

Juan Carlos Babón Molina

Reacciones de un Polihidruro de Osmio con Nitrilos

Director/es

López de Lama, Ana Margarita
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

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

Tesis Doctoral

REACCIONES DE UN POLIHIDRURO DE OSMIO
CON NITRILOS

Autor

Juan Carlos Babón Molina

Director/es

López de Lama, Ana Margarita
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2021



Universidad
Zaragoza

Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Inorgánica

**REACCIONES DE UN POLIHIDRURO DE
OSMIO CON NITRILOS**

Juan Carlos Babón Molina

Zaragoza
2021



**Universidad
Zaragoza**

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

y

Ana Margarita López de Lama, Catedrática de Universidad del Departamento de Química Inorgánica en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza

HACEN CONSTAR:

que la presente memoria titulada: “*Reacciones de un polihidruro de osmio con nitrilos*” 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.

Fdo. Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo. Prof. Ana M. López

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

- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Evidence for a Bis(Elongated σ)-Dihydrateborate Coordinated to Osmium. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4482–4491.
- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; López, A. M.; Oñate, E. Redox-Assisted Osmium-Promoted C-C Bond Activation of Alkyl nitriles. *Organometallics* **2018**, *37*, 2014–2017.
- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Oñate, E. Reduction of Benzonitriles via Osmium-Azavinylidene Intermediates Bearing Nucleophilic and Electrophilic Centers. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8673–8684.
- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Osmium-Promoted Transformation of Alkyl Nitriles to Secondary Aliphatic Amines: Scope and Mechanism. *Organometallics* **2020**, *39*, 2177–2188.
- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; López, A. M.; Oñate, E. Dihydroboration of Alkyl Nitriles Catalyzed by an Osmium-Polyhydride: Scope, Kinetics, and Mechanism. *Organometallics* **2020**, *39*, 3864–3872.
- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Fernandez, I.; López, A. M.; Oñate, E. Assembly of a Dihydrateborate and two Aryl Nitriles to Form a C,N,N'-Pincer Ligand Coordinated to Osmium. *Organometallics* **2021**, *40*, 635–642.
- Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Hydration of Alkyl Nitriles Catalyzed by an Osmium Polyhydride: Evidence for an Alternative Mechanism. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7284–7296.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad de Zaragoza mi contratación como personal investigador con cargo a financiación conseguida por el grupo Organometálicos y Catálisis. Este contrato me ha permitido la realización de la presente tesis doctoral.

Agradezco a la Universidad de Zaragoza y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por poner a mi disposición todos los medios necesarios para realizar la presente tesis.

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

- Diputación General de Aragón: E06_17R, E06_20R y LMP148_18
- Ministerio de Economía y Competitividad: proyecto CTQ2017-82935-P y RED2018-102387-T y red de Excelencia Consolider CTQ2016-81797-REDC.

Abreviaturas	i
Introducción	
I.1. Complejos polihidruro	1
I.2. Reacciones catalíticas	4
I.3. Objetivos de la tesis	49
I.4. Estructura de la tesis	52
Discusión de resultados	
Capítulo 1. Reducción de benzonitrilos a través de intermedios osmio-azavinilideno	
1.1. Introducción	55
1.2. Inserción de benzonitrilos en un enlace M–H del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (1)	58
1.3. Mecanismo de la inserción	62
1.4. Estudio del enlace osmio-azavinilideno	64
1.5. Formación de la imina	67
1.6. Mecanismo de la isomerización	70
1.7. Carácter dual nucleofílico y electrofílico de los complejos trihidruro-osmio-azavinilideno	73
1.8. Conclusiones	74
Capítulo 2. Activación del enlace C(sp)–C(sp³) de nitrilos alifáticos	
2.1. Introducción	77
2.2. Activación de enlaces C–C de nitrilos alifáticos: síntesis y caracterización de complejos polihidruro dinucleares con un puente CN	78
2.3. Conclusiones	84
Capítulo 3. Transformación catalítica de nitrilos alifáticos en aminas secundarias	
3.1. Introducción	85
3.2. Condiciones de reacción y alcance de la catálisis	87
3.3. Reacción de 1 con pivalonitrilo y 2-metoxiacetonitrilo bajo atmósfera de argón	93
3.4. Estudio DFT del mecanismo de la hidrogenación	100
3.5. Conclusiones	105

Capítulo 4. Hidratación catalítica de nitrilos alifáticos: evidencia de un mecanismo alternativo	
4.1. Introducción	107
4.2. Condiciones de reacción y alcance	110
4.3. Especies principales bajo las condiciones de la catálisis	113
4.4. Estudio cinético y mecanismo de la catálisis	120
4.5. Conclusiones	126
Capítulo 5. Evidencia de un ligando dihidruroborato bis(σ-elongado)	
5.1. Introducción	129
5.2. Complejos trihidruro-dihidruroborato de osmio(IV)	132
5.3. Especie hidruro-(σ -borano elongado)-{dihidruroborato bis(σ elongado)}-osmio(II)	137
5.4. Derivados dihidruro-{bis(σ)-aminoborano}-osmio(II)	143
5.5. Conclusiones	145
Capítulo 6. Dihidroboreación catalítica de nitrilos alifáticos: alcance, estudios cinéticos y mecanismo	
6.1. Introducción	147
6.2. Condiciones y alcance de la reacción	149
6.3. Estudio cinético	152
6.4. Mecanismo de la monohidroboreación	157
6.5. Conclusiones	162
Capítulo 7. Ensamblaje de un complejo dihidruroborato y dos nitrilos aromáticos para formar un ligando pincer C,N,N'	
7.1. Introducción	165
7.2. Aislamiento y caracterización de los complejos	166
7.3. Mecanismo de la formación del ligando pincer	171
7.4. Conclusiones	176
Conclusión General	
Parte Experimental	
E.1. Procedimientos generales	181
E.2. Cálculos computacionales	182
E.2.1. Estudios de enlace	182
E.2.2. Estudios mecanísticos	184

E.3. Procedimientos de síntesis y caracterización de los productos obtenidos	185
Preparación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-(N}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me}_2)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (2)	185
Preparación de $\text{OsH}_3(=\text{N=CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (3)	186
Preparación de $\text{OsH}_3(=\text{N=CHC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (4)	186
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,C-(NH=CHC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (5)	187
Formación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,C-(ND=CHC}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (5-d)	188
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,C-(NH=CHC}_6\text{H}_3\text{Me})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (6)	188
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,C-[N(Bpin)=CHPh]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (7)	189
Preparación de $\text{OsH}_2(\text{MeCN})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (8)	189
Preparación de $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3(\text{MeCN})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (9)	190
Preparación de $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3(\text{EtCN})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (10)	191
Reacción de 1 con pivalonitrilo: Formación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-(N}\equiv\text{C}^t\text{Bu})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (11) y $\text{OsH}_3\{=\text{N=CH}^t\text{Bu}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (12)	192
Reacción de 1 con 2-metoxiacetonitrilo: Formación de $\text{OsH}_3(=\text{N=CHCH}_2\text{OMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (13), $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-N-(NH=CHCH}_2\text{OMe})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (14), y $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-N-(NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (15)	193
Preparación de $\text{OsH}_3(=\text{N=CHCH}_2\text{OMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (13)	193
Identificación de $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-N-(NH=CHCH}_2\text{OMe})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (14)	194
Preparación de $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-N-(NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (15)	194
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,O-[HNC(O)}^i\text{Pr}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (16a)	195
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,O-[HNC(O)}^t\text{Bu}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (16b)	196
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bbn})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (17)	196
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bpin})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (18)	197
Reacción de 1 con catecolborano: Formación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bcat})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (20)	198
Preparación de $\text{OsH}(\eta^3\text{-H}_2\text{Bcat})(\eta^2\text{-HBcat})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (21)	199
Preparación de $\text{OsH}_2(\eta^2:\eta^2\text{-H}_2\text{BNMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (22)	199
Preparación de $\text{OsH}_2(\eta^2:\eta^2\text{-H}_2\text{BNH}^t\text{Bu})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (23)	200
Preparación de $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,N-[C}_6\text{H}_4\text{CH=NB(cat)N=CHPh]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (24)	200

Preparación de $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,N-[C}_6\text{H}_3\text{MeCH=NB(cat)N=CHC}_6\text{H}_4\text{Me]}\}$ (P^iPr_3) ₂ (25)	201
Reacción de 20 con benzonitrilo: Formación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,N-}$ $[\text{HB(cat)N=CHPh}]\}\text{(P}^i\text{Pr}_3)_2$ (26)	202
Seguimiento de la reacción de 1 con benzonitrilo y catecolborano mediante espectrometría de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Formación de 20 , 24 , 26 y 27	203
E.4. Procedimientos generales de las reacciones catalíticas	203
Hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias simétricas	203
Hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias asimétricas	204
Hidratación de nitrilos	204
Dihidroboración de nitrilos con pinacolborano	206
Dihidroboración de nitrilos con catecolborano	205
E.5. Estudios cinéticos	206
Hidratación de nitrilos	206
Dihidroboración de nitrilos	206
E.6. Datos espectroscópicos de los compuestos orgánicos	207
Hidrocloruros de aminas secundarias simétricas	207
Hidrocloruros de aminas secundarias asimétricas	210
Amidas	212
<i>N,N</i> -di(pinacolboril)aminas	217
<i>N,N</i> -di(catecolboril)aminas	222
Referencias	227

Abreviaturas

a	Señal ancha (RMN)
acac	Acetilacetato
AIM	Teoría de átomos en moléculas (<i>Atoms in Molecules</i>)
APT	Técnica espectroscópica de RMN de ^{13}C (<i>Attached Proton Test</i>)
ATR	Técnica espectroscópica de IR de reflexión total atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
BCP	Punto crítico de enlace (<i>Bond Critical Point</i>)
BP	Trayectoria de enlace (<i>Bonding Path</i>)
c	Cuartete
Cy	Ciclohexilo
d	Intensidad débil (IR), doblete (RMN)
dbf(P^iPr_2) ₂	4,6-bis(diisopropilfosfina)dibenzofurano
δ	Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)
ΔE	Variación de Energía
ΔG	Variación de energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de entalpía
ΔS	Variación de entropía
DFT	Teoría del funcional de densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
e	Electrones
EDA	Análisis de descomposición de energía (<i>Energy Decomposition Analysis</i>)
Et	Etilo
f	Intensidad fuerte (IR)
η	Indicador de hapticidad de un ligando, número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal
(HBbn) ₂	9-borabiclo[3.3.1]nonano
HBcat	1,3,2-benzodioxaborolano (catecolborano)
HBpin	4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (pinacolborano)
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o más enlaces (<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>)
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace (<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>)
IMes	1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)imidazol-2-ilideno

IPr	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
ⁱ Pr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento (RMN)
κ	Número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace
LOHC	Líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (<i>Liquid Organic Hydrogen Carriers</i>)
m	Intensidad media (IR), multiplete (RMN)
Me	Metilo
ν	Frecuencia de tensión de enlace
<i>N</i>	Constante de acoplamiento virtual (RMN)
NBO	Orbitales naturales de enlace (<i>Natural Bond Orbitals</i>)
NOCV	Orbital natural para valencia química (<i>Natural Orbital for Chemical Valence</i>)
Ph	Fenilo (<i>Phenyl</i>)
ppm	Partes por millón
Py	Piridina (<i>Pyridine</i>)
RCP	Punto crítico de anillo (<i>Ring Critical Point</i>)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN)
SPS	Sistema de purificación de disolventes (<i>Solvent Purification System</i>)
t	Triplete (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
^t Bu	<i>terc</i> -butilo
T ₁	Tiempo de relajación espín-red (RMN)
Triphos	1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano
vt	Triplete virtual (RMN)
WBI	Índice de enlace de Wiberg (<i>Wiberg Bond Index</i>)
xant(P ^{<i>i</i>} Pr ₂) ₂	9,9-dimetil-4,5-bis-(diisopropilfosfino)xanteno

Introducción

I.1. Complejos polihidruro

Los complejos hidruro son aquellos compuestos de metales de transición que poseen un ligando hidruro. El ligando hidruro es pequeño, por lo que es ideal para estabilizar complejos con altos números de coordinación. El enlace M–H se encuentran entre los enlaces metal-ligando más fuertes.¹ Sin embargo, a pesar de esta fortaleza los ligandos hidruro están implicados en un gran número de procesos dinámicos.²

El descubrimiento por Kubas, en 1984, de que una molécula de hidrógeno se podía coordinar a un metal de transición con el enlace H–H prácticamente intacto, supuso un hito para el entendimiento de la química de los complejos hidruro.³ Inicialmente las formas M-dihidruro y M-dihidrógeno se vieron como las dos partes de un equilibrio redox. Los resultados de las primeras investigaciones en el campo apuntaban a que los centros metálicos reductores (nucleofílicos, π -básicos) favorecían la forma oxidada dihidruro mientras que los fragmentos metálicos oxidantes (electrofílicos, poco π -básicos) estabilizaban la forma reducida dihidrógeno. En algunos casos, la coordinación aumenta la acidez de la molécula de hidrógeno,⁴ que puede sufrir ruptura heterolítica⁵ e intercambio de posición, mediante transferencia de protón, cuando el complejo posee un coligando hidruro.

Las continuas mejoras en las técnicas de caracterización, en particular las difracciones de rayos-X y neutrones⁶ y la espectroscopía de RMN,⁷ así como la disponibilidad de potentes métodos de cálculo,⁸ que hacen posible el estudio de moléculas reales, están permitiendo la caracterización precisa de los complejos hidruro con varios átomos de hidrógeno unidos al centro metálico. En la actualidad es posible determinar con exactitud el número de ligandos hidruro alrededor de un centro metálico, conocer el poliedro que corresponde al número de coordinación, y establecer la movilidad de los ligandos hidruro en la esfera de coordinación del metal. Atendiendo a la separación entre dos hidrógenos vecinos en la esfera de coordinación

del metal, se asume que estos átomos forman cuatro tipos diferentes de ligandos (Figura I.1): (i) hidruros clásicos ($> 1.6 \text{ \AA}$), (ii) dihidruros comprimidos ($1.3\text{-}1.6 \text{ \AA}$), (iii) dihidrógeno elongado ($1.0\text{-}1.3 \text{ \AA}$) y (iv) dihidrógeno tipo Kubas ($0.8\text{-}1.0 \text{ \AA}$).⁹

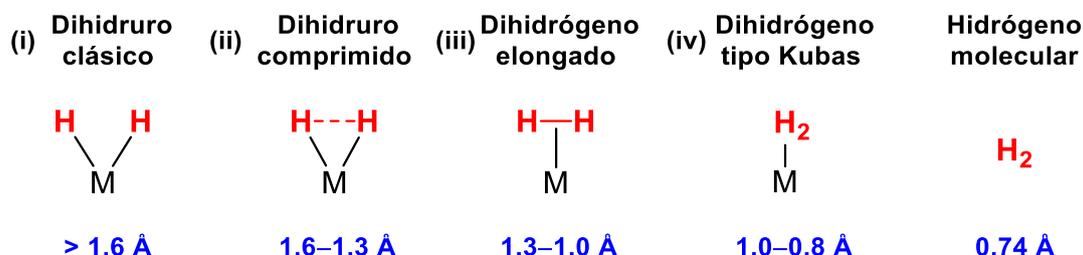


Figura I.1. Tipos de complejos L_nMH_2 y comparación de las distancias H–H con la de la molécula de dihidrógeno.

Los complejos polihidruro se definen como compuestos que contienen un número suficiente de átomos de hidrógeno, unidos al centro metálico, para formar al menos dos tipos de ligandos diferentes. Una de las características más destacables de los complejos polihidruro son los movimientos combinados de los átomos de hidrógeno unidos al centro metálico. Estos intercambios de posición están activados térmicamente y tienen lugar con barreras de activación mucho más bajas que las involucradas en los movimientos del resto de ligandos. Además, los ligandos hidruro de algunos polihidruros experimentan procesos de intercambio cuánticos.¹⁰

Los polihidruros saturados tienen la capacidad de perder hidrógeno molecular para dar especies insaturadas, que coordinan y subsecuentemente activan enlaces σ , incluyendo enlaces B–H, C–H, Si–H, N–H y O–H, entre otros.¹¹ La activación de enlaces B–H¹², es una reacción de gran interés por su conexión con la borilación de moléculas orgánicas¹³ y la deshidrogenación de amina-boranos.¹⁴ La activación de enlaces C–H es un tema clásico en química organometálica debido a su relevancia en la funcionalización de sustratos orgánicos no activados.¹⁵ La ruptura de los enlaces Si–H mediada por metales es notable debido a la participación de las especies $M\text{-SiR}_3$ en la hidrosililación de especies orgánicas insaturadas, la

síntesis directa de clorosilanos y el acoplamiento SiH/OH.¹⁶ La activación de enlaces N–H es un paso clave en las reacciones de hidroaminación de moléculas orgánicas insaturadas¹⁷ y para el uso de amoníaco en catálisis homogénea.¹⁸ La ruptura de enlaces O–H mediada por metales es de potencial aplicación en el aprovechamiento energético de la luz solar.¹⁹ La disociación de hidrógeno para generar una vacante de coordinación es también un paso crítico en muchas reacciones de hidrogenación y procesos relacionados, por lo que los complejos dihidrógeno pueden funcionar como excelentes precursores de catalizador.^{3c,3d,20}

La actividad catalítica de los complejos polihidruro ha despertado interés prácticamente desde su descubrimiento²¹ y se han revisado periódicamente en diferentes contextos. Lu y colaboradores²² y Goldman y Halpern²³ en 1988 y 1990, respectivamente, revisaron las reacciones catalizadas por el pentahidruro de iridio $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. En 1998, Esteruelas y Oro analizaron las reducciones catalíticas promovidas por complejos dihidrógeno²⁰ y ese mismo año Sabo-Etienne y Chaudret revisaron la química de los complejos bis(dihidrógeno) de rutenio incluyendo sus aplicaciones catalíticas.²⁴ En 2004, Morris y colaboradores discutieron los distintos mecanismos de las reacciones de reducción de enlaces polares, con hidrógeno molecular y por transferencia de hidrógeno, catalizadas por complejos hidruro de rutenio.²⁵ Hay también interesantes revisiones sobre la actividad catalítica de complejos polihidruro estabilizados por ligandos pincer. Cabe destacar la de Goldman, Brookhart, McArthur y colaboradores de 2011 sobre reacciones de deshidrogenación y relacionadas catalizadas por complejos de iridio;²⁶ la de Milstein y Gunanathan acerca de complejos de rutenio, que cubre los catalizadores de esta clase con este elemento publicados hasta 2014;²⁷ y más recientemente la de Goldman, Kumar y colaboradores relativa a deshidrogenación de alcanos y grupos alifáticos, que llega hasta 2017.²⁸ En esta introducción resumimos las aplicaciones catalíticas de los complejos polihidruro no incluidas en las revisiones mencionadas anteriormente. Los hechos más relevantes se presentan agrupados por tipos de reacciones.

I.2. Reacciones catalíticas

I.2.1. Reacciones de deshidrogenación

El hidrógeno molecular tiene un alto contenido energético por masa, 120 MJ kg^{-1} ,²⁹ unas tres veces el de la gasolina, y su combustión genera agua en lugar de CO_2 . El principal inconveniente del uso de hidrógeno como vector de energía es su bajo contenido energético por volumen a presión y temperatura estándar, 0.0108 kJ L^{-1} ,²⁹ alrededor de una cuarta parte del que tiene la gasolina. Un método atractivo para solucionar este problema es el uso de compuestos químicos con alto contenido en hidrógeno, que permitan liberarlo a través de procesos de deshidrogenación reversibles, controlados cinéticamente. Compuestos sólidos como el amoniaco-borano o líquidos denominados “*líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs)*”, que permiten aprovechar las infraestructuras actuales para el transporte de combustibles fósiles, han sido muy estudiados los últimos años.²⁶⁻³⁰

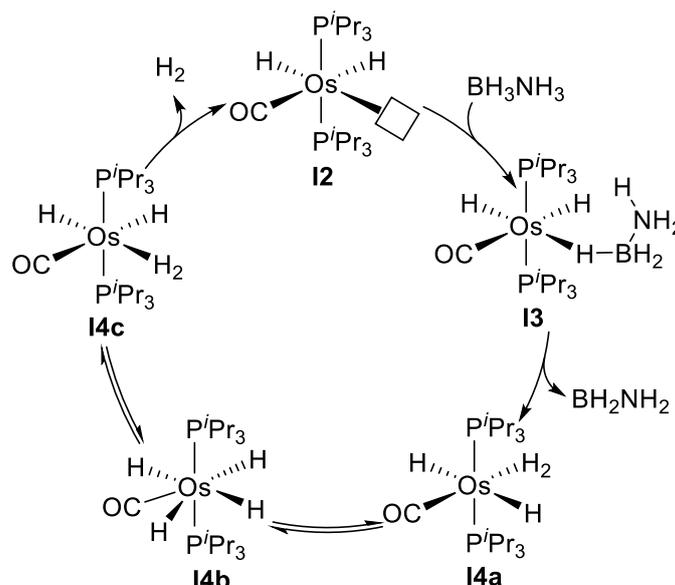
I.2.1.1. Deshidrogenación de amina-boranos

Los compuestos amina-borano tienen gran capacidad gravimétrica de hidrógeno. Además, el hidrógeno producido a partir de la descomposición de estas moléculas es de elevada pureza, ya que no tiene contaminantes de carbono. En particular, el amoniaco-borano es un excelente portador de H_2 , pues contiene un 19% de hidrógeno en peso, no es inflamable y es un sólido estable en condiciones estándar.¹⁴

El complejo hidruro-dihidrógeno de rutenio $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3)]^+$ (**I1**) cataliza la deshidrogenación de amoniaco-borano en THF, produciendo 2 equivalentes de H_2 . Este complejo es activo incluso a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.³¹ El compuesto insaturado dihidruro de osmio(II) $\text{OsH}_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**I2**) promueve la liberación de 1 equivalente de H_2 a partir de amoniaco-borano, a través del complejo dihidruro-dihidrógeno $\text{OsH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**I4a**). Este compuesto se forma mediante la transferencia concertada de hidrógeno desde los fragmentos

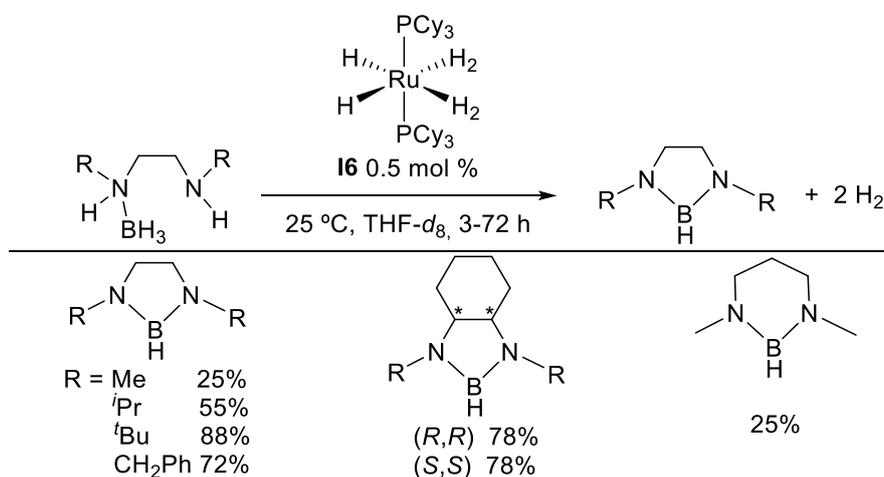
BH y NH del amoniaco-borano al centro metálico y al ligando hidruro, respectivamente (Esquema I.1).³² El grupo de Weller ha publicado que el complejo dihidruro-bis(dihidrógeno) de iridio $[\text{IrH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]^+$ (**I5**) cataliza eficientemente la deshidropolimerización de dimetilamina-borano.³³

Esquema I.1. Ciclo catalítico para la deshidrogenación de amoniaco-borano promovida por **I2**



El complejo dihidruro-bis(dihidrógeno) de rutenio $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ (**I6**) cataliza la ciclación deshidrogenativa de diamina-monoboranos a diaminoboranos cíclicos a temperatura ambiente en THF-*d*₈ (Esquema I.2).³⁴

Esquema I.2. Formación deshidrogenativa de diaminoboranos cíclicos promovida por **I6**

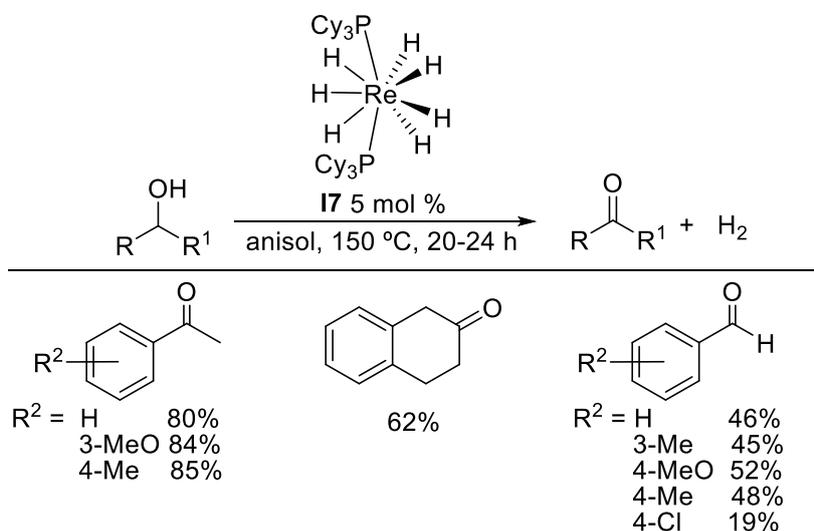


I.2.1.2. Deshidrogenación de alcoholes

La deshidrogenación catalítica de alcoholes sin aceptor de hidrógeno, además de estar relacionada con el almacenamiento y transporte de hidrógeno en LOHCs, permite la obtención de compuestos carbonílicos minimizando la formación de subproductos y es una prometedora alternativa para la producción de hidrógeno a partir de biomasa. Generalmente, la deshidrogenación es un proceso endotérmico a temperatura ambiente. Sin embargo, podemos desplazar el equilibrio retirando el H₂ que se genera. Habitualmente, son necesarios medios fuertemente básicos, cuando el precursor del catalizador no coordina ligandos hidruro. El alcóxido generado en el medio de reacción se coordina al centro metálico y posteriormente experimenta una reacción de β -eliminación de hidrógeno para generar la especie hidruro activa.^{26,27,30a}

Zhu y colaboradores han mostrado que el complejo heptahidruro de renio ReH₇(PCy₃)₂ (**I7**) cataliza la deshidrogenación de alcoholes sin la necesidad de base (Esquema I.3). Encontraron que la deshidrogenación de 1-ariletanoles y 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2-ol, a las correspondientes cetonas, procede con buenos rendimientos después de 20-24 h. Este polihidruro también deshidrogena alcoholes bencílicos a los correspondientes aldehídos. Sin

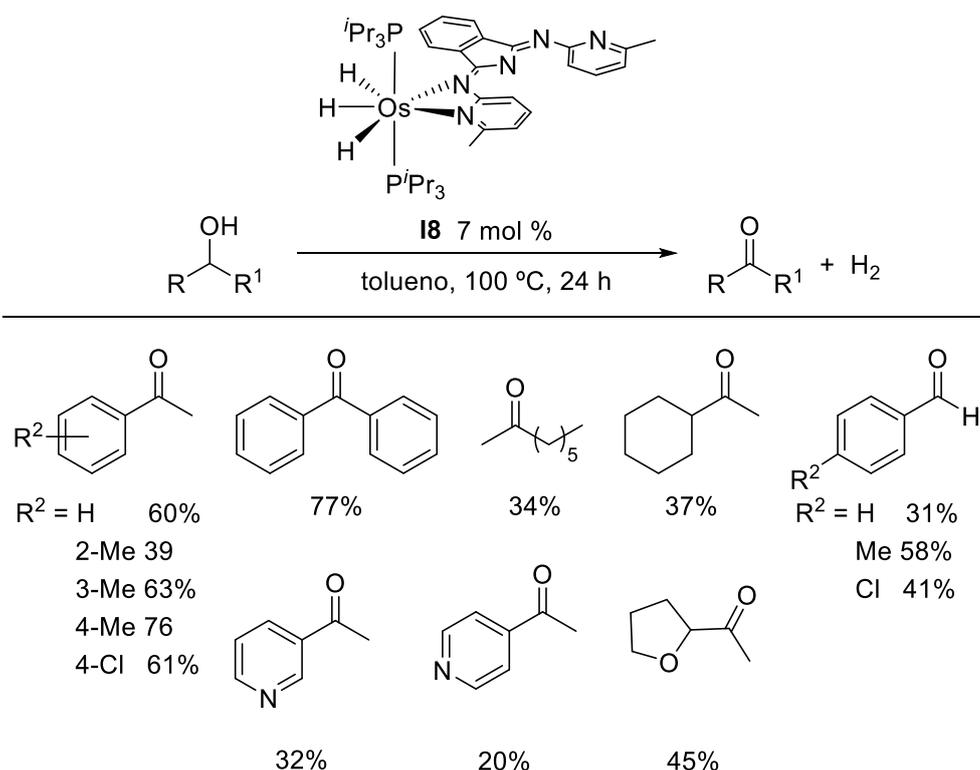
Esquema I.3. Deshidrogenación de alcoholes catalizada por **I7**



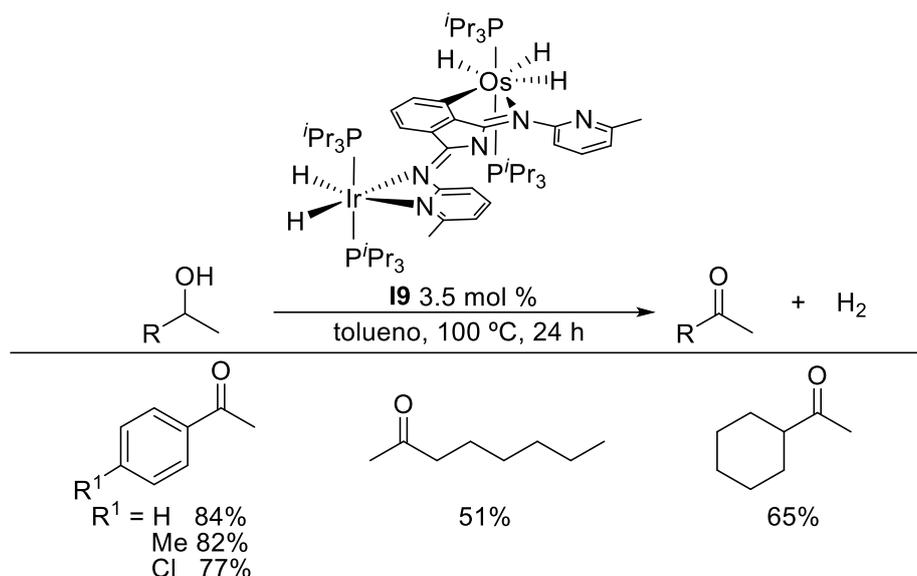
embargo, su eficiencia es menor y la deshidrogenación es más sensible a los efectos electrónicos de los sustituyentes en el anillo aromático.³⁵

Nuestro grupo ha descrito recientemente un grupo de precursores catalíticos basados en complejos de Os e Ir con el ligando 1,3-bis(6'-metil-2'-piridilimino)isoindolina (HBMePI). Entre ellos se encuentran el trihidruro mononuclear $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N_{\text{py}}, N_{\text{imina}}\text{-(BMePI)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**18**) y el pentahidruro dinuclear $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_2\text{Ir}\{\mu\text{-(}\kappa^2\text{-}N_{\text{py}}, N_{\text{imina}}\text{-(BMePI)}\text{-}\kappa^2\text{-}N_{\text{imina}}, \text{C}^4_{\text{iso}}\}\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**). El trihidruro de osmio **18** es un precursor de catalizador eficiente para la deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios sin base (Esquema I.4),³⁶ mientras que el polihidruro heterobimetálico **19** también cataliza la deshidrogenación de alcoholes secundarios bajo las mismas condiciones (Esquema I.5). El complejo **19** es más activo que los complejos mononucleares, **18** y el complejo dihidruro relacionado de iridio $\text{IrH}_2\{\kappa^2\text{-}N_{\text{py}}, N_{\text{imina}}\text{-(BMePI)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, debido a la influencia electrónica mutua de los metales a través del ligando puente.³⁷

Esquema I.4. Deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios promovida por **18**



Esquema I.5. Deshidrogenación de alcoholes secundarios catalizada por **I9**



La deshidrogenación de alcoholes primarios generalmente da mezclas de aldehídos y ésteres. Hay menos sistemas catalíticamente eficientes que para la deshidrogenación de alcoholes secundarios porque la formación de aldehídos provoca en muchos casos la carbonilación del metal, para dar especies catalíticamente improductivas. Leitner, Klankermayer y colaboradores han observado que el complejo pentahidruro de renio $\text{ReH}_5(\text{triphos})$ (**I10**, triphos = 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano) cataliza la formación de ésteres,³⁸ mientras que Gusev y colaboradores han publicado que los complejos trihidruro amido $\text{OsH}_3\{\kappa^3\text{-P,N,P-}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I11**) y tetrahidruro amino $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P,N,P-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I12**) operan como un sistema catalítico eficiente para la misma reacción³⁹ (Tabla I.1).

Tabla I.1. Deshidrogenación de alcoholes primarios promovida por **I10** e **I12**

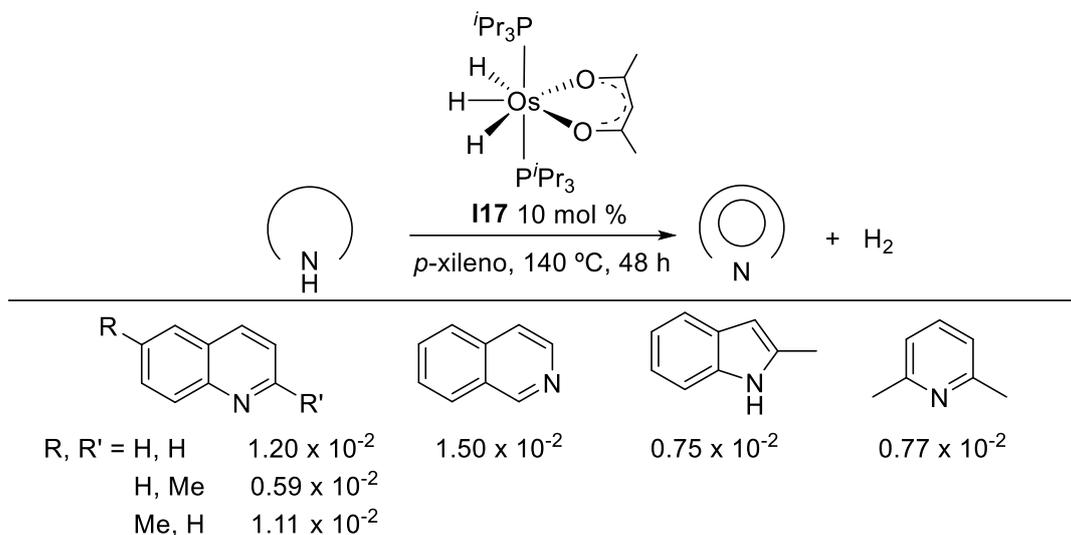
R	[cat] (mol %)	T (°C)	tiempo (h)	rendimiento (%)
C_5H_{11}	I10 (2.0)	120	20	93
<i>i</i> Bu	I12 (0.01)	131	22	79
Ph	I12 (0.01)	205	4	88

I.2.1.3. Deshidrogenación de aminas

Los primeros LOHCs estudiados fueron los cicloalcanos, debido a su alto contenido de hidrógeno en peso y a su facilidad de transporte. El grupo de Felkin publicó uno de los primeros ejemplos de deshidrogenación de cicloalcanos, utilizando los complejos heptahidruro bis(fosfina) de renio $\text{ReH}_7(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (**I13a**), $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ (**I13b**) y $\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3$ (**I13c**)) como catalizadores y una olefina como aceptor de hidrógeno.⁴⁰ Más tarde, observaron que los complejos bis(fosfina) de rutenio e iridio $\text{RuH}_4(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)_2$ (**I14**) e $\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3$ (**I15a**) y $4\text{-F-C}_6\text{H}_4$ (**I15b**)) también catalizan la deshidrogenación de ciclooctano, mediante transferencia de hidrógeno, a cicloocteno.⁴¹ Posteriormente, Goldman y colaboradores aislaron un tetrahidruro pincer de iridio $\text{IrH}_4\{\kappa^3\text{-P,C,P-[C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I16**) capaz de promover la deshidrogenación de ciclodecano sin aceptor de hidrógeno.⁴² Sin embargo, las elevadas entalpías de deshidrogenación de los cicloalcanos suponen un inconveniente para su aplicación como LOHCs. La introducción de un heteroátomo en el ciclo disminuye de manera significativa la entalpía de deshidrogenación favoreciendo el proceso.⁴³ Como consecuencia, la deshidrogenación de aminas cíclicas sin aceptor ha despertado gran interés.⁴⁴

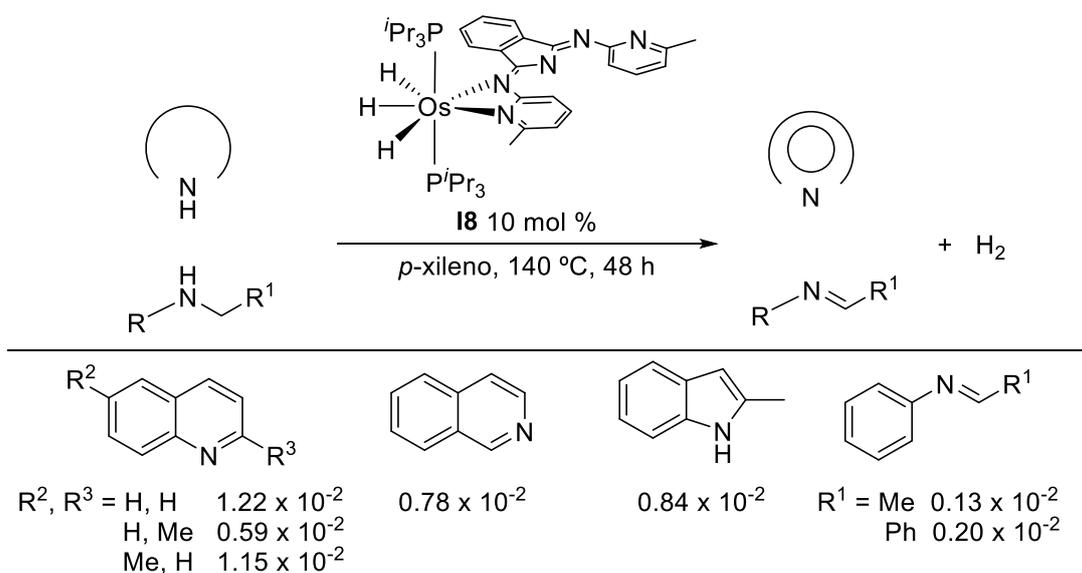
El compuesto trihidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**I17**, $\text{acac} = \text{acetilacetato}$) cataliza la deshidrogenación de aminas cíclicas sin base (Esquema I.6). De acuerdo con la cantidad de H_2 liberado por gramo de sustrato empleado, las aminas se han clasificado en tres grupos: pobres (1,2,3,4-tetrahydroquinaldina, 2-metilindolina y 2,6-dimetilpiperidina), moderadas (1,2,3,4-tetrahydroquinolina y 6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina) y buenas dadoras de hidrógeno (1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina).⁴⁵

Esquema I.6. Moles de H₂ por gramo de sustrato obtenidos en la deshidrogenación de aminas cíclicas promovida por **I17**



El trihidruro de osmio **I8** es también un precursor eficiente para la deshidrogenación de aminas cíclicas y lineales en ausencia de base (Esquema I.7). En este caso la cantidad de H₂ liberada por gramo de heterociclo depende de la presencia de un grupo metilo adyacente al átomo de nitrógeno, la posición del átomo de nitrógeno y el tamaño del heterociclo.³⁶

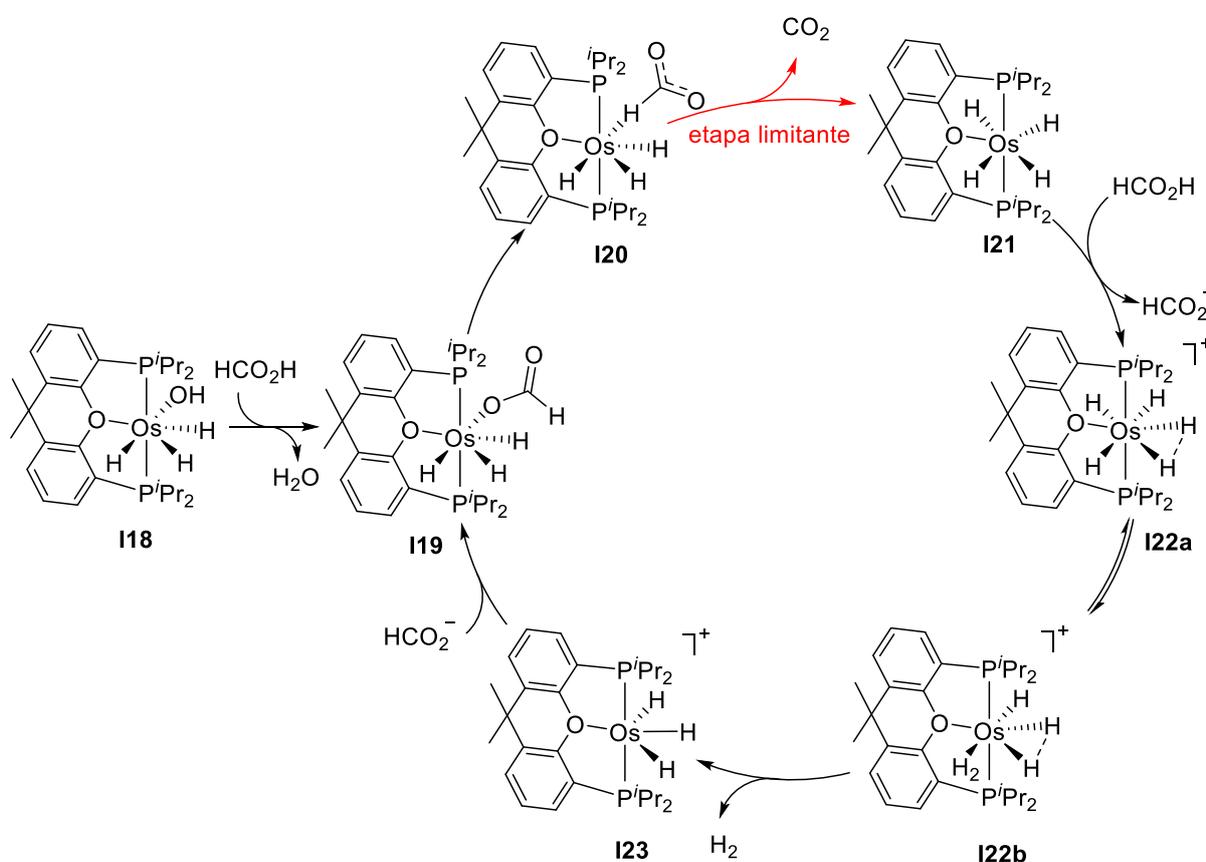
Esquema I.7. Moles de H₂ por gramo de sustrato obtenidos en la deshidrogenación de aminas cíclicas y lineales catalizada por **I8**



I.2.1.4. Deshidrogenación de ácido fórmico

El ácido fórmico tiene un contenido volumétrico de hidrógeno de 53 g/L en condiciones ambientales, que le hacen ser un LOHC interesante.⁴⁶ El complejo trihidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_3(\text{OH})\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I18**, $\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2 = 9,9\text{-dimetil-4,5-bis-(diisopropilfosfino)xanteno}$) es un precursor eficiente para su descomposición en H_2 y CO_2 . El estudio cinético de la deshidrogenación, el aislamiento de los intermedios llave de la catálisis y el estudio de la etapa de liberación de CO_2 , mediante cálculos DFT, han permitido establecer el mecanismo de la catálisis. El esquema I.8 muestra el ciclo catalítico elucidado. Bajo las condiciones catalíticas, el complejo hidroxilo **I18** reacciona con ácido fórmico para dar el derivado formiato $\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-}O\text{-}(\text{OCHO})\}\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I19**). A continuación, el ligando formiato

Esquema I.8. Mecanismo para la descomposición de ácido fórmico promovida por **I19**



cambia su modo de coordinación $\kappa^1\text{-O}$ a $\kappa^1\text{-H}$. El intermedio $\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-H-(HCO}_2)\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I20**) libera CO_2 para dar el complejo tetrahidruro $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I21**), siendo esta la etapa determinante de la velocidad de la catálisis. Seguidamente, el tetrahidruro **I21** se protona con el ácido fórmico del medio, generando el intermedio catiónico pentahidruro (**I22**). Este intermedio existe como una mezcla en equilibrio de los tautómeros trihidruro-dihidruro comprimido $[\text{OsH}_5\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$ (**I22a**) e hidruro-dihidruro comprimido-dihidrógeno $[\text{OsH}_3(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]^+$ (**I22b**). La disociación de la molécula de H_2 coordinada de este último da lugar a un intermedio trihidruro catiónico **I23** que coordina el anión formiato y regenera **I19**, cerrando así el ciclo catalítico.⁴⁷

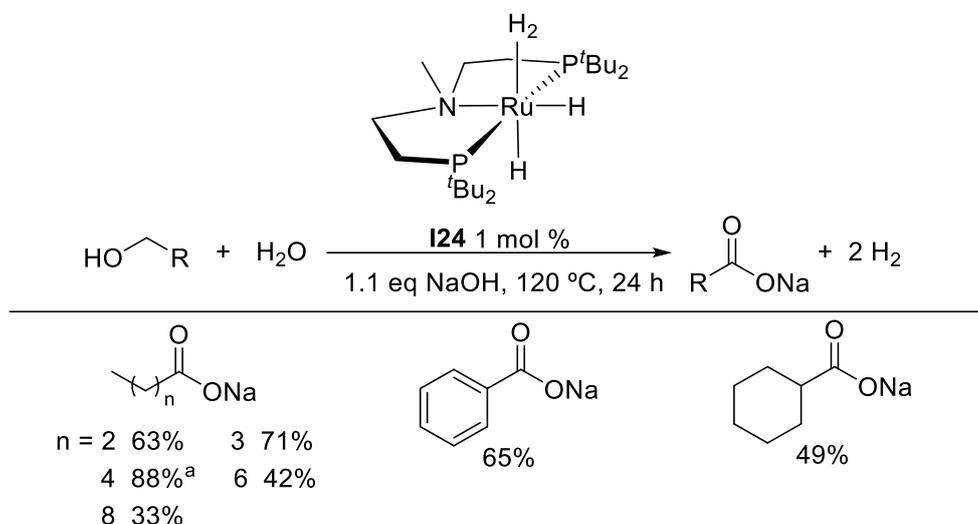
I.2.2. Reacciones de acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes primarios

La deshidrogenación de alcoholes primarios en presencia de agua y aminas genera productos de acoplamiento del aldehído resultante de la deshidrogenación del alcohol con el agua o la amina.

