\text{F}})\text{H}$ ; Determination of rhodium-carbon bond energies of fluoroaryl substituents. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10495-10509.
- (111) (a) Cheng, C.; Hartwig, J. F. Catalytic Silylation of Unactivated C-H Bonds. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946-8975. (b) Yang, Y.; Wang C. Direct silylation reactions of inert C-H bonds via transition metal catalysis. *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 1266-1279. (c) Hartwig, J. F.; Romero, E. A. Iridium-catalyzed silylation of unactivated C-H bonds. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 4059-4070. (d) Richter, S. C.; Oestreich, M. Emerging Strategies for C-H Silylation. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 13-27.
- (112) (a) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071. (b) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291-11435.

- (113) (a) Eisenstein, O.; Milani, J.; Perutz, R. N. Selectivity of C-H Activation and Competition between C-H and C-F Bond Activation at Fluorocarbons. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8710-8753. (b) Zhao, Q.; Meng, G.; Nolan, S. P.; Szostak, M. N-Heterocyclic Carbene Complexes in C-H Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981-2048.
- (114) (a) Nikonov, G. I. Recent Advances in Nonclassical Interligand Si...H Interactions. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217-309. (b) Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S.  $\sigma$ -Silane Ruthenium Complexes: The Crucial Role of Secondary Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2115-2127.
- (115) (a) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794-13807. (b) Taw, F. L.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. Silicon-Hydrogen Bond Activation and Formation of Silane Complexes Using a Cationic Rhodium(III) Complex. *Organometallics* **2004**, *23*, 886-890. (c) Matthews, S. L.; Pons, V.; Heinekey, D. M. Silane Complexes of Electrophilic Metal Centers. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6453-6459. (d) Vyboishchikov, S. F.; Nikonov, G. I. Rhodium Silyl Hydrides in Oxidation State +5: Classical or Nonclassical? *Organometallics* **2007**, *26*, 4160-4169. (e) McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P.; Ostermann, A.; Gatti, C.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. Nature of the Bonding in Metal-Silane  $\sigma$ -Complexes. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588-1598. (f) Gutsulyak, D. V.; Vyboishchikov, S. F.; Nikonov, G. I. Cationic Silane  $\sigma$ -Complexes of Ruthenium with Relevance to Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5950-5951. (g) Scherer, W.; Meixner, P.; Barquera-Lozada, J. E.; Hauf, C.; Obenhuber, A.; Brück, A.; Wolstenholme, D. J.; Ruhland, K.; Leusser, D.; Stalke, D. A Unifying Bonding Concept for Metal Hydrosilane Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092-6096. (h) Komuro, T.; Arai, T.; Kikuchi, K.; Tobita, H. Synthesis of Ruthenium Complexes with a Nonspectator Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P Chelate Ligand: Interconversion between a Hydrido( $\eta^2$ -silane) Complex and a Silyl Complex Leading to Catalytic Alkene Hydrogenation. *Organometallics* **2015**, *34*, 1211-1217. (i) Mai, V. H.; Korobkov, I.; Nikonov, G. I. Half-Sandwich Silane  $\sigma$ -Complexes of Ruthenium Supported by NHC Carbene. *Organometallics* **2016**, *35*, 936-942. (j) Price, J. S.; Emslie, D. J. H.; Berno, B. Manganese Silyl Dihydride Complexes: A Spectroscopic, Crystallographic, and