I.2.2.1. Formación de sales de ácidos carboxílicos

La oxidación de alcoholes a ácidos carboxílicos requiere habitualmente el uso de oxidantes estequiométricos o presión de oxígeno. El grupo de Milstein publicó en 2013 la oxidación directa de alcoholes a sales de ácidos carboxílicos con liberación de hidrógeno, usando agua como oxidante, en presencia de base y una cantidad catalítica de un complejo de rutenio.⁴⁸ Inspirados por este logro, Prechtl y colaboradores han utilizado los complejos polihidruro $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-P,N,P-[MeN(C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Bu}_2)_2]\}$ (**I24**) y $\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-P,N,P-[N(C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Bu}_2)_2]\}$ (**I25**) para llevar a cabo la misma reacción. (Esquema I.9).⁴⁹

Esquema I.9. Deshidrogenación de alcoholes primarios en presencia de agua promovida por **I24**

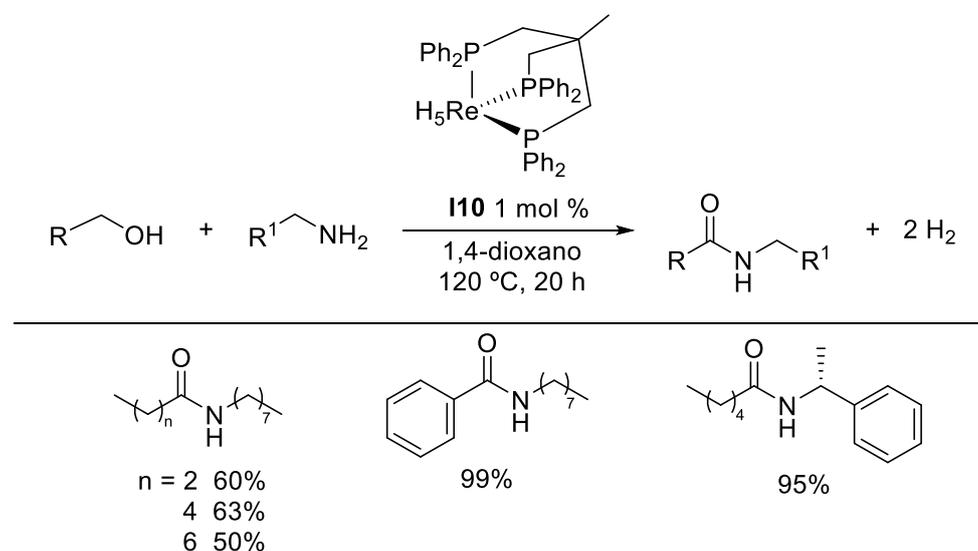


^a54% usando el complejo **I25** como catalizador en las mismas condiciones

I.2.2.2. Formación de amidas

La deshidrogenación de alcoholes primarios en presencia de aminas supone una estrategia sintética verde para la formación de amidas, sin necesidad de oxidantes y con liberación de hidrógeno. El complejo pentahidruro de renio **I10** es un catalizador eficiente para este proceso (Esquema I.10).³⁸

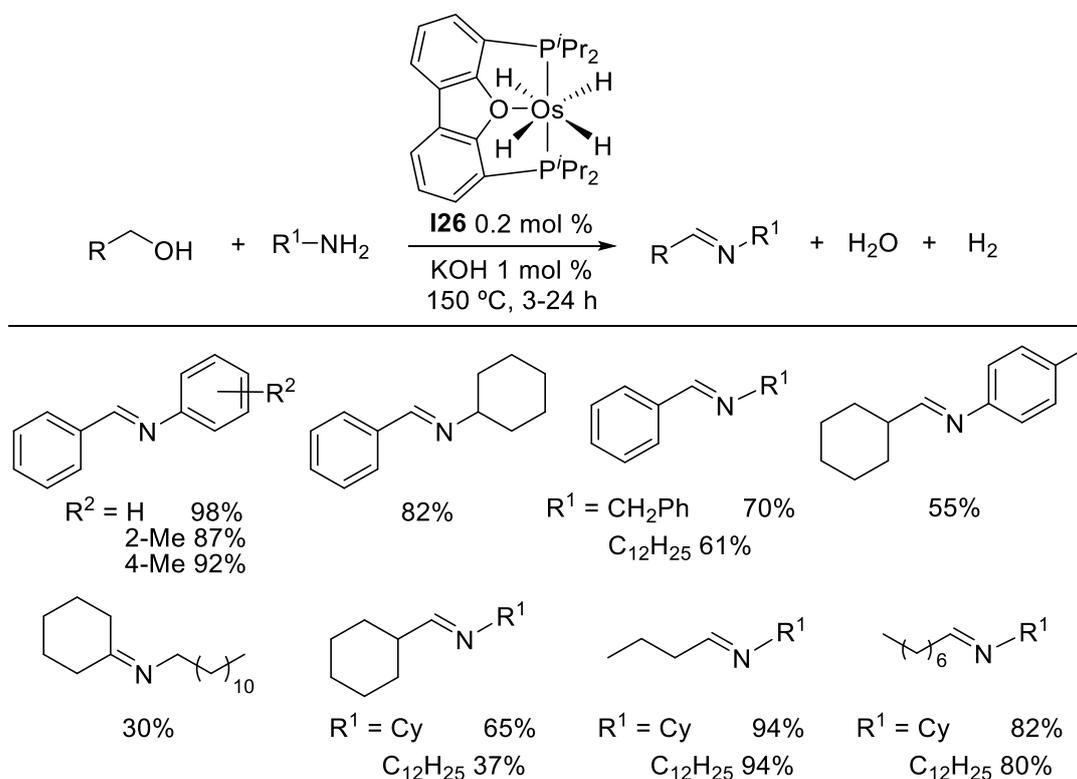
Esquema I.10. Formación de amidas promovida por **I10**



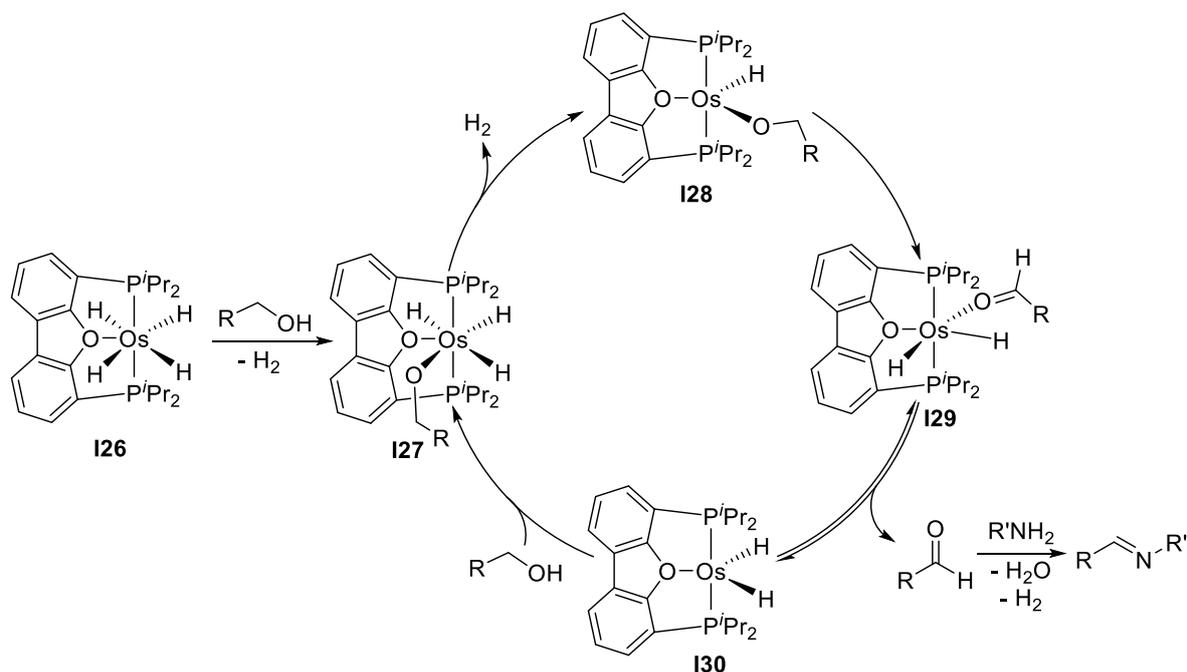
I.2.2.3. Formación de iminas

El tetrahidruro pincer-POP de osmio(IV) $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I26**, $\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2 = 4,6\text{-bis}(\text{diisopropilfosfina})\text{dibenzofurano}$) promueve la formación selectiva de iminas a partir de alcoholes y aminas primarias con liberación de hidrógeno molecular (Esquema I.11). El esquema I.12 muestra el ciclo catalítico propuesto para esta reacción. El complejo tetrahidruro **I26** desprotonaría el alcohol de partida para formar un intermedio alcóxido **I27**, que liberaría hidrógeno transformándose en una especie hidruro-alcóxido insaturada **I28**. Una β -eliminación de hidrógeno en el grupo alcóxido daría una especie dihidruro **I29** con el aldehído coordinado al centro metálico. Su disociación generaría **I30** con la vacante necesaria para activar una nueva molécula de alcohol y regenerar la especie trihidruro **I27** catalíticamente activa. El aldehído formado condensa con la amina produciendo la imina fuera de la esfera de coordinación del metal.⁵⁰

Esquema I.11. Formación de iminas a partir de alcoholes y aminas promovida por **I26**

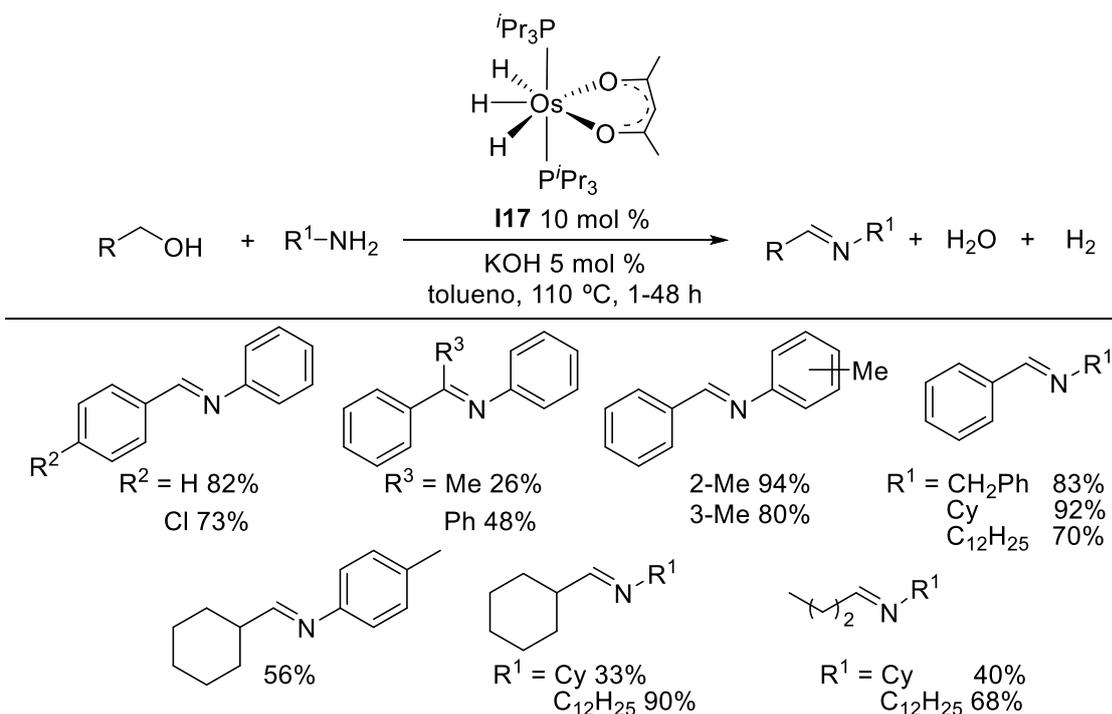


Esquema I.12. Ciclo catalítico propuesto para la formación de iminas promovido por **I26**



El complejo trihidruro acetilacetonato de osmio **I17**, en presencia de 5 mol % de KOH, también promueve el acoplamiento de una variedad de alcoholes y aminas para dar iminas, incluyendo iminas alifáticas, con buenos rendimientos tras 1-48 h (Esquema I.13).⁴⁵

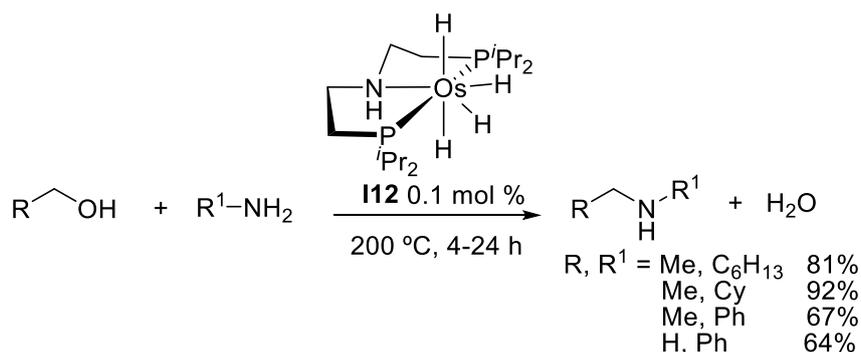
Esquema I.13. Formación de iminas a partir de alcoholes y aminas promovidas por **I17**



I.2.2.4. Formación de aminas secundarias

Existen muy pocas estrategias generales para la síntesis de aminas que tengan en cuenta la economía atómica. La alquilación de aminas con alcoholes primarios permite la obtención de aminas, mediante el método conocido como préstamo o autotransferencia de hidrógeno, en el que no se produce consumo ni desprendimiento neto de H₂. Las condiciones de estas reacciones pueden variar, pero a menudo el uso de base es necesario.⁵¹ El tetrahidruro **I12** también cataliza el acoplamiento de alcoholes primarios y aminas primarias para dar aminas secundarias sin base (Esquema I.14).³⁹

Esquema I.14. Acoplamiento de aminas y alcoholes para dar aminas secundarias catalizado por **I12**



El primer paso del proceso implica la deshidrogenación del alcohol al aldehído. Este último seguidamente condensa con la amina para dar un intermedio imina, que finalmente es hidrogenado a la amina (Figura I.2).

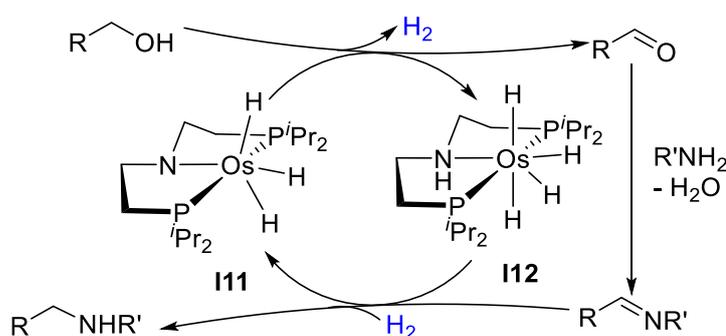


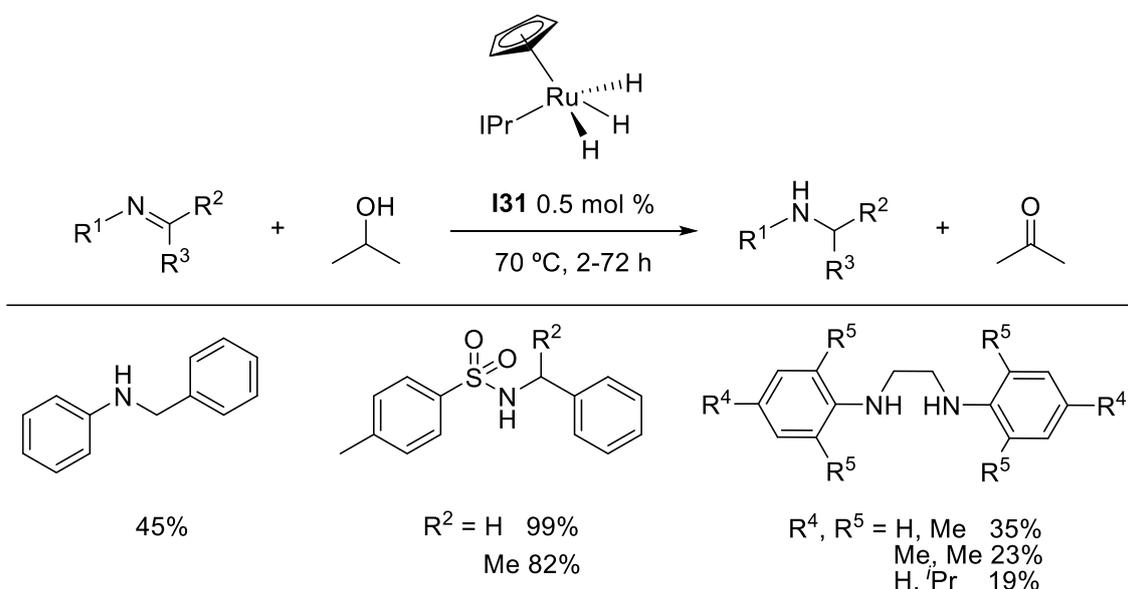
Figura I.2. Proceso de autotransferencia de hidrógeno para la aminación de alcoholes.

I.2.3. Hidrogenación mediante transferencia de hidrógeno

La reducción de moléculas orgánicas insaturadas mediante transferencia de hidrógeno desde un alcohol es un método alternativo a la hidrogenación con hidrógeno molecular.^{25,52}

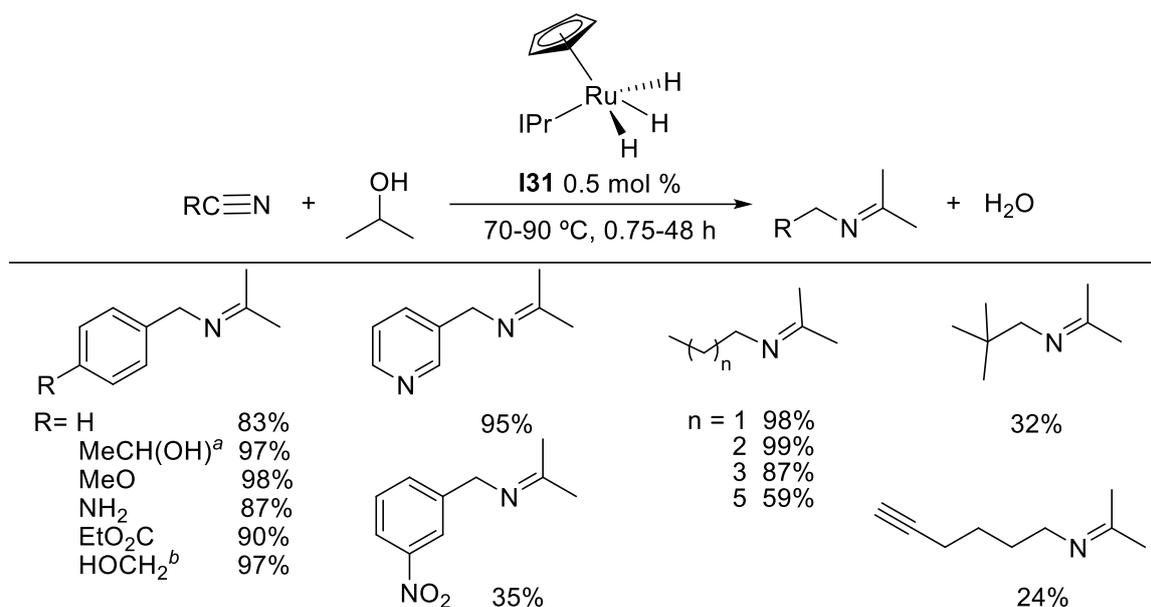
Nikonov y su grupo han observado que el trihidruro RuH₃Cp(IPr) (**I31**, IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno), generado in situ mediante el tratamiento de la sal [RuCp(IPr)(py)₂][PF₆] con *tert*-butóxido potásico, cataliza la transferencia de hidrógeno de isopropanol a iminas (Esquema I.15).⁵³

Esquema I.15. Reducción de iminas promovida por **I31**



El complejo **I31** también cataliza la transformación de nitrilos en iminas secundarias asimétricas, en isopropanol. Inicialmente, una reacción de transferencia de hidrógeno del alcohol al sustrato da una amina primaria y acetona, que posteriormente condensan para formar la imina. En el caso de nitrilos funcionalizados con grupos carbonilo primero tiene lugar la reducción de dichos grupos y posteriormente la transferencia de hidrógeno al enlace CN (Esquema I.16).⁵³

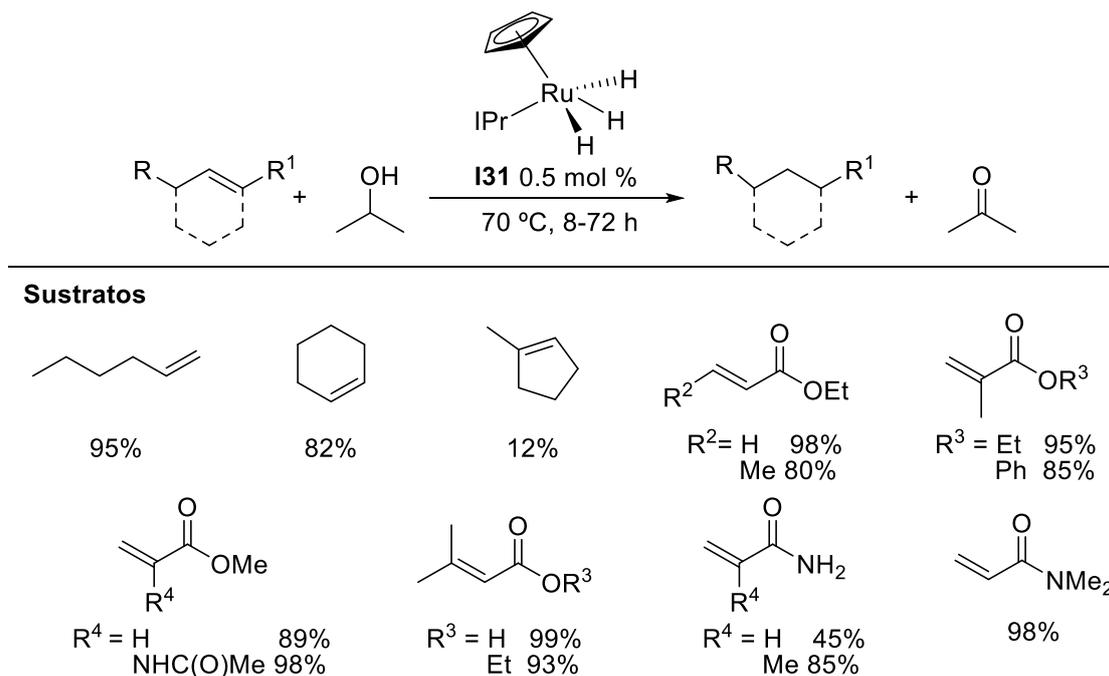
Esquema I.16. Transformación de nitrilos a iminas secundarias promovida por **I31**



^aSustrato: 4-[HC(O)]C₆H₄CN. ^bSustrato: 4-[MeC(O)]C₆H₄CN

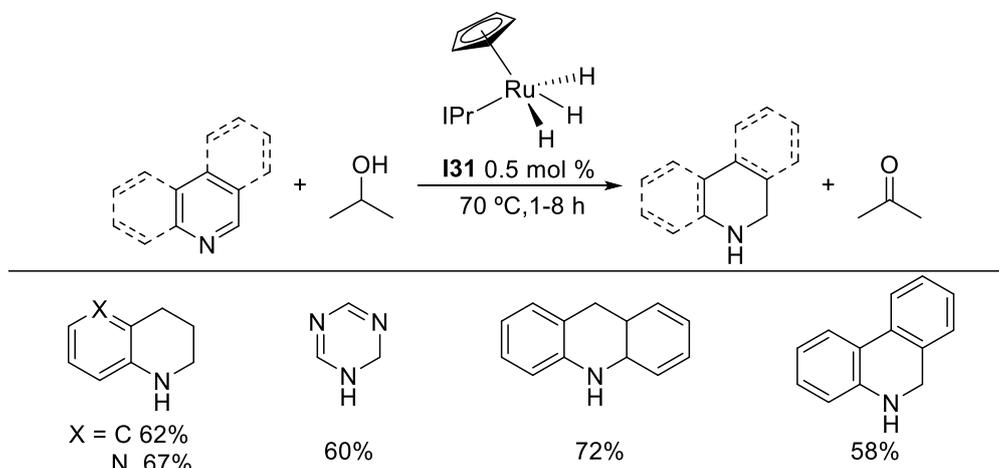
El trihidruro **I31** promueve además la reducción de olefinas y dobles enlaces C=C de ésteres y amidas α,β -insaturados mediante transferencia de hidrógeno de isopropanol (Esquema I.17).⁵³

Esquema I.17. Reducción de olefinas promovida por **I31**



Este trihidruro de rutenio **I31** es incluso activo en la reducción de N-heterociclos. La reducción tiene lugar exclusivamente en el anillo nitrogenado (Esquema I.18).⁵³

Esquema I.18. Hidrogenación de heterociclos promovida por **I31**



Gusev y colaboradores han estudiado las actividades catalíticas de los polihidruros **I12** e $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I32**) en la reducción de ciclohexanona y benzofenona con 2-propanol, etanol y metanol como dadores (Tabla I.2.). Ambos complejos muestran una alta actividad con isopropanol y etanol. Sin embargo, solo **I12** promueve la transferencia desde metanol.³⁹

Tabla I.2. Resumen de las reacciones de transferencia de hidrógeno catalizadas por **I12** e **I32**

sustrato	[cat] (mol %)	disolvente	TOF
	I12 (0.016)	Isopropanol	1900
		Etanol	420
	I32 (0.04)	Metanol	95
		Isopropanol	1750
	I12 (0.016)	Etanol	4600
		Metanol	430
	I32 (0.04)	Metanol	130
		Isopropanol	2200
		Etanol	760

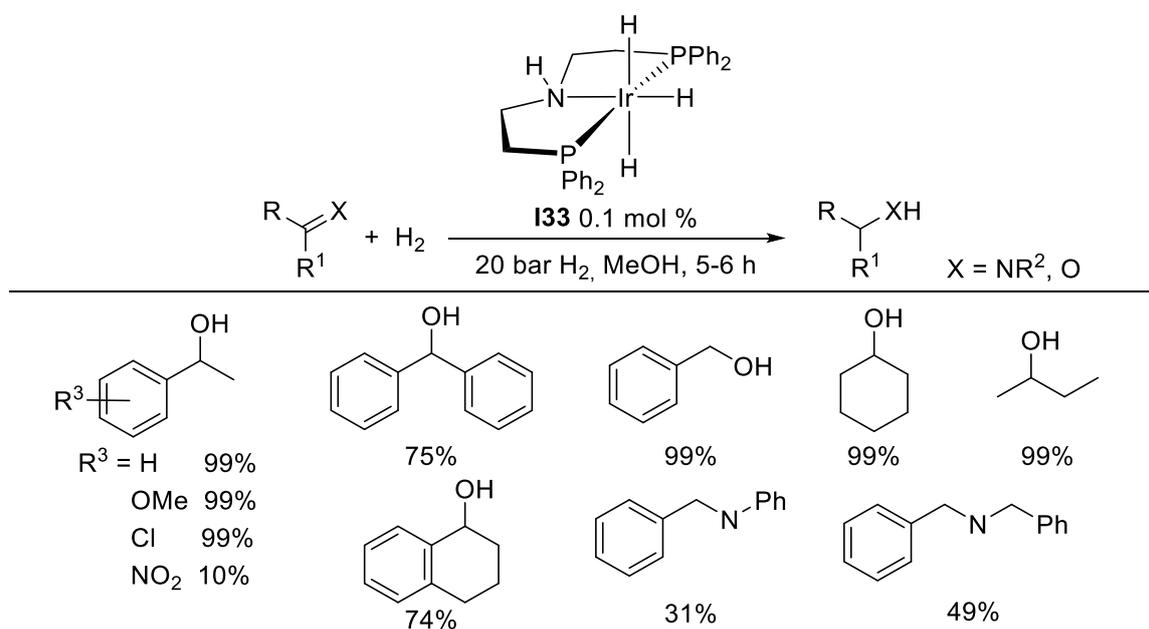
I.2.4. Reacciones de hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos son las de mayor volumen entre las llevadas a cabo por el hombre. La hidrogenación con hidrógeno molecular es un método simple y de economía atómica, que conduce a una amplia variedad de compuestos importantes. Aunque en muchas hidrogenaciones se utilizan catalizadores heterogéneos, cuando se desea obtener quimio-, regio- y/o enantioselectividad el uso de catalizadores homogéneos es fundamental.^{3c,54}

I.2.4.1. Hidrogenación de aldehídos, cetonas e iminas

La hidrogenación de aldehídos, cetonas e iminas catalizada por complejos de metales de transición es un método de síntesis importante para producir alcoholes y aminas con valor añadido en síntesis orgánica y en la industria química.^{25,27,54,55} Recientemente, el grupo de Jagirdar ha observado que el complejo trihidruro $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}_2)_2]\}$ (**I33**), es activo en la hidrogenación de estos sustratos, en metanol (Esquema I.19). Además, cataliza la hidrogenación de CO_2 a formiato en presencia de base.⁵⁶

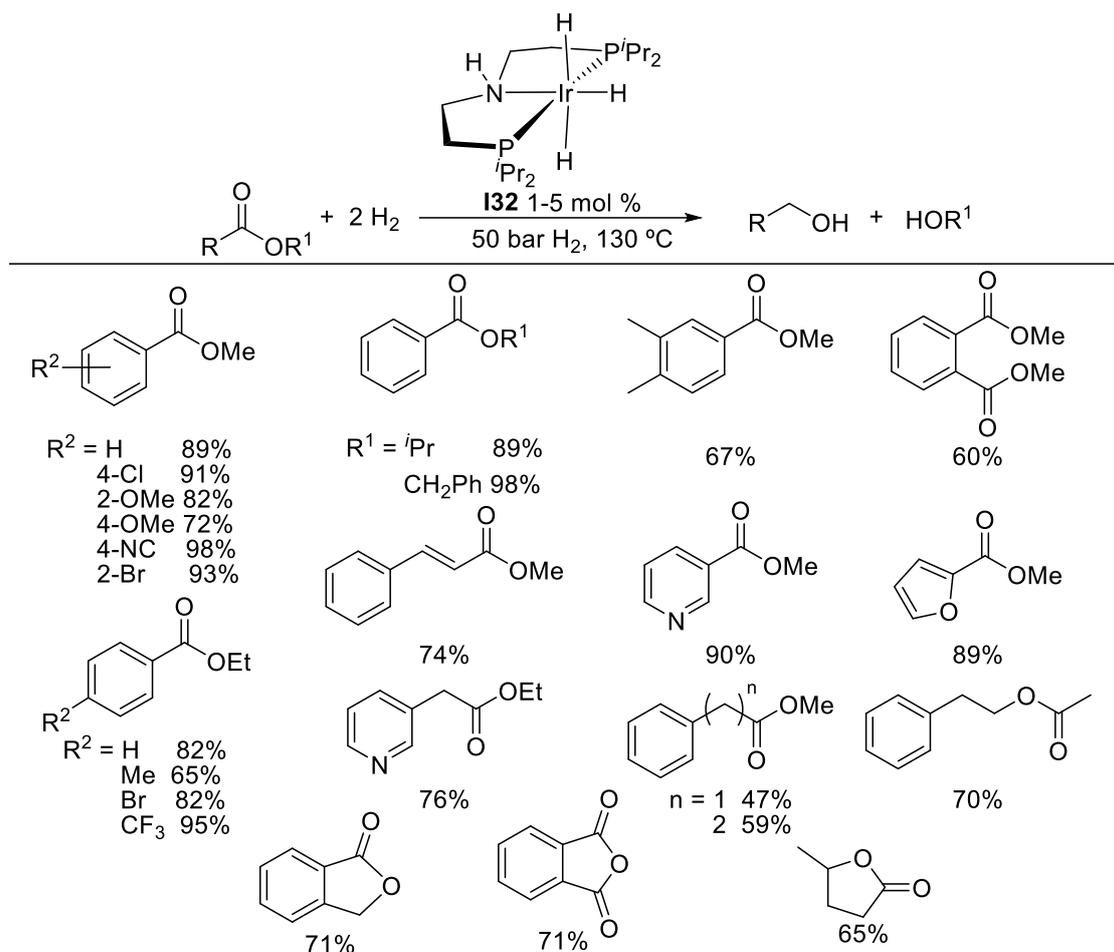
Esquema I.19. Hidrogenación de sustratos carbonílicos e iminas catalizada por **I33**



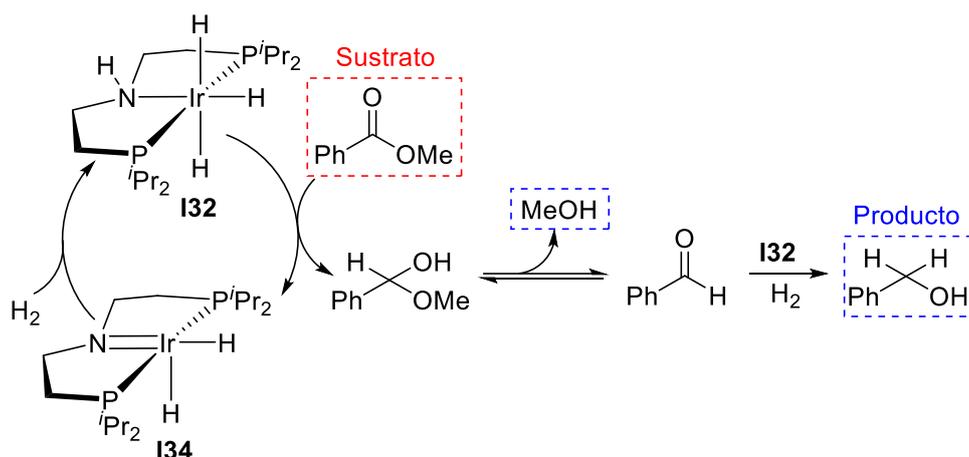
I.2.4.2. Hidrogenación de ésteres

El grupo de Beller ha demostrado que el complejo trihidruro pincer-PNP de Ir(III) $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I32**), cataliza la hidrogenación de ésteres a los alcoholes correspondientes utilizando 50 bar de H_2 , en tolueno a 130 °C (Esquema I.20).⁵⁷

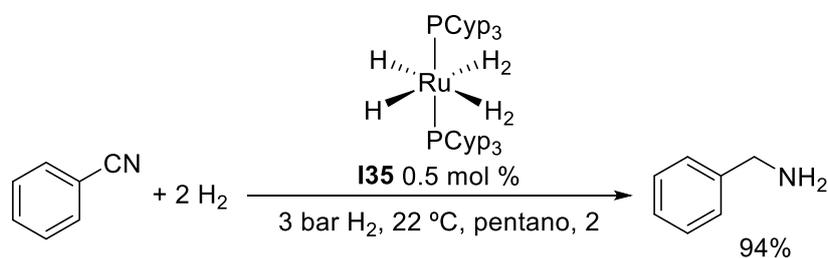
Esquema I.20. Hidrogenación de ésteres a alcoholes catalizada por **I32**



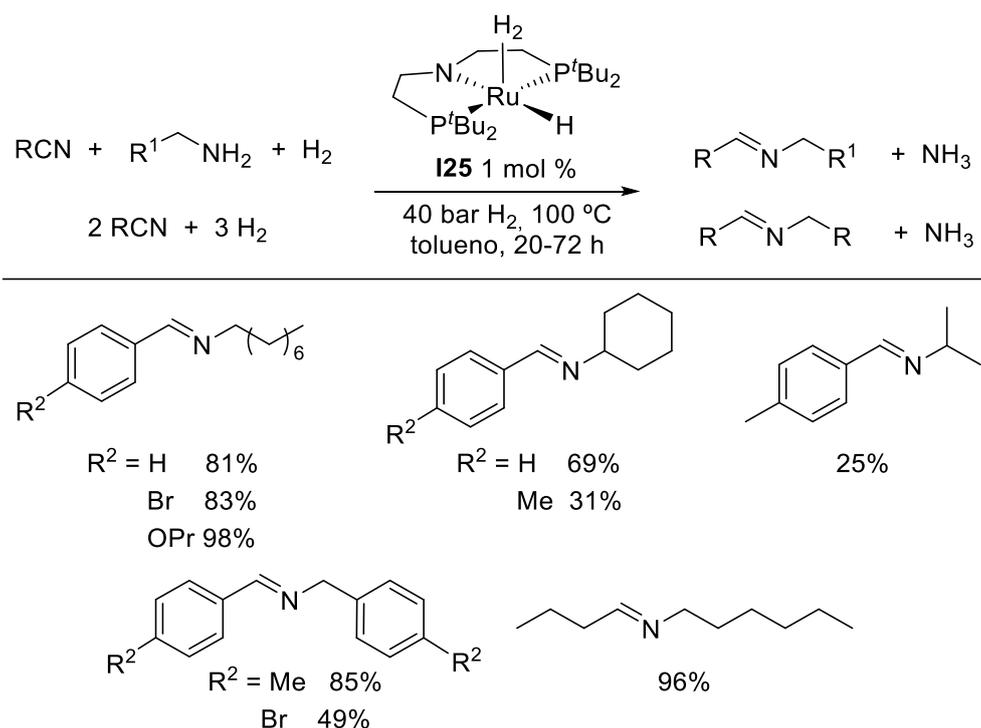
Cálculos DFT utilizando benzoato de metilo como modelo sugieren un proceso secuencial donde el éster reacciona inicialmente con el trihidruro **I32** para formar el hemiacetal y el dihidruro-amido $\text{IrH}_2\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I34**), que regenera el trihidruro mediante la activación heterolítica de hidrógeno. Una vez formado el hemiacetal, este descompone al aldehído que es reducido al alcohol a través de un ciclo similar (Esquema I.21).⁵⁷

Esquema I.21. Mecanismo de reducción de benzoato de metilo promovido por **I32****I.2.4.3. Hidrogenación de nitrilos**

La reducción de nitrilos permite la obtención de aminas primarias de forma directa; no obstante, la reacción no suele ser selectiva y va habitualmente acompañada de la formación de iminas y aminas secundarias y terciarias.⁵⁸ Sabo-Etienne y su grupo han descrito la hidrogenación de benzonitrilo a bencilamina de forma selectiva en condiciones suaves ($22\text{ }^\circ\text{C}$, 3 bar de H_2), usando el complejo dihidruro-bis(dihidrógeno) de rutenio $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2$ (**I35**), análogo a **I6** con triciclohexilfosfinas en lugar de triciclohexilfosfinas, (Esquema I.22).⁵⁹

Esquema I.22. Hidrogenación de benzonitrilo a bencilamina catalizada por **I35**

El grupo de Pretchl ha utilizado el complejo de rutenio pincer-PNP hidruro-dihidrógeno **I25** para transformar selectivamente nitrilos aromáticos y alifáticos en iminas asimétricas secundarias, bajo 4 bar de H_2 (Esquema I.23).⁶⁰

Esquema I.23. Transformación de nitrilos en iminas secundarias promovida por **I25****I.2.4.4. Hidrogenación de olefinas**

Las olefinas constituyen una materia prima central para la industria química y se encuentran entre las moléculas principales para el desarrollo de metodologías sintéticas básicas. Entre las diferentes reacciones de los alquenos, las hidrogenaciones catalíticas continúan atrayendo un interés significativo.⁵⁴ Fogg y colaboradores han evaluado las actividades de los compuestos hidruro-dihidrógeno $\text{RuHCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PCy}_3$ (**I36a**), **IMes** (**I36b**) (**Imes** = 1,3-bis-(2,4,6-trimetil-fenil)imidazol-2-ilideno) en la hidrogenación de olefinas moleculares y poliméricas y las han comparado con las de los correspondientes complejos hidruro-carbonilo $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)(\text{L})$. Presiones de 69 bar de hidrógeno son necesarias para que las hidrogenaciones sean eficientes. Bajo estas condiciones, los complejos polihidruro tienen una menor productividad que sus análogos carbonilo debido a su menor estabilidad. La figura I.3 muestra las olefinas hidrogenadas en este estudio y los catalizadores empleados.⁶¹

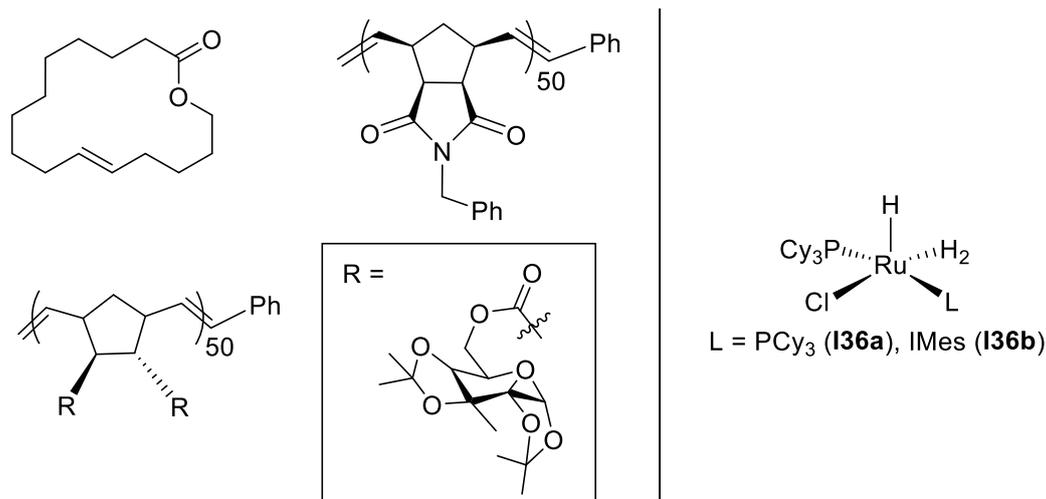
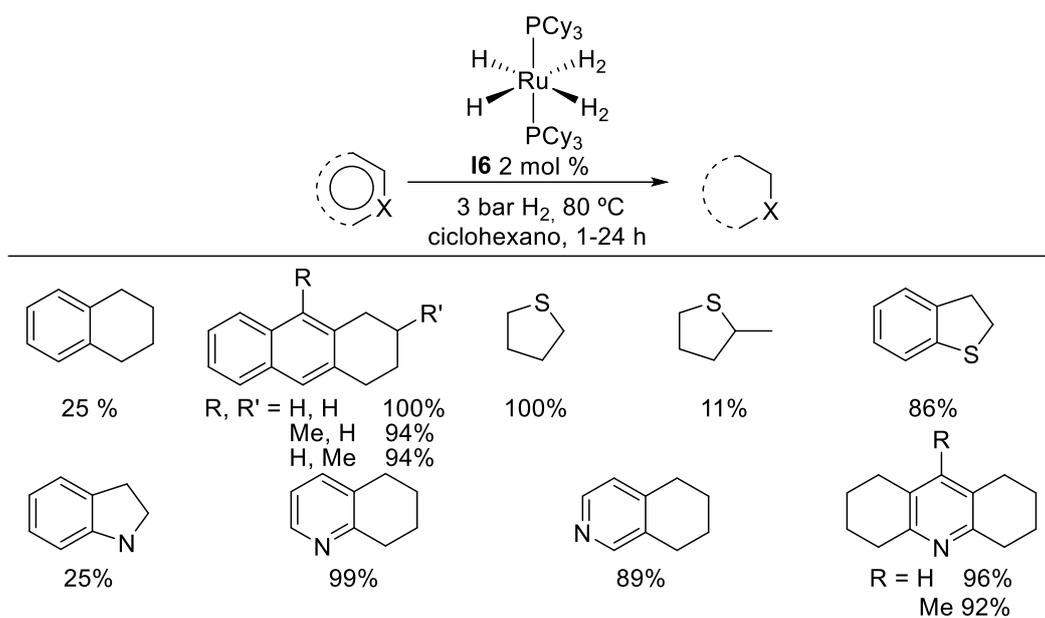


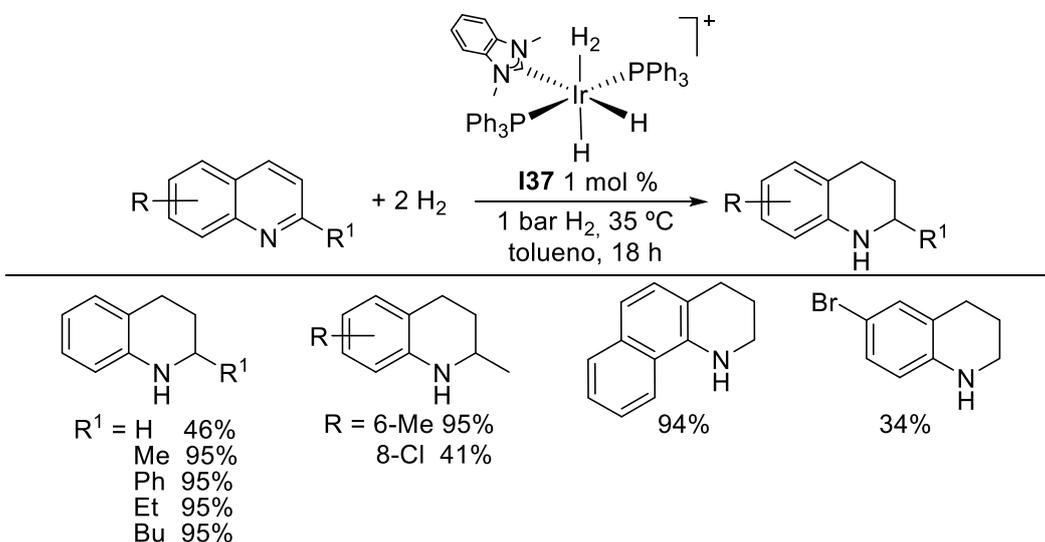
Figura I.3. Olefinas usadas en los estudios de hidrogenación promovidos por **I36**.

I.2.4.5. Hidrogenación de arenos y heteroarenos

La hidrogenación de arenos transforma compuestos aromáticos en carbo- y heterociclos saturados y, en muchas ocasiones, es el método más simple y directo para acceder a este tipo de compuestos.⁶² Borowski y Sabo-Etienne han demostrado que el compuesto **I6** es un precursor catalítico para la hidrogenación de hidrocarburos policíclicos aromáticos condensados,⁶³ así como de compuestos S-⁶⁴ y N-heteroaromáticos⁶⁵ (Esquema I.24), bajo condiciones suaves de reacción (3 bar de H₂ y 80 °C). La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es destacable ya que, generalmente, este tipo de reacción requiere el uso de catalizadores heterogéneos.⁶² La homogeneidad del sistema se comprobó mediante la prueba del mercurio líquido, que inhibe la catálisis coloidal.⁶⁶ En el caso de heterociclos con anillos nitrogenados y no nitrogenados, tales como quinolinas y acridina, se hidrogenaron regioselectivamente los anillos no nitrogenados. Esta regioselectividad contrasta con la encontrada habitualmente, ya que en compuestos con varios anillos aromáticos generalmente se reduce el heteroanillo. Los autores atribuyen esta regioselectividad a la coordinación preferente η^4 -areno, que produce mayor pérdida de aromaticidad que la coordinación κ^1 -N.

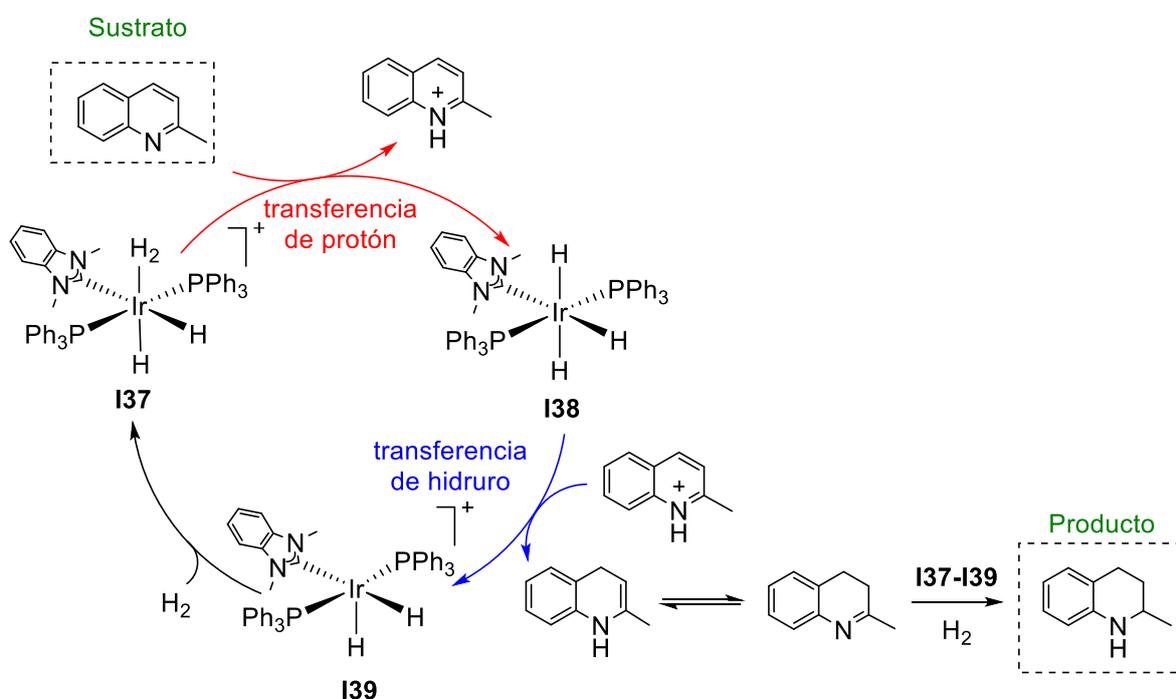
Esquema I.24. Hidrogenación de arenos y heteroarenos catalizada por **I6**

Crabtree, Eisenstein y colaboradores han usado la sal $[\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})(\text{NHC})(\text{PPh}_3)]^+[\text{PF}_6]^-$ (NHC = *N,N*-dimetilbenzimidazol-2-ilideno) como precursor de los hidruros $[\text{IrH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**I37**), $\text{IrH}_3(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2$ (**I38**) y $[\text{IrH}_2(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (**I39**) que, a diferencia del catalizador de rutenio anterior, catalizan la hidrogenación regioselectiva del anillo nitrogenado de quinolinas, a las correspondientes 1,2,3,4-tetrahidroquinolinas, bajo condiciones muy suaves (1 bar de H₂ a 25 °C) (Esquema I.25).⁶⁷

Esquema I.25. Hidrogenación de quinolinas promovida por **I37**

Una combinación de estudios experimentales y teóricos ha permitido proponer un mecanismo de esfera externa por pasos (Esquema I.26). El complejo catiónico dihidruro-dihidrógeno **I37** transfiere un protón al sustrato, dando lugar al trihidruro **I38** y al sustrato protonado. La posterior transferencia de hidruro a este último da el sustrato monohidrogenado y el dihidruro insaturado **I39**, que coordina H_2 y completa el ciclo catalítico. La dihidroquinolina generada sufre posteriormente isomerización ácida y a través de un segundo ciclo similar da la tetrahydroquinolina.⁶⁷

Esquema I.26. Mecanismo para la hidrogenación de quinolinas a través de **I37-I39**

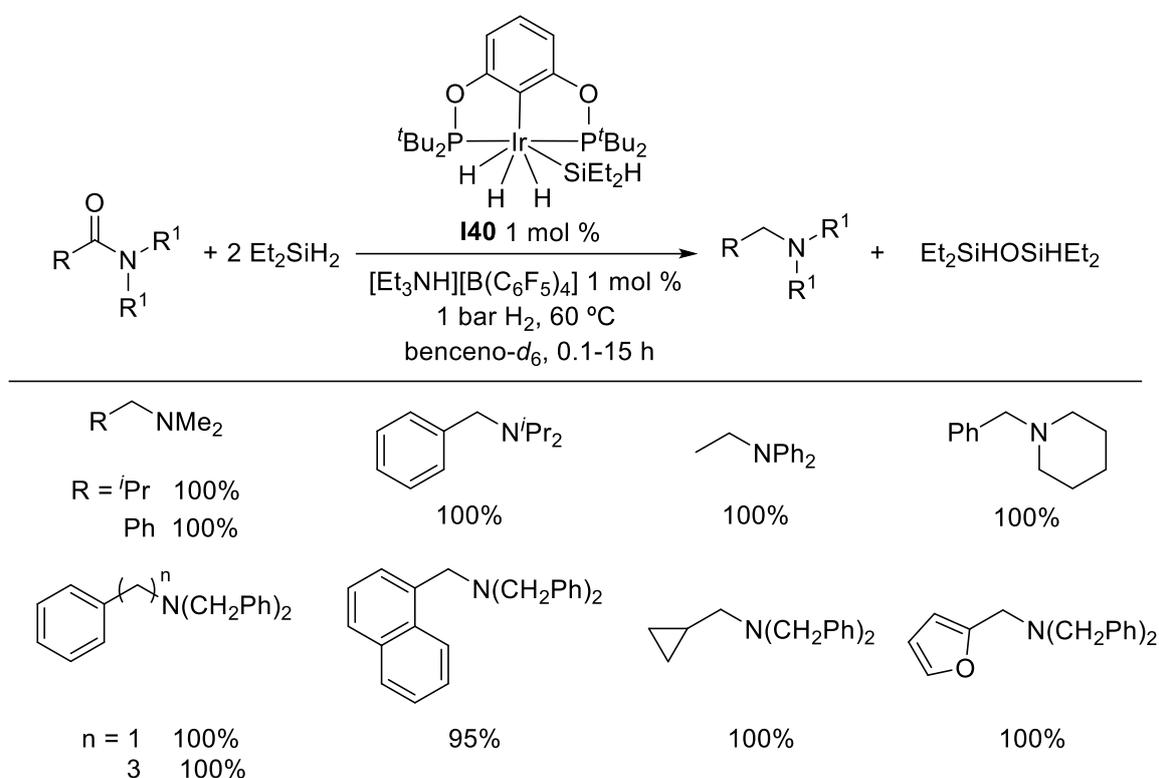


I.2.5. Reducción de amidas a aminas con silanos secundarios

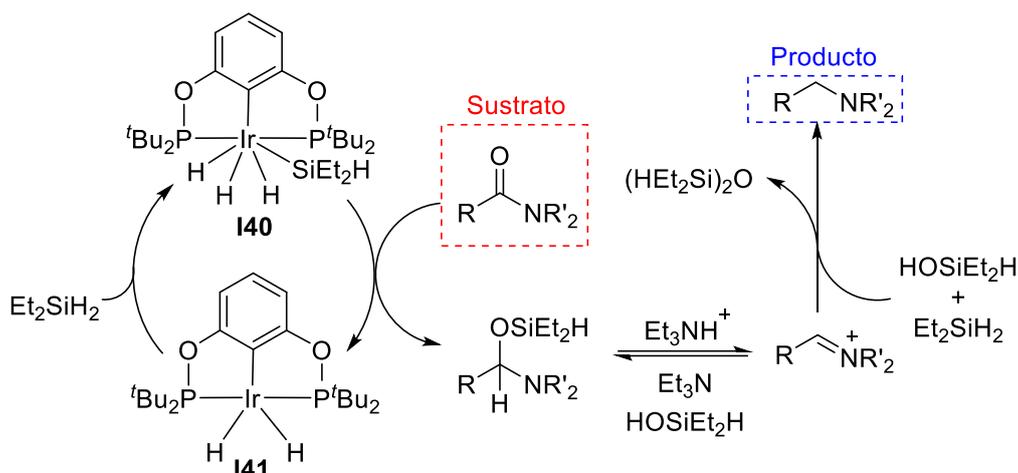
La hidrogenación catalítica de amidas primarias y secundarias se ha utilizado para obtener aminas. La reducción de amidas terciarias con hidrógeno molecular es, no obstante, significativamente más difícil.⁶⁸ Como alternativa, se han utilizado silanos secundarios.⁶⁹ Brookhart y colaboradores han observado que el monohidruro de iridio(III) $[IrH(acetona)\{\kappa^3-P,C,P-P,C,P-[C_6H_3-2,6-(OP^tBu)_2]\}]^+$ genera el trihidruro-sililo de iridio(V) $IrH_3(SiHEt_2)\{\kappa^3-P,C,P-$

$[C_6H_3-2,6-(OP^tBu_2)_2]$ (**I40**) en presencia de silanos secundarios. Altas concentraciones de esta especie también se forman mediante el tratamiento del complejo $IrHCl\{\kappa^3-P,C,P-[C_6H_3-2,6-(OP^tBu_2)_2]\}$ con *tert*-butoxido potásico, en presencia de dietilsilano bajo atmosfera de hidrógeno. El trihidruro **I40** parece ser activo en la reducción de amidas terciarias con silanos secundarios. Así, una gran variedad de amidas terciarias se han reducido a aminas, bajo condiciones suaves (20-60 °C, 1 bar H_2) y baja carga de catalizador (1 mol %), usando este complejo en presencia de una sal de trialquilamonio (Esquema I.27).⁷⁰

Esquema I.27. Reducción de amidas terciarias con silanos promovida por **I40**



Se ha propuesto que la reacción transcurre de la siguiente manera: el complejo **I40** reduce la amida para dar inicialmente un hemiaminal silil éter y el complejo dihidruro **I41**. El hemiaminal silil éter descompone para dar un ion iminio, en presencia de la sal de trialquilamonio. El silano posteriormente reduce el ion iminio a la amina terciaria (Esquema I.28).⁷⁰

Esquema I.28. Ciclo catalítico propuesto para la reducción de amidas promovida por **I40****I.2.6. Reducción de CO_2**

EL CO_2 es la fuente de carbono más abundante en la atmósfera terrestre. Constituye la principal materia prima de carbono para la producción de biomasa y por lo tanto de vida en la tierra. Sin embargo, el CO_2 es uno de los gases de efecto invernadero, que provocan el calentamiento global. Por ello, hay un gran interés en disminuir su concentración atmosférica. Una posibilidad es utilizarlo como fuente de carbono alternativa, con el fin de obtener productos de valor añadido. Además, la hidrogenación catalítica de CO_2 a ácido fórmico y sus derivados es un proceso que ha atraído gran atención como una forma de almacenar hidrógeno, dado que la deshidrogenación del ácido fórmico es un proceso bien establecido.⁷¹

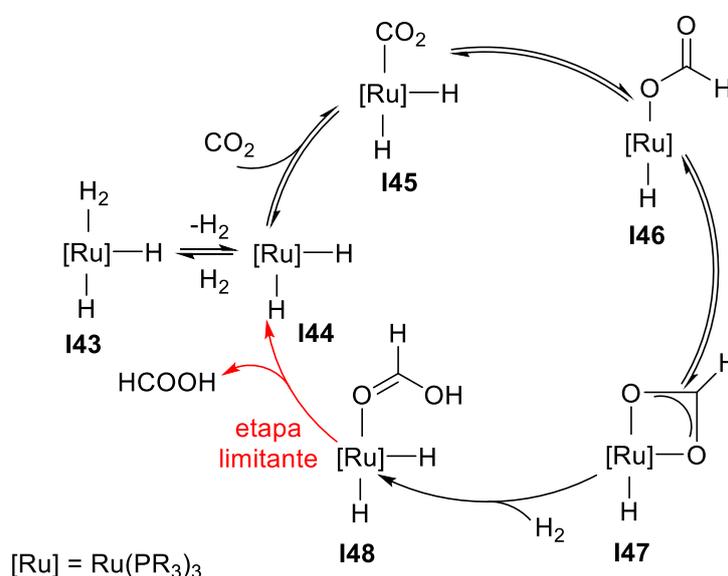
I.2.6.1. Hidrogenación de CO_2 a ácido fórmico

Beller y su grupo han descrito un sistema catalítico basado en un polihidruro de hierro(II) $[\text{FeH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PP}_3)]\text{BF}_4$ (**I42**), para la hidrogenación de hidrógenocarbonatos y dióxido de carbono a formiatos y formamidas, usando 30-60 bar de H_2 , a $100\text{ }^\circ\text{C}$, en metanol y en presencia de una amina.⁷²

Leitner, Estes y colaboradores han llevado a cabo recientemente la hidrogenación de CO_2 a ácido fórmico, en presencia de los complejos $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PR}_3)_3$ (**I43**, $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$,

$P(C_6H_4Me)_3$, $P(C_6H_4OMe)_3$, $P(C_6H_4CF_3)_3$). El esquema I.29 resume el ciclo catalítico propuesto sobre la base de cálculos DFT. Los derivados **I43** pierden una molécula de hidrógeno. El dihidruro resultante $RuH_2(PR_3)_3$ (**I44**) coordina CO_2 , que posteriormente se inserta en uno de los enlaces $Ru-H$, para formar los intermedios hidruro-formiato $RuH\{\kappa^1-O-(OCHO)\}(PR_3)_3$ (**I46**) y $RuH\{\kappa^2-O,O-(OCHO)\}(PR_3)_3$ (**I47**) en equilibrio. Estos posteriormente reaccionan con hidrógeno para liberar el ácido fórmico y regenerar el catalizador.⁷³

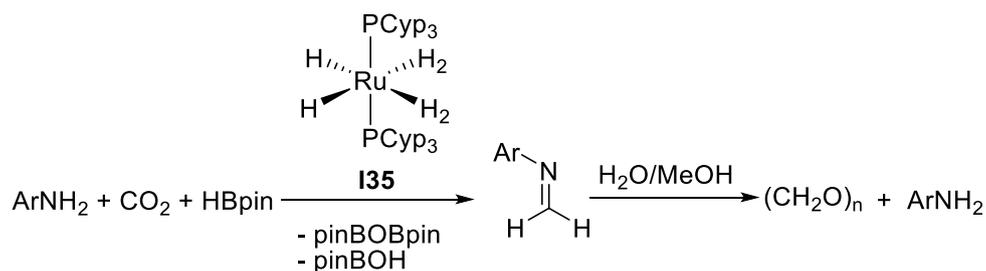
Esquema I.29. Mecanismo de hidrogenación de CO_2 catalizado por complejos **I43**



I.2.6.2. Reducción de CO_2 a formaldehído

Sabo-Etienne y colaboradores han estudiado la capacidad de los polihidruros de rutenio **I6** e **I35** para catalizar la reducción de CO_2 utilizando pinacolborano como agente reductor. Ambos complejos promueven la reducción de CO_2 a varios compuestos de boro, incluyendo el compuesto $C_2(\text{pinBOCH}_2\text{OCHO})$.^{74,75} Durante la reacción con **I35** se ha observado la formación de formaldehído libre. Este se ha conseguido atrapar mediante su condensación *in situ* con una amina primaria. La subsiguiente hidrólisis de la imina da lugar a una disolución de formalina, que regenera la amina (Esquema I.30).⁷⁶

Esquema I.30. Reducción de CO₂ a formaldehído promovida por **I35**

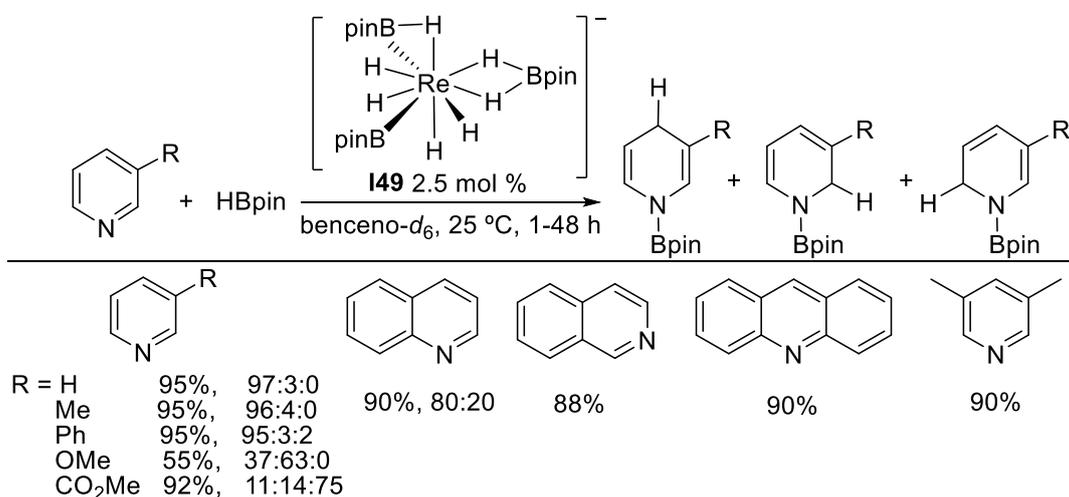


I.2.7. Reacciones de hidroboración

Los organoboranos son intermedios versátiles en síntesis orgánica.⁷⁷ Esto se debe a su estabilidad, fácil manejo, alta compatibilidad de grupos funcionales y amplia aplicabilidad en el desarrollo de nuevas metodologías catalizadas por metales de transición, para la formación de enlaces C–C, y C–N, entre otros.⁷⁸ La hidroboración catalítica de sustratos orgánicos insaturados representa un enfoque valioso para la síntesis de estos intermedios sintéticos.^{13a,b,79}

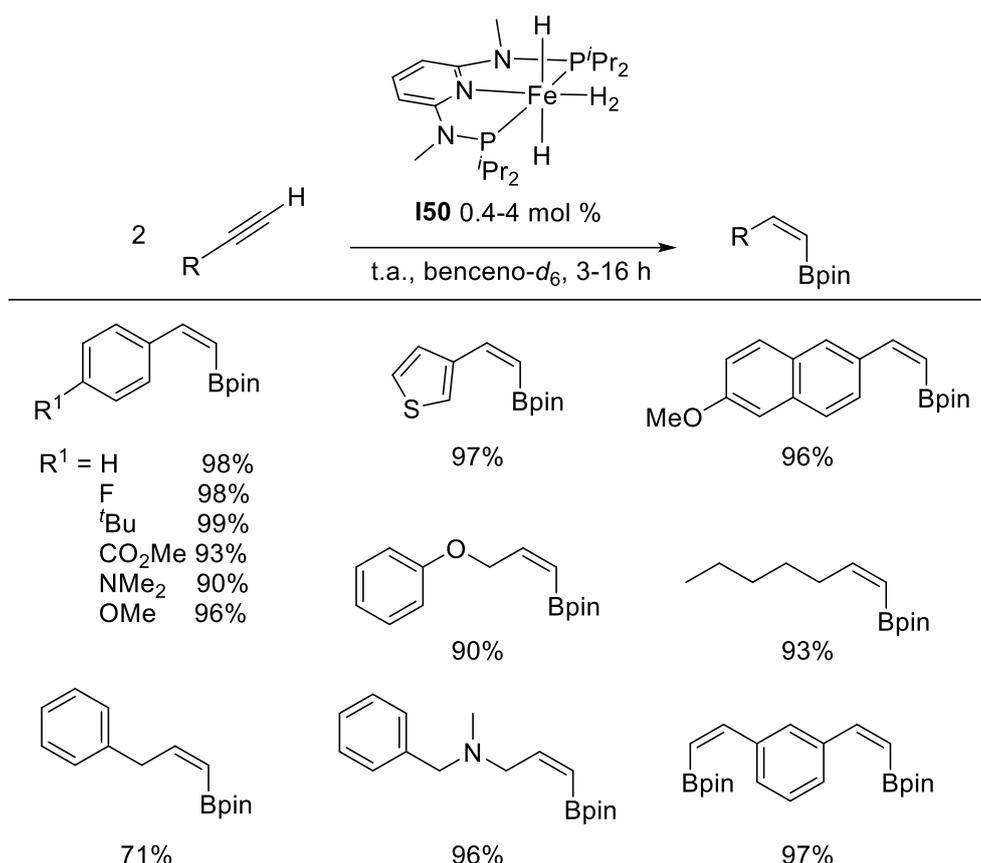
Thomas, Love y colaboradores han sintetizado el complejo aniónico tetrahidruro-borilo-dihidruroborato- σ -borano de renio(V) [K(DME)(18-c-6)][ReH₄(Bpin)(η^2 -Hbpin){ κ^2 -H,H-(H₂Bpin)}] (**I49**) mediante la desoxigenación total de la sal KreO₄ con pinacol borano. Este complejo, aislado o preparado in situ, es un catalizador activo para la 1,4-hidroboración de sustratos N-heteroaromáticos, a temperatura ambiente (Esquema I.31).⁸⁰

Esquema I.31. Hidroboración de sustratos N-heteroaromáticos promovida por **I49**



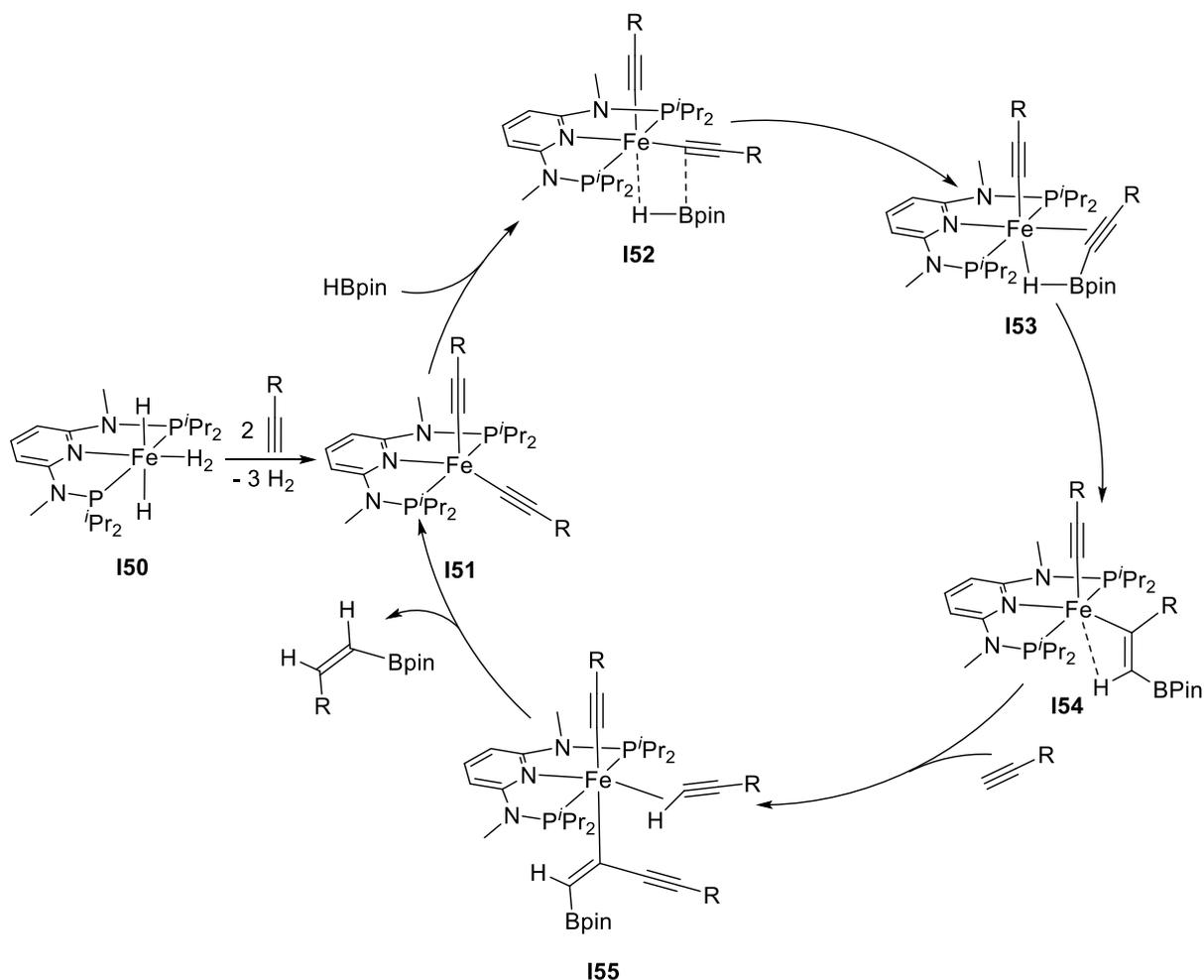
El complejo dihidruro-dihidrógeno de hierro(II) $\text{FeH}_2(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[C_5H_3N\text{-}2,6\text{-}(NmeP^iPr_2)_2]\}$ (**I50**) es un precursor catalítico para la hidroborcación *Z* selectiva de alquinos terminales con pinacolborano (Esquema I.32).⁸¹

Esquema I.32 Hidroborcación *Z*-selectiva de alquinos terminales catalizada por **I50**

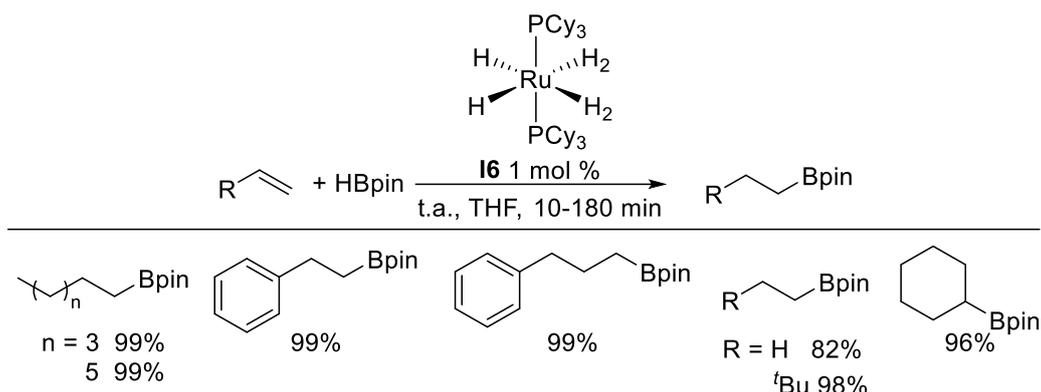
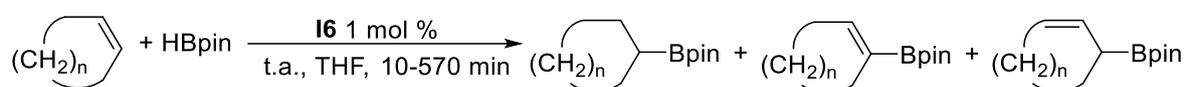


Estudios computacionales y experimentales sugieren que las especies activas son los complejos bis(alquino) de hierro(II) $\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[C_5H_3N\text{-}2,6\text{-}(NmeP^iPr_2)_2]\}$ (**I51**). El ciclo catalítico se inicia mediante una metátesis de los enlaces sigma Fe–C y H–B, seguida de la inserción del alquinoilboronato generado en el enlace Fe–H resultante. La inserción es regioselectiva dando exclusivamente el intermedio vinílico *pro*-(*Z*) (**I54**). La eliminación del producto final y la consiguiente recuperación del bis(alquino) inicial **I51** tiene lugar mediante la transferencia de protón desde una nueva molécula de alquino (Esquema I.33).⁸²

Esquema I.33. Mecanismo para la hidroborcación de alquinos terminales promovida por **I50**

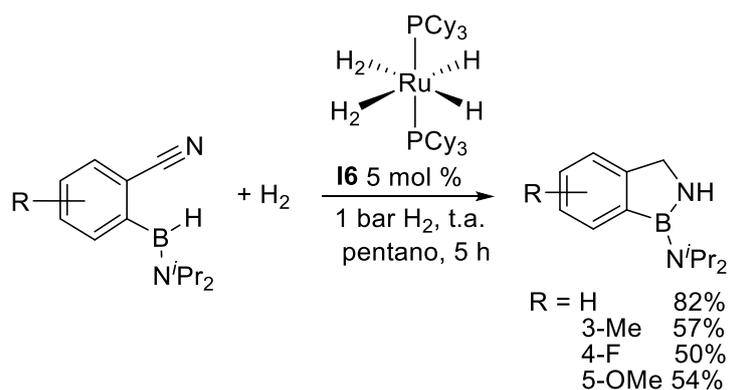


El compuesto de rutenio **I6** cataliza la hidroborcación de alquenos lineales y cíclicos con pinacolborano (Esquema I.34). Resultados similares, misma actividad y selectividad, se han obtenido usando el complejo $RuH\{\kappa^2-H,H-(H_2Bpin)\}(\eta^2-Hbpin)(PCy_3)_2$. La naturaleza de la olefina controla la selectividad hacia la hidroborcación o borilación deshidrogenativa. En el caso de los alquenos cíclicos, las propiedades conformacionales tienen una gran influencia en la velocidad y la selectividad de las reacciones. La hidroborcación de un anillo de seis miembros es selectiva, mientras que se obtienen alilboronatos para anillos de siete miembros, una mezcla de alil- y vinilboronatos para anillos de ocho miembros y solamente vinilboronatos para anillos de diez eslabones (Tabla I.3).⁸³

Esquema I.34. Hidroboración de alquenos con pinacolborano promovida por **I6****Tabla I.3.** Hidroboración de alquenos cíclicos con pinacolborano promovida por **I6**

sustrato	Hbpin:sustrato	saturado (%)	vinilboronato (%)	alilboronato (%)
	1:1	80	trazas	20
	1:2	70	trazas	30
	1:10	47	trazas	53
	1:1	57	11	32
	1:2	30	18	52
	1:10	22	20	58
	1:2	29	71	0
	1:10	20	80	0

El complejo **I6** también cataliza la formación de heterociclos con una unidad B–NH (1*H*-2,1-benzazaboroles) a través de una estrategia sintética que implica la hidroboración intramolecular de un nitrilo aromático, bajo atmósfera de hidrógeno. (Esquema I.35).⁸⁴

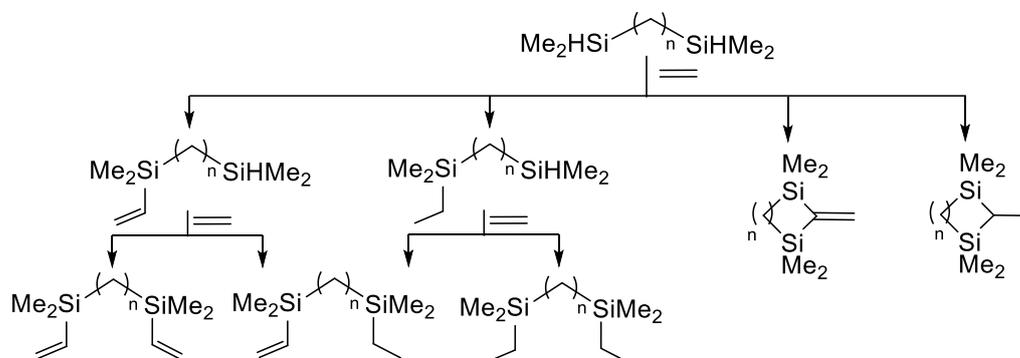
Esquema I.35. Formación de benzazaborolanos catalizada por **I6**

I.2.8. Reacciones de hidrosililación

Las reacciones de hidrosililación de enlaces múltiples C=C son un método eficiente para la formación de compuestos sililados. Este proceso se aplica en la industria para producir polímeros de silicona, aceites, cauchos y resinas. La hidrosililación también puede aportar compuestos sililados que se utilizan en química fina, para oxidaciones estereoespecíficas o reacciones de acoplamiento cruzado, entre otras.⁸⁵

El complejo **I6** también cataliza la hidrosililación de etileno con los disilanos $\text{HsiMe}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ y $\text{HsiMe}_2(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_2\text{H}$ ($n = 2, 3$ y 4). El primero conduce a los monosilanos $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiMe}_2\text{Et}$ y SiMe_2Et_2 , resultado de la ruptura del enlace Si-Si y de la funcionalización de los enlaces Si-H. Para el resto, compiten tres procesos, hidrosililación, sililación deshidrogenativa y ciclación, que dan lugar a derivados acíclicos monofuncionalizados y difuncionalizados, junto con productos cíclicos (Esquema I.36).⁸⁶ La selectividad y actividad dependen en gran medida de la longitud de la cadena entre los dos átomos de silicio. Todos los compuestos vinílicos se pueden convertir en compuestos hidrosililados mediante hidrogenación usando la misma mezcla catalítica reemplazando el etileno por dihidrógeno al final de la sililación.⁸⁷

Esquema I.36. Procesos competitivos para la sililación de etileno con disilanos



El grupo de Sabo-Etienne ha extendido el uso de **I6** a la hidrosililación de etileno con clorosilanos.^{87,88}

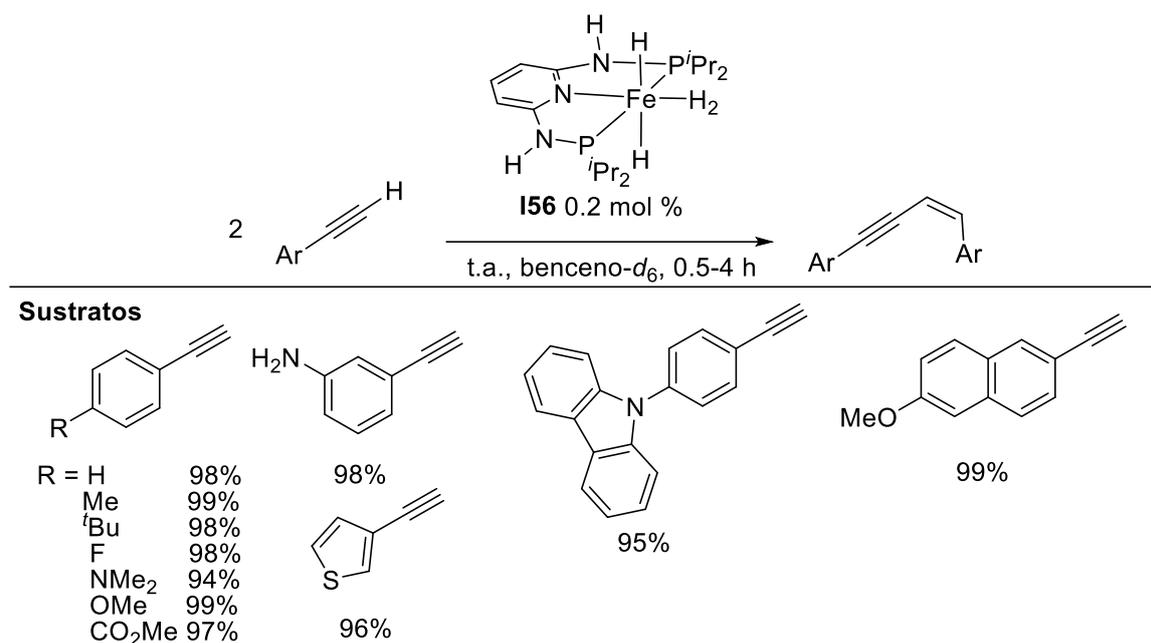
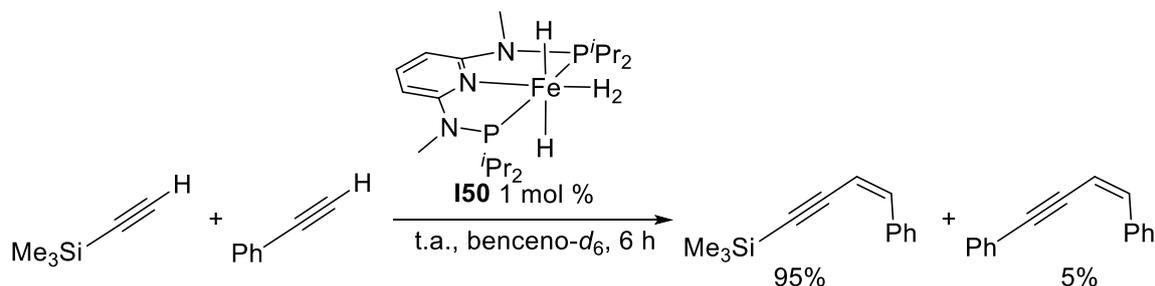
I.2.9. Reacciones de funcionalización C–H

Las reacciones orgánicas que implican la funcionalización eficiente y selectiva de enlaces C–H no activados se encuentran entre los objetivos más importantes y desafiantes de la química actual. Estas transformaciones, en comparación con las reacciones mejor establecidas de acoplamiento cruzado, eliminan los requerimientos de prefuncionalización de ambas partes. Esto maximiza la eficiencia atómica, disminuye los pasos sintéticos y simplifica las síntesis químicas. Además, el desarrollo de la química organometálica está permitiendo la comprensión de los aspectos del mecanismo de la funcionalización lo que facilita el diseño de protocolos más eficientes atómica y energéticamente, y por tanto medioambientalmente más sostenibles.¹⁵

I.2.9.1. Activación de enlaces C(sp)–H

I.2.9.1.1. Dimerización de alquinos terminales

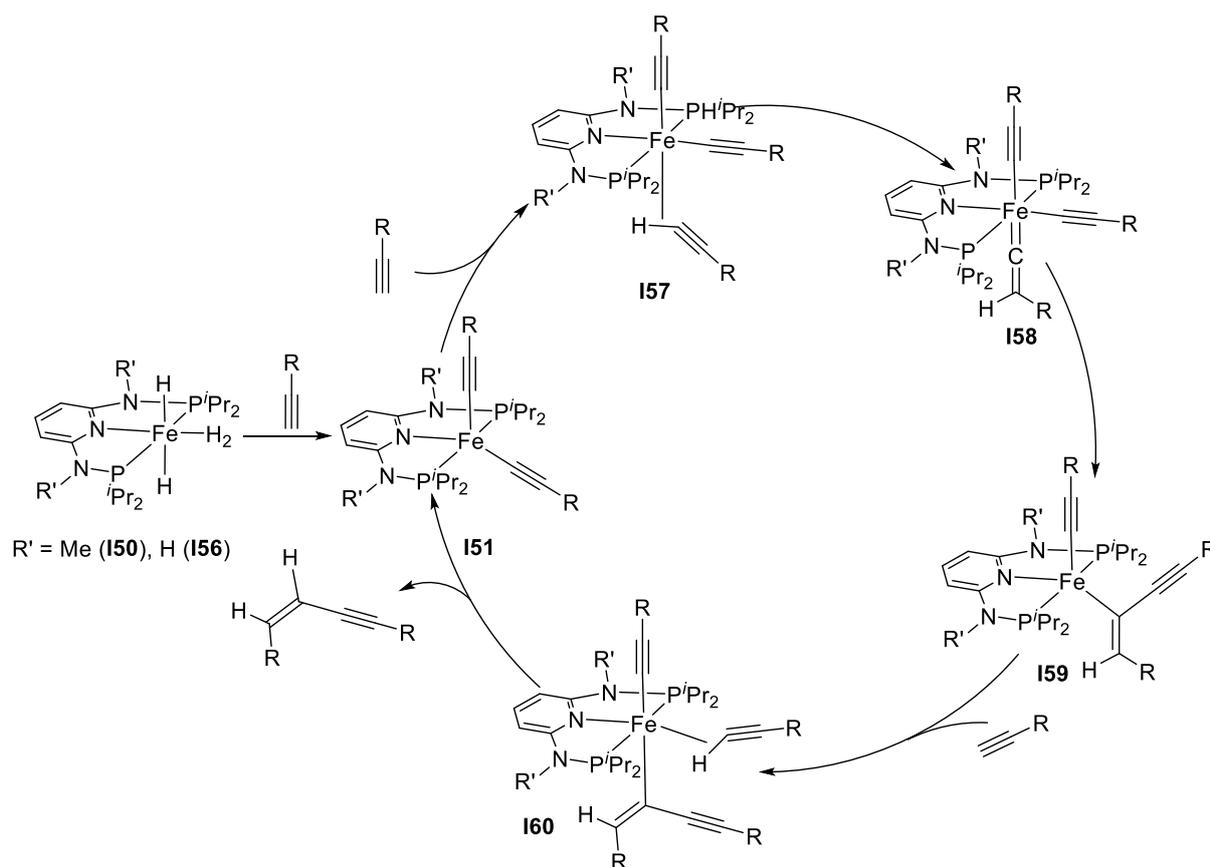
La dimerización de alquinos terminales es un método atractivo para la síntesis de 1,3-eninos. Estas moléculas tienen gran importancia en la construcción de fragmentos estructurales clave en la síntesis de productos naturales y materiales con propiedades ópticas y electrónicas. La dimerización catalizada por metales de transición es un método deseable debido a su perfecta economía atómica y la posibilidad del control de la regio y estereoselectividad.⁸⁹ Los compuestos dihidruro-dihidrógeno pincer-PNP de hierro(II) **I50** y el análogo $\text{FeH}_2(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N-2,6-(NHP}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I56**), con NH en lugar de Nme en el conector del ligando pincer, son catalizadores quimio- regio- y estereoselectivos para la dimerización de arilacetilenos terminales y 3-etiltiofeno a los correspondientes Z-eninos. Este sistema es compatible con grupos amino, éster, alquilo y haluro en el anillo aromático. Sin embargo, no muestra actividad con alquinos alifáticos (Esquema I.37).⁸¹ También promueven la dimerización cruzada de trimetilsililacetileno y fenilacetileno, manteniendo el triple enlace del silano intacto (Esquema I.38).