- Computational Study of Nonclassical Silicate and Hydrosilane Hydride Isomers. *Organometallics* **2019**, *38*, 2347-2362.
- (116) Klare, H. F. T.; Oestreich, M.; Ito, J.; Nishiyama, H.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. Cooperative Catalytic Activation of Si-H Bonds by a Polar Ru-S Bond: Regioselective Low-Temperature C-H Silylation of Indoles under Neutral Conditions by a Friedel-Crafts Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312-3315.
- (117) (a) Sakakura, T.; Tokunaga, Y.; Sodeyama, T.; Tanaka, M. Catalytic C-H Activation. Silylation of Arenes with Hydrosilane or Disilane by  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  under Irradiation. *Chem. Lett.* **1987**, 2375-2378. (b) Ezbiansky, K.; Djurovich, P. I.; LaForest, M.; Sinning, D. J.; Zayes, R.; Berry, D. H. Catalytic C-H Bond Functionalization: Synthesis of Arylsilanes by Dehydrogenative Transfer Coupling of Arenes and Triethylsilane. *Organometallics* **1998**, *17*, 1455-1457. (c) Cheng, C.; Hartwig, J. F. Rhodium-Catalyzed Intermolecular C-H Silylation of Arenes with High Steric Regiocontrol. *Science* **2014**, *343*, 853-857. (d) Cheng, C.; Hartwig, J. F. Mechanism of the Rhodium-Catalyzed Silylation of Arene C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12064-12072. (e) Lee, K.; Katsoulis, D.; Choi, J. Intermolecular C-H Silylation of Arenes and Heteroarenes with  $\text{HSiEt}_3$  under Operationally Diverse Conditions: Neat/Stoichiometric and Acceptor/Acceptorless. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1493-1496.
- (118) (a) Gustavson, W. A.; Epstein, P. S.; Curtis, M. D. Homogeneous Activation of the C-H Bond Formation of Phenylsiloxanes from Benzene and Silicon Hydrides. *Organometallics* **1982**, *1*, 884-885. (b) Ishiyama, T.; Sato, K.; Nishio, Y.; Miyaura, N. Direct Synthesis of Aryl Halosilanes through Iridium(I)-Catalyzed Aromatic C-H Silylation by Disilanes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5346-5348. (c) Ishiyama, T.; Sato, K.; Nishio, Y.; Saiki, T.; Miyaura, N. Regioselective aromatic C-H silylation of five-membered heteroarenes with fluorodisilanes catalyzed by iridium(I) complexes. *Chem. Commun.* **2005**, 5065-5067. (d) Saiki, T.; Nishio, Y.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. Improvements of Efficiency and Regioselectivity in the Iridium(I)-Catalyzed Aromatic C-H Silylation of Arenes with Fluorodisilanes. *Organometallics* **2006**, *25*, 6068-6073. (e) Lu, B.; Falck, J. R. Efficient Iridium-Catalyzed C-H Functionalization/Silylation of Heteroarenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7508-7510. (f) Ishiyama, T.; Saiki, T.; Kishida, E.; Sasaki, I.; Ito, H.; Miyaura, N. Aromatic C-H silylation of arenes with 1-hydrosilatrane catalyzed by an iridium(I)/2,9-dimethylphenanthroline (dmphen) complex. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8162-

8165. (g) Minami, Y.; Komiyama, T.; Hiyama, T. Straightforward Synthesis of HOMSi Reagents via  $sp^2$  C-H Silylation. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1065-1067. (h) Murai, M.; Takami, K.; Takeshima, H.; Takai, K. Iridium-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Azulenes Based on Regioselective C-H Bond Activation. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1798-1801. (i) Cheng, C.; Hartwig, J. F. Iridium-Catalyzed Silylation of Aryl C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 592-595. (j) Murai, M.; Takami, K.; Takai, K. Iridium-Catalyzed Intermolecular Dehydrogenative Silylation of Polycyclic Aromatic Compounds without Directing Groups. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4566-4570. (k) Rubio-Pérez, L.; Iglesias, M.; Munárriz, J.; Polo, V.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. A well-defined NHC-Ir(III) catalyst for the silylation of aromatic C-H bonds: substrate survey and mechanistic insights. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4811-4822. (l) Karmel, C.; Chen, Z.; Hartwig, J. F. Iridium-Catalyzed Silylation of C-H Bonds in Unactivated Arenes: A Sterically Encumbered Phenanthroline Ligand Accelerates Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7063-7072. (m) Karmel, C.; Rubel, C. Z.; Kharitonova, E. V.; Hartwig, J. F. Iridium-Catalyzed Silylation of Five-Membered Heteroarenes: High Sterically Derived Selectivity from a Pyridyl-Imidazoline Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6074-6081. (n) Karmel, C.; Hartwig, J. F. Mechanism of the Iridium-Catalyzed Silylation of Aromatic C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10494-10505.
- (119) (a) Ishikawa, M.; Okazaki, S.; Naka, A.; Sakamoto, H. Nickel-Catalyzed Reactions of 3,4-Benzo-1,1,2,2-tetraethyl-1,2-disilacyclobutene with Aromatic Compounds. *Organometallics* **1992**, *11*, 4135-4139. (b) Ishikawa, M.; Sakamoto, H.; Okazaki, S.; Naka, A. Nickel-catalyzed reactions of 3,4-benzo-1,1,2,2-tetraethyl-1,2-disilacyclobutene. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 19-21. (c) Naka, A.; Lee, K. K.; Yoshizawa, K.; Yamabe, T.; Ishikawa, M. Nickel-Catalyzed Reactions of Benzo[1,2:4,5]bis(1,1,2,2-tetraethyl-1,2-disilacyclobut-3-ene) with Alkynes and Ketones. *Organometallics* **1999**, *18*, 4524-4529.
- (120) (a) Uchamaru, Y.; El Sayed, A. M. M.; Tanaka, M. Selective Arylation of a Si-H Bond in *o*-Bis(dimethylsilyl)benzene via C-H Bond Activation of Arenes. *Organometallics* **1993**, *12*, 2065-2069. (b) Tsukada, N.; Hartwig, J. F. Intermolecular and Intramolecular, Platinum-Catalyzed, Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Hydrosilanes with Aryl and Aliphatic Methyl C-H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5022-5023. (c) Murata, M.; Fukuyama, N.; Wada, J.-I.; Watanabe, S.; Masuda,

- Y. Platinum-catalyzed Aromatic C-H Silylation of Arenes with 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxane. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 910-911.
- (121) Xu, W.; Teng, H.; Luo, Y.; Lou, S.; Nishiura, M.; Hou, Z. Rare-Earth-Catalyzed C-H Silylation of Aromatic Heterocycles with Hydrosilanes. *Chem Asian J.* **2020**, *15*, 753-756.
- (122) Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. Silyl Derivatives of [Bis(8-quinolyl)methylsilyl]iridium(III) Complexes: Catalytic Redistribution of Arylsilanes and Dehydrogenative Arene Silylation. *Organometallics* **2007**, *26*, 5557-5568.
- (123) Ver, por ejemplo: (a) Bleeke, J. R.; Thananattananachon, T.; Rath, N. P. Silapentadienyl-Iridium-Phosphine Chemistry. *Organometallics* **2008**, *27*, 2436-2446. (b) McBee, J. L.; Tilley, T. D. Synthesis and Reactivity of Iridium and Rhodium Silyl Complexes Supported by a Bipyridine Ligand. *Organometallics* **2009**, *28*, 5072-5081. (c) Calimano, E.; Tilley, T. D. Synthesis and reactivity of rhodium and iridium alkene, alkyl and silyl complexes supported by a phenyl-substituted PNP pincer ligand. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9250-9263. (d) Choi, G.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Hemilabile *N*-Xylyl-*N'*-methylperimidine Carbene Iridium Complexes as Catalysts for C-H Activation and Dehydrogenative Silylation: Dual Role of *N*-Xylyl Moiety for ortho-C-H Bond Activation and Reductive Bond Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149-13161.
- (124) Ver, por ejemplo: Scherer, W.; Meixner, P.; Batke, K.; Barquera-Lozada, J. E.; Ruhland, K.; Fischer, A.; Eickerling, G.; Eichele, K. *J*(Si,H) Coupling Constants in Nonclassical Transition-Metal Silane Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11673-11677.
- (125) Fast, C. D.; Jones, C. A. H.; Schley, N. D. Selectivity and Mechanism of Iridium-Catalyzed Cyclohexyl Methyl Ether Cleavage. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6450-6456.
- (126) Connors, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*; Wiley-VCH, 1990.
- (127) Kalläne, S. I.; Teltewskoi, M.; Braun, T.; Braun, B. C-H and C-F Bond Activations at a Rhodium(I) Boryl Complex: Reaction Steps for the Catalytic Borylation of Fluorinated Aromatics. *Organometallics* **2015**, *34*, 1156-1169.
- (128) Aracama, M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lopez, J. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Werner, H. Synthesis, Reactivity, Molecular Structure, and Catalytic Activity of the Novel Dichlorodihydro-osmium(IV) Complexes OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (PR<sub>3</sub> = *P*-*i*-Pr<sub>3</sub>, P*Me*-*t*-Bu<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288-293.

- (129) Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 126-130.
- (130) *Andrea Vélez Blasco*; Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2015.
- (131) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker- AXS, Madison, WI, 1996.
- (132) SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.
- (133) (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. (b) Becke, A. D. Perspective on “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- (134) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (135) 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, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, 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. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- (136) Andrea, D.; Haeussermann, U. M.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.