Esquema I.37. Transformación de alquinos terminales en Z-eninos catalizada por **I56****Esquema I.38.** Dimerización cruzada de alquinos catalizada por **I50**

Resultados experimentales y cálculos DFT han identificado a los complejos bis(alquinilo) **I51**, como las especies catalíticamente activas. El esquema I.39 resume el mecanismo propuesto. Los compuestos **I50** e **I56** reaccionan con exceso de alquino para dar las especies **I51**. Una nueva molécula de alquino se coordina para formar un intermedio $\sigma(\text{C-H})$ **I57**, que sufre un desplazamiento de hidrógeno 1,2 dando lugar a un intermedio vinilideno **I58**. La inserción del vinilideno en el enlace Fe-alquinilo en posición *cis* da un complejo alquinilo-alquenilo **I59**. La transferencia de un protón desde otra molécula de alquino libera el 1,3-enino y regenera la especie **I51**. La estereoselectividad se origina en la etapa de la eliminación del producto, que tiene la barrera más alta de todo el ciclo. Los intermedios

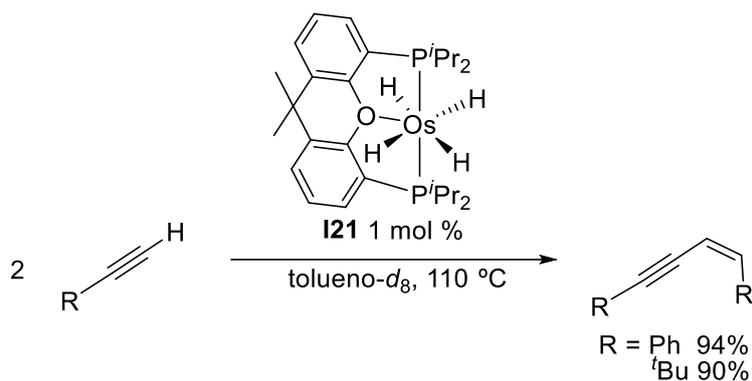
alqueniilo *pro-ε* y *pro-(Z)* están en equilibrio. Sin embargo, el intermedio *pro-(Z)* es más estable y tiene una menor barrera para la eliminación del producto dando lugar así a la selectividad observada.⁸²

Esquema I.39. Mecanismo para la dimerización de alquinos terminales catalizada por **I50** e **I56**

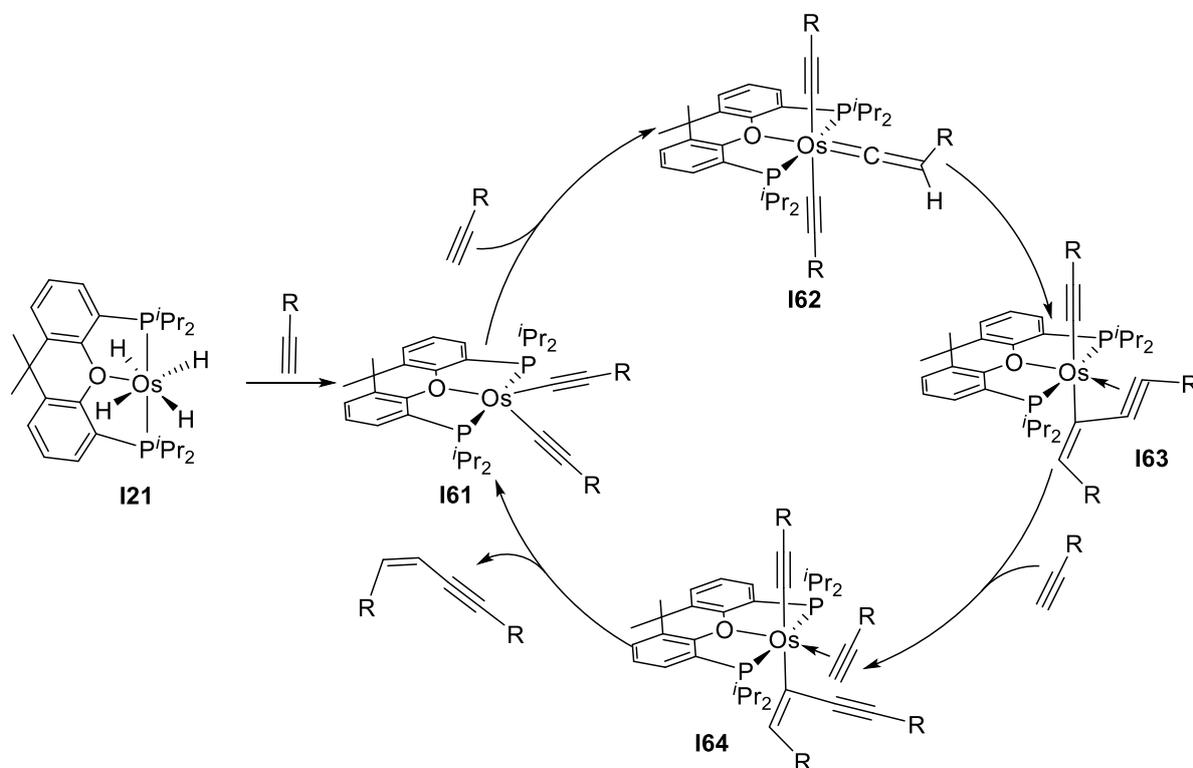


El complejo tetrahidruro pincer-POP de osmio(IV) **I21** es también un precursor de catalizador eficiente para la dimerización de alquinos terminales aromáticos y alifáticos de manera regio- y estereoselectiva a *Z*-eninos (Esquema I.40). El complejo **I21** se transforma en los derivados bis(alquiniilo)vinilideno $\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{=C}=\text{CHR})\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (R = Ph (**I62a**), ^tBu (**I62b**)), bajo las condiciones de la catálisis. El mecanismo propuesto para la catálisis es análogo al del sistema de hierro. Sin embargo, en este caso los intermedios detectados durante la catálisis son las especies bis(alquiniilo)-vinilideno en lugar de los bis(alquiniilo) insaturados (Esquema I.41).⁹⁰

Esquema I.40. Dimerización de alquinos terminales promovida por **I21**



Esquema I.41. Mecanismo para la dimerización de alquinos terminales catalizada por **I21**



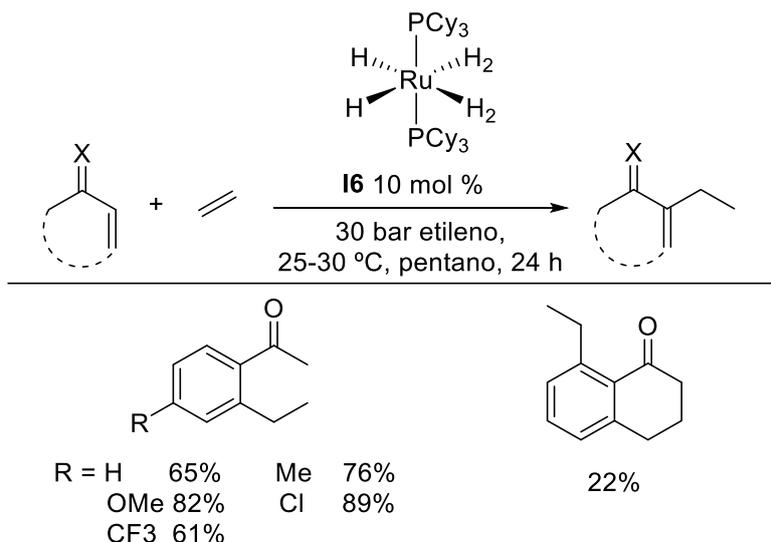
I.2.9.2. Activación de enlaces C(sp²)-H

I.2.9.2.1. Orto-alkilación de cetonas aromáticas con etileno

Los grupos de Chaudret⁹¹ y Leitner⁹² han observado que el complejo **I6** promueve la *orto*-alkilación de cetonas aromáticas con etileno. La reacción se ha llevado a cabo a temperatura ambiente, usando 30 bar de etileno, con una carga de catalizador de 10 mol %

(Esquema I.42).⁹² El derivado análogo **I35** ha demostrado ser activo para la conversión de acetofenona en 2-etilacetofenona, bajo las mismas condiciones.⁹³ Los complejos $\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2)\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(O)R}\}(\text{PCy}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**I65a**), Ph (**I65b**)) también son catalizadores eficientes para el acoplamiento de etileno con acetofenona y benzofenona.⁹⁴

Esquema I.42. *Orto*-alquilación de cetonas aromáticas con etileno en presencia de **I6**



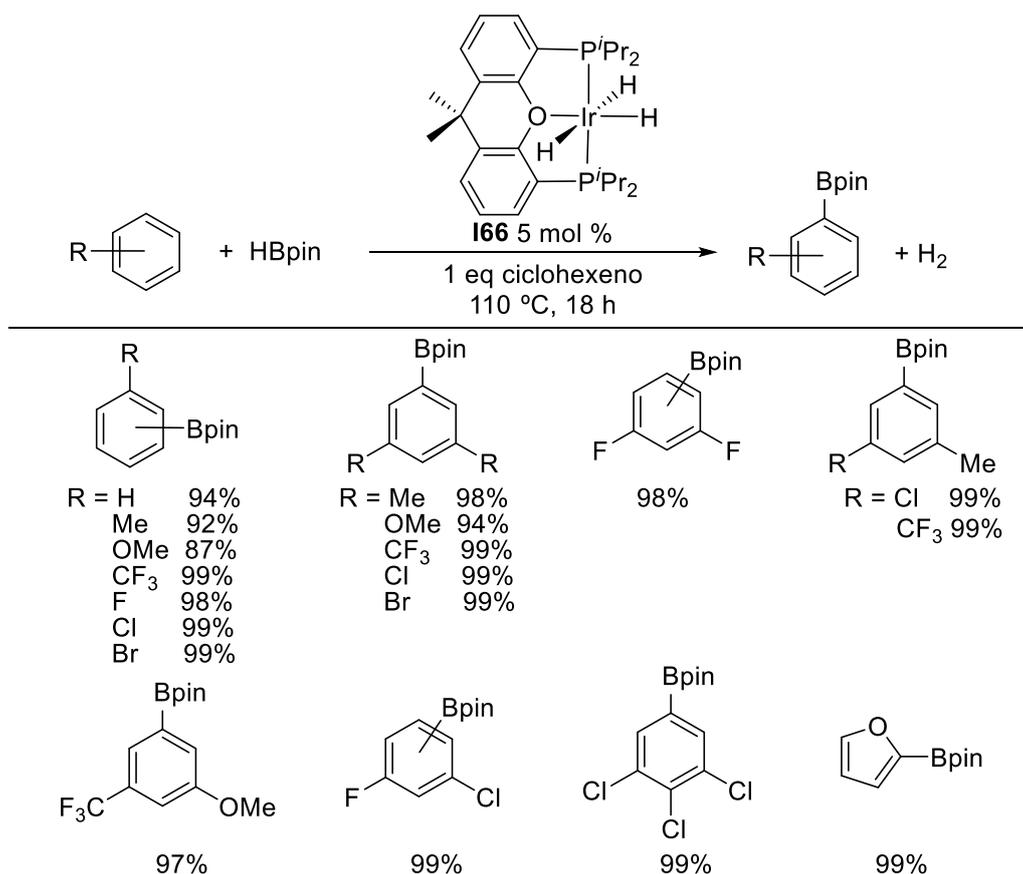
I.2.9.2.2. Borilación de arenos

El complejo trihidruro saturado de iridio(III) $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I66**) cataliza la borilación directa de arenos (Esquema I.43), en conjunción con los derivados dihidruro-borilo $\text{IrH}_2(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I67**) e hidruro-diborilo $\text{IrH}(\text{Bpin})_2\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I68**). El alcance de la reacción incluye bencenos mono-, di- y trisustituídos así como furano. Tolera una gran variedad de grupos funcionales incluyendo grupos metilo, metóxido, trifluorometilo, flúor, cloro y bromo. La borilación es selectiva hacia el enlace C–H del anillo aromático en la posición menos impedida estéricamente.⁹⁵

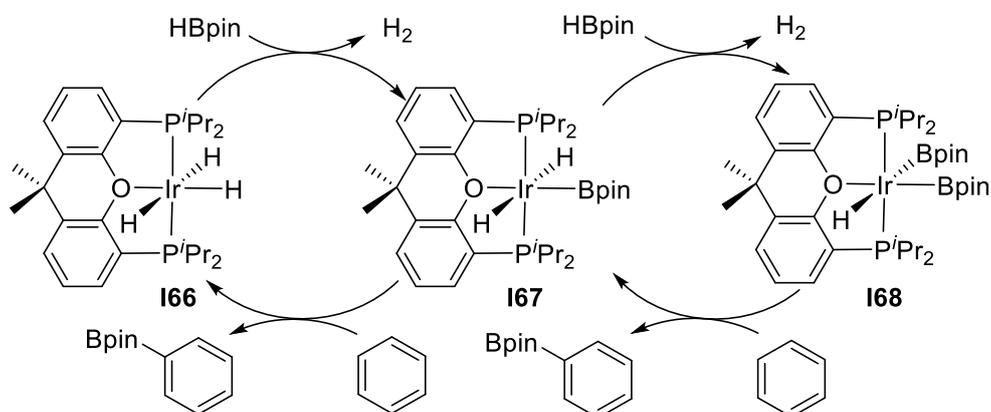
El complejo trihidruro **I66** activa el enlace B–H de dos moléculas de Hbpin, de manera secuencial, para dar H_2 y los derivados **I67** e **I68**. El complejo **I68** activa el enlace C–H de dos moléculas de benceno para formar PhBpin y regenerar **I66** e **I67**, también de una manera

secuencial. Así, estos tres complejos definen dos ciclos catalíticos, que tienen como intermedio común al compuesto dihidruro **I67**, debido a su capacidad para activar tanto enlaces B–H como C–H (Esquema I.44). La activación del enlace C–H es la etapa limitante de ambos ciclos.⁹⁵

Esquema I.43. Borilación de arenos catalizada por **I66**



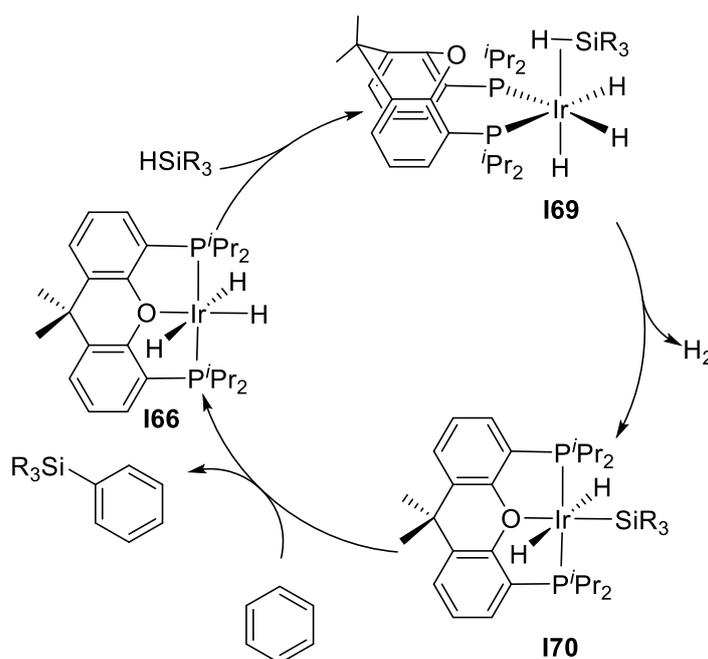
Esquema I.44. Ciclos catalíticos para la borilación de arenos promovida por **I66**

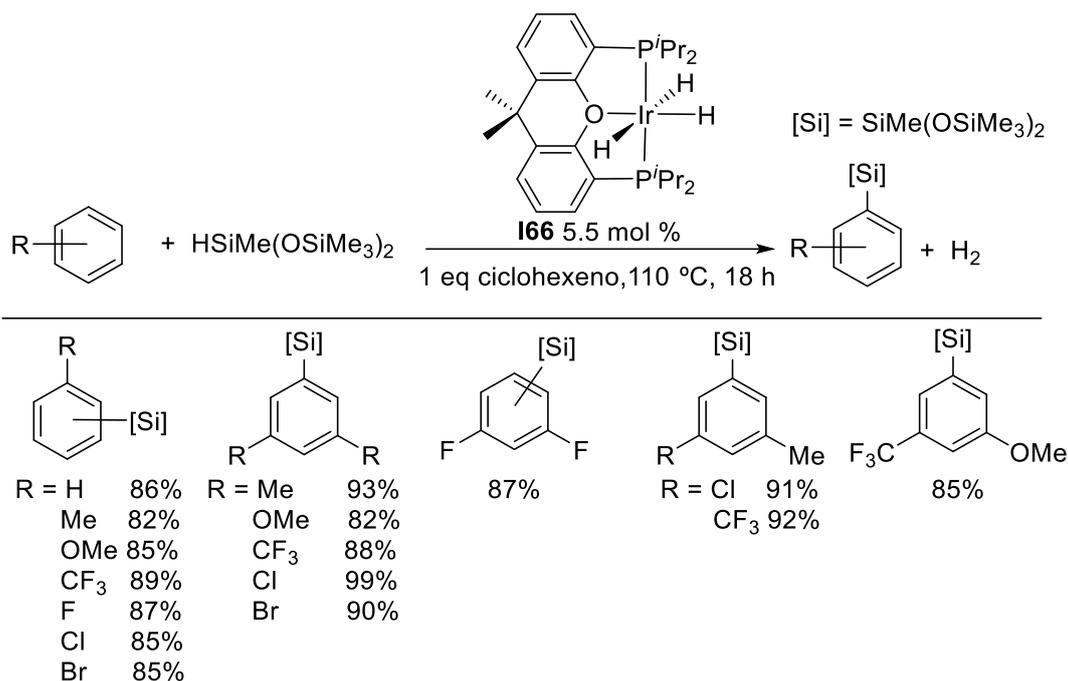


I.2.9.2.3. Sililación de arenos

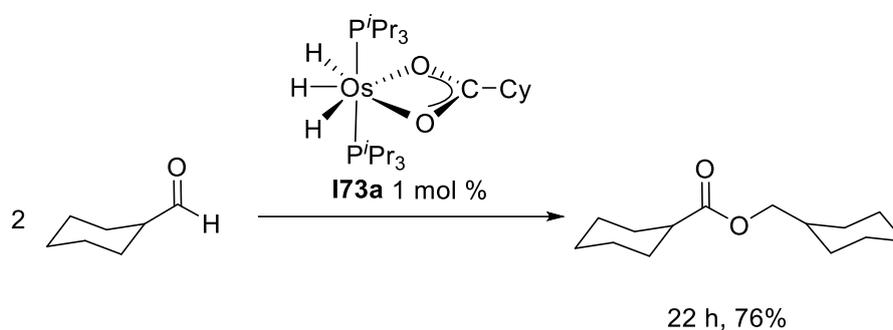
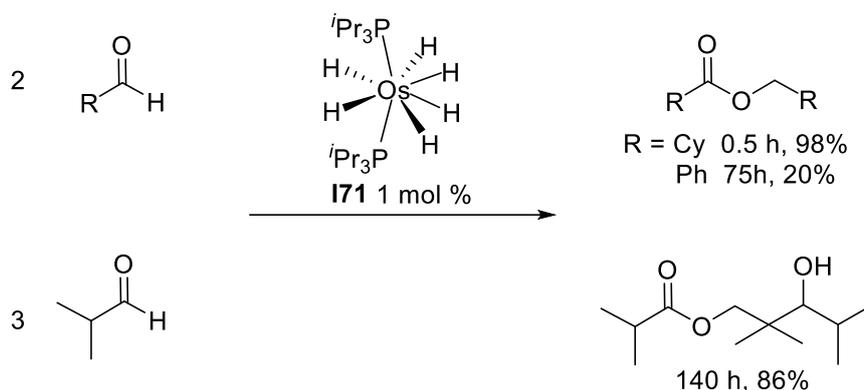
El complejo trihidruro-pincer **I66** coordina el enlace Si–H de silanos terciarios para dar los complejos σ $\text{IrH}_3(\eta^2\text{-HsiR}_3)\{\kappa^2\text{-cis-}P,P\text{-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**I69**) que evolucionan a los derivados dihidrurosililo $\text{IrH}_2(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$ (**I70a**), $\text{SiMe}(\text{OsiMe}_3)_2$ (**I70b**), SiPh_3 (**I70c**)) mediante la adición oxidante del enlace coordinado y la eliminación de hidrógeno molecular. Los complejos **I70a-c** activan un enlace C–H de arenos sustituidos para formar arenos sililados y regenerar **I66**. Esta secuencia de reacciones define un ciclo catalítico para la sililación directa de enlaces C–H de arenos (Esquema I.45). Experimentos de marcaje isotópico y estudios cinéticos demuestran que la ruptura del enlace C–H es la etapa determinante de la velocidad del proceso. Como consecuencia, la selectividad de la sililación de arenos monosustituidos y 1,3-disustituidos, al igual que la de la borilación anterior, está gobernada por las interacciones estéricas entre el ligando y los sustratos (Esquema I.46).⁹⁶

Esquema I.45. Mecanismo para la sililación de arenos promovida por **I66**



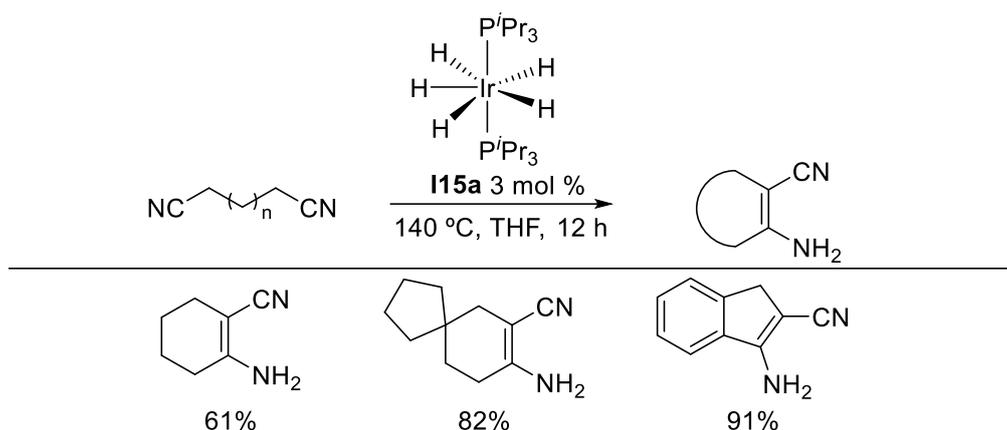
Esquema I.46. Sililación de arenos promovida por **I66****I.2.9.2.4. Reacción de Tischenko**

La reacción de Tishchenko permite obtener ésteres simétricos mediante la dimerización de dos moléculas de aldehído con 100% de economía atómica sin generar subproductos. El uso de diferentes catalizadores ha permitido el desarrollo de la variante Aldol-Tishchenko que produce 1,3-*anti*-diol monoésteres mediante trimerización de aldehídos.⁹⁷ Nuestro grupo ha demostrado que el complejo hexahidruro de osmio(VI) $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**I71**) es capaz de activar una amplia variedad de enlaces σ ,^{11,36,45,98} entre ellos los enlaces $\text{C}(\text{O})\text{--H}$ de aldehídos. La reacción de **I71** con ciclohexanocarboxaldehído e isobutiraldehído da los compuestos *cis*-dihidruro-*cis*-dicarbonilo $\text{OsH}_2(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**I72**) y el alcano correspondiente. En presencia de agua las reacciones conducen a los complejos trihidruro-carboxilato $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (R = Cy (**I73a**), ^{*i*}Pr (**I73b**)). Los complejos **I71**, **I72** e **I73a** son precursores catalíticos activos para la dimerización clásica de Tischenko de ciclohexanocarboxaldehído. Los complejos **I71** e **I72** son también catalizadores activos para la dimerización clásica de Tischenko de benzaldehído y para la trimerización Aldol-Tischenko de isobutiraldehído (Esquema I.47).⁹⁹

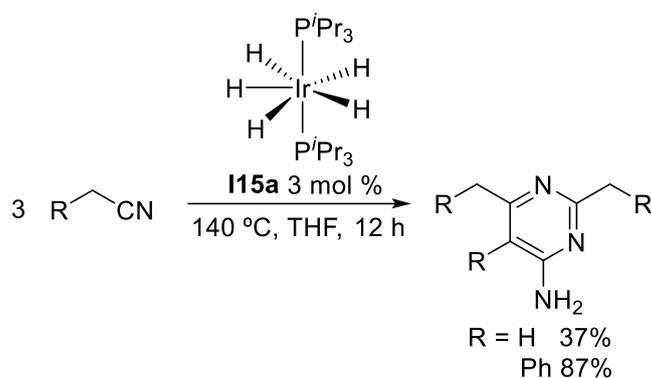
Esquema I.47. Dimerización y trimerización de aldehídos promovidas por **I71** e **I73a****I.2.9.3. Activación de enlaces $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$** **I.2.9.3.1. α -Alquenilación de nitrilos**

La adición de C-nucleófilos al triple enlace carbono-nitrógeno de los nitrilos es una transformación relevante en la química de estos sustratos.¹⁰⁰ Sin embargo, requiere una base fuerte en cantidad estequiométrica y la selectividad de la adición es baja debido a un proceso de autocondensación. Murahashi y su grupo han observado que el pentahidruro de iridio $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**I15a**) cataliza el acoplamiento de dinitrilos para dar cianoenaminas (Esquema I.48^a) y la trimerización de mononitrilos a pirimidinas (Esquema I.48^b). Las reacciones implican el uso de los enlaces $\text{C}_\alpha(\text{sp}^3)\text{-H}$ como pronucleófilos y de un triple enlace CN como electrófilo.¹⁰¹

Esquema I.48a. Acoplamiento de dinitrilos a cianoenaminas promovido **I15a**

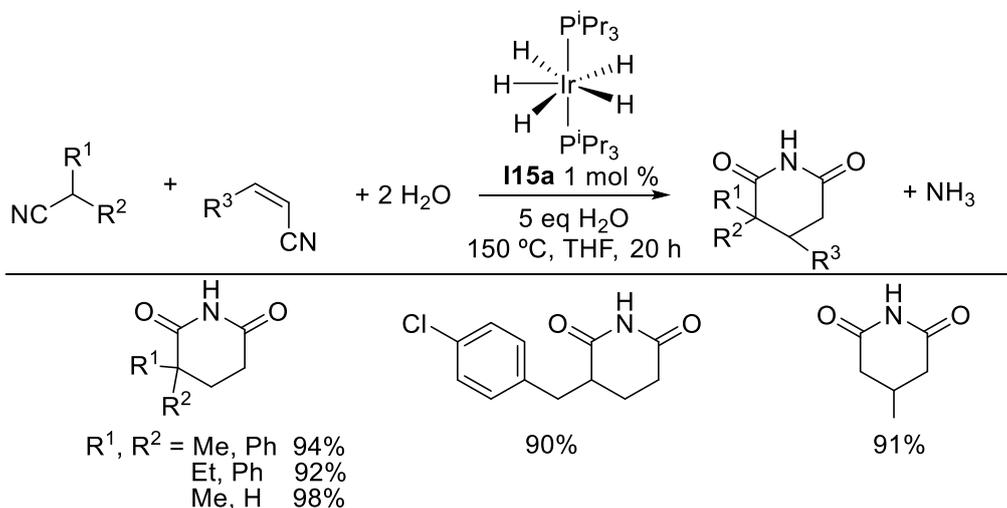


Esquema I.48b. Trimerización de nitrilos a pirimidinas promovida por **I15a**



El pentahidruro **I15a** también cataliza reacciones multicomponente entre nitrilos alifáticos, nitrilos α,β -insaturados y agua para formar glutarimididas (Esquema I.49).¹⁰²

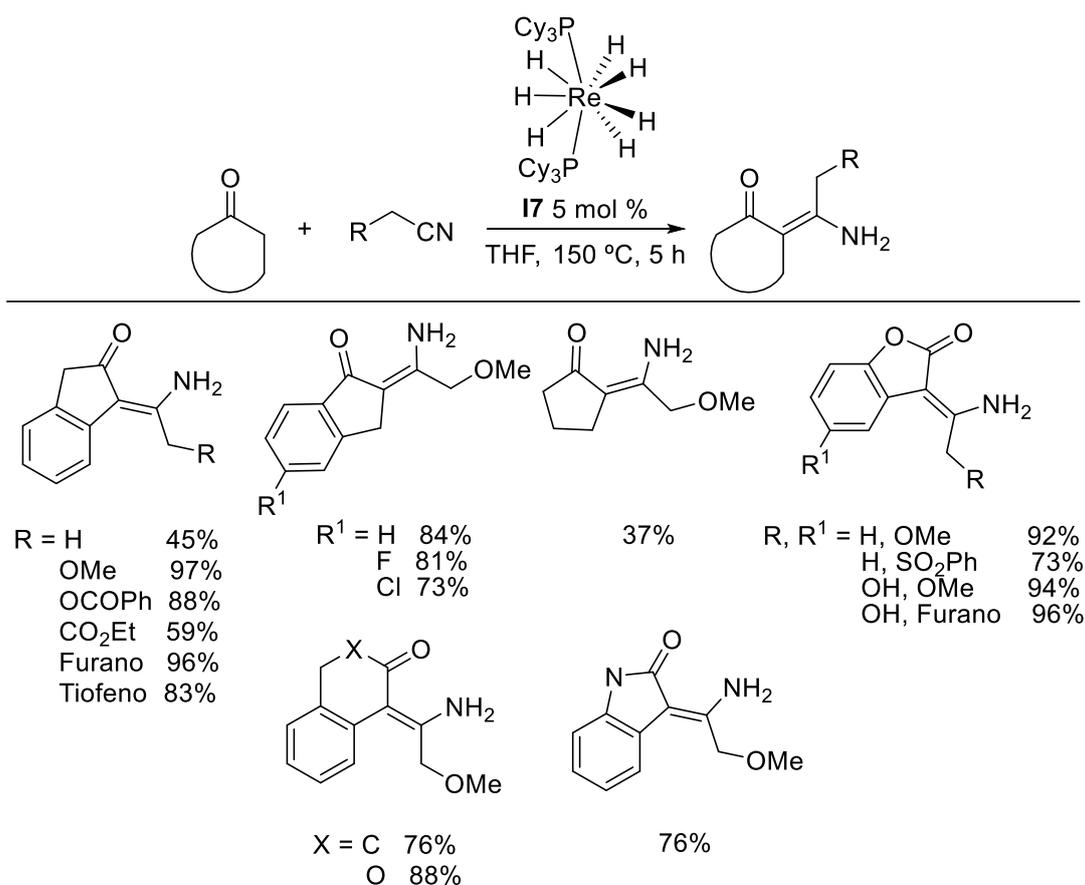
Esquema I.49. Síntesis de glutarimididas promovida por **I15a**



I.2.9.3.2. α -Alquenilación de compuestos carbonílicos

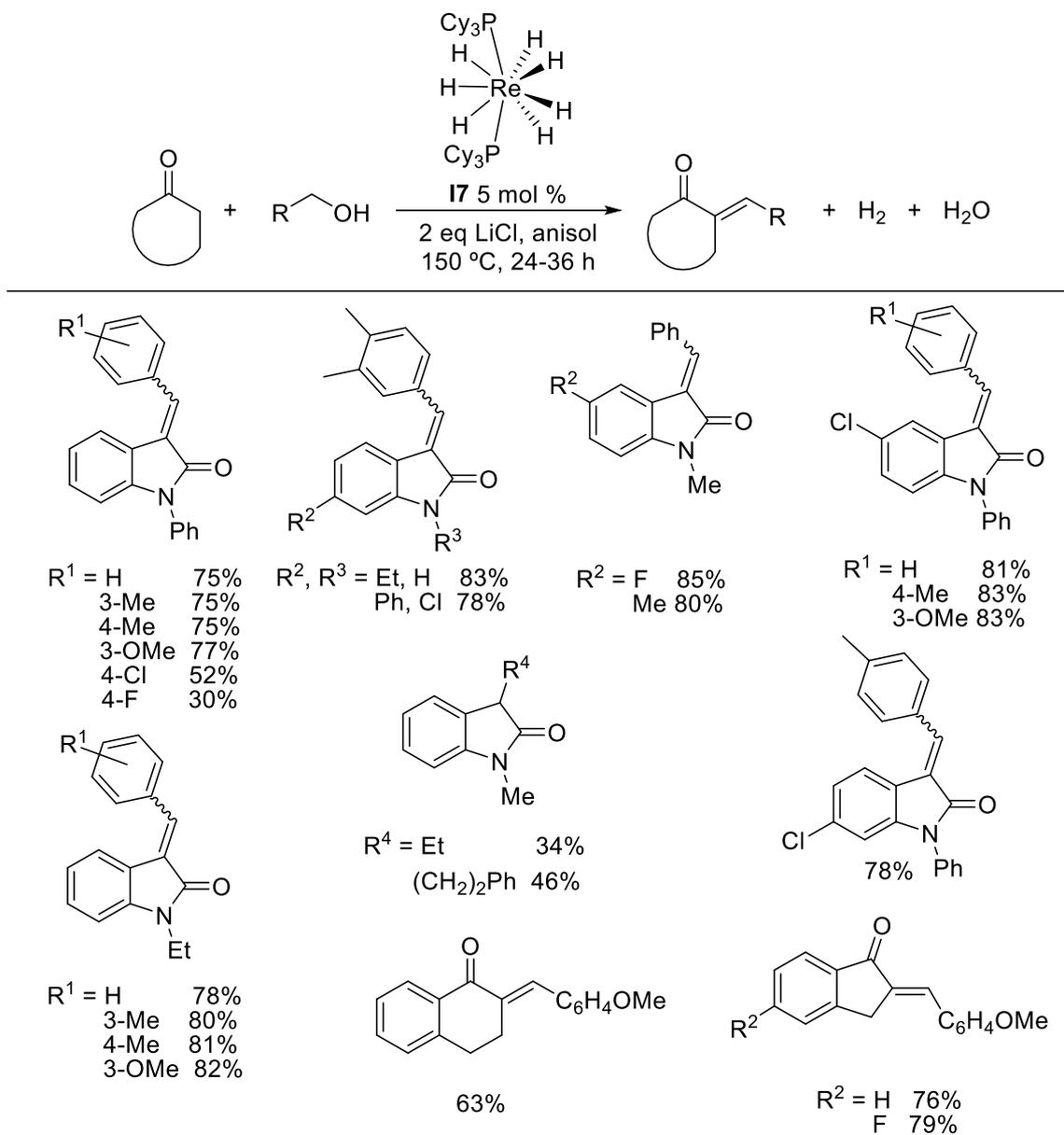
El heptahidruro de renio **I7** es un catalizador excelente para la formación quimio- y estereoselectiva de *Z*-cetoenaminas a partir de compuestos carbonilo y nitrilos (Esquema I.50).¹⁰³

Esquema I.50. Reacción de compuestos carbonilo con nitrilos catalizada por **I7**



Zhu y colaboradores han observado que **I7** cataliza el acoplamiento C–C deshidrogenativo de alcoholes y compuestos carbonílicos, en ausencia de aceptor de hidrógeno, para producir compuestos carbonílicos α,β -insaturados (Esquema I.51). Estudios del mecanismo sugieren un proceso de activación dual por parte del heptahidruro, por un lado, activa el enlace C $_{\alpha}$ –H del compuesto carbonílico y por otro deshidrogena el alcohol a aldehído.³⁵

Esquema I.51. Formación de compuestos carbonílicos α,β -insaturados a partir de compuestos carbonílicos y alcoholes primarios catalizada por **I7**

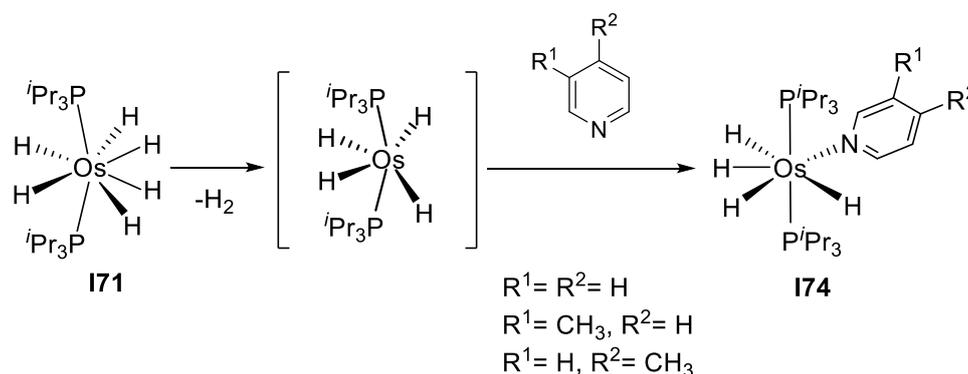


I.2.10. Reacciones de intercambio H/D

Existe un interés creciente en el desarrollo de procesos catalíticos de intercambio H/D bajo condiciones suaves y con alta regioselectividad. El uso de compuestos marcados isotópicamente con deuterio es de gran utilidad en la determinación de mecanismos de reacción. En 2015, Di Giuseppe, Castarlenas y Oro publicaron una revisión en la que analizaron los diferentes mecanismos para el intercambio H/D, en sustratos orgánicos, catalizado por

complejos de metales de transición.¹⁰⁴ Entre los sistemas analizados se encuentran los tetrahidruros $\text{OsH}_4(\text{Rpy})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (Rpy = piridina (**I74a**), 3-picolina (**I74b**), 4-picolina (**I74c**); esquema I.52) descrito por nuestro grupo, que participa en el intercambio H/D entre piridinas y benceno- d_6 , a temperatura ambiente,¹⁰⁵ y el trihidruro $[\text{IrH}_3\text{Cp}^*(\text{Pme}_3)][\text{Otf}]$ (**I75**) descrito por Bergman, que cataliza el intercambio entre acetona- d_6 y arenos funcionalizados y piridinas.¹⁰⁶ En el caso de osmio la especie activa es el tetrahidruro insaturado $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que se genera mediante la eliminación reductora de una molécula de hidrógeno del hexahidruro **I71**, mientras que en el caso de iridio la especie activa es el monohidruro insaturado $[\text{IrHCp}^*(\text{Pme}_3)]^+$, que se genera también por la eliminación reductora de una molécula de hidrógeno del catión trihidruro de **I74**.

Esquema I.52. Reacción de **I71** con piridina y piridinas metilsustituidas

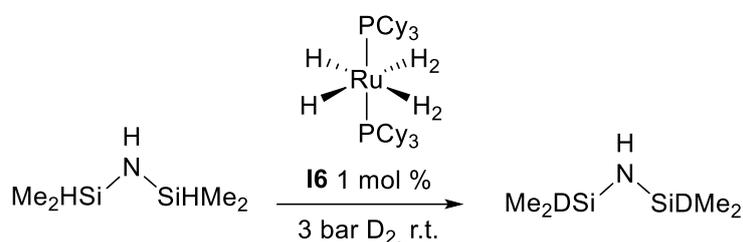


El grupo de Nikonov ha observado que el complejo trihidruro semi-sandwich de rutenio(IV) $\text{RuH}_3\text{Cp}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**I76**) cataliza el intercambio H/D entre una variedad de sustratos orgánicos y benceno- d_6 o D_2O , incluyendo grupos alifáticos. La deuteración ocurre preferentemente en grupos metilo aunque existan en la molécula posiciones activadas, tales como las benéficas o la unidad $\text{O}-\text{CH}_2$ de éteres. Las posiciones metileno y metino de cadenas alquílicas intercambian hidrógeno por deuterio cuando el sustrato tiene un grupo funcional débilmente coordinante, como por ejemplo un areno. Para sustratos con grupos dadores más fuertes, tales como heteroareños, solo se observa la activación de enlaces $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{H}$.¹⁰⁷ El

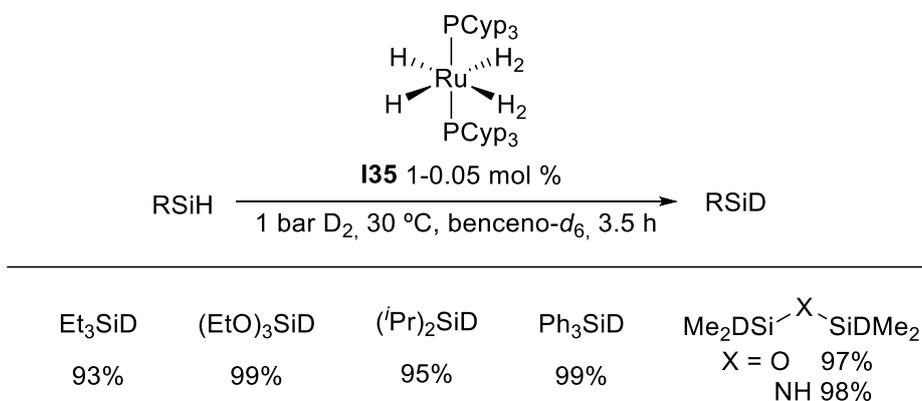
complejo trihidruro relacionado $\text{RuH}_3\text{Cp}(\text{Imes})$ (**I77**), muestra una excelente actividad catalítica en el intercambio H/D de piridinas y otros N-heterociclos, mientras que es menos activo para posiciones alifáticas, olefínicas y acetilénicas.¹⁰⁸

El complejo mixto fosfina-NHC de rutenio $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{Imes})(\text{PCy}_3)$ (**I78**) es un catalizador activo para el intercambio H/D entre benceno- d_6 y cetonas aromáticas.¹⁰⁹ El derivado análogo bis(triciclohexilfosfina) **I6** cataliza la deuteración selectiva de los enlaces Si-H del disilazano $(\text{HsiMe}_2)_2\text{NH}$ (Esquema I.53), bajo atmósfera de D_2 y en ausencia de disolvente,¹¹⁰ mientras que el compuesto relacionado bis(triciclopentilfosfina) **I35** es excepcionalmente activo para alcoxi- y clorosilanos, siloxanos y silazanos bajo las mismas condiciones (Esquema I.54).¹¹¹

Esquema I.53. Deuteración selectiva del disilazano $(\text{HsiMe}_2)_2\text{NH}$ promovida por **I6**



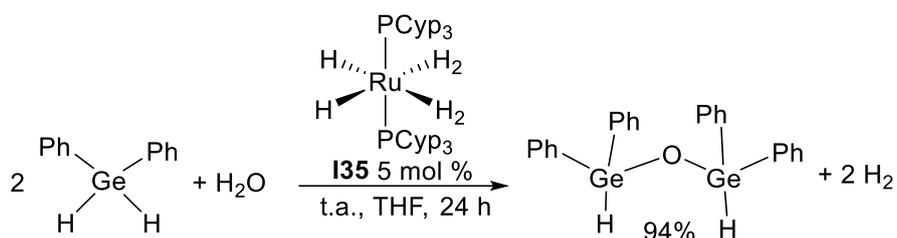
Esquema I.54. Deuteración de silanos promovida por **I35**



I.2.11. Transformación de germanos en digermoxanos

Sabo-Etienne, Grellier y colaboradores han observado que los complejos **I6** e **I35** catalizan la hidrólisis de Ph_2GeH_2 para formar el digermoxano $(\text{HPh}_2\text{Ge})_2^\circ$ (Esquema I.55). Se ha propuesto la participación de complejos dihidrógeno-germilenos en el proceso. De acuerdo con ello se ha aislado el derivado $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(=\text{GePh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (**I79**).¹¹²

Esquema I.55. Hidrólisis de Ph_2GeH_2 promovida por **I35**



I.3. Objetivos de la tesis

Esta introducción pone de manifiesto que los complejos polihidruro de metales de transición juegan un papel importante en un número notable de transformaciones catalíticas. Los polihidruros más utilizados son los de rutenio e iridio, seguidos muy de lejos por los de renio, hierro y osmio (Tabla I.4). Como se ha visto, los derivados polihidruro bis(fosfina) $\text{ReH}_7(\text{PR}_3)_2$, $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ e $\text{IrH}_5(\text{PR}_3)_2$ ocupan una posición destacada, mientras que las propiedades catalíticas del análogo de osmio $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que es capaz de llevar a cabo numerosas transformaciones estequiométricas,^{11,36,45,98} apenas se han estudiado.

El complejo d^2 -hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ activa enlaces σ tales como C-H ,^{98,113} N-H ,^{98e,114} O-H ,¹¹⁵ C-C ,¹¹⁶ C-N ¹¹⁶ y C-O ¹¹⁷ de un amplio rango de moléculas orgánicas, incluyendo β -lactamas^{114c,116a} y nucleósidos.^{114a} También es remarcable su uso como punto de partida para la preparación de nuevos emisores fosforescentes de Os(II) ^{98c,113d} y Os(IV) .^{98d-g,113c,116b,118} Este complejo se obtiene fácilmente con buen rendimiento,¹¹⁹ sus

Tabla I.4. Relación de complejos polihidruro mencionados en esta introducción ordenados por metales

Nº	Catalizador	Reacción	ref		
I7	ReH ₇ (PCy ₃) ₂	Deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios	35		
		α -Alquenilación de compuestos carbonílicos con alcoholes	35		
		α -Alquenilación de compuestos carbonílicos con nitrilos	103		
I10	ReH ₅ (triphos)	Síntesis de ésteres y amidas a partir de alcoholes y amidas	38		
I13	ReH ₇ (PR ₃) ₂ (PR ₃ = PPh, P(4-F-C ₆ H ₄) ₃ y P(4-Me-C ₆ H ₄) ₃)	Deshidrogenación de cicloalcanos	40		
I49	[ReH ₄ (Bpin)(η^2 -Hbpin){ κ^2 -H,H-(H ₂ Bpin)}] ⁺	Hidroboración de N-heterociclos	80		
I42	[FeH(η^2 -H ₂)(PP ₃)]BF ₄	Hydrogenación de CO ₂	72		
I50	FeH ₂ (η^2 -H ₂){ κ^3 -P,N,P-[C ₅ H ₃ N-2,6-(NmeP ⁱ Pr ₂) ₂]} ₂	Hidroboración de alquinos terminales	81-82		
		Dimerización de alquinos terminales	81-82		
		Acoplamiento cruzado de alquinos terminales	82		
I56	FeH ₂ (η^2 -H ₂){ κ^3 -P,N,P-[C ₅ H ₃ N-2,6-(NHP ⁱ Pr ₂) ₂]} ₂	Dimerización de alquinos terminales	81-82		
I1	[RuH(η^2 -H ₂)(N(C ₂ H ₄ PPH ₂) ₃) ⁺	Deshidrogenación de amoniaco-borano	31		
		Ciclación deshidrogenativa de diamina-monoboranos	34		
		Hydrogenación de arenos, S- y N-heterociclos	63-65		
		Reducción de CO ₂ a formaldehído con Hbpin	74-75		
		Hidroboración de alquenos cíclicos y lineales	83		
		Síntesis de BN-heterociclos	84-84		
		Hidrosililación de etileno	86-88		
I6	RuH ₂ (η^2 -H ₂) ₂ (PCy ₃) ₂	<i>Orto</i> -alquilación de cetonas aromáticas con etileno	93		
		Deuteración de disilazanos	110		
		Transformación de germanos en digermoxanos	112		
		I14	RuH ₄ (P(4-F-C ₆ H ₄) ₃) ₂	Deshidrogenación de ciclooctano	41
				I24	RuH ₂ (η^2 -H ₂){ κ^3 -P,N,P-[MeN(C ₂ H ₄ P ⁱ Bu ₂) ₂]} ₂
I25	RuH(η^2 -H ₂){ κ^3 -P,N,P-[N(C ₂ H ₄ P ⁱ Bu ₂) ₂]} ₂	Síntesis de sales de ácidos carboxílicos a partir de alcoholes	49		
		Transformación de nitrilos en iminas secundarias	60		
I31	RuH ₃ Cp(Ipr)	Transferencia de hidrógeno a iminas, nitrilos, olefinas y N-heterociclos	53		
I35	RuH ₂ (η^2 -H ₂) ₂ (PCyp ₃) ₂	Hydrogenación de nitrilos a aminas primarias	59		
		Reducción de CO ₂ a formaldehído con Hbpin	76		
		<i>Orto</i> -alquilación de cetonas aromáticas con etileno	93		
		Deuteración de silanos y disilanos	111		
I36	RuHCl(η^2 -H ₂)(PCy ₃)(L)	Hydrogenación de olefinas	61		
I43	RuH ₂ (η^2 -H ₂)(PR ₃) ₃	Hydrogenación de CO ₂	73		

I65	$\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2)\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}\}(\text{PCy}_3)_2$ (R = Me, Ph)	<i>Orto</i> -alquilación de cetonas aromáticas con etileno	91
I76	$\text{RuH}_3\text{Cp}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	Intercambio H/D entre sustratos orgánicos y benceno- d_6	107
I77	$\text{RuH}_3\text{Cp}(\text{IMes})$	Intercambio H/D piridinas y heterociclos	108
I78	$\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{IMes})(\text{PCy}_3)$	Intercambio H/D entre cetonas aromáticas y benceno- d_6	109
I79	$\text{RuH}_2(=\text{GePh}_2)(\eta^2\text{-H}_2)(\text{PCy}_3)_2$	Transformación de germanos en digermoxanos	112
I4	$\text{OsH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Deshidrogenación de amoniaco-borano	32
I8	$\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N}_{\text{py}},\text{N}_{\text{imina}}\text{-}(\text{BMePI})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios	36
		Deshidrogenación de aminas cíclicas y lineales	36
I12	$\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P},\text{N},\text{P}\text{-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Síntesis de ésteres a partir de alcoholes	39
		Síntesis de aminas secundarias a partir de alcoholes y aminas	39
		Transferencia de hidrógeno a cetonas	39
I17	$\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Deshidrogenación de aminas cíclicas	45
		Síntesis de iminas secundarias a partir de alcoholes y aminas	45
I18	$\text{OsH}_3(\text{OH})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Deshidrogenación de ácido fórmico	47
I21	$\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Dimerización de alquinos terminales	90
I26	$\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}\text{-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Síntesis de iminas secundarias a partir de alcoholes y aminas	50
I71	$\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Reacción de Tischenko	99
I73a	$\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCy})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Reacción de Tischenko	99
I74	$\text{OsH}_4(\text{Rpy})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Intercambio H/D entre piridinas y benceno- d_6	105
I9	$(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_2\text{Ir}\{\mu\text{-}(\kappa^2\text{-N}_{\text{py}},\text{N}_{\text{imina}}\text{-}(\text{BMePI})\text{-}\kappa^2\text{-N}_{\text{imina}},\text{C}_{\text{iso}}^4)\}\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)$	Deshidrogenación de alcoholes secundarios	37
I5	$[\text{Ir}(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]^+$	Deshidropolimerización de dimetilamina-borano	33
I15a	$\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	Deshidrogenación de ciclooctano	41
		α -Alquenilación de nitrilos	101
I15b	$\text{IrH}_5(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)_2$	Síntesis de glutarimidias	102
		Deshidrogenación de ciclooctano	41
I16	$\text{IrH}_4\{\kappa^3\text{-P},\text{C},\text{P}\text{-}[\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Deshidrogenación de ciclodecano sin aceptor	42
I32	$\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P},\text{N},\text{P}\text{-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Hidrogenación de ésteres	57
		Transferencia de hidrógeno a cetonas	39
I33	$\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P},\text{N},\text{P}\text{-}[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}_2)_2]\}$	Hidrogenación de iminas	56
I37	$[\text{IrH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_2]^+$	Hidrogenación de quinolinas	67
I40	$\text{IrH}_3(\text{SiHEt}_2)\{\kappa^3\text{-P},\text{C},\text{P}\text{-}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}(\text{OP}^i\text{Bu}_2)_2]\}$	Reducción de amidas terciarias con silanos	70
I66	$\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$	Borilación de arenos	95
		Sililación de arenos	96
I75	$[\text{IrH}_3\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)][\text{OTf}]$	Intercambio H/D entre arenos y acetona- d_6	106

ligandos son comerciales y particularmente útiles para el estudio del mecanismo de sus reacciones, mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{31}P . Por otro lado, los nitrilos son moléculas disponibles comercialmente que están presentes en una gran variedad de compuestos orgánicos y los grupos funcionales derivados de sus reacciones, como aminas, iminas y amidas, son moléculas importantes desde el punto de vista académico e industrial. Ante esta situación, nos propusimos investigar la reactividad estequiométrica y catalítica del complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ frente a nitrilos aromáticos y alifáticos, en presencia y en ausencia de dos moléculas sencillas pero importantísimas, como son el hidrógeno y el agua, y de compuestos de gran interés en síntesis orgánica como los boranos.

I.4. Estructura de la tesis

La memoria está estructurada en 7 capítulos. Cada uno de ellos incluye una breve introducción, la discusión de los resultados y las conclusiones obtenidas.

El capítulo 1 muestra la capacidad del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ para insertar benzonitrilos dando lugar a especies trihidruro-azavinilideno de osmio. Estos compuestos activan heterolíticamente enlaces σ , que incluyen hidrógeno molecular, agua y pinacolborano dando lugar a derivados fenilaldimina, que sufren una fuerte estabilización por ortometalación. El capítulo 2 describe la reactividad con nitrilos alifáticos que, a diferencia de los aromáticos, experimentan una reacción de activación del enlace $\text{C}(\text{sp})\text{--C}(\text{sp}^3)$, liberando los alcanos correspondientes y generando especies dinucleares formadas por dos unidades polihidruro unidas mediante un puente CN. Los capítulos 3 y 4 profundizan en las reacciones del complejo hexahidruro con nitrilos alifáticos descubriendo que bajo atmósfera de hidrógeno o en presencia de agua se inhibe la ruptura del enlace $\text{C}(\text{sp})\text{--C}(\text{sp}^3)$ y se observa la formación catalítica de aminas alifáticas secundarias simétricas y asimétricas o amidas, respectivamente. Además, se elucida el mecanismo de las reacciones implicadas.

El capítulo 5 describe la reactividad del complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ frente a boranos. En él se describe la preparación, completa caracterización y el estudio de las interacciones Os–B en los complejos trihidruro-dihidruoborato-osmio(IV), especies hidruro- $(\sigma\text{-borano elongado})\text{-}\{\text{dihidruoborato bis}(\sigma\text{ elongado})\}\text{-osmio(II)}$ y derivados dihidruro- $\{\text{bis}(\sigma\text{-aminoborano})\}\text{-osmio(II)}$. El capítulo 6 muestra que el hexahidruro de osmio es también un precursor catalítico eficiente para la dihidroboración de nitrilos alifáticos con HBpin y HBcat. El capítulo 7 describe el ensamblaje de un dihidruoborato con dos nitrilos aromáticos para formar ligandos pincer aril-diiminoborato.

La exposición de los resultados de la memoria se completa con la conclusión obtenida del trabajo y la parte experimental donde se describen las técnicas, materiales y procedimientos utilizados para la síntesis y caracterización de los productos obtenidos, en las diferentes reacciones, así como las metodologías usadas en los cálculos computacionales. Finalmente se incluye un apartado de bibliografía.

Discusión de resultados

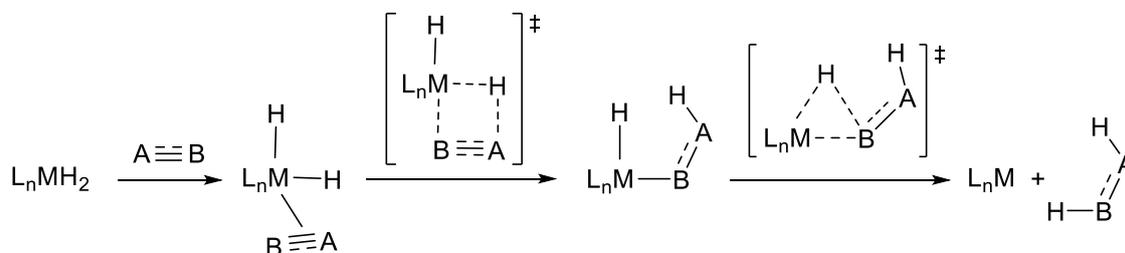
Capítulo 1

Reducción de benzonitrilos a través de intermedios osmio- azavinilideno

1.1. Introducción

Las hidrogenaciones de enlaces múltiples de moléculas orgánicas están favorecidas termodinámicamente. Sin embargo, estos procesos requieren la presencia de un catalizador que disminuya significativamente la energía de activación de las reacciones. En los procesos homogéneos promovidos por complejos de metales de transición, normalmente se requiere la formación de un intermedio dihidruro $L_nMH_2(A\equiv B)$. A continuación, estas especies evolucionan mediante la transferencia secuencial de ambos hidruros desde el metal a los átomos A y B involucrados en el enlace múltiple. Cuando estos átomos no tienen pares de electrones libres, la molécula se coordina al centro metálico a través del enlace múltiple y ambas transferencias, conocidas como inserción y eliminación reductora, son necesariamente procesos concertados que ocurren a través de estados de transición de 4- y 3-centros, respectivamente (Esquema 1.1).¹²⁰

Esquema 1.1. Hidrogenación de enlaces múltiples A–B promovida por especies dihidruro



La hidrogenación de nitrilos es un proceso importante debido al amplio uso de iminas y aminas en compuestos agroquímicos y farmacéuticos.^{58,59,121} La presencia de un par libre en el átomo de nitrógeno determina que la coordinación más frecuente del nitrilo sea κ^1-N ,¹²² si bien también se han aislado algunos complejos que presentan la coordinación η^2 - del enlace $N\equiv C$, e incluso se han caracterizado mediante difracción de rayos-X.¹²³ La existencia de dos modos de coordinación diferentes para estos sustratos hace posibles dos vías distintas para la transferencia del hidruro desde el metal al átomo de carbono $C(sp)$ y la consiguiente generación

de un intermedio azavinilideno:¹²⁴ (i) una transferencia de hidrógeno 1,3, similar a la propuesta para la formación de vinilidenos, desde especies hidruro-metal-alquínulo,¹²⁵ y (ii) una migración directa del hidruro al átomo de carbono del enlace triple coordinado.^{84b,126}

Los azavinilidenos generalmente se consideran especies análogas a los vinilidenos con un nitrógeno en la posición α . Sin embargo, son más parecidos a los carbinos. Los vinilidenos son ligandos dadores de dos electrones con una reactividad estandarizada, dominada por la adición de nucleófilos al átomo de carbono- α , mientras que el carbono- β sufre ataques de electrófilos.¹²⁷ En cambio, tanto azavinilidenos como carbinos son ligandos dadores de tres electrones. Su comportamiento químico depende de la naturaleza electrónica del fragmento metálico, aunque las diferencias entre el nitrógeno y el carbono dan lugar a diferencias significativas en la reactividad. Los carbinos coordinados a centros metálicos ricos en electrones (carbinos doblete) adicionan nucleófilos al átomo de carbono carbínico, mientras que los carbinos estabilizados por centros metálicos electrónicamente deficientes (carbinos cuartete) sufren ataques electrofílicos al carbono carbínico.¹²⁸ De manera análoga, existen dos tipos de comportamiento en la química de los azavinilidenos.¹²⁹ Algunos complejos son nucleofílicos en el átomo de nitrógeno,¹³⁰ mientras que en otros ocurre una eficiente transferencia de la nucleofilia desde el átomo de nitrógeno al átomo de carbono C(sp²), reaccionando con electrófilos en esta posición.¹³¹

La naturaleza de las especies hidruro-azavinilideno, que son la clave para la formación del producto de hidrogenación imina, apenas se ha estudiado, principalmente porque los complejos hidruro-azavinilideno son poco comunes. De hecho, de los 42 derivados azavinilideno caracterizados mediante difracción de rayos-X,¹³² solamente 3 pertenecen a esta clase: los compuestos de osmio OsHCl₂(=N=CC₅H₁₀)(PⁱPr₃)₂¹³³ y [OsHCl(=N=CMe₂)(PⁱPr₃)₂][BF₄]¹³⁴ y el derivado de wolframio WH(=N=CHTol)(κ^4 -P4) (Tol = *p*-MeC₆H₄ y P4 = meso-*o*-C₆H₄(PPhCH₂CH₂PPh₂)₂)¹³⁵ (Figura 1.1). La resistencia de estos complejos de

osmio a dar lugar a la eliminación reductora de la imina ha permitido el desarrollo de una rica química organometálica centrada en procesos de acoplamiento C–N.¹³⁶ El derivado de wolframio se preparó mediante la inserción de *p*-tolunitrilo en uno de los ligandos hidruro del tetrahidruro $\text{WH}_4(\kappa^4\text{-P4})$ y, al contrario que los compuestos de osmio, es inestable evolucionando mediante un desplazamiento de hidrógeno 1,3 desde el centro metálico al átomo de carbono $\text{C}(\text{sp}^2)$ del ligando azavinilideno (Esquema 1.2);¹³⁵ en este caso tampoco se aprecia eliminación reductora de la imina.

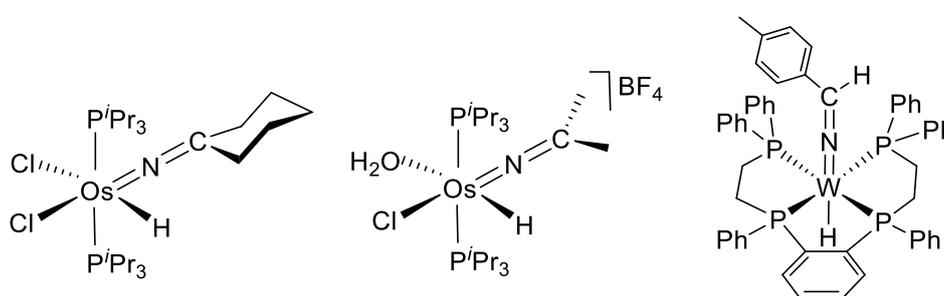
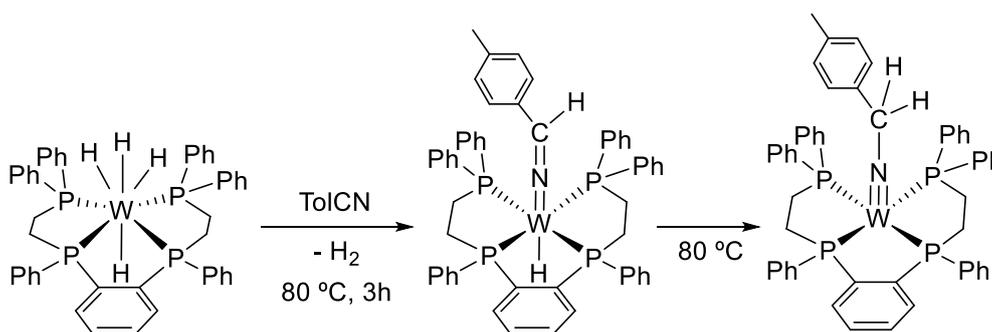


Figura 1.1. Especies hidruro-metal-azavinilideno previamente caracterizadas mediante difracción de rayos-X.

Esquema 1.2. Formación y evolución de un derivado hidruro-wolframio-azavinilideno



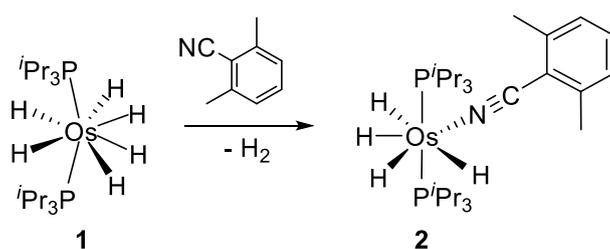
El hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) es un importante polihidruro en la química de los metales del grupo del platino, que ha demostrado ser capaz de activar un amplio rango de enlaces σ , como se ha mencionado en la introducción de esta memoria.^{11,36,45,98} Sin embargo, su capacidad para actuar como un reactivo de hidrogenación no se ha investigado, a pesar de que su alto

contenido en hidruros debería hacer pensar en él como un posible reservorio de hidrógeno. Con el fin de entender mejor la hidrogenación del triple enlace de nitrilos aromáticos, hemos estudiado las reacciones del hexahidruro **1** con estos sustratos. En este capítulo mostramos la inserción de benzonitrilos en uno de los enlaces metal-hidruro, incluyendo la caracterización de nuevos complejos polihidruro-metal-azavinilideno, el mecanismo de la inserción y el análisis del enlace osmio-azavinilideno. Además, hemos estudiado la formación de la imina desde el punto de vista experimental y teórico.

1.2. Inserción de benzonitrilos en un enlace M–H del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**)

El complejo **1** es un compuesto saturado. Sin embargo, libera fácilmente una molécula de hidrógeno para dar la especie insaturada $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**A**), que se ha atrapado previamente con difenilfosfina¹³⁷ y piridinas.¹⁰⁵ El 2,6-dimetilbenzonitrilo también es capaz de capturar esta especie. Así, en tolueno, el complejo **1** reacciona con el nitrilo para dar el derivado saturado tetrahidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-}[\text{N}\equiv\text{C}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**2**), que se aisló como un sólido naranja con un rendimiento del 70% (Esquema 1.3).

Esquema 1.3. Reacción de **1** con 2,6-dimetilbenzonitrilo



El complejo **2** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. La estructura (Figura 1.2) prueba la coordinación $\kappa^1\text{-N}$ del nitrilo al centro metálico. La geometría alrededor del átomo de osmio es la esperada para una especie saturada d^4 , es decir, una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina en posición axial (P(1)–Os–P(2), $173.64(7)^\circ$). La esfera de coordinación se completa con los hidruros y el nitrilo, que se encuentra entre H(01)

y H(04). La naturaleza clásica de la unidad OsH₄ se confirmó mediante la estructura optimizada por cálculos DFT (*Density Functional Theory*, B3LYP-D3/SDD/6-31G**), que revela una separación entre los ligandos hidruro mayor de 1.70 Å. A pesar de ello, en disolución, intercambian sus posiciones con una energía de activación muy baja. Así, aunque de acuerdo con la figura 1.2 se deberían esperar dos resonancias correspondientes a dos grupos inequivalentes de ligandos hidruro en el espectro de RMN de ¹H, solo se observa una señal a -9.90 ppm entre 298 y 173 K, en tolueno-*d*₈. Esta señal muestra, a 203 K, un valor de $T_{1(\min)}$ de 190 ± 3 ms, bajo una frecuencia de 400 MHz. De acuerdo con la presencia de dos ligandos fosfina equivalentes, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} contiene un singlete a 44.2 ppm.

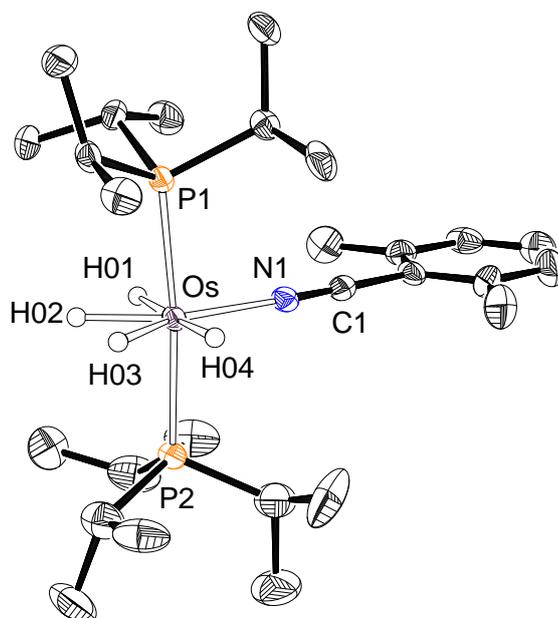
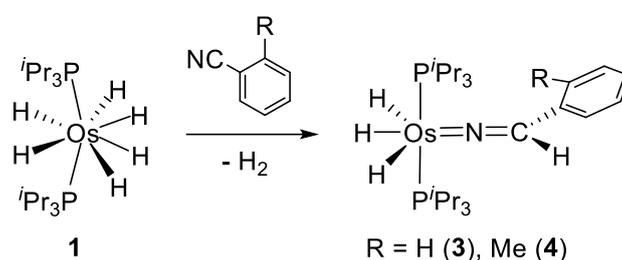


Figura 1.2. Diagrama molecular del complejo **2** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruro) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada por DFT (entre corchetes): Os–H(01) = 1.583(13) [1.685], Os–H(02) = 1.584(13) [1.626], Os–H(03) = 1.583(13) [1.626], Os–H(04) = 1.586(13) [1.687], Os–P(1) = 2.3193(18) [2.365], Os–P(2) = 2.3164(19) [2.364], Os–N(1) = 2.080(5) [2.081], C(1)–N(1) = 1.136(7) [1.163], H(01)–H(02) = [1.87], H(02)–H(03) = [1.70], H(03)–H(04) = [1.84]; P(1)–Os–P(2) = 173.64(7) [174.7], H(01)–Os–H(02) = 61(3) [68.8], H(02)–Os–H(03) = 61(3) [63.2], H(03)–Os–H(04) = 57(3) [67.0], H(01)–Os–H(04) = 175(3) [160.6], H(01)–Os–N(1) = 86(2) [79.1], H(04)–Os–N(1) = 94(2) [81.5], Os–N(1)–C(1) = 177.7(5) [178.1].

El complejo **2** es térmicamente estable frente a la inserción del triple enlace C–N en uno de los enlaces Os–H, durante al menos 3 días, en tolueno a 120 °C. Por el contrario, los nitrilos benzonitrilo y 2-metilbenzonitrilo sufren inserción. El tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno o tetrahidrofurano con ambos nitrilos, a 80 °C, da lugar a la formación cuantitativa de los derivados azavinilideno $\text{OsH}_3(=\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{R})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (R = H (**3**) o Me (**4**)), que se aislaron como sólidos amarillos (Esquema 1.4).

Esquema 1.4. Inserción de benzonitrilos en uno de los enlaces Os–H de **1**



La estructura de estos compuestos se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos-X de un monocristal de **3**. La figura 1.3 muestra una vista de la molécula. La estructura, que posee simetría C_s , se asemeja a las de los compuestos $\text{OsH}_3\text{X}(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ y $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3$ y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ o I),¹³⁸ $\text{OsH}_3(\text{OR}_f)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{OR}_f = \text{OCH}_2\text{CF}_3, \text{OCH}(\text{CF}_3)_2$),¹³⁹ $\text{OsH}_3(\text{OPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$,^{115b} $\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$,¹⁴⁰ y $\text{OsH}(\text{Bcat})_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (Bcat = catecolborilo).¹⁴¹ Los ligandos fosfina se disponen mutuamente *trans* (P(1)–Os–P(2), 170.62(3)°), mientras que los ligandos hidruro y el grupo azavinilideno se encuentran en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P. Las características más reseñables de estas especies son los ángulos en este plano de 116.4(14)° (N(1)–Os–H(01)), 57.0(18)° (H(01)–Os–H(02)), 76.0(19)° (H(02)–Os–H(03)) y 110.0(14)° (H(03)–Os–N(1)), los cuales se desvían notablemente de 90°. Estas especies de osmio(IV) hexacoordinadas sufren una distorsión de la geometría octaédrica para desestabilizar uno de los orbitales t_{2g} y estabilizar los otros dos, convirtiéndose así en diamagnéticas. Sorprendentemente, a diferencia de **3**, los complejos

azavinilideno $\text{OsHCl}_2(=\text{N}=\text{CC}_5\text{H}_{10})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, $\text{OsCl}_3(=\text{N}=\text{CC}_5\text{H}_{10})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$,¹³³ y $\text{OsHCl}(=\text{N}=\text{CMe}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ¹³⁴ presentan estructuras octaédricas con ángulos cercanos al valor ideal de 90° en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P, a pesar de ser también especies hexacoordinadas de osmio(IV). Las estructuras de estos últimos complejos azavinilideno son similares a las de los derivados hidruro-osmio-carbino $\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ¹⁴² y $[\text{OsH}(\equiv\text{CR})(\text{NCCH}_3)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^{2+}$.¹⁴³ También existen diferencias significativas entre las distancias de enlace encontradas en **3** y las publicadas previamente para los otros compuestos osmio-azavinilideno. Así, la distancia osmio-azavinilideno de $1.880(3) \text{ \AA}$ en **3** es entre 0.11 y 0.05 \AA más larga que las encontradas en los complejos publicados previamente, mientras que los enlaces Os–P en **3** (Os–P(1), $2.3476(8)$; Os–P(2), $2.3366(8)$) son entre 0.14 y 0.07 \AA más cortos. Estos hechos sugieren que existen importantes diferencias en la situación del enlace osmio-azavinilideno, como veremos más adelante.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **3** y **4** concuerdan con la estructura mostrada en la figura 1.3. De acuerdo con la presencia de tres ligandos hidruro inequivalentes en estas moléculas, el espectro de RMN de ^1H , en benceno- d_6 , a temperatura ambiente contiene tres resonancias a campo alto entre -10.0 y -11.5 ppm. Dos de ellas son anchas, lo cual no es sorprendente puesto que la barrera de activación para la rotación del ligando azavinilideno alrededor del eje Os–N–C en este tipo de compuestos está de acuerdo con un proceso lento.¹³³ La señal correspondiente al átomo de hidrógeno CH de la función azavinilideno se observa alrededor de 5 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia debida al átomo de carbono $\text{C}(\text{sp}^2)$ de la unidad azavinilideno aparece como un triplete ($^3J_{\text{C-P}} = 4.1 \text{ Hz}$) a 146.1 ppm para **3** y a 142.0 ppm para **4**. Otra característica de estos complejos es la presencia de singletes aproximadamente a 38 ppm en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, correspondientes a los ligandos fosfina equivalentes.

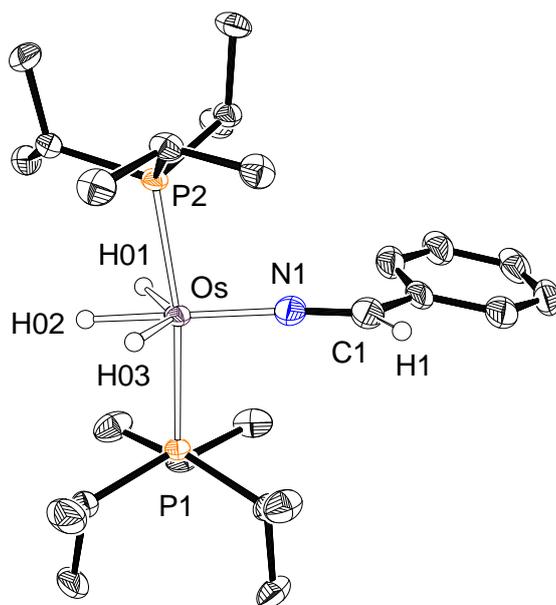


Figura 1.3. Diagrama molecular del complejo **3** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruro y el hidrógeno de la unidad N=CH) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada por DFT (entre corchetes): Os–H(01) = 1.583(10) [1.609], Os–H(02) = 1.587(10) [1.676], Os–H(03) = 1.580(10) [1.627], Os–N(1) = 1.880(3) [1.884], Os–P(1) = 2.3476(8) [2.377], Os–P(2) = 2.3366(8) [2.386], N(1)–C(1) = 1.283(5) [1.272]; P(1)–Os–P(2) = 170.62(3) [174.7], H(01)–Os–H(02) = 57.0(18) [64.1], H(02)–Os–H(03) = 76.0(19) [61.6], N(1)–Os–H(01) = 116.4(14) [123.6], N(1)–Os–H(02) = 172.7(14) [174.8], N(1)–Os–H(03) = 111.0(14) [123.6], Os–N(1)–C(1) = 175.9(3) [169.6].

1.3. Mecanismo de la inserción

Para obtener información acerca del mecanismo de la inserción de los ligandos nitrilo en uno de los enlaces Os–H de **1**, hemos llevado a cabo cálculos DFT (B3LYP-D3/SDD/6-31G**) de la reacción con benzonitrilo, partiendo desde el tetrahidruro $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N}(\text{N}\equiv\text{CPh})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**B**), el compuesto análogo a **2** con benzonitrilo. Las variaciones de energía libre (ΔG) se han calculado en tolueno a 298.15 K.

En primer lugar, se consideró la formación de **3** a partir de **B** mediante una transferencia de hidrógeno 1,3 desde el centro metálico al átomo de carbono C(sp) del nitrilo. La energía de activación calculada para este proceso, $64.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, es demasiado elevada teniendo en

cuenta las observaciones experimentales. A la vista de esto, se decidió investigar la migración a través de un intermedio $\text{Os}(\eta^2\text{-N}\equiv\text{R})$ (Figura 1.4).

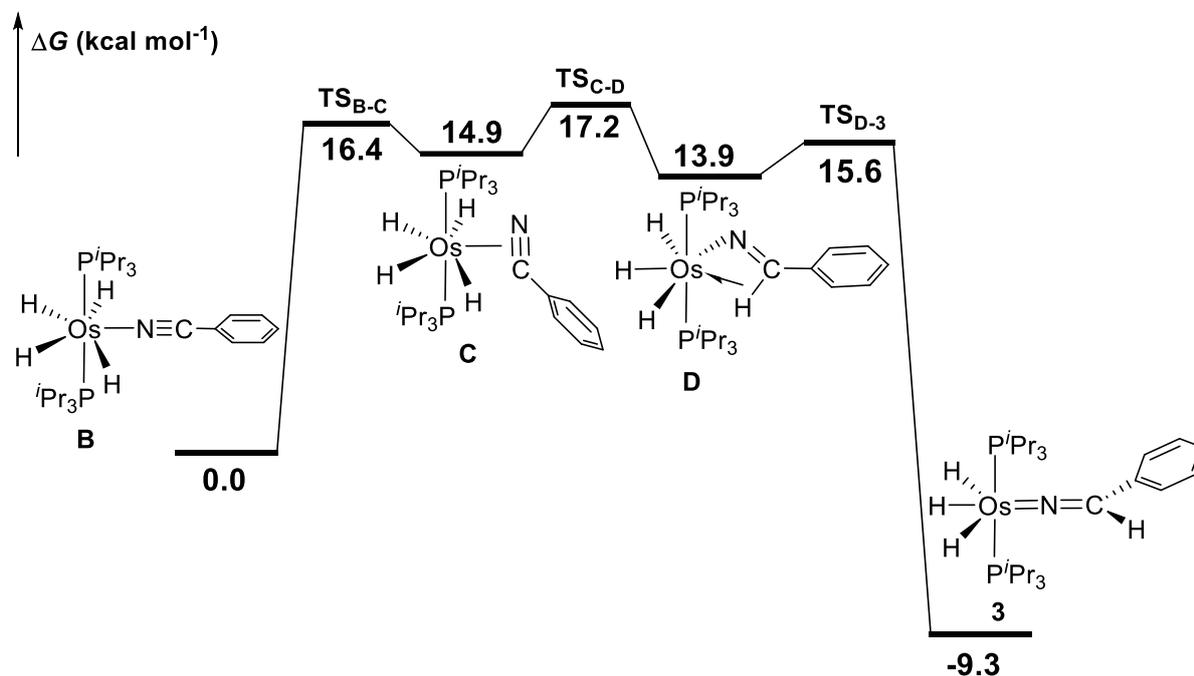


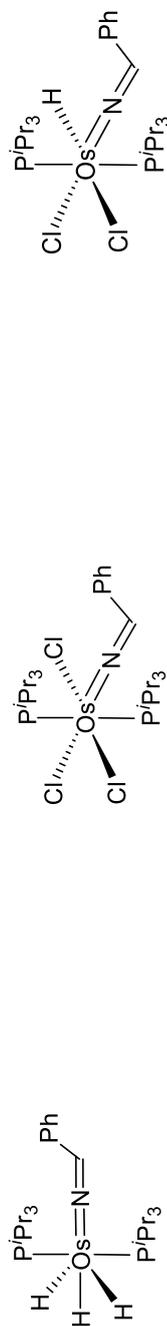
Figura 1.4. Perfil de energía calculado para la inserción del nitrilo en uno de los enlaces Os-H a través de un intermedio $\text{Os}(\eta^2\text{-N}\equiv\text{R})$.

Inicialmente consideramos la isomerización de **B** al derivado $\eta^2\text{-N}\equiv\text{CR}$ $\text{OsH}_4(\eta^2\text{-N}\equiv\text{CPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**C**). Esta transformación tiene una energía de activación de 16.4 kcal mol⁻¹ (TS_{B-C}) y es endergónica por 14.9 kcal mol⁻¹. El cambio en el modo de coordinación da lugar al alargamiento de los enlaces C-N y Os-N. Así, el enlace C-N pasa de una distancia de 1.163 Å en **B** a 1.212 Å en **C** y el enlace Os-N de 2.080 Å en **B** a 2.236 Å en **C**. La posterior migración de uno de los ligandos hidruro desde el centro metálico al carbono coordinado es la etapa limitante de la velocidad para la formación de **3**. Tiene lugar con una energía de activación de 17.2 kcal mol⁻¹ (TS_{C-D}), 0.8 kcal mol⁻¹ más alta que la isomerización previa. La migración da el intermedio **D**, que es 1.0 kcal mol⁻¹ más estable que **C**. Puede describirse como un complejo bencilidenamido, que satura la deficiencia electrónica del centro metálico con una interacción agóstica Os-H-C. La ruptura de esta y la apertura el ángulo

Os–N–C desde 83.0° hasta 169.6° da finalmente el ligando azavinilideno con una barrera de solo 1.7 kcal mol⁻¹ (TSD-3). La alta exergonicidad calculada para el proceso (-23.2 kcal mol⁻¹) compensa la isomerización endergónica previa e impulsa la reacción de migración hacia adelante.

1.4. Estudio del enlace osmio-azavinilideno

El enlace osmio-azavinilideno del complejo **3** se ha analizado y comparado con el de los compuestos previamente descritos OsHCl₂(=N=CC₅H₁₀)(PⁱPr₃)₂ y OsCl₃(=N=CC₅H₁₀)(PⁱPr₃)₂,¹³³ mediante el método EDA-NOCV (*Energy Decomposition Analysis-Natural Orbitals for Chemical Valence*). La unidad ciclohexilideno del ligando azavinilideno de los compuestos previamente descritos se reemplazó por bencilideno para homogeneizar los cálculos. Con este fin, hemos explorado la naturaleza del enlace Os–N considerando dos situaciones de enlace diferentes: (i) enlace dativo entre fragmentos en estado singlete, usando fragmentos cargados ([OsH₃(PⁱPr₃)₂]⁺, [OsCl₃(PⁱPr₃)₂]⁺, [OsHCl₂(PⁱPr₃)₂]⁺ y [N=CHPh]⁻), y (ii) enlace por compartición de electrones junto con enlace dativo, donde los fragmentos metálicos ([OsH₃(PⁱPr₃)₂][•], [OsCl₃(PⁱPr₃)₂][•], [OsHCl₂(PⁱPr₃)₂][•]) y el ligando azavinilideno ([N=CHPh][•]) se calcularon en estado doblete (Tabla 1.1). Como se ha demostrado previamente, el cálculo que proporciona el término orbital ΔE_{orb} más pequeño, y por lo tanto el menor cambio en la estructura electrónica de los fragmentos, como resultado de la formación del enlace, es el que ofrece una mejor descripción del tipo de enlace.¹⁴⁴ De acuerdo con los datos recogidos en la tabla 1.1, es evidente que para el complejo **3**, la descripción del enlace Os–N dativo es mejor que la mixta de compartición de electrones y enlace dativo.¹⁴⁵ Esta situación es notablemente diferente en los complejos modelo de aquellos publicados previamente, que poseen ligandos cloruro, OsHCl₂(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂ y OsCl₃(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂. Para estos últimos, la situación de enlace mixto por compartición de electrones y dativo es la que mejor describe la interacción Os–N. En este contexto, es importante mencionar qué cálculos DFT al nivel teórico

Tablas 1.1. Resultados del análisis EDA-NOCV calculado con el nivel ZORA-BP86-D3/TZ2P//BP86-D3/def2-SVP^a


3

Enlace	Dativo	Compartición de Electrones/ Dativo	Dativo	Compartición de Electrones/ Dativo	Dativo	Compartición de Electrones/ Dativo
Fragmentos	[Os] ⁺ [N=CHPh] ⁻	[Os] [•] (d) [N=CHPh] [•] (d)	[Os] ⁺ [N=CHPh] ⁻	[Os] [•] (d) [N=CHPh] [•] (d)	[Os] ⁺ [N=CHPh] ⁻	[Os] [•] (d) [N=CHPh] [•] (d)
ΔE_{int}	-202.2	-104.4	-251.1	-112	-258.5	-117.4
ΔE_{Pauli}	244.2	285.2	350.1	210	347.1	293.6
ΔE_{orb}^b	-154.7 (34.6%)	-184.5 (47.4%)	-251.2 (41.8%)	-161.9 (50.3%)	-268.9 (45.0%)	-205.8 (50.1%)
ΔE_{disp}^b	-14.3 (3.2%)	-16.2 (4.1%)	-16.2 (2.7%)	-14.3 (4.4%)	-15.7 (2.6%)	-15.7 (3.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\rho_1)^c$	-50.9 (32.9%)	-67.5 (36.6%)	-104.5 (41.6%)	-81.9 (50.6%)	-127.0 (47.2%)	-92.5 (44.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\rho_2)^c$	-27.7 (17.9%)	-36.5 (19.8%)	-33.1 (13.2%)	-28.5 (17.6%)	-35.0 (13.5%)	-37.6 (18.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\rho_3)^c$	-47.0 (30.4%)	-63.3 (34.4%)	-75.2 (29.9%)	-36.9 (22.8%)	-69.5 (7.9%)	-57.3 (27.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}(\text{rest})^c$	-29.1 (18.8%)	-17.0 (9.2%)	-38.4 (15.3%)	-14.6 (9.0%)	-37.4 (13.9%)	-18.4 (8.9%)

^aLos valores de energía se dan en kcal mol⁻¹. ^bLos valores entre paréntesis indican la contribución a las interacciones atractivas totales ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}}$). ^c Los valores entre paréntesis representan la contribución al total de las interacciones covalentes (ΔE_{orb}).