- (137) Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- (138) (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *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. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- (139) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378- 6396.
- (140) (a) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100. (b) Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- (141) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (142) ADF program: [www.scm.com](http://www.scm.com).
- (143) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. Roothaan-Hartree-Fock-Slater atomic wave functions: Single-zeta, double-zeta, and extended Slater-type basis sets for  $_{87}\text{Fr}$ - $_{103}\text{Lr}$ . *At. Data. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483-509.
- (144) Krijn, A.; Baerends, E. J.; Fit Functions in the HFS-Method, Internal Report (in Dutch), Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 1984.
- (145) (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597-4610. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic total energy using regular approximations. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783-9792. (c) van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943-8953.

- (146) Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962-975.
- (147) Wu, J. Y.; Moreau, M.; Ritter, T. Iron-Catalyzed 1,4-Hydroboration of 1,3-Dienes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12915-12917.
- (148) Brown, J. M.; Lloyd-Jones, G. C. Vinylborane Formation in Rhodium-Catalyzed Hydroboration of Vinylarenes. Mechanism versus Borane Structure and Relationship to Silylation. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 866-878.
- (149) Aunque tanto Et<sub>3</sub>GeD (n° de registro CAS 13314-60-6), Ph<sub>3</sub>GeD (n° de registro 2816-42-4) y Ph<sub>3</sub>SnD (n° de registro CAS 6181-00-6) son conocidos, no hemos encontrado en la literatura sus datos de RMN.
- (150) Del Grosso, A.; Singleton, P. J.; Muryn, C. A.; Ingleson, M. J. Pinacol Boronates by Direct Arene Borylation with Borenium Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2102-2106.
- (151) Mo, F.; Jiang, Y.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. Direct Conversion of Arylamines to Pinacol Boronates: A Metal-Free Borylation Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1846-1849.
- (152) Marciacini, L. D.; Richey, N.; Vaultier, M.; Pucheault, M. Iron-Catalysed Borylation of Arenediazonium Salts to Give Access to Arylboron Derivatives via Aryl(amino)boranes at Room Temperature. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1083-1088.
- (153) Fuse, S.; Sugiyama, S.; Takahashi, T. Rapid Assembly of Resorcylic Acid Lactone Frameworks through Sequential Palladium-Catalyzed Coupling Reactions. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2459-2462.
- (154) Tagata, T.; Nishida, M.; Nishida, A. Continuous-Flow C-H Borylation of Arene Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1662-1666.
- (155) Boebel, T. A.; Hartwig, J. F. Iridium-Catalyzed Preparation of Silylboranes by Silane Borylation and Their Use in the Catalytic Borylation of Arenes. *Organometallics* **2008**, *27*, 6013-6019.
- (156) Ishiyama, T.; Nobuta, Y.; Hartwig, J. F.; Miyaura, N. Room temperature borylation of arenes and heteroarenes using stoichiometric amounts of pinacolborane catalyzed by iridium complexes in an inert solvent. *Chem. Commun.* **2003**, 2924-2925.
- (157) Del Grosso, A.; Ayuso Carrillo, J.; Ingleson, M. J. Regioselective electrophilic borylation of haloarenes. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2878-2881.

- (158) Miller, S. L.; Chotana, G. A.; Fritz, J. A.; Chattopadhyay, B.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III. C-H Borylation Catalysts that Distinguish Between Similarly Sized Substituents Like Fluorine and Hydrogen. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6388-6392.
- (159) Kallepalli, V. A.; Gore, K. A.; Shi, F.; Sanchez, L.; Chotana, G. A.; Miller, S. L.; Maleczka, R. E., Jr.; Smith, M. R., III. Harnessing C-H Borylation/Deborylation for Selective Deuteration, Synthesis of Boronate Esters, and Late Stage Functionalization. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8341-8353.
- (160) Kurfürst, M.; Blechta, V.; Schraml, J. Geminal J(Si-29-O-Si-29) couplings in oligosiloxanes and their relation to direct (1)J(Si-29-C-13) couplings. *J. Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*, 492-501.
- (161) Zang, Y.; Aoki, T.; Shoji, K.; Teraguchi, M.; Kaneko, T.; Ma, L.; Jia, H.; Miao, F. Synthesis and oxygen permeation of novel well-defined homopoly(phenylacetylene)s with different sizes and shapes of oligosiloxanyl side groups. *J. Membrane Sci.* **2018**, *561*, 26-38.