BP86-D3(BJ)/del2-TZVPP habían mostrado previamente que ligandos carbino electrofílicos también se unen mediante una mezcla de enlace dativo (donación σ y retrodonación π) y un enlace π por compartición de electrones entre fragmentos en estado doblete. Los cálculos EDA-NOCV de carbinos nucleófilos usando especies de capa abierta en su estado electrónico cuartete dieron valores de ΔE_{orb} similares a los de fragmentos neutros en su estado electrónico doblete.¹⁴⁶

El análisis cuantitativo de las distintas contribuciones al término orbital, ΔE_{orb} , usando el método NOCV, indica que en **3** existen tres interacciones principales entre el fragmento metálico y el ligando azavinilideno (ver tabla 1.1). Como se observa en la figura 1.5, las densidades de deformación $\Delta E(\rho_1)$ y $\Delta E(\rho_3)$ corresponden a la donación de densidad electrónica desde dos pares libres del nitrógeno al fragmento del metal de transición, donación π (en el plano) y donación σ , respectivamente, mientras que $\Delta E(\rho_2)$ corresponde a la retrodonación π desde el metal de transición al orbital molecular $\pi^*(\text{N}=\text{C})$. Como se muestra en la figura 1.5 y la tabla 1.1, esta retrodonación π es significativamente más débil que las interacciones en el plano (*i.e.*, enlace σ y donación π), contribuyendo estas últimas en una extensión similar.

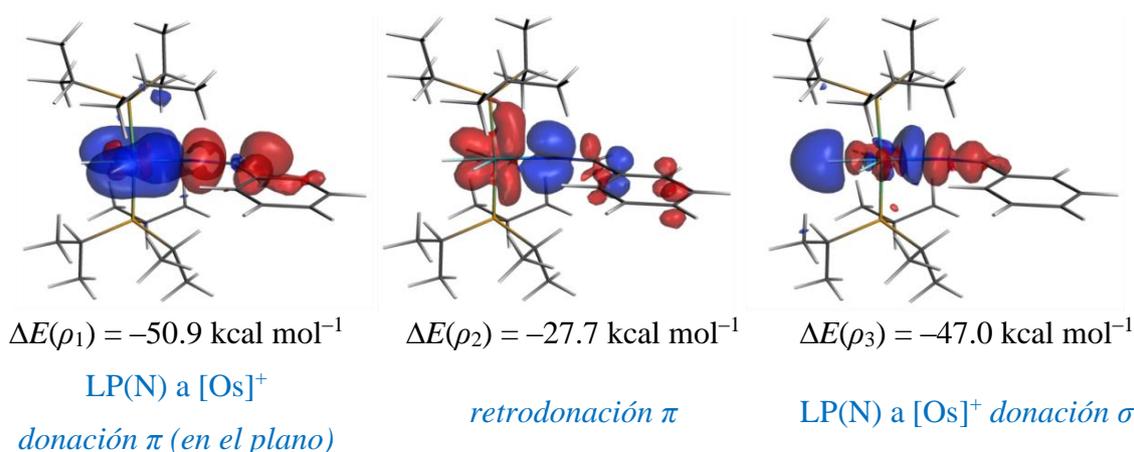


Figura 1.5. Gráficas de la densidad de deformación $\Delta\rho$ asociada con las interacciones orbitales principales para el enlace Os–N en el compuesto **3**. La dirección del flujo de carga va del rojo al azul.

Las diferencias en la situación del enlace osmio-azavinilideno también se reflejan en las cargas de los átomos del enlace C=N y en las de los ligandos hidruro. La figura 1.6 recoge las cargas parciales de dichos átomos calculadas mediante el método NBO (*Natural Bond Order*) al nivel BP86-D3/def2-SVP. El átomo de nitrógeno del ligando azavinilideno de **3** posee una carga negativa que es al menos el doble de la observada para el átomo de nitrógeno de los derivados clorados. Por otro lado, mientras que la carga del carbono del azavinilideno de **3** es ligeramente positiva, las de los análogos clorados son ligeramente negativas. Curiosamente, uno de los ligandos hidruro del complejo trihidruro **3** es levemente positivo, mientras que los otros dos y el del complejo relacionado hidruro-cloruro son ligeramente negativos.

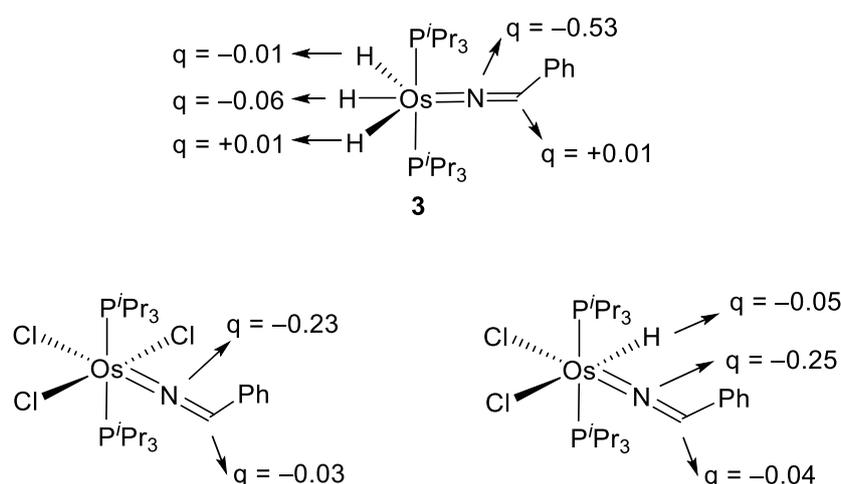


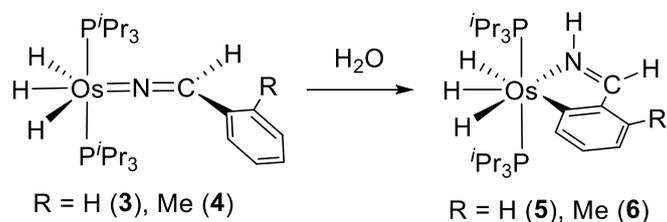
Figura 1.6. Cargas Parciales NBO calculadas (nivel de cálculo BP86-D3/def2-SVP).

1.5. Formación de la imina

Los complejos azavinilideno **3** y **4** son estables en tetrahidrofurano, a 80 °C, durante al menos 24 h. Bajo las mismas condiciones en tolueno, evolucionan hacia los derivados fenilmetanimina ortometalados $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-(NH=CHC}_6\text{H}_3\text{R)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (R = H (**5**), Me (**6**)) con un rendimiento del 25%. La transformación es cuantitativa en presencia de 1 equivalente de agua, tras 2 horas en tetrahidrofurano y tras 10 minutos en tolueno (Esquema 1.5). La participación de agua en el proceso de isomerización se confirmó mediante la reacción de **3**

con D₂O en tetrahidrofurano, que dio selectiva y cuantitativamente OsH₃{κ²-N,C-(ND=CHC₆H₃R)}(P^{*i*}Pr₃)₂ (**5-d**).

Esquema 1.5. Isomerización de los azavinilidenos: formación de aldminas ortometaladas



Los complejos **5** y **6** se aislaron como sólidos rojos con rendimientos de 86% y 80%, respetivamente. La isomerización respecto a sus precursores se confirmó mediante el análisis de difracción de rayos-X de la estructura de **5**. La figura 1.7 muestra una vista de la molécula. La geometría alrededor del átomo de osmio se puede racionalizar como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina en posición axial (P(1)–Os–P(2), 164.12(4)°). Los ligandos hidruro y el grupo quelato (N(1)–Os–C(1), 74.74(16)°) se encuentran en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P. Las distancias de enlace Os–N(1) y Os–C(1) de 2.121(4) y 2.123(5) Å, respectivamente, están de acuerdo con enlaces sencillos, mientras que la distancia del enlace N(1)–C(1) de 1.298(6) Å apoya la existencia de un doble enlace. Todas ellas concuerdan bien con las encontradas previamente en otros compuestos de osmio que contienen iminas ortometaladas.^{140,147}

Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} de **3** y **4** concuerdan con la estructura mostrada en la figura 1.7. De acuerdo con la presencia de tres ligandos hidruro inequivalentes en estas moléculas, sus espectros de RMN de ¹H, en tolueno-*d*₈, a 198 K poseen 3 resonancias a campo alto, a –7.44, –10.44 y –11.06 ppm para **5** y –7.44, –9.91 y –10.82 ppm para **6**. En la región de campo bajo de los espectros, las características más reseñables son las señales correspondientes a los protones NH y CH de la imina, que aparecen a 9.88 y 8.06 ppm para **5**

y a 9.97 y 8.41 ppm para **6**, respectivamente. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la señal correspondiente al átomo de carbono unido al metal se observa a 193.4 ppm para **5** y a 194.9 ppm para **6**, mientras que la resonancia debida al átomo de carbono de la unidad imina aparece a 171.7 ppm para **5** y a 169.0 ppm para **6**. Ambas señales se observan como tripletes con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de aproximadamente 6 Hz y constantes de acoplamiento $^3J_{\text{C-P}}$ de unos 3 Hz. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contienen singletes en torno a 26 ppm para los ligandos fosfina equivalentes.

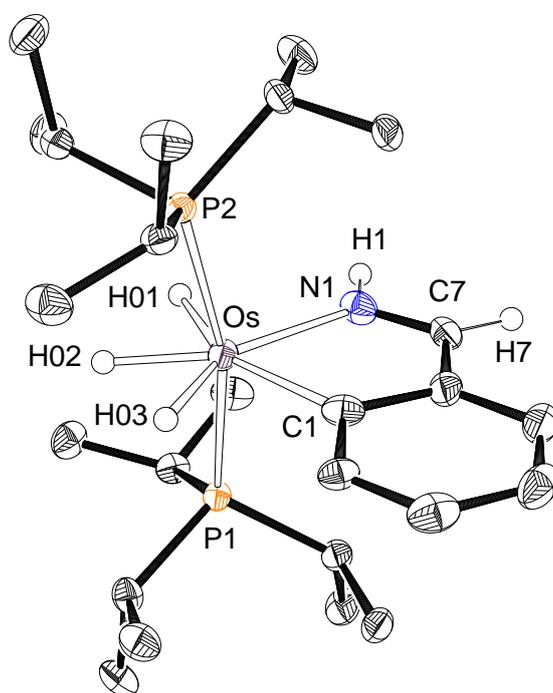


Figura 1.7. Diagrama molecular del complejo **5** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros y los de la unidad $\text{NH}=\text{CH}$) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada por DFT (entre corchetes): $\text{Os-H}(01) = 1.590(10)$ [1.666], $\text{Os-H}(02) = 1.585(10)$ [1.627], $\text{Os-H}(03) = 1.571(10)$ [1.615], $\text{Os-P}(1) = 2.3400(10)$ [2.375], $\text{Os-P}(2) = 2.3357(10)$ [2.379], $\text{Os-N}(1) = 2.121(4)$ [2.154], $\text{Os-C}(1) = 2.123(5)$ [2.146], $\text{N}(1)-\text{C}(7) = 1.298(6)$ [1.301]; $\text{P}(1)-\text{Os}-\text{P}(2) = 165.12(4)$ [169.0], $\text{H}(01)-\text{Os}-\text{H}(02) = 66(2)$ [64.7], $\text{H}(02)-\text{Os}-\text{H}(03) = 64(2)$ [62.4], $\text{N}(1)-\text{Os}-\text{C}(1) = 74.74(16)$ [74.6].

1.6. Mecanismo de la isomerización

La formación de **5** y **6** como resultado de la isomerización de los precursores azavinilideno **3** y **4**, respectivamente, implica la migración del hidruro electrofílico desde el centro metálico al átomo de nitrógeno nucleofílico del grupo azavinilideno para dar intermedios dihidruro-osmio-aldimina, que evolucionan mediante la adición oxidante de un enlace *o*-CH del sustituyente fenilo de la aldimina. De acuerdo con la formación de **5-d**, la migración del hidruro está promovida por agua, que actúa como una lanzadera de protones. Para confirmar esto y para entender los detalles del proceso, se han llevado a cabo cálculos DFT (B3LYP-D3/SDD/6-31G**). Las variaciones de energía libre (ΔG) se calcularon en tolueno a temperatura ambiente. En primer lugar, estudiamos el proceso sin la participación de agua y a continuación comparamos los resultados con los obtenidos en presencia de agua.

La figura 1.8 resume el perfil de energía de la isomerización en ausencia de agua. La migración directa del hidruro al átomo de nitrógeno tiene lugar a través del esperado estado de transición de tres centros **TS_{3-E}** con una energía de activación de $31.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, que de hecho es alta. La migración da lugar al intermedio dihidruro-osmio-aldimina **E**, que es $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el complejo azavinilideno inicial. El intermedio **E** satura el centro metálico mediante una interacción agóstica entre el centro metálico y el enlace *o*-CH del sustituyente fenilo de la imina. La interacción agóstica está apoyada por las distancias calculadas Os–H, Os–C y C–H de 1.822, 2.355 y 1.169 Å, respectivamente, las cuales son similares a las publicadas para interacciones agósticas Os–H–C caracterizadas mediante análisis de difracción de rayos-X.^{98b,d,118a,148} La ruptura del enlace C–H coordinado tiene lugar con una energía de activación de $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**TS_{E-5}**) y da lugar al producto de reacción.

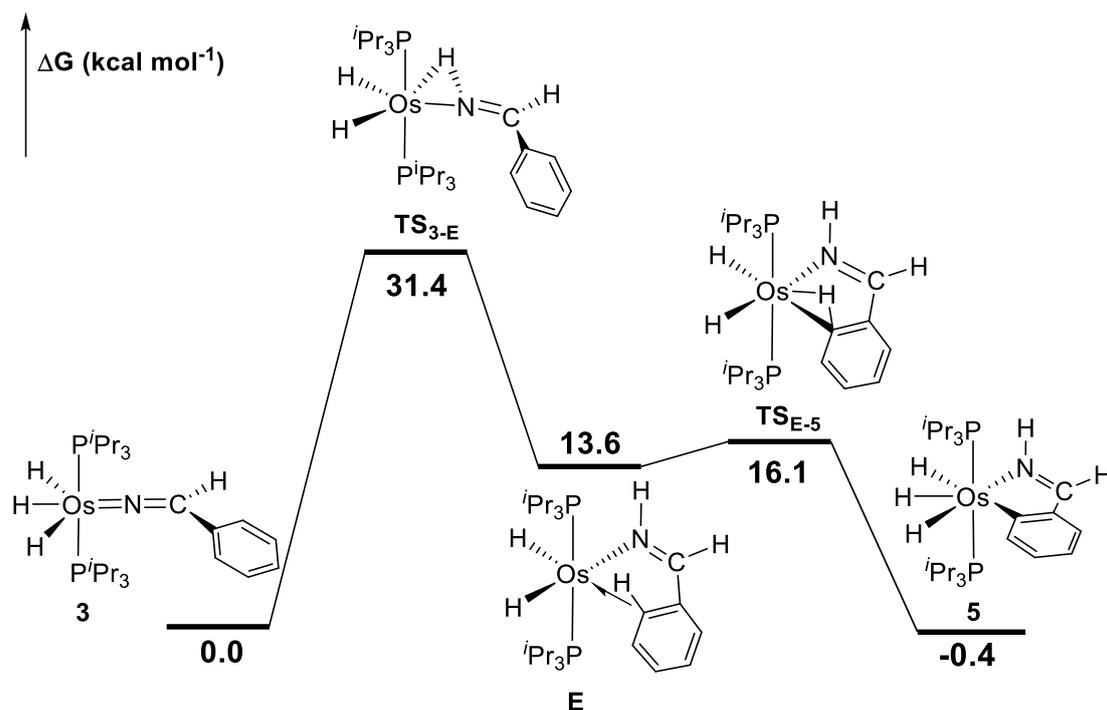


Figura 1.8. Perfil de energía calculado para la isomerización de 3 a 5 en ausencia de agua.

La lanzadera de protones, formada por tres moléculas de agua asociadas consecutivamente mediante enlaces de hidrógeno, disminuye significativamente la barrera para la migración del ligando hidruro, hasta 19.6 kcal mol⁻¹ cuando la molécula central de agua se coordina al átomo de osmio (Figura 1.9). La coordinación tiene una energía de activación de 5.6 kcal mol⁻¹ (TS_{3-F}) y da lugar al intermedio F, que posee un átomo de hidrógeno de la molécula de agua de un extremo de la lanzadera en la proximidad del átomo de nitrógeno mientras que el átomo de oxígeno de la molécula del otro extremo se sitúa cerca del hidruro electrófilo. Tras la coordinación, la migración del hidruro asistida por la lanzadera tiene lugar en dos etapas. Aunque una migración concertada en un solo paso también tiene una barrera (28.7 kcal mol⁻¹) menor que la que existe en ausencia de agua (31.4 kcal mol⁻¹), esta reducción es significativamente más pequeña (2.4 vs 11.8 kcal mol⁻¹). La primera etapa implica la transferencia concertada de un átomo de hidrógeno desde la molécula de agua coordinada hasta el átomo de nitrógeno, asistida por la molécula de agua más cercana a este átomo. Este proceso

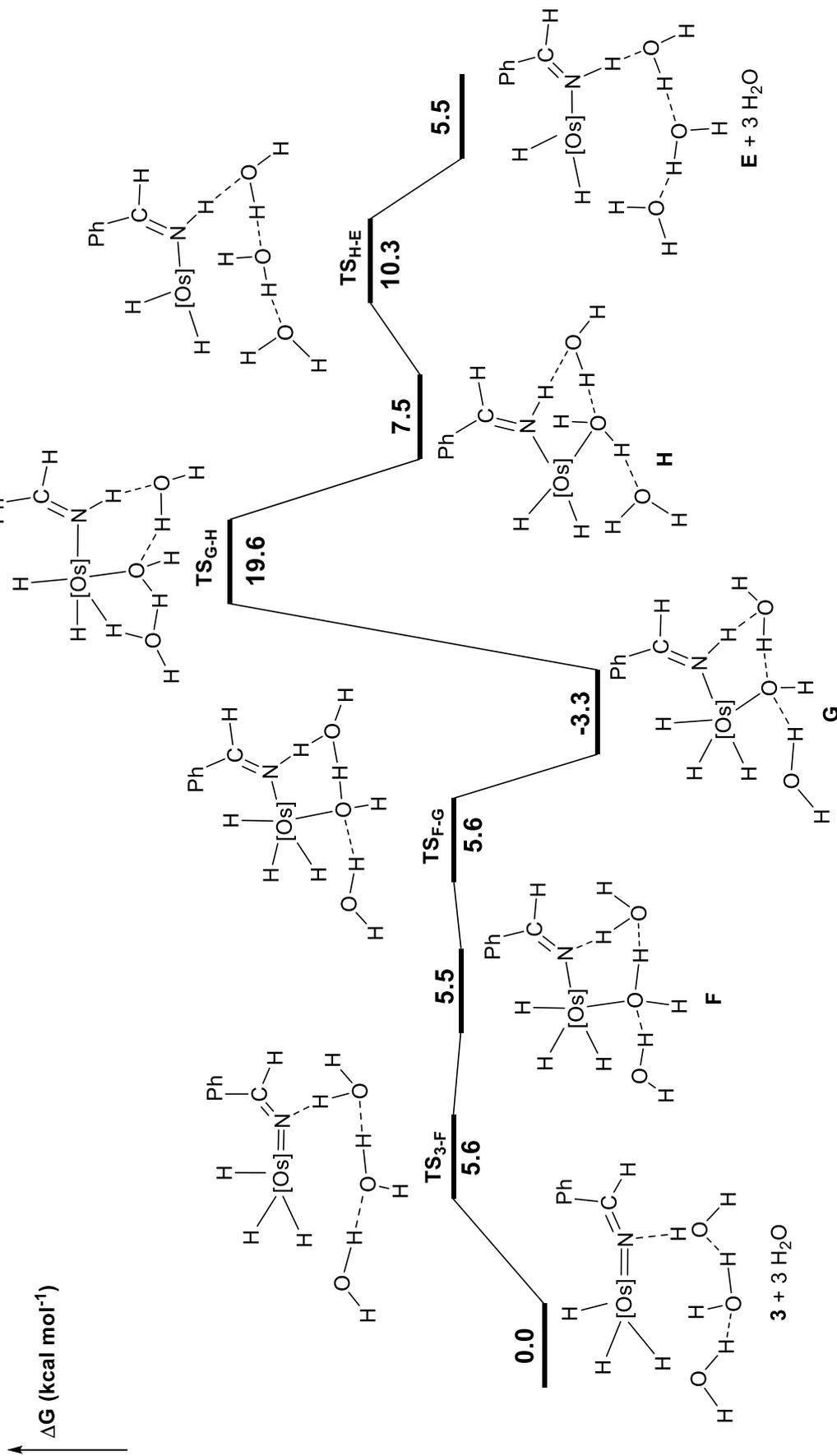


Figura 1.9. Perfil de energía calculado para la migración del hidruro asistida por agua.

tiene una energía de activación muy baja de solo $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{TS}_{\text{F-G}}$) y genera el intermedio hidroxosmioimina **G**, donde el ligando hidroxosmio está estabilizado mediante enlaces de hidrógeno entre él y las moléculas de agua de los extremos de la lanzadera. El intermedio **G** es $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que el sistema inicial formado por el complejo azavinilideno **3** y tres moléculas de agua. La segunda etapa consiste en la regeneración de la molécula de agua coordinada como resultado de la migración concertada del hidruro electrofílico al grupo hidróxido a través del intermedio dihidrurosmioimina **H**. Su energía de activación de $22.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{TS}_{\text{G-H}}$) es la más alta de todo el proceso. La disociación de la molécula de agua del centro metálico da lugar al derivado dihidrurosmioimina **E**, rodeado por las tres moléculas de agua, que finalmente da **5**. Esta disociación ocurre con una pequeña barrera de $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{TS}_{\text{H-E}}$).

1.7. Carácter dual nucleofílico y electrofílico de los complejos trihidrurosmioazavinilideno

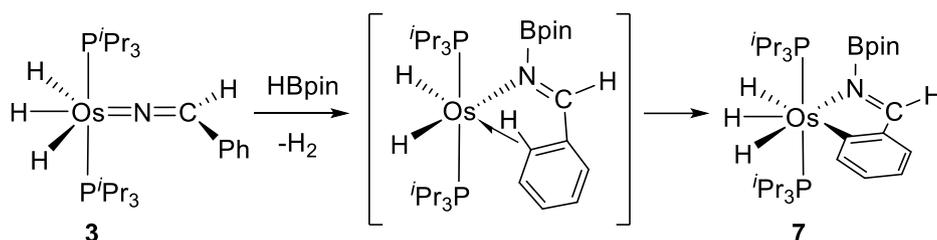
Los complejos **3** y **4** contienen un ligando hidruro electrofílico y un átomo de nitrógeno nucleofílico. Por lo tanto, son combinación de un ácido de Lewis y una base de Lewis que se encuentran cinéticamente impedidos para la formación de la imina y de este modo previenen la evolución de **3** y **4** hacia los derivados aldimina ortometalados **5** y **6**, respectivamente (Figura 1.8).

La presencia de ambos centros en **3** y **4** debería conferirles reactividad de pares de Lewis frustrados. Puesto que la característica más reseñable de un par de Lewis frustrado es su habilidad para activar enlaces σ ,^{149,150} decidimos estudiar las reacciones de **3** con pinacolborano (HBpin) e hidrógeno molecular para confirmar este carácter.

Los resultados prueban lo esperado. El par formado por el hidruro electrofílico y el átomo de nitrógeno del azavinilideno produce la ruptura heterolítica del enlace $\sigma\text{-H-B}$ del borano en

tolueno, a 80 °C. La reacción da lugar a hidrógeno molecular y a una especie dihidruro-osmio-aldimina, que experimenta la adición oxidante de un enlace *o*-CH del sustituyente fenilo de la imina para dar $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,C-[N(Bpin)=CHC}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7** en el esquema 1.6). De acuerdo con la formación de **7**, el complejo **3** isomeriza a **5** bajo 1 atmósfera de H_2 .

Esquema 1.6. Reacción de **3** con HBpin



Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7**, en tolueno-*d*₈, concuerdan con los de **5** y **6**. Así, a 183 K, el espectro de RMN de ^1H muestra tres resonancias hidruro a -6.25 , -10.60 y -11.10 ppm, mientras que la señal debida al átomo de hidrógeno CH de la imina se observa a 9.49 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las resonancias correspondientes al átomo de carbono metalado y al del grupo imina aparecen a 204.0 ppm ($^2J_{\text{C-P}} = 5.6$ Hz) y 181.1 ppm ($^3J_{\text{C-P}} = 3.3$ Hz), respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 26.0 ppm para los ligandos fosfina equivalentes. Otra característica de esta molécula es una señal ancha a 26 ppm, en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, debido al sustituyente Bpin unido al átomo de nitrógeno.

1.8. Conclusiones

Este capítulo muestra la reducción estequiométrica del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ de benzonitrilos promovida por el hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) y la subsiguiente ortometalación de las fenilaldiminas resultantes. Además, analiza los pormenores de los procesos de transferencia de dos ligandos hidruro desde el centro metálico a los átomos que forman el triple enlace.

La inserción de los sustratos en uno de los enlaces Os–H del polihidruro tiene lugar a través de un intermedio $\text{Os}(\eta^2\text{-N}\equiv\text{CR})$ a pesar de que la coordinación κ^1 del nitrilo da lugar a especies más estables. La migración del ligando hidruro al átomo de carbono del triple enlace coordinado genera nuevos complejos trihidruro-osmio-azavinilideno, que muestran diferencias significativas en estructura y reactividad con los escasos compuestos de esta clase reportados previamente. El análisis EDA-NOCV revela que, al contrario que los compuestos hidruro-osmio-azavinilideno previamente publicados y los complejos hidruro-osmio-carbino, la naturaleza dador-aceptor del enlace osmio-azavinilideno domina sobre el enlace por compartición de electrones. El átomo de nitrógeno del ligando azavinilideno, fuertemente nucleofílico, posee una carga negativa que es aproximadamente el doble que las de los átomos de nitrógeno de los ligandos azavinilideno coordinados a otros fragmentos de osmio. Además, uno de los tres hidruros del fragmento metálico es electrofílico, soportando una carga ligeramente positiva.

La migración del ligando hidruro electrofílico al átomo de nitrógeno del grupo azavinilideno está impedida cinéticamente a pesar de la diferente naturaleza de los dos centros. Sin embargo, el agua actúa como una lanzadera de protones disminuyendo significativamente la barrera de activación para la migración del ligando hidruro electrofílico. De este modo, en presencia de agua, los complejos trihidruro-osmio-azavinilideno evolucionan hacia especies dihidruro-osmio-fenilaldimina, que finalmente se ortometalan. La presencia de ambos centros, nucleofílico y electrofílico, en el compuesto trihidruro-osmio-azavinilideno les confiere la reactividad típica de pares de Lewis frustrados como se ha confirmado por las activaciones de enlaces σ observadas, incluyendo las de hidrógeno molecular y boranos.

En resumen, la inserción de benzonitrilos en un enlace Os–H de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**), vía intermedios $\text{Os}(\eta^2\text{-N}\equiv\text{CR})$, da lugar a complejos trihidruro-osmio-azavinilideno portando un ligando hidruro electrofílico y un átomo de nitrógeno nucleofílico. Estos centros, que están

cinéticamente impedidos para formar la imina, les confieren la capacidad de activar heterolíticamente enlaces σ . El uso de agua como lanzadera de protones permite la migración del hidruro electrofílico al átomo de nitrógeno para formar la fenilaldimina, que posteriormente sufre una ortometalación.

Capítulo 2

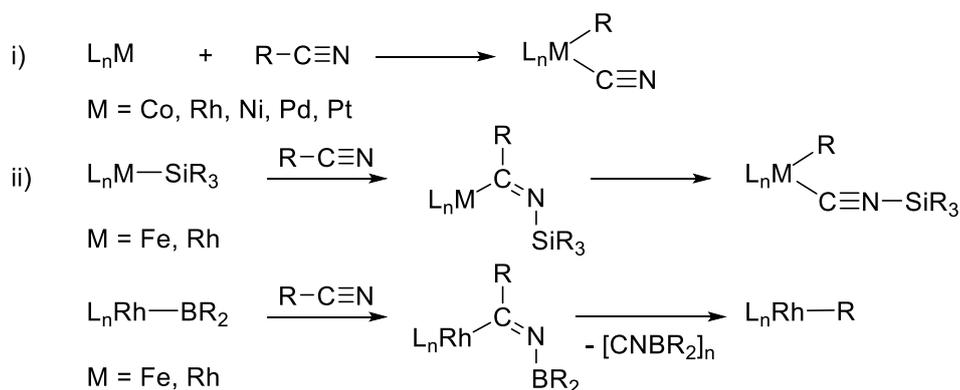
Activación del enlace C(sp) $-$ C(sp³) de nitrilos alifáticos

2.1. Introducción

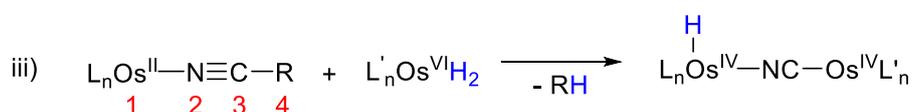
La alta direccionalidad del orbital σ del enlace sencillo C–C, constreñido a lo largo del eje, impide su interacción con metales de transición.¹⁵¹ Como consecuencia, aunque se han utilizado distintas aproximaciones para resolver este problema,¹⁵² la ruptura C–C sigue siendo la menos frecuente entre los procesos de activación de enlaces σ promovidos por metales de transición.^{11a} En este contexto, el desarrollo de nuevos procedimientos y complejos que promuevan la ruptura del enlace C–CN tiene un interés particular puesto que este enlace está presente en muchas moléculas orgánicas y su descianación es crucial en numerosas síntesis orgánicas.¹⁵³ Así, se han utilizado algunos complejos,¹⁵⁴ principalmente de los grupos 9 y 10, para activar enlaces C–CN. Se han seguido fundamentalmente dos estrategias (Esquema 2.1): (i) la adición oxidante del enlace C–CN¹⁵⁵ a Rh(–I),¹⁵⁶ Co(I),¹⁵⁷ Rh(I),¹⁵⁸ Ni(0),¹⁵⁹ Pd(0)¹⁶⁰ y Pt(0)¹⁶¹ y (ii) la inserción del triple enlace CN en enlaces M–SiR₃ (M = Fe,¹⁶² Rh¹⁶³) o Rh–BR₂¹⁶⁴ seguido por una eliminación α de un átomo de carbono. En este capítulo, descubrimos un procedimiento diferente que utiliza complejos de osmio (Esquema 2.1 iii).

Esquema 2.1. Activación de enlaces C–CN en nitrilos

Trabajos Anteriores



Este Trabajo



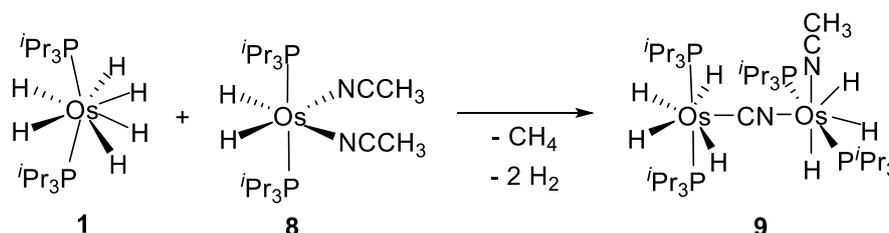
Las reacciones de adición pueden entenderse como procesos en los que dobles o triples enlaces se rompen parcial o totalmente para incorporar átomos o grupos de átomos adicionales, formando de este modo una molécula más grande. En algunos casos, la adición va acompañada de la pérdida de un fragmento pequeño. En este caso, el proceso se conoce como una reacción de adición-eliminación. La coordinación de una molécula orgánica a un metal de transición cambia el comportamiento químico tanto de la molécula orgánica como del centro metálico. De acuerdo con esto, hemos observado una reacción poco habitual de adición-1,3 eliminación-4, que tiene lugar entre nitrilos alquílicos coordinados a un centro metálico de osmio(II) y un polihidruro de osmio(VI) (Esquema 2.1 iii). Esta reacción produce la eliminación de alcano como resultado de la activación del enlace C(sp)–C(sp³) del nitrilo y la comproporcionación de los centros metálicos a osmio(IV). Ambos procesos, juntos, dan polihidruros dinucleares con un puente CN, además del hidrocarburo saturado.

2.2. Activación de enlaces C–C de nitrilos alifáticos: síntesis y caracterización de complejos polihidruro dinucleares con un puente CN

El complejo hexahidruro OsH₆(P^{*i*}Pr₃)₂ (**1**) pierde dos moléculas de hidrógeno en una mezcla de acetonitrilo/tolueno (1/1) a 130 °C. El fragmento metálico resultante OsH₂(P^{*i*}Pr₃)₂, de 14e de valencia, es atrapado por el nitrilo formando el derivado *cis*-dihidruro-bis(acetonitrilo) OsH₂(MeCN)₂(P^{*i*}Pr₃)₂ (**8**). La coordinación del átomo de nitrógeno al átomo de osmio aumenta la electrofilia del átomo de carbono C(sp), lo que incrementa la posibilidad de que sufra un ataque nucleofílico por parte de otra molécula de hexahidruro. La adición facilita una doble transferencia de hidrógeno desde el centro de osmio(VI), que se reduce a osmio(IV). Uno de los hidrógenos se transfiere al centro de osmio(II) del dihidruro, que se oxida a osmio(IV), mientras que la otra transferencia tiene como aceptor de hidrógeno el sustituyente metilo del nitrilo, que se libera en forma de metano. Así, el tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno con 1 equivalente de **8**, a 60 °C durante 24 h, da lugar a la

formación del polihidruro dinuclear $(P^iPr_3)_2H_4Os(\mu-CN)OsH_3(MeCN)(P^iPr_3)_2$ (**9**) y metano, de manera prácticamente cuantitativa de acuerdo con el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de la mezcla de reacción. Su formación es el resultado de la comproporciónación de los centros metálicos y de la activación del enlace C–CN de uno de los nitrilos coordinados. (Esquema 2.2).

Esquema 2.2. Activación del enlace C(sp)–C(sp³) de uno de los acetonitrilos coordinados promovida por **1**



El complejo **9** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. La figura 2.1 muestra una vista de la molécula. La estructura prueba la formación del ligando ciano, que actúa como un puente lineal entre los dos centros de osmio ($Os(1)-N(1)-C(1)-Os(2)$) con ángulos $Os(1)-N(1)-C(1)$ y $N(1)-C(1)-Os(2)$ de $176.9(4)$ y $178.1(4)^\circ$, respectivamente, y una distancia $N(1)-C(1)$ de $1.152(6)$ Å. De acuerdo con el estado de oxidación +4 de ambos centros metálicos, los poliedros de coordinación alrededor de los átomos de osmio se pueden describir como bipirámides pentagonales distorsionadas con los ligandos fosfina en posición axial ($P(1)-Os(1)-P(2) = 167.99(5)^\circ$ y $P(3)-Os(2)-P(4) = 167.68(5)^\circ$). La esfera de coordinación alrededor del átomo $Os(1)$ se completa con tres ligandos hidruro, una molécula de acetonitrilo y el átomo de nitrógeno del grupo ciano, mientras que la esfera de coordinación alrededor del átomo $Os(2)$ se completa con cuatro ligandos hidruro y el átomo de carbono del grupo ciano. Los planos ecuatoriales forman un ángulo de 53.12° . En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, el átomo de carbono $C(1)$ da lugar a un triplete ($^2J_{C-P} = 7.7$ Hz) a 141.2 ppm. De acuerdo con la presencia de las unidades OsH_4P_2 y OsH_3P_2 , en el espectro de RMN de 1H se observan dos resonancias debidas a los ligandos hidruro a -11.03 (t, $^3J_{H-P} = 14.5$ Hz) y -12.41 (t,

$^3J_{\text{H-P}} = 12.41$ Hz) ppm con una intensidad relativa 4:3, mientras que el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene dos señales a 42.0 y 26.0 ppm correspondientes a los ligandos fosfina equivalentes de cada unidad.

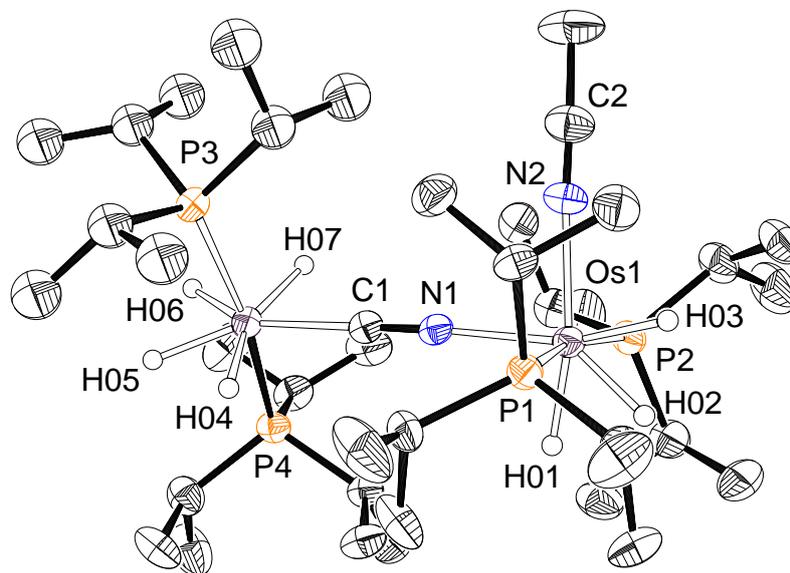


Figura 2.1. Diagrama molecular del complejo **9** con elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruro) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada por DFT (entre corchetes): Os(1)–N(1) = 2.134(4) [2.114], Os(1)–N(2) = 2.138(4) [2.122], Os(1)–P(1) = 2.3471(14) [2.380], Os(1)–P(2) = 2.3465(14) [2.389], Os(2)–C(1) = 2.074(5) [2.051], Os(2)–P(3) = 2.3052(15) [2.334], Os(2)–P(4) = 2.3119(15) [2.356], C(1)–N(1) = 1.152(6) [1.19], C(2)–N(2) = 1.122(7) [1.172]; Os(1)–N(1)–C(1) = 176.9(4) [176.9], N(1)–C(1)–Os(2) = 178.1(4) [179.66], P(1)–Os(1)–P(2) = 167.99(5) [170.03], P(3)–Os(2)–P(4) = 167.68(5) [166.57].

Los enlaces entre los centros metálicos y el ligando puente del complejo **9** se han analizado mediante los métodos AIM (*Atoms in Molecules*),¹⁶⁵ NBO y EDA-NOCV. La figura 2.2 muestra la distribución Laplaciana en el plano Os–C–N–OsH₃. Como se esperaba, el método AIM localiza puntos críticos de enlace (BCPs) entre los metales de transición y los átomos de carbono y nitrógeno. Ambos enlaces Os–N y Os–C muestran áreas de concentración de carga ($\nabla^2\rho(r) < 0$, líneas discontinuas) en los extremos del nitrógeno y el carbono, que tienen

la forma de una gota dirigida hacia el átomo de osmio, una topología típica de una interacción de capa cerrada dador-aceptor.¹⁶⁶ El enlace C–N del grupo ciano puente es más débil que el del ligando acetonitrilo, como indican los índices de enlace de Wiberg (WBI) de 2.49 y 2.63, respectivamente. Como era de esperar, ambos enlaces C–N son más débiles que el calculado para el acetonitrilo libre (WBI = 2.88), lo que refleja muy bien el efecto de la coordinación sobre la fortaleza de estos enlaces. De acuerdo con la naturaleza clásica de los ligandos hidruro, no se han localizado puntos críticos de enlace ni trayectorias de enlace entre ellos.

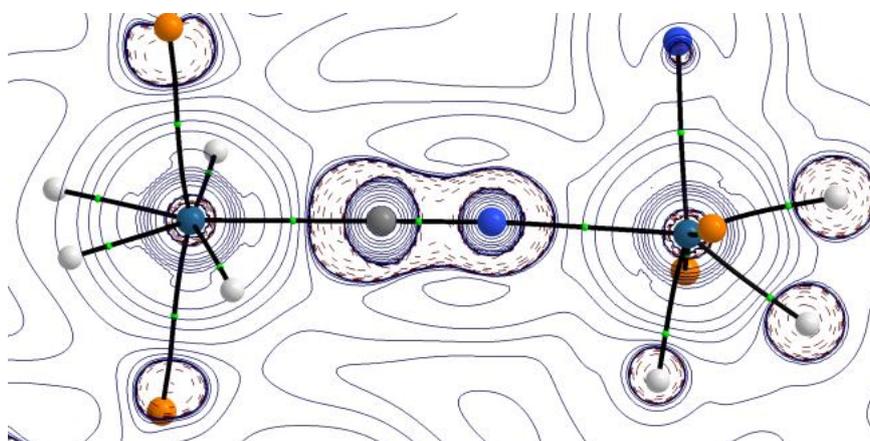


Figura 2.2. Diagrama de líneas de contorno de $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **9** en el plano Os–C–N–OsH₃ al nivel teórico BP86-D3/def2-SVP. Las líneas sólidas indican áreas de disminución de carga ($\nabla^2\rho(r) > 0$) mientras que las líneas discontinuas muestran áreas de concentración de carga ($\nabla^2\rho(r) < 0$). Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace mientras que las esferas pequeñas verdes indican los correspondientes puntos críticos de enlace.

El método EDA-NOCV se aplicó para confirmar la naturaleza dativa de los enlaces Os–N y Os–C y obtener una visión más cuantitativa de la situación de enlace de estas nuevas especies dinucleares. Los enlaces se analizaron mediante dos esquemas de partición diferentes usando fragmentos tanto neutros como cargados. Tal como se ha mencionado en el capítulo anterior, el cálculo que proporciona el término orbital ΔE_{orb} más pequeño es el que ofrece la mejor descripción del enlace. Así, de acuerdo con los datos recogidos en la tabla 2.1, los enlaces

Os–N y Os–C se describen mejor usando fragmentos de capa-cerrada, cargados para el enlace Os–N ($[(P^iPr_3)_2H_4Os]CN^-$ y $[OsH_3(MeCN)(P^iPr_3)_2]^+$) y neutros para el enlace Os–C ($[(P^iPr_3)_2H_4Os]$ y $CN[OsH_3(MeCN)(P^iPr_3)_2]$), lo que confirma su naturaleza dativa. Curiosamente, para ambos enlaces, el término electrostático ΔE_{elstat} se convierte en la principal contribución a la interacción total, indicando la naturaleza altamente polar de los enlaces Os–C y Os–N. Además, las interacciones orbitales se pueden visualizar y cuantificar mediante el método NOCV.

Tabla 2.1. Resultados del análisis EDA-NOCV calculados al nivel ZORA-BP86-D3/TZ2P+//BP86-D3/def2-SVP para el complejo **9**.^a

Enlace	Enlace Os–N		Enlace Os–C	
	Compartición de Electrones	Dativo	Compartición de Electrones	Dativo
Fragmentos	$[OsH_4]CN^\bullet$ $[OsH_3]^\bullet$	$[OsH_4]CN^-$ $[OsH_3]^+$	$[OsH_4]^\bullet+$ $CN[OsH_3]^\bullet-$	$[OsH_4]$ $CN[OsH_3]$
ΔE_{int}	–104.4	–136.1	–233.4	–83.7
ΔE_{Pauli}	238.8	140.9	213.7	200.0
ΔE_{elstat}^a	–129.1 (37.6%)	–163.0 (58.9%)	–223.7 (49.9%)	–159.2 (56.1%)
ΔE_{orb}^b	–176.3 (51.4%)	–76.1 (27.5%)	–188.6 (42.1%)	–88.7 (31.3%)
ΔE_{disp}^b	–37.8 (11.0%)	–37.8 (13.6%)	–35.8 (8.0%)	–35.8 (12.6%)
$\Delta E_{orb}(\rho_1)^c$		–37.5 (49.3%)		–47.9 (54.0%)
$\Delta E_{orb}(\rho_2)^c$		–6.1 (8.0%)		–12.6 (14.3%)

^a Los valores de energía se dan en kcal mol^{–1}. ^b Los valores entre paréntesis indican la contribución a las interacciones atractivas totales ($\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp}$). ^c Los valores entre paréntesis representan la contribución al total de las interacciones covalentes (ΔE_{orb}).

La figura 2.3 muestra las principales densidades de deformación $\Delta\rho$ calculadas para ambos enlaces. El enlace Os–C (Figura 2.3a) puede verse como un enlace σ , que implica donación de densidad electrónica desde el par de electrones libre del átomo de carbono a un

orbital molecular σ^* vacío del fragmento metálico $[(P^iPr_3)_2H_4Os]$, con una pequeña retrodonación π al orbital atómico vacío p_z del carbono. Una descripción similar del enlace se encuentra para la unión Os–N (Figura 2.3b).

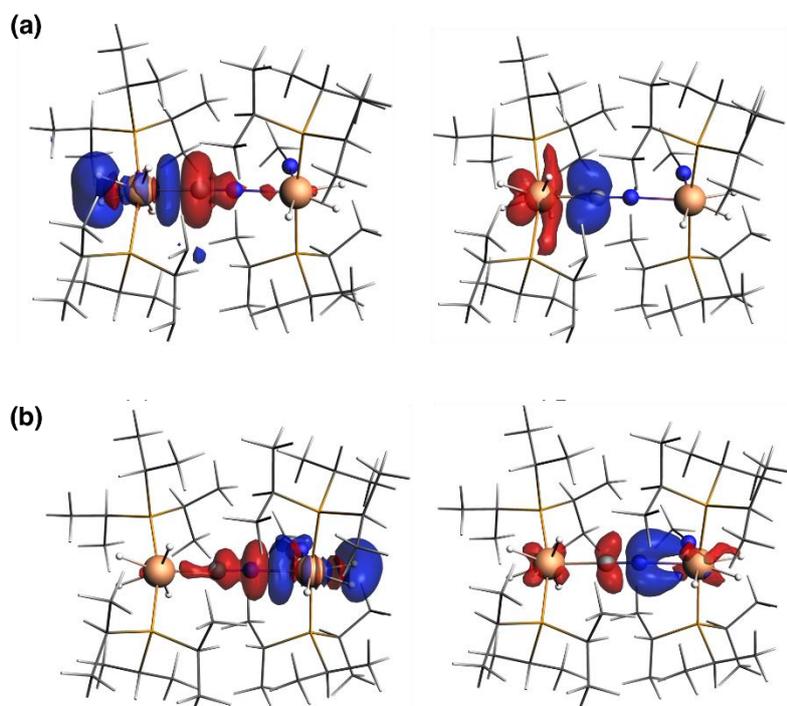
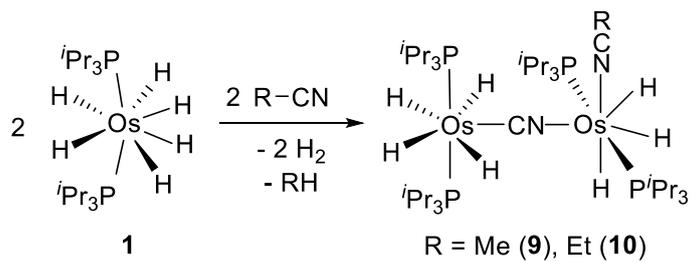


Figura 2.3. Gráficas de la densidad de deformación $\Delta\rho$ asociada con las interacciones orbitales principales para los enlaces Os–C (a) y Os–N (b) en el compuesto **9**. La dirección del flujo de carga va del rojo al azul.

El complejo **9** también se puede obtener mediante un procedimiento de síntesis *one-pot* a 60 °C, partiendo de **1** y acetonitrilo. Así, el tratamiento del complejo hexahidruro con 2.0 equivalentes del nitrilo a esta temperatura da después de 48 h la especie dinuclear con un rendimiento del 50% de acuerdo con el espectro de RMN de $^3P\{^1H\}$ de la mezcla de reacción. Bajo condiciones similares, el complejo **1** también es capaz de activar el enlace C(sp)–C(sp³) del propionitrilo eliminando etano y dando lugar al compuesto dinuclear $(P^iPr_3)_2H_4Os(\mu-CN)OsH_3(EtCN)(P^iPr_3)_2$ (**10**), análogo a **9** pero con un ligando propionitrilo en la posición que ocupaba el ligando acetonitrilo. (Esquema 2.3).

Esquema 2.3. Síntesis *one-pot* de los complejos dinucleares **9** y **10** partiendo de **1** y nitrilos



2.3. Conclusiones

En este capítulo se describe el descubrimiento de un nuevo procedimiento para la activación del enlace C(sp)–C(sp³) de nitrilos alifáticos, que es promovida por el hexahidruro d² OsH₆(PⁱPr₃)₂ (**1**). Las reacciones han dado lugar a los primeros complejos dinucleares de un metal de transición formados por dos unidades polihidruro unidas mediante un puente CN.

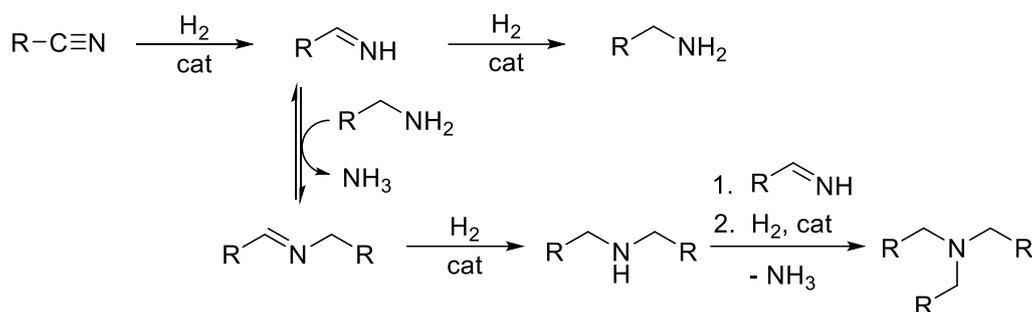
Capítulo 3

Transformación catalítica de nitrilos alifáticos en aminas secundarias

3.1. Introducción

Las aminas alifáticas se encuentran entre las moléculas orgánicas más relevantes. Los grupos alquílicos unidos al átomo de nitrógeno controlan las propiedades físicas de los compuestos, que son importantes para regular interacciones biológicas clave. Así, las aminas alifáticas son comunes entre los agentes farmacológicos, sondas biológicas de moléculas pequeñas y candidatos preclínicos.^{121a} Los métodos tradicionales para su producción incluyen la N-alquilación de aminas y la aminación reductora de grupos carbonilos.¹⁶⁷ La reacción entre aminas simples y haluros de alquilo permite la formación de aminas de orden superior. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos llevados a cabo, no existe un procedimiento general que garantice una alta selectividad.¹⁶⁸ La aminación reductora de grupos carbonilo es la alternativa más usada a la N-alquilación, no obstante genera problemas medioambientales.^{168,169} Como consecuencia de estos problemas se están desarrollando nuevas estrategias basadas en el uso de catalizadores de metales de transición, que incluyen hidroaminación, hidroaminoalquilación, funcionalización de enlaces C(sp³)–H y catálisis fotorredox con luz visible.^{17c}

La reducción de nitrilos alquílicos con hidrógeno molecular, catalizada por complejos de metales de transición, es otra de estas nuevas estrategias que representa una síntesis “verde” de aminas alifáticas.^{58,170} Como consecuencia, se han desarrollado un número limitado de catalizadores homogéneos de Mn,¹⁷¹ Re,¹⁷² Fe,¹⁷³ Ru,^{60,174} Co,^{121d,175} Rh,^{121c,176} Ir¹⁷⁷ y Pd¹⁷⁸ para esta reacción. No obstante, es un proceso escasamente empleado debido a varios inconvenientes importantes como son la necesidad de emplear condiciones severas, tales como alta presión y temperaturas elevadas,^{60,121d,171-174,175a} así como aditivos,^{121c,172,173b,175,176} incluyendo bases fuertes.^{121d,171} Además, la hidrogenación da habitualmente mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias, que se generan a través de secuencias de hidrogenación-condensación,^{60,172,177} además de los intermedios imina (Esquema 3.1).^{59,121b,f,179}

Esquema 3.1. Secuencias de hidrogenación-condensación para nitrilos.


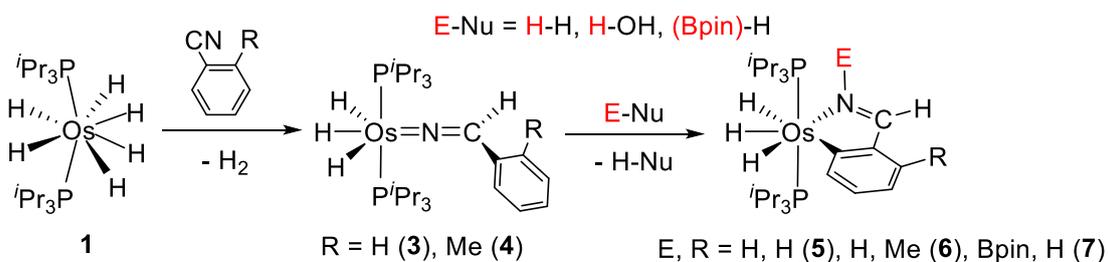
No se han empleado catalizadores de osmio para la hidrogenación de nitrilos a aminas, hasta ahora. El uso de complejos de osmio en catálisis homogénea ha estado asociado tradicionalmente a la dihidroxilación de Sharpless y reacciones afines a ella.¹⁸⁰ No obstante, también han sido de utilidad en algunos otros procesos de síntesis orgánica,^{90,181} incluyendo la reducción de enlaces C–C y C–O insaturados.¹⁸² Más recientemente, también se ha revelado como una alternativa prometedora para reacciones relacionadas con la economía del hidrógeno.^{50,117,182d,183} Particularmente remarcable es el comportamiento catalítico del derivado hidroxilo $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{IPr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, que ha demostrado ser eficiente en la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a aldehídos,¹⁸⁴ la alquilación α de nitrilos aromáticos y metilcetonas¹⁸⁵ y la hidratación de nitrilos a amidas.¹⁸⁶ Otros complejos con buen comportamiento catalítico son sus polihidruros, como se ha visto en la introducción de esta memoria.^{32,36,45,47}

En este capítulo mostramos que el complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) es un catalizador estable y eficiente para la preparación selectiva de aminas secundarias, simétricas y asimétricas, mediante hidrogenación de nitrilos alquílicos, bajo condiciones suaves, al alcance de cualquier laboratorio modesto de química orgánica, sin necesidad de equipamiento específico para la catálisis.

El primer capítulo de esta memoria describió la inserción de benzonitrilos en uno de los enlaces Os–H de **1** para dar especies trihidruro-azavinilideno. Estos compuestos activan

heterolíticamente enlaces σ , incluyendo hidrógeno molecular, para generar derivados fenilaldimina, que sufren una fuerte estabilización mediante ortometalación (Esquema 3.2). En el capítulo 2 hemos observado que, a diferencia de los nitrilos aromáticos, acetonitrilo y propionitrilo experimentan una reacción de activación del enlace C(sp)–C(sp³). La ruptura libera metano y etano, respectivamente, y da lugar a las especies dinucleares **9** y **10** con un puente CN (Esquema 2.3). Con el fin de entender la diferencia de comportamiento entre ambas clases de nitrilos, hemos profundizado en las reacciones del complejo hexahidruro **1** con nitrilos alifáticos, descubriendo que bajo atmósfera de hidrógeno se inhibe la ruptura C–C y tiene lugar la formación selectiva de aminas secundarias, como resultado de reacciones de reducción-condensación-reducción. Este capítulo muestra el primer catalizador de osmio para la hidrogenación de nitrilos alifáticos a aminas alifáticas secundarias, el aislamiento y la caracterización completa de los intermedios clave de la hidrogenación y el mecanismo de la reducción.

Esquema 3.2. Reacción de **1** con benzonitrilos

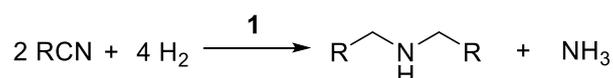


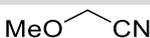
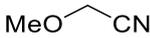
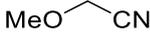
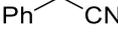
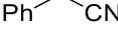
3.2. Condiciones de reacción y alcance de la catálisis

Inicialmente se probaron dos nitrilos muy diferentes, 2-metoxiacetonitrilo y 2-fenilacetnitrilo, con el fin de optimizar la cantidad de catalizador necesaria para obtener selectivamente las aminas secundarias con un rendimiento alto y de un modo general. Las pruebas se llevaron a cabo en un tubo Fisher-Porter, con disoluciones 0.72 M de nitrilo, en tolueno-*d*₈, a 100 °C, y bajo 4 bar de hidrógeno (Tabla 3.1). Bajo estas condiciones,

2-metoxiacetonitrilo se transforma selectivamente en bis(2-metoxietil)amina, con un 50% de rendimiento, tras 24 h, en presencia de un 2 mol % del complejo **1** como catalizador (entrada 1). El rendimiento aumenta hasta el 72% después de 14 h (entrada 2) y hasta el 99% tras 24 h (entrada 3) con un 5 mol % de catalizador. Usando la misma cantidad de complejo **1**, la difenetilamina se obtuvo solamente con un 59 % de rendimiento tras 24 h (entrada 4); por lo tanto, la cantidad de catalizador se incrementó hasta un 10 mol %. Bajo estas nuevas condiciones, la transformación del 2-fenilacetnitrilo en la amina secundaria fue prácticamente cuantitativa (entrada 5). En vista de estos resultados, decidimos trabajar con un 10 mol % de catalizador.

Tabla 3.1. Optimización de la hidrogenación catalítica de nitrilos a aminas secundarias simétricas^a



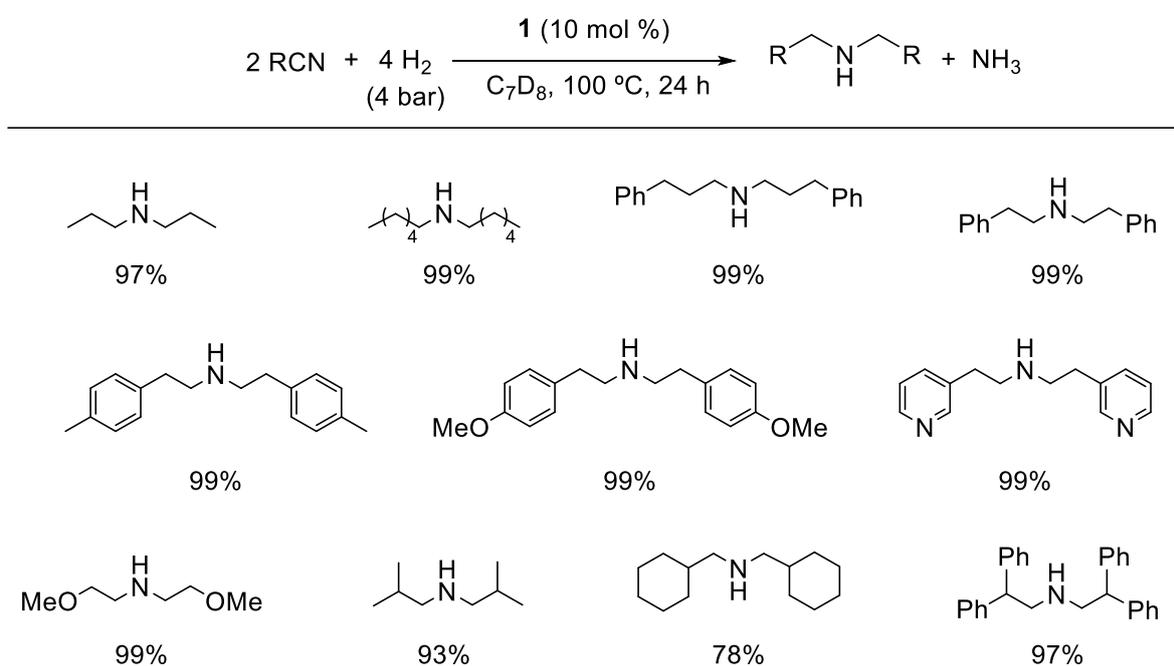
entrada	nitrilo	1 (mol %)	H ₂ (bar)	tiempo (h)	rendimiento (%) ^b
1		2	4	24	50
2		5	4	14	72
3		5	4	24	99
4		5	4	24	59
5		10	4	24	99

^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.36 mmol, 0.72 M) en 0.5 mL de C₇D₈ a 100 °C. ^bLos rendimientos se determinaron por espectroscopía de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno.

El esquema 3.3 muestra las aminas generadas bajo las condiciones seleccionadas. El complejo **1** cataliza la hidrogenación de nitrilos alifáticos, incluyendo sustratos con cadenas lineales como propionitrilo y hexanonitrilo, cadenas con grupos arilo como 3-fenilpropanonitrilo y varios 2-fenilpropanonitrilos y cadenas funcionalizadas con grupos

piridina y alcóxido como 2-(piridin-3-il)acetonitrilo y 2-metoxiacetonitrilo. En todos los casos las aminas secundarias correspondientes se formaron cuantitativamente tras 24 h. Aunque la formación de la amina es sensible al impedimento estérico de los sustituyentes del nitrilo, el complejo **1** también es eficiente en la transformación de nitrilos de cadena ramificada como 2-metilpropionitrilo, ciclohexanocarbonitrilo y 2,2-difenilacetonitrilo. Con estos nitrilos, se obtuvieron las aminas secundarias con un rendimiento entre el 79-97% tras 24 h.

Esquema 3.3. Hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias simétricas catalizada por **1**^a



^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.36 mmol), **1** (0.036 mmol; 10 mol%) en 0.5 mL de C₇D₈, 4 bar de H₂, a 100 °C durante 24 h. Los rendimientos se determinaron mediante espectrometría de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno.

El complejo **1** también promueve la reducción del pivalonitrilo. Sin embargo, en este caso, la reacción muestra un 65% de imina secundaria (2,2-dimetil-*N*-neopentilpropan-1-imina), un 20% de imina primaria (2,2-dimetilpropan-1-imina) y un 15% de amina primaria (2,2-dimetilpropan-1-amina), tras 24 h. La composición de la mezcla indica que el impedimento estérico de la imina secundaria dificulta su reducción a la amina correspondiente.

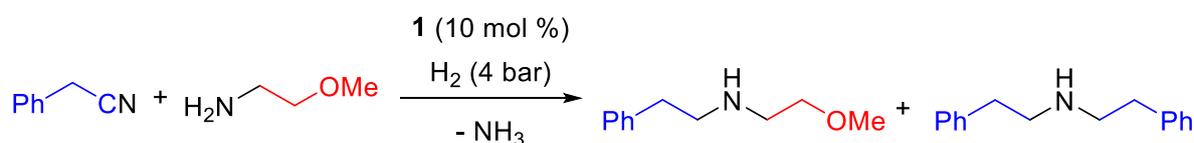
La única especie metálica detectada por espectroscopía de RMN al final de las reacciones fue, en todos los casos, el complejo hexahidruro **1**.

La formación directa y selectiva de aminas alifáticas secundarias mediante hidrogenación de nitrilos es menos frecuente que la formación de aminas primarias. Sato, Kayaki e Inariya han publicado que el complejo catiónico semi-sándwich de Rh con un ligando quelato-N,C [$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{NCMe})\{\kappa^2\text{-N,C-(NH}_2\text{CPh}_2\text{-2-C}_6\text{H}_4)\}\}\text{SbF}_6$] también da aminas secundarias, en presencia de AgSbF_6 , bajo 10 bar de hidrógeno,^{121c} mientras que Berke y sus colaboradores han observado que un complejo nitrosilo de Re(I) cataliza eficientemente la hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias, no obstante en este caso es necesaria una presión de 50 bar de hidrógeno y la presencia de Et_3SiH como un aditivo adicional.¹⁷² Altas presiones de hidrógeno (30-60 bar) y la presencia de aditivos (NaEt_3BH , NaOEt o KO^tBu) son condiciones experimentales habituales para catalizadores de metales 3d (Mn, Fe, Co),^{121d,171,173,175} aunque Fout y su grupo han observado que un complejo de Co(III) que contiene un ligando pincer-C,C,C es capaz de trabajar excepcionalmente bajo 4 bar de hidrógeno, en presencia de NaEt_3BH y KO^tBu .^{175b} Además, la reacción da lugar a aminas primarias, debido a que la hidrogenación de la imina es más rápida que la condensación amina-imina. Los catalizadores de metales del grupo del platino necesitan presiones menores. Prechtl y su grupo han descrito un catalizador de Ru(II) estabilizado con un ligando pincer-P,N,P, que actúa bajo 4 bar de hidrógeno, pero la reacción no continua más allá de las iminas secundarias.⁶⁰ El complejo $\text{RhH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3$ reduce nitrilos aromáticos y alifáticos a aminas primarias, bajo condiciones ambientales.¹⁷⁶

La capacidad de **1** para hidrogenar iminas a una velocidad menor que la de la condensación imina-amina debería permitirnos generar aminas secundarias asimétricas introduciendo una amina primaria externa en el medio de reacción. Esta catálisis, que apenas ha sido estudiada,^{174b} es una alternativa prometedora a la hidroaminación de alquenos y

alquinos que evita los problemas de regioselectividad de estas reacciones y el uso de un segundo catalizador para la reducción posterior de las iminas secundarias resultantes de la adición del enlace N–H a un triple enlace C≡C.¹⁸⁷ De acuerdo con esto, una vez examinada la capacidad de **1** para promover la formación selectiva de aminas alifáticas secundarias simétricas, decidimos estudiar su capacidad para generar aminas alifáticas secundarias asimétricas. En primer lugar, estudiamos la hidrogenación de 2-fenilacetonitrilo en presencia de la amina primaria 2-metoxietan-1-amina, bajo nuestras condiciones estándar, con el fin de optimizar la cantidad de amina externa necesaria para obtener selectivamente las aminas secundarias asimétricas con rendimientos altos (Tabla 3.2). Cuando la reacción se llevó a cabo usando cantidades equimolares de nitrilo y amina, el producto mayoritario de la reacción fue la amina secundaria simétrica (82%; entrada 1). Sin embargo, la selectividad se invirtió cuando se usaron relaciones molares de nitrilo:amina 1.0:2.5 y 1.0:5.0. Bajo estas condiciones, la 2-metoxi-*N*-feniletan-1-amina se formó cuantitativamente (entradas 2 y 3). A la vista de estos resultados, decidimos llevar a cabo las hidrogenaciones en presencia de 2.5 equivalentes de amina externa.

Tabla 3.2. Optimización de la hidrogenación catalítica de nitrilos a aminas secundarias asimétricas^a

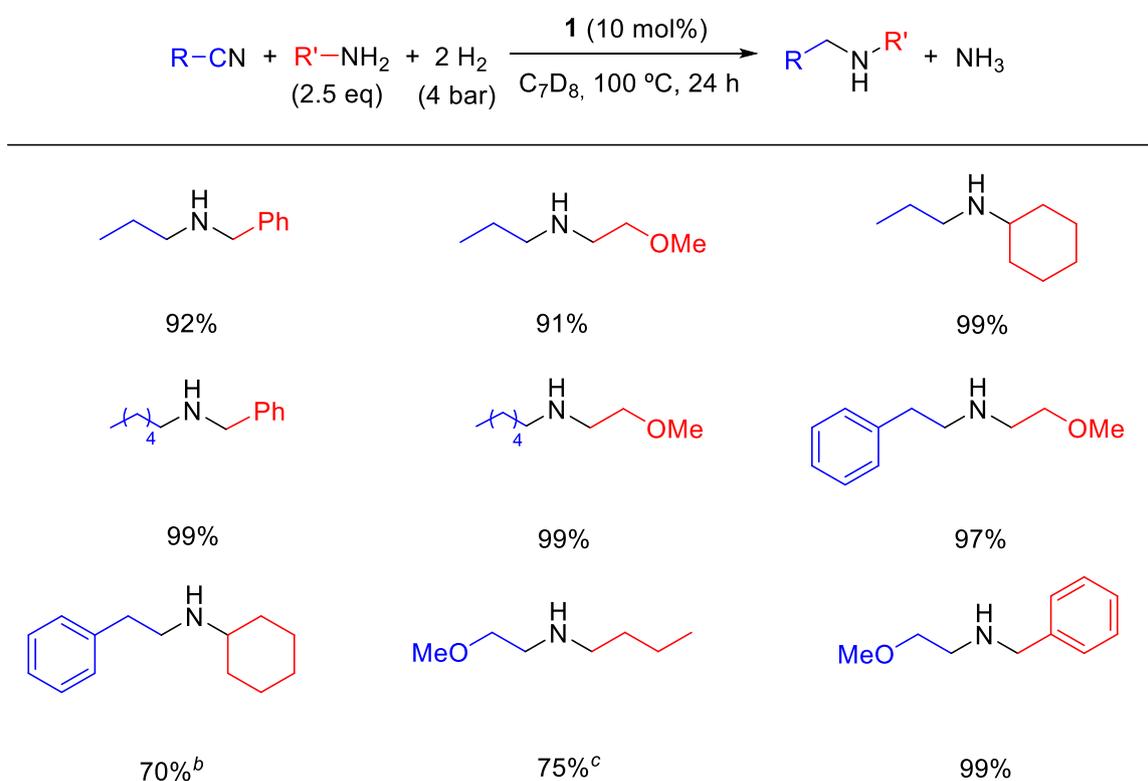


entrada	equivalentes de amina	amina asimétrica (%)	amina simétrica (%)
1	1.0	17	82
2	2.5	97	0
3	5.0	99	0

^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.36 mmol), **1** (0.036 mmol; 10 mol%) en 0.5 mL de C₇D₈, 4 bar de H₂, a 100 °C durante 24 h. Los rendimientos se determinaron por espectroscopía de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno.

El esquema 3.4 muestra las aminas secundarias asimétricas generadas, que implican la hidrogenación de nitrilos alifáticos de cadenas lineales no funcionalizadas y funcionalizadas con grupos arilo y alcóxido en presencia de alquilaminas primarias con cadenas lineales sustituidas con grupos fenilo y alcóxido y con cadenas ramificadas. Estas aminas incluyen butan-1-amina, fenilmetanamina, 2-metoxietan-1-amina y ciclohexanamina, respectivamente. Todas las aminas secundarias se formaron con rendimientos altos entre el 70-99%, después de 24 h de reacción.

Esquema 3.4. Hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias asimétricas catalizada por **1**^a

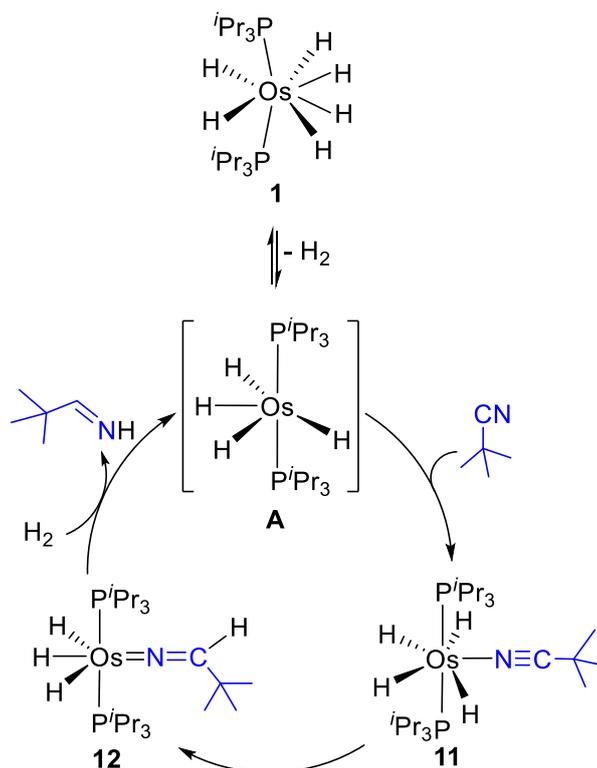


^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.36 mmol), amina (0.90 mmol), **1** (0.036 mmol; 10 mol%) en 0.5 mL de C₇D₈, 4 bar de H₂, de 100 °C durante 24 h. Los rendimientos se determinaron mediante espectroscopía de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno. ^{b,c}Se formó también 29% (*b*) y 24% (*c*) de amina secundaria simétrica.

3.3. Reacción de **1** con pivalonitrilo y 2-metoxiacetonitrilo bajo atmósfera de argón

Una vez demostrada la capacidad de **1** para promover la formación de aminas secundarias alifáticas simétricas y asimétricas, mediante la hidrogenación de nitrilos alquílicos, decidimos estudiar las reacciones del precursor de catalizador con los nitrilos mencionados en el título de este apartado, bajo atmósfera de argón, para obtener información acerca del mecanismo de la catálisis y comprender por qué ahora no tiene lugar la ruptura del enlace C(sp)–C(sp³). El pivalonitrilo se seleccionó porque su hidrogenación y posterior condensación a la imina secundaria son las más difíciles y, en principio, debería ser el más apropiado para el aislamiento de intermedios catalíticos. Por otro lado, la presencia de un sustituyente alcóxido en el 2-metoxiacetonitrilo debería favorecer la ruptura del enlace C(sp)–C(sp³).

El calentamiento de disoluciones de **1** en tolueno, a 130 °C, en presencia de 1 equivalente de pivalonitrilo, da lugar inicialmente a la liberación de una molécula de hidrógeno del compuesto de partida, para dar el tetrahidruro insaturado OsH₄(P^{*i*}Pr₃)₂ (**A**), que es atrapado por el nitrilo. El tetrahidruro saturado resultante OsH₄{κ¹-N-(N≡C^{*t*}Bu)}(P^{*i*}Pr₃)₂ (**11**) es inestable y evoluciona al derivado trihidruro azavinilideno OsH₃(=N=CH^{*t*}Bu)(P^{*i*}Pr₃)₂ (**12**). De acuerdo con esto, después de 3 h, se forma una mezcla de **11** y **12** en una relación molar 35:65. Bajo hidrógeno molecular (1 bar, 100 °C, 10 min), la mezcla de **11** y **12** regenera **1** y da 2,2-dimetilpropan-1-imina cerrando un ciclo estequiométrico para la hidrogenación del nitrilo (Esquema 3.5). No se encontró ninguna evidencia de la formación de compuestos dinucleares relacionados con los complejos **9** y **10**. El ciclo que muestra el esquema 3.5 es una fuerte evidencia a favor de la participación de derivados trihidruro azavinilideno, similares a **3**, como intermedios claves en las hidrogenaciones recogidas en los esquemas 3.3 y 3.4.

Esquema 3.5. Ciclo estequiométrico para la hidrogenación de pivalonitrilo en presencia de **1**

Las características espectroscópicas más significativas de **11** son un triplete ($^2J_{\text{H-P}} = 13.2$ Hz) a -9.98 ppm en el espectro de RMN de ^1H correspondiente a los ligandos hidruro, que están implicados en un proceso de intercambio de posiciones activado térmicamente, de acuerdo con lo que se observó en el capítulo 1 para el compuesto relacionado **2** con 2,6-dimetilbenzonitrilo, y un singlete a 43.1 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Al contrario que **11**, pero de acuerdo con los derivados azavinilideno **3** y **4**, los ligandos hidruro de **12** dan lugar a tres resonancias a -9.86 , -11.57 , y -13.56 ppm en el espectro de RMN de ^1H , mientras que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete a 37.3 ppm. A partir de la mezcla se obtuvieron monocristales de **12** adecuados para su análisis mediante difracción de rayos-X. La estructura (Figura 3.1), que confirma la naturaleza trihidruro azavinilideno de la molécula, posee simetría C_s con los ligandos fosfina en posición *trans* ($\text{P}(1)\text{-Os-P}(2) = 173.31(3)$), de modo similar a lo observado en la estructura de **3**.

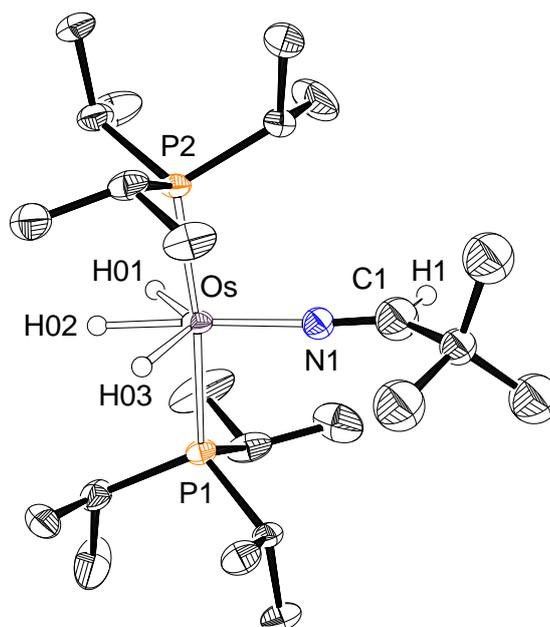


Figura 3.1. Estructura molecular del complejo **12** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno de los ligandos fosfina y del grupo *terc*-butilo se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os–P(1) = 2.3362(7), Os–P(2) = 2.3359(7), Os–N(1) = 1.922(3); P(1)–Os–P(2) = 173.31(3).

La reacción de **1** con 2-metoxiacetonitrilo muestra diferencias significativas respecto a la del pivalonitrilo, que están de acuerdo con una hidrogenación más rápida del nitrilo y una mayor tendencia a experimentar la ruptura del enlace C(sp)–C(sp³). La reacción se llevó a cabo a 50 °C y 80 °C, en tubos de RMN cerrados, y se siguió mediante espectroscopía de RMN de ¹H y ³¹P{¹H}. Al calentar disoluciones de **1** en tolueno-*d*₈, a 80 °C, en presencia de 1 equivalente de 2-metoxiacetonitrilo se forman tres compuestos de osmio, el derivado trihidruro azavinilideno OsH₃(=N=CHCH₂OMe)(P^{*i*}Pr₃)₂ (**13**) y los complejos dinucleares (P^{*i*}Pr₃)₂H₄Os(μ-CN)OsH₃{κ¹-N-(NH=CHCH₂OMe)}(P^{*i*}Pr₃)₂ (**14**) y (P^{*i*}Pr₃)₂H₄Os(μ-CN)OsH₃{κ¹-N-(NH₂CH₂CH₂OMe)}(P^{*i*}Pr₃)₂ (**15**), que poseen un ligando imina y amina, respectivamente, generado a partir de la hidrogenación del nitrilo. La figura 3.2 muestra el curso de la transformación en función del tiempo.

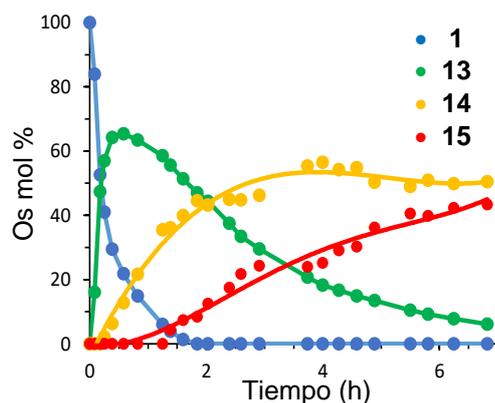
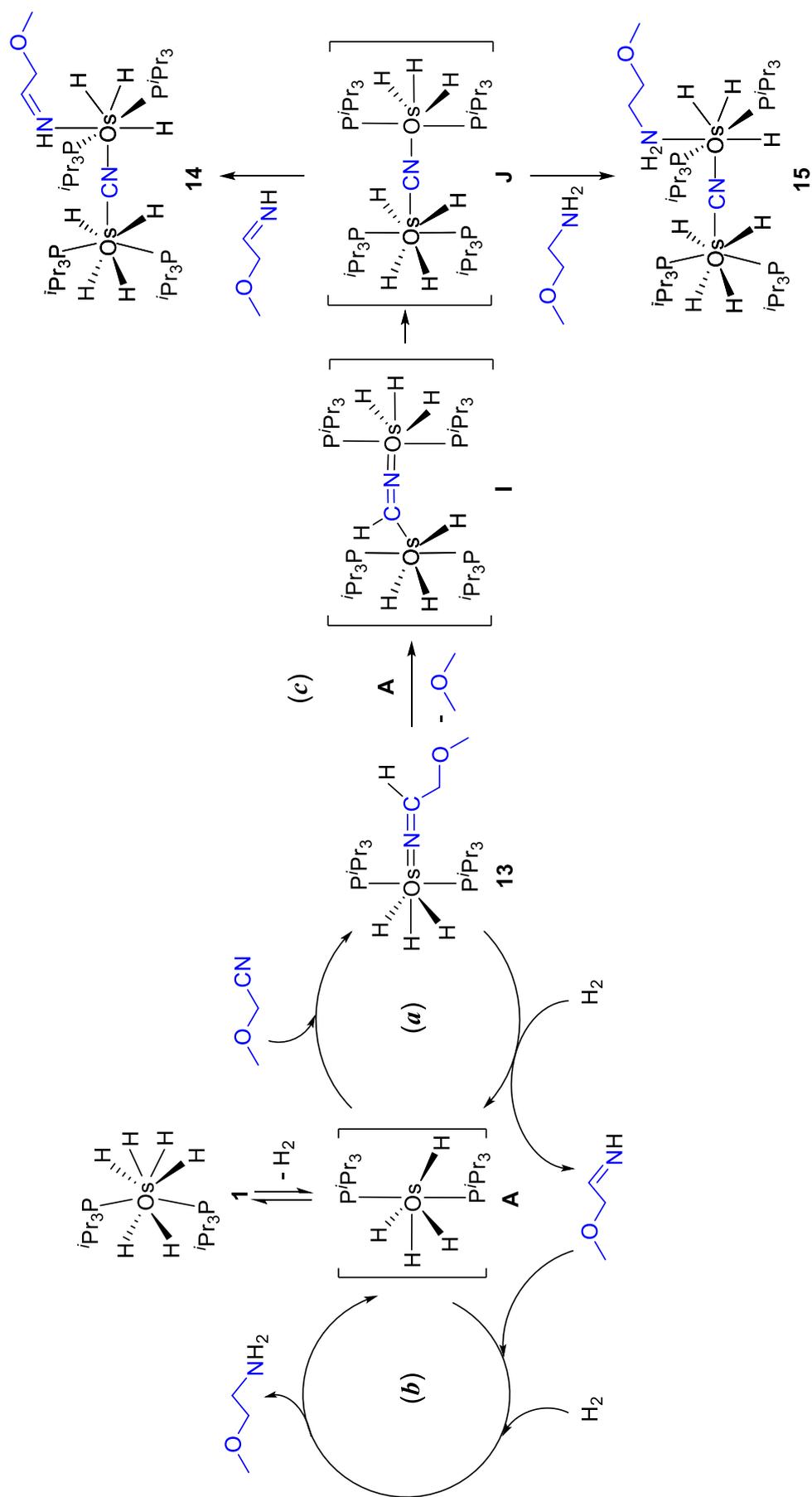


Figura 3.2. Perfil del progreso de la reacción de **1** con 2-metoxiacetonitrilo (ratio molar 1:1, ambos 0.1 M) en tolueno- d_8 a 80 °C.

El derivado trihidruro azavinilideno **13** es el primer compuesto metálico que se forma y es el producto mayoritario al comienzo de la reacción. A 50 °C, alcanza el 88% del osmio total después de 25 h y se puede aislar de la mezcla como un aceite amarillo. Sus espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ están de acuerdo con los del complejo análogo con pivalonitrilo **12**. Así, en el espectro de RMN de ^1H se observan tres resonancias hidruro a -11.23 , -11.57 , y -11.66 ppm, mientras que el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 38.2 ppm. De acuerdo con el esquema 3.5, el complejo **13** es la fuente del ligando imina de **14**, puesto que **13** debería reaccionar con el hidrógeno molecular liberado en la formación del intermedio tetrahidruro **A**, responsable de su formación (ruta **a** en el esquema 3.6). El tetrahidruro insaturado **A** debe promover también la hidrogenación de una parte de la imina generada para dar lugar al ligando amina de **15** (ruta **b** en el esquema 3.6). El perfil de las curvas que muestra la figura 3.2 sugiere que el esqueleto dinuclear de **14** y **15** es consecuencia del ataque de **A** al átomo $\text{C}(\text{sp}^2)$ del ligando azavinilideno de **13** (ruta **c** en el esquema 3.6), lo que podría generar el intermedio **I**, liberando dimetiléter. Posteriormente, un desplazamiento de hidrógeno 1,2 desde el átomo de carbono del puente HCN al átomo de osmio unido a este debería dar el intermedio **J**, que formaría **14** y **15** mediante la coordinación de la imina y la amina generadas en los procesos de hidrogenación (rutas **a** y **b**). El mayor impedimento estérico del grupo *terc*-butilo con respecto a la unidad $-\text{CH}_2\text{OMe}$ dificultaría la aproximación de **A** al átomo $\text{C}(\text{sp}^2)$ del ligando

Esquema 3.6. Reacciones estequiométricas de **1** con 2-metoxiacetonitrilo bajo argón



azavinilideno, lo que explicaría por qué **12** no da lugar a especies dinucleares. La formación de **14** y **15** se inhibe bajo atmósfera de hidrógeno. Esta inhibición puede deberse a la disminución de la concentración del tetrahidruro **A** y/o al aumento de la velocidad de hidrogenación de **13**. El hecho de que **1** sea la única especie metálica detectada espectroscópicamente en las reacciones de hidrogenación junto con el alto rendimiento de los productos obtenidos en las reacciones catalíticas descarta la mediación de las especies dinucleares en los ciclos catalíticos, puesto que la construcción del esqueleto dinuclear implica la pérdida de 0.5 equivalentes de sustrato por cada equivalente de catalizador.

A partir del crudo de la mezcla de reacción de **1** con 2-metoxiacetonitrilo se obtuvieron cristales de **14** y **15** adecuados para su análisis mediante difracción de rayos-X. Sus respectivas estructuras (Figura 3.3) prueban el carácter dinuclear de los complejos y confirman la presencia de un puente CN lineal entre los dos átomos de osmio con ángulos Os(1)–N(1)–C(1) y N(1)–C(1)–Os(2) de 171.2(6) y 179.6(9)° en **14** y 178.2(5) y 178.9(6)° en **15** y una distancia de enlace N(1)–C(1) de 1.171(12) Å para **14** y 1.165(7) Å para **15**, parámetros estructurales que están de acuerdo con los encontrados en la estructura del derivado acetonitrilo **9**. De forma similar a **9**, los poliedros de coordinación alrededor de los átomos de osmio se pueden describir como bipirámides pentagonales distorsionadas con los ligandos fosfina en posiciones axiales (P(1)–Os(1)–P(2) = 170.86(8)° y P(3)–Os(2)–P(4) = 170.40(9)° para **14** y P(1)–Os(1)–P(2) = 163.94(6)° y P(3)–Os(2)–P(4) = 168.32(6)° para **15**). Los planos ecuatoriales forman un ángulo de 77(2)° en **14** y de 67(1)° en **15**. De acuerdo con la presencia de unidades OsH₄P₂ y OsH₃P₂ en estos compuestos, en sus espectros de RMN de ¹H, en tolueno-*d*₈, a temperatura ambiente se observa dos señales debidas a los ligandos hidruro con una relación de intensidad 4:3 a –10.37 y –11.78 ppm para **14** y a –10.56 y –12.98 ppm para **15**, mientras que los espectros de RMN de ³¹P{¹H} contienen dos señales alrededor de 44 y 24 ppm, de aproximadamente la misma intensidad.

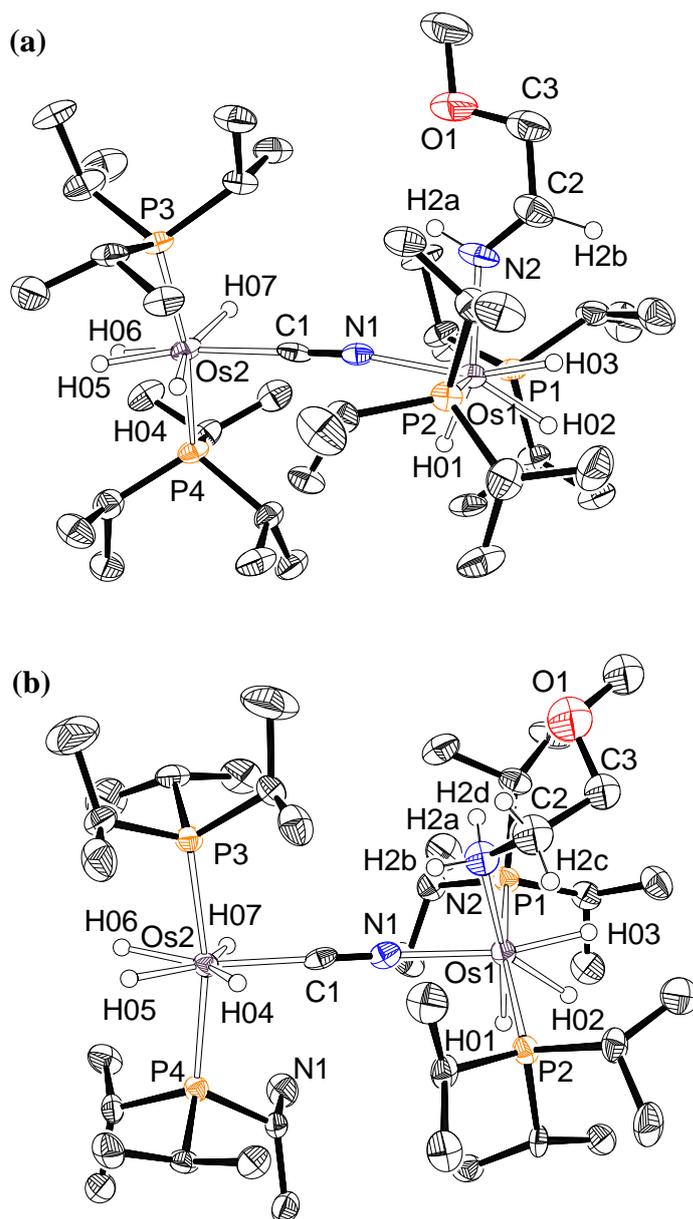


Figura 3.3. Estructuras moleculares de los complejos **14** (a) y **15** (b) con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los ligandos hidruros y aquellos unidos a los átomos de N y C $_{\alpha}$ de los ligandos imina y amina) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados:

(a) Os(1)–N(1) = 2.142(8), Os(1)–N(2) = 2.150(8), Os(2)–C(1) = 2.051(10), N(1)–C(1) = 1.171(12), N(2)–C(2) = 1.275(14); Os(1)–N(1)–C(1) = 171.2(6), N(1)–C(1)–Os(2) = 179.6(9), P(1)–Os(1)–P(2) = 170.86(8), P(3)–Os(2)–P(4) = 170.40(9).

(b) Os(1)–N(1) = 2.136(6), Os(1)–N(2) = 2.226(8), Os(2)–C(1) = 2.057(7), N(1)–C(1) = 1.165(7), N(2)–C(2) = 1.480(13); Os(1)–N(1)–C(1) = 178.2(5), N(1)–C(1)–Os(2) = 178.9(6), P(1)–Os(1)–P(2) = 163.94(6), P(3)–Os(2)–P(4) = 168.32(6).

3.4. Estudio DFT del mecanismo de la hidrogenación

Los productos de las reacciones de **1** con pivalonitrilo y 2-metoxiacetonitrilo, los complejos **12** y **13**, respectivamente, son fuertes evidencias experimentales que apoyan la participación de los derivados trihidruro azavinilideno $\text{OsH}_3(=\text{N}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ como intermedios clave en la hidrogenación de nitrilos alifáticos a las correspondientes iminas primarias (Esquemas 3.5 y 3.6a). No obstante, existen dos puntos que aún necesitan ser aclarados: la formación de estos intermedios y su reacción con hidrógeno molecular. Para obtener información sobre ellos, llevamos a cabo cálculos DFT (B3LYP-D3/SDD/6-31G**) usando propionitrilo como sustrato modelo. Las variaciones de energía libre (ΔG) se calcularon en tolueno a 298.15 K y 1 atm.

Como se ha mencionado en el capítulo 1, se han observado dos modos de coordinación para los ligandos nitrilo: $\kappa^1\text{-N}^{122}$ y $\eta^2\text{-C}\equiv\text{N}^{123}$. Debido a esto, en principio, son posibles dos caminos diferentes para la formación de los intermedios azavinilideno: un desplazamiento de hidrógeno 1,3 similar al propuesto para la isomerización de derivados hidruro alquinilo a complejos vinilideno,¹²⁵ y una migración de hidrógeno 1,2 desde el metal hasta el átomo de carbono del triple enlace coordinado.¹²⁴ Los cálculos DFT llevados a cabo en el capítulo 1 sobre la formación de derivados fenilazavinilideno revelaron una energía de activación mucho mayor para el desplazamiento de hidrógeno 1,3 que para la migración 1,2 (64.4 *versus* 17.2 kcal mol⁻¹), a pesar de que el intermedio $\text{OsH}_4(\eta^2\text{-N}\equiv\text{CPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ es 14.9 kcal mol⁻¹ menos estable que la especie $\text{OsH}_4(\kappa^1\text{-N}\equiv\text{CPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. El reemplazo del sustituyente fenilo del nitrilo por un grupo etilo modifica la situación. Aunque la estabilidad relativa de las formas $\kappa^1\text{-N}$ y $\eta^2\text{-C}\equiv\text{N}$ no cambia significativamente, la energía de activación para el desplazamiento de hidrógeno 1,3 disminuye considerablemente con respecto a la calculada para el nitrilo aromático. Como consecuencia, el desplazamiento de hidrógeno 1,3 (Figura 3.5) está ahora ligeramente favorecido respecto a la migración de hidrógeno 1,2 (15.8 *versus* 16.9 kcal mol⁻¹).

Ambos desplazamientos de hidrógeno dan lugar al intermedio **L**, que es entre 14.8 y 15.3 kcal mol⁻¹ menos estable que el tetrahidruro saturado **K**, el análogo de **11** con etilo. Este intermedio se puede describir como un compuesto propilidenamido, que satura la deficiencia electrónica del centro metálico con una interacción agóstica Os–H–C. La ruptura de esta interacción y la apertura del ángulo de enlace Os–N–C dan el derivado azavinilideno **M**, el análogo con etilo de los complejos **12** y **13**, con una barrera de 2.5 kcal mol⁻¹. El trihidruro azavinilideno **M** es 8.1 kcal mol⁻¹ más estable que **K**.

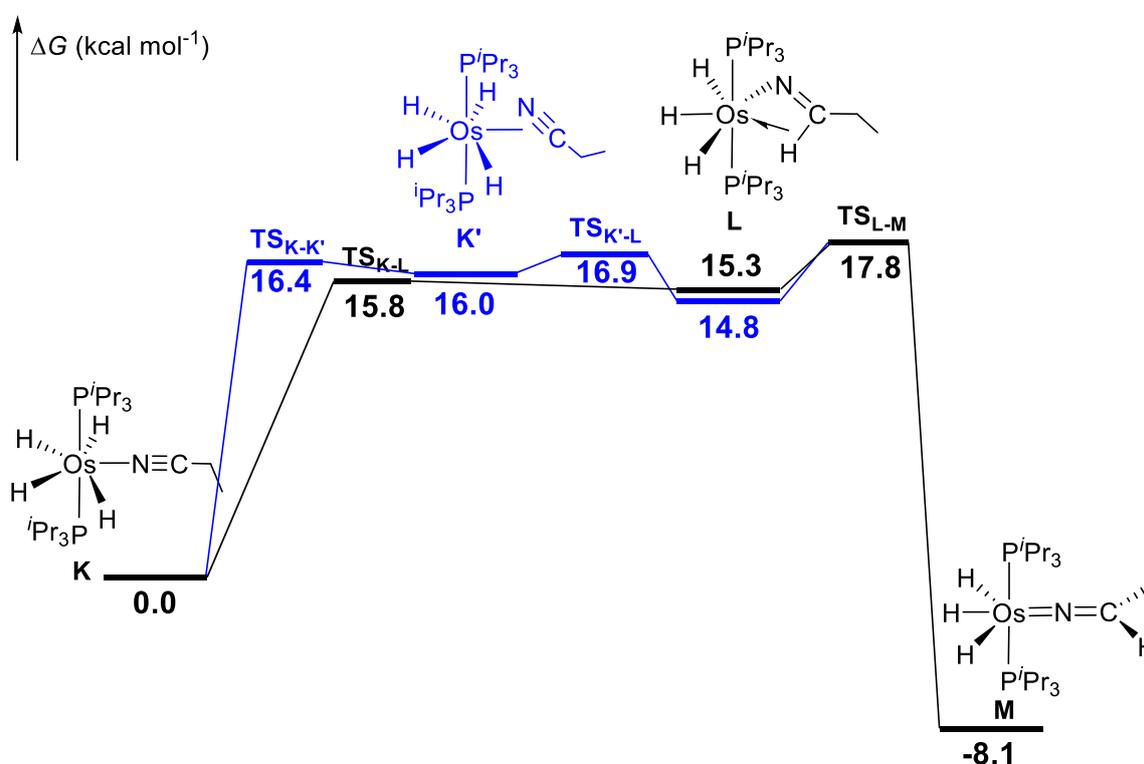


Figura 3.5. Perfil de energía calculado para la formación del complejo azavinilideno modelo OsH₃(=N=CHEt)(P^{*i*}Pr₃)₂ (**M**) vía un desplazamiento de hidrógeno 1,3 (líneas negras) o a través de una migración 1,2 en un intermedio η^2 -CN (líneas azules).

La reacción del intermedio azavinilideno **M** con hidrógeno es la etapa de mayor barrera energética en el proceso de hidrogenación de los nitrilos a las iminas. Dado que el ligando azavinilideno está situado en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P, la molécula de hidrógeno se puede aproximar al enlace Os–N por el lado del sustituyente etilo o por el lado

del hidrógeno del grupo CH. Esta última aproximación está ligeramente favorecida (Figura 3.6; 27.8 *versus* 28.3 kcal mol⁻¹)¹⁸⁸ e implica un paso de esfera externa, que da lugar al tetrahidruro **N_c** con un grupo *cis*-imina primaria coordinado. A diferencia de la entrada por el lado del grupo CH, la aproximación de la molécula de hidrógeno por el lado del grupo etilo genera el intermedio dihidrógeno tipo Kubas **O** ($d_{\text{H-H}} = 0.842 \text{ \AA}$), que es 13.4 kcal mol⁻¹ menos estable que **M**. La posterior migración de uno de los átomos del ligando dihidrógeno al átomo de nitrógeno conduce a **N_t**, análogo a **N_c**, pero con un grupo *trans*-imina. La disociación de la imina de **N** regenera el tetrahidruro **A**, cerrando el ciclo catalítico para la hidrogenación del nitrilo a la imina primaria.

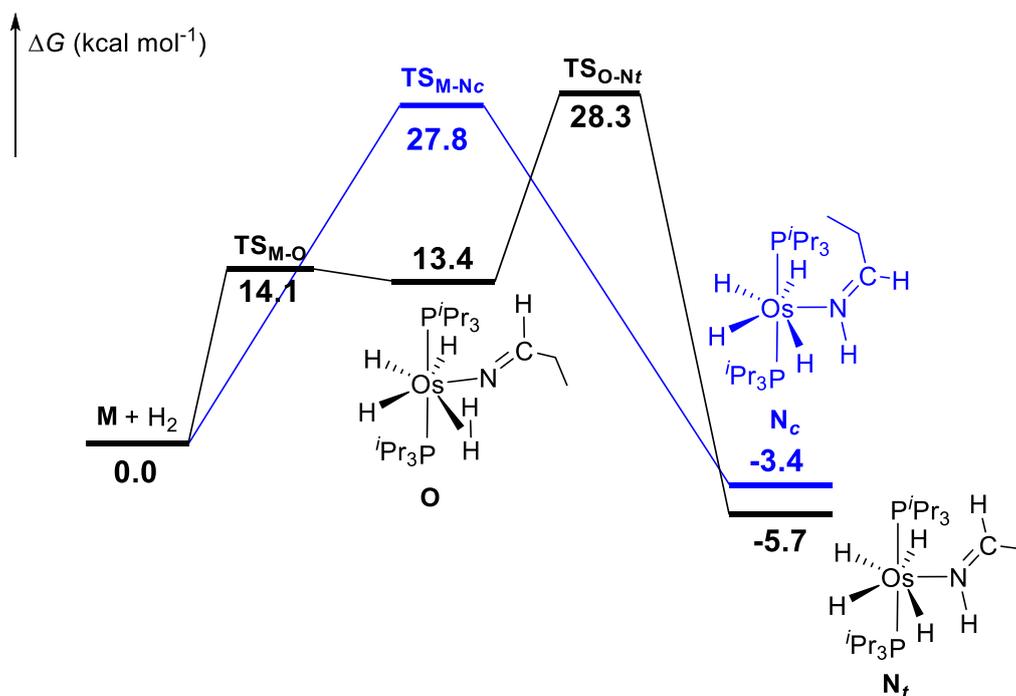


Figura 3.6. Perfil de energía calculado para la reacción del azavinilideno **M** con H₂: esfera externa (líneas azules) y esfera interna a través de un intermedio dihidrógeno (líneas negras).

Una vez aclarada la hidrogenación del nitrilo a la imina primaria, calculamos la hidrogenación de la imina a la amina. Puesto que las hidrogenaciones de nitrilo a imina y de imina a amina deben ser procesos similares, asumimos que los intermediarios claves en la hidrogenación de la imina a amina serían las especies amido OsH₃(=NHR)(P^{*i*}Pr₃)₂ en lugar de

los derivados azavinilideno. De acuerdo con esto, dividimos el proceso en dos etapas: (i) inserción de la imina (Figura 3.7) y (ii) reacción del intermedio amido con hidrógeno molecular (Figura 3.8).

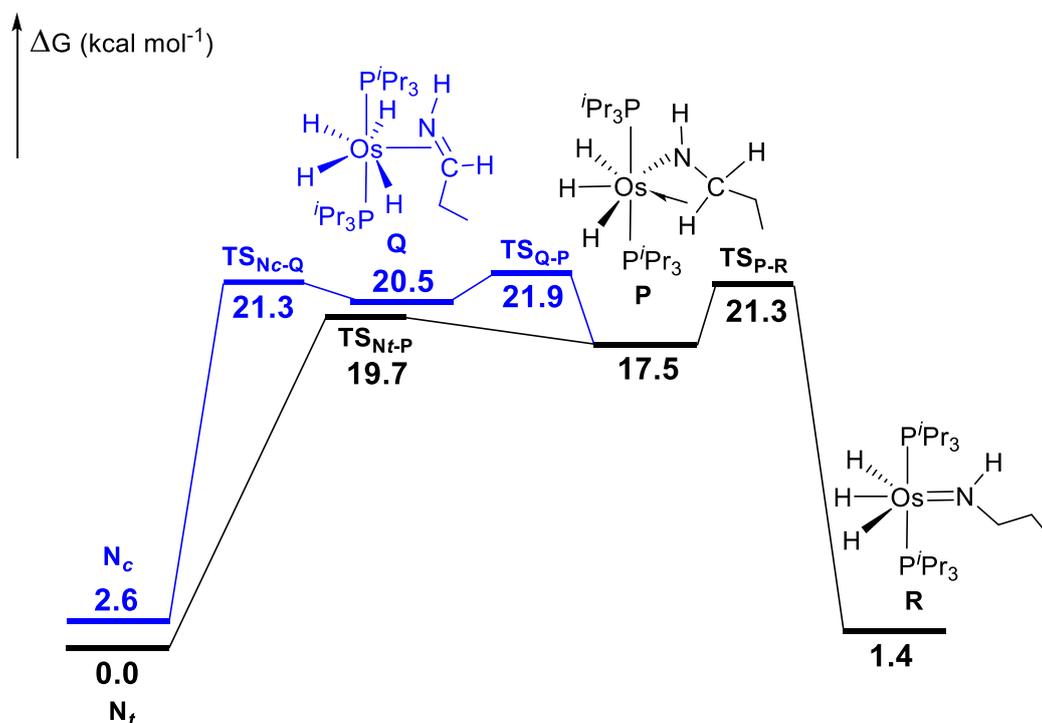


Figura 3.7. Perfil de energía calculado para la inserción del ligando imina en uno de los enlaces Os–H de N_c (*cis*-imina) y N_t (*trans*-imina).

La migración de uno de los ligandos hidruro tanto de N_c (*cis*-imina) como de N_t (*trans*-imina) al átomo C(sp²) de la imina coordinada da inicialmente **P**, que es 14.9 y 17.5 kcal mol⁻¹ menos estable que N_c y N_t , respectivamente. Sin embargo, esta migración desde el átomo de Os al de C depende de la estereoquímica de la imina. Mientras que la inserción de la *cis*-imina tiene lugar a través de un desplazamiento de hidrógeno 1,2 a través del intermedio η^2 -imina **Q**, la inserción de la *trans*-imina ocurre en un paso mediante un desplazamiento de hidrógeno 1,3. El primer camino está ligeramente favorecido con respecto al segundo (19.3 *versus* 19.7 kcal mol⁻¹). Del mismo modo que **L**, el intermedio **P** satura la deficiencia electrónica del metal con una interacción agóstica Os–H–C. La ruptura de dicha interacción

conduce al derivado *n*-propilamido **R**, con una barrera de 3.8 kcal mol⁻¹. El intermedio **R** es 1.4 kcal mol⁻¹ menos estable que **N_r** y 1.2 kcal mol⁻¹ más estable que **N_e**.

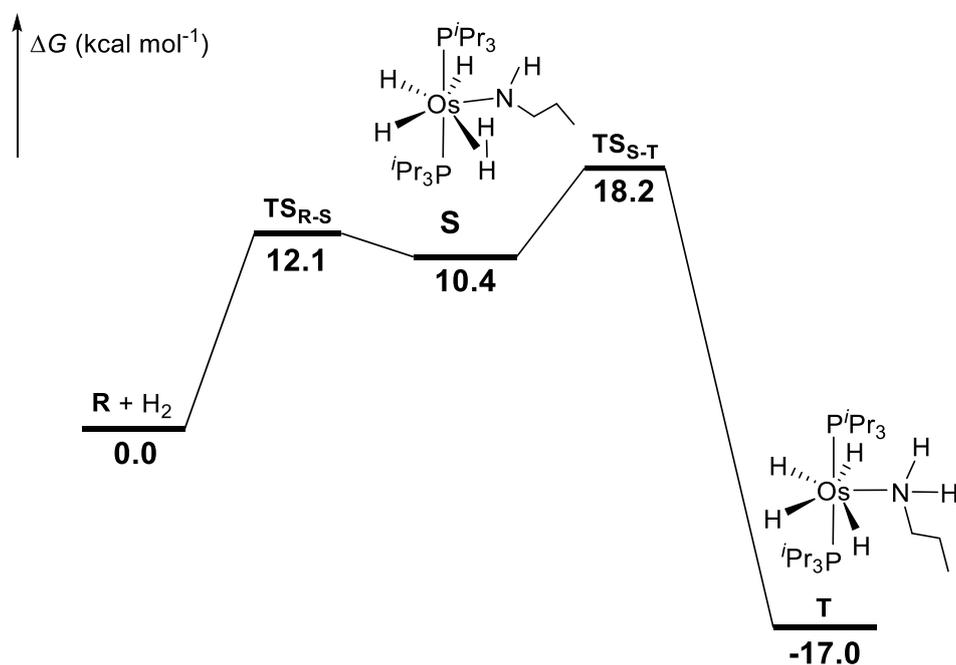


Figura 3.8. Perfil de energía calculado para la reacción del intermedio *n*-propilamido OsH₃(=NH^{*n*}Pr)(P^{*i*}Pr₃)₂ (**R**) con H₂.

La principal diferencia entre el intermedio amido **R** y el azavinilideno **M** es la disposición del ligando N-dador. A diferencia del grupo azavinilideno, el ligando *n*-propilamido se encuentra en el plano que contiene la dirección P–O–P y, en consecuencia, la molécula de hidrógeno solo tiene una manera de aproximarse al enlace Os–N. Esta aproximación da lugar inicialmente a una especie dihidrógeno tipo Kubas **S** ($d_{\text{H-H}} = 0.861 \text{ \AA}$), que es solamente 10.4 kcal mol⁻¹ menos estable que **R**. Este compuesto dihidrógeno es el análogo propilamido de **O**. Este último experimenta la migración de uno de los átomos de la molécula de hidrógeno coordinada desde el centro metálico al átomo de nitrógeno, para dar directamente el derivado tetrahidrúro amina **T** con una barrera de 18.2 kcal mol⁻¹ respecto a **R**; esto es: alrededor de 10 kcal mol⁻¹ menor que la que se muestra en la figura 3.6 para la transformación de **M** en **N**. Por último, la disociación de la amina de **T** regenera el tetrahidrúro **A**.

3.5. Conclusiones

El estudio llevado a cabo en este capítulo ha revelado que la ruptura del enlace $C(sp)-C(sp^3)$ de nitrilos alifáticos descrita en el capítulo anterior de esta memoria, que está promovida por el complejo hexahidruro $d^2 OsH_6(P^iPr_3)_2$ (**1**) bajo atmósfera de argón, se inhibe bajo hidrógeno molecular. En tolueno, a 100 °C, este polihidruro cataliza la hidrogenación de nitrilos, bajo 4 bar de hidrógeno, para dar aminas secundarias simétricas. El rango de sustratos incluye nitrilos alifáticos de cadena lineal o ramificada con sustituyentes arilo, piridilo y alcóxido. Las aminas secundarias son el resultado de la formación de iminas y aminas primarias, que condensan para dar iminas secundarias, bajo las condiciones de reacción. La hidrogenación subsecuente de estas iminas da finalmente las aminas secundarias. La condensación es más rápida que la hidrogenación de la imina; como consecuencia, la introducción de una alquilamina primaria externa en el medio de reacción permite generar aminas secundarias alifáticas asimétricas. El procedimiento es válido para alquilaminas primarias de cadenas lineales con sustituyentes fenilo y alcóxido y de cadenas ramificadas.

Los derivados trihidruro azavinilideno $OsH_3(=N=CHR)(P^iPr_3)_2$ son los intermedios claves comunes de ambos procesos: la hidrogenación de nitrilos alifáticos a iminas primarias y la ruptura del enlace $C(sp)-C(sp^3)$ de los nitrilos. Su formación implica la inserción del triple enlace $N-C$ de los sustratos en un enlace $Os-H$ del tetrahidruro insaturado $OsH_4(P^iPr_3)_2$ (**A**), que se genera por eliminación reductora de hidrógeno del precursor hexahidruro. Una vez que se han formado los intermedios trihidruro azavinilideno, la hidrogenación de los nitrilos implica la reacción del ligando azavinilideno e hidrógeno molecular para dar las iminas y regenerar el catalizador tetrahidruro insaturado. En ausencia de hidrógeno molecular, el ataque del tetrahidruro al átomo $C(sp^2)$ del azavinilideno produce la ruptura del enlace $C-C$.

En resumen, en este capítulo se describe el descubrimiento del primer catalizador de osmio para la formación eficiente de aminas secundarias alifáticas simétricas y asimétricas, partiendo de nitrilos, bajo condiciones suaves. Además, hemos elucidado el mecanismo de las reacciones implicadas y hemos racionalizado la ruptura del enlace $C(sp)-C(sp^3)$ de nitrilos alquílicos promovida por el complejo hexahidruro $OsH_6(P^iPr_3)_2$ (**1**), descrita en el capítulo anterior.

Capítulo 4

Hidratación catalítica de nitrilos alifáticos: evidencias de un mecanismo alternativo

4.1. Introducción

El grupo funcional amida está presente en productos naturales y sintéticos, incluyendo un gran número de fármacos. Además, los compuestos amida tienen aplicaciones industriales en la producción de detergentes, lubricantes, o polímeros, entre otros productos manufacturados.¹⁸⁹ Las amidas se han preparado tradicionalmente mediante procedimientos que utilizan ácidos carboxílicos y aminas. Sin embargo, estos métodos generan grandes cantidades de desechos, lo que resulta en un perfil medioambiental desfavorable. Como consecuencia, se están desarrollando enfoques alternativos usando sustitutos de ambos sustratos.¹⁹⁰ En este contexto, los nitrilos han demostrado servir como alternativa a los ácidos carboxílicos. Así, partiendo de ellos, se han descrito varias reacciones eficientes para la construcción de la función amida.¹⁹¹

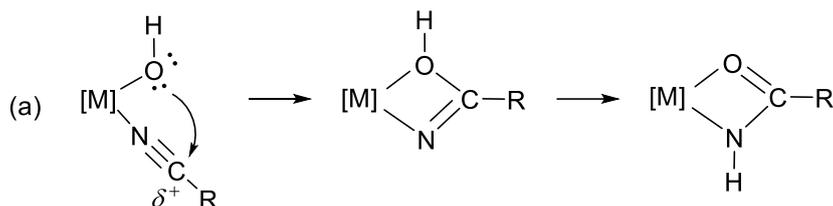
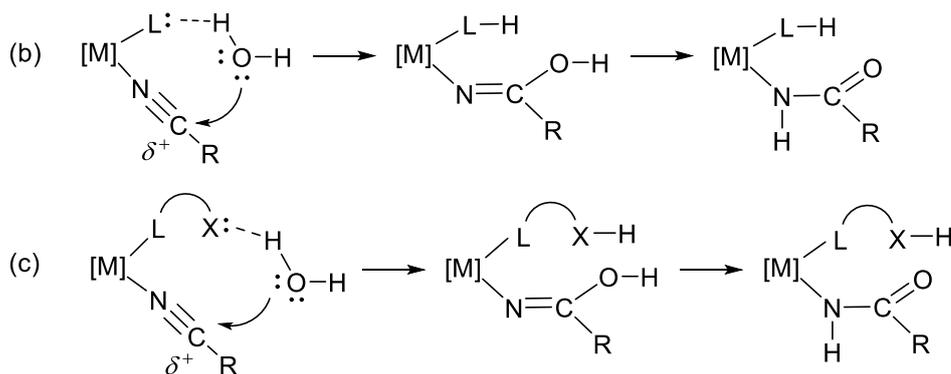
Los catalizadores homogéneos de los metales del grupo del platino son particularmente eficientes en el desarrollo de procesos con una alta economía atómica. Este hecho los convierte en una de las herramientas más poderosas de la síntesis orgánica selectiva actual, siendo por lo tanto especialmente relevantes desde un punto de vista medioambiental.¹⁹² Entre las reacciones desarrolladas para la síntesis de amidas, la hidratación de nitrilos, que da lugar a amidas primarias con 100% de economía atómica (ecuación 4.1), es una de las reacciones más elegantes promovidas por esta clase de catalizadores. Se lleva a cabo en condiciones razonables, presenta un buen control sobre la hidrólisis posterior del producto al ácido carboxílico y exhibe una gran tolerancia a grupos funcionales.¹⁹³



Se han hidratado mayoritariamente nitrilos aromáticos, aproximadamente en una relación 2:1 respecto a los alifáticos. Las reacciones se han llevado a cabo principalmente en agua como disolvente¹⁹⁴ y en menor medida en alcoholes,¹⁹⁵ éteres¹⁹⁶ o sus mezclas con agua.¹⁹⁷ Aunque

complejos de metales de los grupos 6^{194d,198} y del 8 al 11^{194a,f,h,j,195a,197,199} han demostrado su actividad en reacciones de hidratación de nitrilos, más de la mitad de los catalizadores publicados son compuestos de rutenio,^{194d,h,j-1,195b,c,196,197a,199b,200} y la mayoría de ellos soportan ligandos específicos que incrementan la solubilidad del complejo en agua mediante la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de disolvente.^{194g,k,196a,b,199e,200b,d,e,g,w} La mejora de los catalizadores y de las condiciones de reacción se han basado principalmente en datos empíricos obtenidos mediante el método de prueba y error. El estudio cinético de las reacciones,^{194a,201} el aislamiento de intermedios de reacción^{197a,e,202} y el estudio mediante cálculos DFT de la catálisis,^{197a,200a,203} las tres patas de la investigación mecanicista; han recibido escasa atención. Hasta donde sabemos, no se han publicado propuestas de un mecanismo basadas en las tres juntas. Existe consenso sobre el incremento de la electrofilia del átomo C(sp) del nitrilo, como resultado de la coordinación de estos sustratos al centro metálico del catalizador, que lo hace más susceptible a recibir el ataque nucleofílico del grupo hidróxido de una molécula de agua, para formar intermedios metal-amidato a través de especies iminolato (Esquema 4.1). El ataque del grupo hidróxido puede ser, sin embargo, intra- (a) o intermolecular (b y c). En el segundo caso, la molécula de agua se activa a través de interacciones por puentes de hidrógeno con un ligando de la esfera de coordinación del metal (b) o un heteroátomo remoto presente en la estructura del ligando (c).

La catálisis por complejos de metales del grupo del platino ha estado dominada tradicionalmente por elementos 4d. Sin embargo, uno de los catalizadores más activos y versátiles para la hidratación de nitrilos es el complejo de platino $\text{PtH}\{(\text{PMe}_2\text{O})_2\text{H}\}(\text{PMe}_2\text{OH})$, publicado por Parkins y colaboradores en 1995²⁰⁴ y mejorado por Virgil, Grubbs y colaboradores para cianohidrinas en 2018.²⁰⁵ Recientemente, Yao y colaboradores han descubierto un catalizador semi-sándwich de iridio que muestra una

Esquema 4.1. Ataque nucleofílico de un grupo hidróxido a nitrilos coordinados**Intramolecular****Intermolecular**

excelente actividad, bajo condiciones suaves, para una amplia variedad de nitrilos.²⁰⁶ Los complejos de osmio $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{IPr}]\text{OTf}^{186}$ y $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PMe}_2\text{OH})^{181j}$ promueven la hidratación de nitrilos en agua y agua/isopropanol, respectivamente. En la búsqueda de un catalizador que pudiera trabajar con gran eficiencia para la hidratación de nitrilos alifáticos (los menos estudiados) en un disolvente orgánico convencional, e inspirados por la reactividad previa del complejo **1** con nitrilos, decidimos explorar el funcionamiento de este hexahidruro. En los capítulos anteriores se ha visto que este polihidruro inserta benzonitrilos para formar compuestos trihidruro-osmio-azavinilideno, que activan heterolíticamente hidrógeno molecular, pinacolborano y agua para dar derivados fenilaldimina ortometalados (Esquema 3.2). En contraste, los nitrilos alifáticos experimentan la activación del enlace $\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp}^3)$ para dar especies dinucleares (Esquema 2.3). Bajo atmósfera de hidrógeno, la activación $\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp}^3)$ de los nitrilos alifáticos se inhibe y se observa la formación catalítica de aminas secundarias como consecuencia de reacciones de

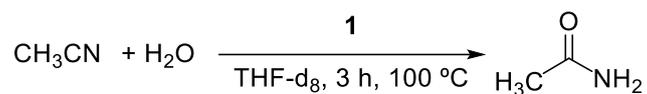
hidrogenación-condensación de los sustratos (Esquemas 3.3 y 3.4). Ahora demostramos que la ruptura del enlace C(sp)–C(sp³) también se inhibe en presencia de agua y, además, se produce la formación catalítica de amidas alifáticas de acuerdo con la ecuación 4.1.

Este capítulo muestra un catalizador para la hidratación de una amplia gama de nitrilos alifáticos, que es altamente eficiente bajo condiciones razonables, y el mecanismo catalítico basado en los estudios cinéticos de la catálisis, el aislamiento de los intermedios claves y un estudio DFT. Además, demuestra que ligandos sofisticados que favorecen la formación de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua no son necesarios, puesto que los verdaderos catalizadores de la hidratación son las especies amidato generadas *in situ*, bajo las condiciones de reacción, y estas pueden formar los enlaces de hidrógeno.

4.2. Condiciones de reacción y alcance

Iniciamos el estudio optimizando las condiciones de reacción, con el fin de obtener las amidas en alto rendimiento de modo general, usando disoluciones 0.31 M de acetonitrilo en tetrahidrofurano-*d*₈. Los experimentos, que se realizaron en tubo de RMN bajo atmósfera de argón, analizaron la cantidad de amida formada en función de la carga de catalizador, la cantidad de agua y la temperatura. Los resultados se recogen en la tabla 4.1.

El acetonitrilo se transformó en acetamida con un rendimiento del 43%, tras 3 h, en presencia de 1 mol % de complejo **1** y 20 equivalentes de agua, a 100 °C (entrada 1). El aumento de la carga del precursor de catalizador hasta un 2 mol % incrementa el rendimiento de la reacción hasta el 52% (entrada 2), que sufre un nuevo crecimiento hasta el 72% al aumentar la cantidad de **1** hasta un 5 mol % (entrada 3). La disminución de la temperatura a 80 °C produce un descenso de la cantidad de acetamida hasta el 34% (entrada 4). De forma similar, la reducción del número de equivalentes de agua a 10 disminuye el rendimiento de la reacción hasta el 55% (entrada 5), mientras que su aumento hasta 50 equivalentes mejora el rendimiento

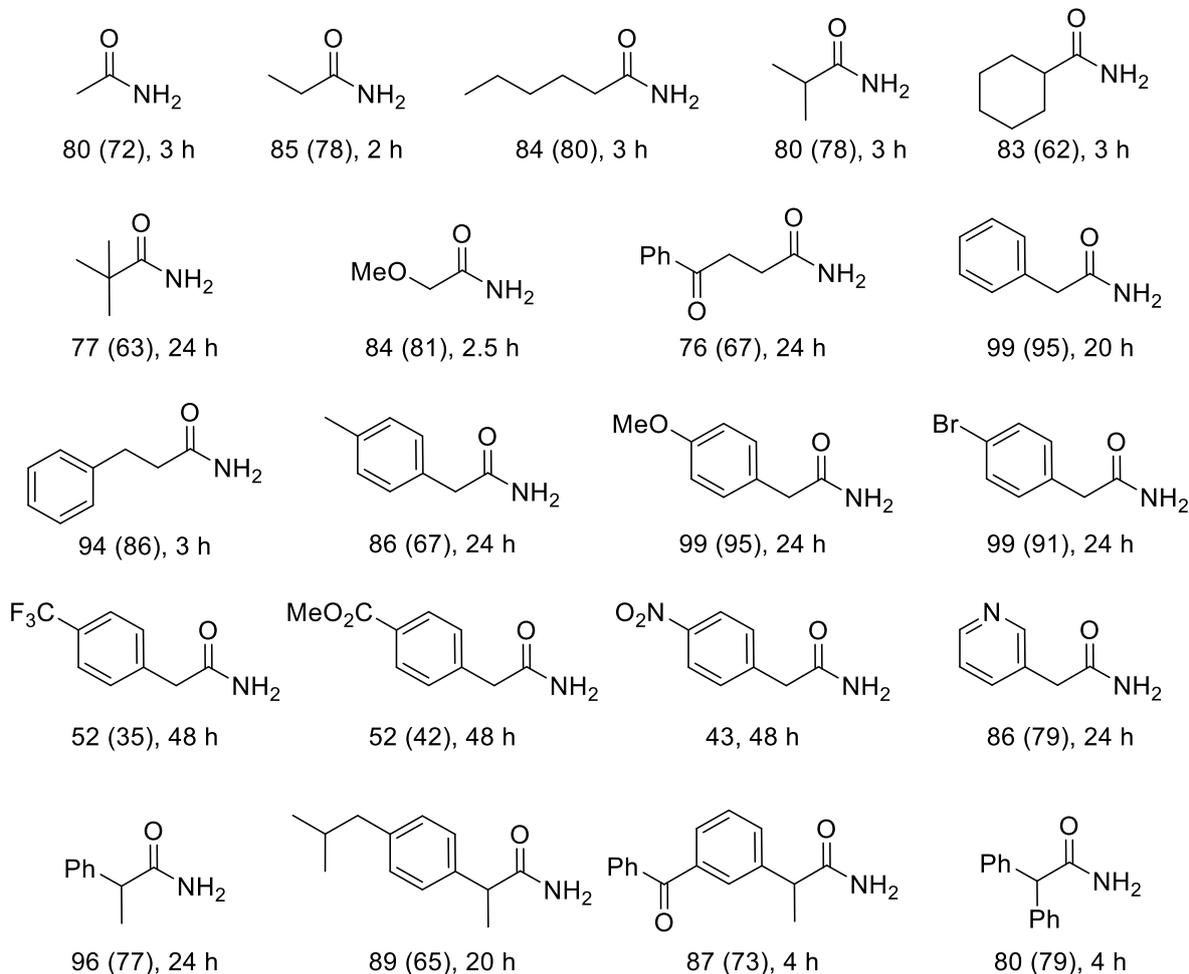
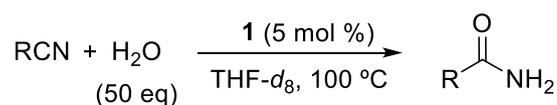
Tabla 4.1. Optimización de la hidratación catalítica de nitrilos alifáticos^a

entrada	1 (mol %)	<i>T</i> (°C)	H ₂ O (equivalentes)	rendimiento (%) ^b
1	1	100	20	43
2	2	100	20	52
3	5	100	20	72
4	5	80	20	34
5	5	100	10	55
6	5	100	50	80
7	0	100	50	0

^aCondiciones de reacción: acetonitrilo (0.14 mmol) en THF-*d*₈ (450 μL) durante 3 h. ^bEl rendimiento se determinó mediante espectroscopía de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno.

de la amida hasta el 80% (entrada 6). En ausencia del complejo metálico la reacción no funciona (entrada 7). En vista de estos resultados, decidimos llevar a cabo la hidratación de nitrilos bajo las condiciones de la entrada 6; es decir, usando un 5 mol % del complejo hexahidruro **1** y 50 equivalentes de agua, a 100 °C. Bajo estas condiciones, la eficiencia del complejo **1** para promover la hidratación de acetonitrilo a acetamida es más alta que la de la mayoría de los catalizadores publicados hasta ahora, mientras que es comparable con las de unos pocos precursores de rutenio^{194d,l,200m,o,r,w} y la del complejo de osmio OsCl₂(η⁶-*p*-cimenol)(PMe₂OH),^{181j} que operan en agua como disolvente. El esquema 4.4 muestra las amidas aisladas bajo las condiciones seleccionadas.

Esquema 4.4. Hidratación de nitrilos alifáticos catalizada por **1**^a



^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.14 mmol), agua (125 μL , 7.0 mmol), **1** (3.6 mg, 0.007 mmol; 5 mol %) en THF-*d*₈ (450 μL) a 100 $^\circ\text{C}$. Los rendimientos se determinaron mediante espectroscopía de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno. Los rendimientos aislados se dan entre paréntesis.

El complejo **1** muestra buena tolerancia a grupos funcionales. En consecuencia, promueve la hidratación de una notable variedad de nitrilos alifáticos, que incluyen sustratos no funcionalizados de cadenas lineales y ramificadas, entre otros, el siempre desafiante trisustituido pivalonitrilo; nitrilos cíclicos como ciclohexanocarbonitrilo; y nitrilos alquílicos

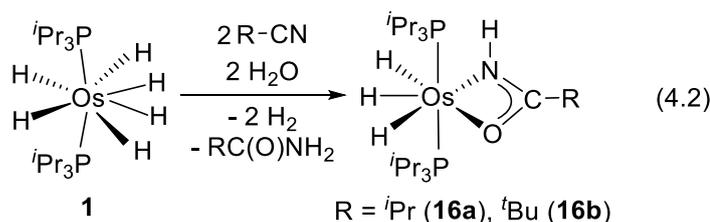
funcionalizados con grupos metóxido, ceto, arilo funcionalizado (MeO, Br, CF₃, R, CO₂Me, NO₂, C₆H₅) y piridilo.

La longitud de la cadena alifática no tiene una influencia notable en el rendimiento de la amida obtenida. Así, acetamida, propanamida y hexanamida se forman con rendimientos similares, alrededor del 80%, tras 2-3 h. La hidratación es ligeramente sensible al impedimento estérico en el átomo C(sp) de sustratos sin funcionalizar; 2-metilpropionitrilo y ciclohexanocarbonitrilo se transforman en las amidas correspondientes con la misma eficiencia que los nitrilos lineales, sin embargo el pivalonitrilo necesita 24 h para alcanzar conversiones similares a pivalamida. A pesar de que se observa una ralentización de las reacciones como consecuencia de la presencia de sustituyentes aromáticos en el átomo C_α respecto a la función CN, las amidas correspondientes se forman con rendimientos prácticamente cuantitativos después de 24 h. En este contexto, es notable la preparación con altos rendimientos de los derivados amida de cadena ramificada del ketoprofeno y el ibuprofeno, que son fármacos antiinflamatorios no esteroideos ampliamente usados, como intermedios avanzados en la preparación de varios profármacos y candidatos preclínicos.^{194c,200g}

4.3. Especies principales bajo las condiciones de la catálisis

Los espectros de RMN de ¹H de las disoluciones catalíticas contienen un triplete ancho alrededor de -13.6 ppm (²J_{H-P} = 13 Hz), correspondiente a un nuevo tipo de compuestos, además de las señales debidas a los reactivos, los productos amida y los ligandos fosfina del catalizador. Esta resonancia a campo alto se corresponde con un singlete aproximadamente a 36 ppm en el espectro de RMN de ³¹P{¹H}. Las resonancias debidas a **1** no se observan en ninguno de los espectros. Las nuevas especies se forman rápida y cuantitativamente, permanecen mientras el nitrilo está presente en la disolución y también cuando se ha consumido. Para obtener información sobre su naturaleza, decidimos prepararlas a escala de

tubo de Schlenk con dos nitrilos modelo: 2-metilpropanonitrilo y pivalonitrilo. El tratamiento de disoluciones de **1** en tetrahidrofurano con 2 equivalentes de los nitrilos y 2 equivalentes de agua, a 100 °C, durante 3 h proporciona la correspondiente amida y los derivados trihidruro-osmio(IV)-amidato $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-[HNC(O)R]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($R = i\text{Pr}$ (**16a**), $t\text{Bu}$ (**16b**)), de acuerdo con la ecuación 4.2. Estos compuestos se aislaron como un aceite incoloro (**16a**) y como cristales incoloros adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X (**16b**).



La figura 4.1 muestra una vista del complejo **16b**. La estructura demuestra la formación del grupo amidato, que actúa como un ligando quelato N,O con un ángulo de mordedura de $57.47(10)^\circ$. La geometría de coordinación alrededor del centro metálico es la esperada bipirámide pentagonal, característica para derivados d^4 heptacoordinados, con los ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales ($\text{P-Os-P} = 171.79(2)^\circ$), mientras que el ligando quelato y los ligandos hidruro se sitúan en el plano perpendicular. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **16a** y **16b** están de acuerdo con los espectros de las respectivas disoluciones catalíticas involucrando 2-metilpropanonitrilo y pivalonitrilo. Además, los espectros de RMN de ^1H de estos compuestos, en tolueno- d_8 , en función de la temperatura revelan que los ligandos hidruros están implicados en un proceso de intercambio de posición activado térmicamente, típico para complejos $\text{OsH}_3(\text{XY})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$.^{98f,207} Así, la resonancia alrededor de -13.6 ppm, debida a los ligandos hidruro, se divide en tres señales que aparecen aproximadamente a -10 , -14 y -15 ppm, a temperaturas inferiores a 213 K. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la presencia del ligando amidato está fuertemente respaldada por un singlete que se observa alrededor de 182 ppm.

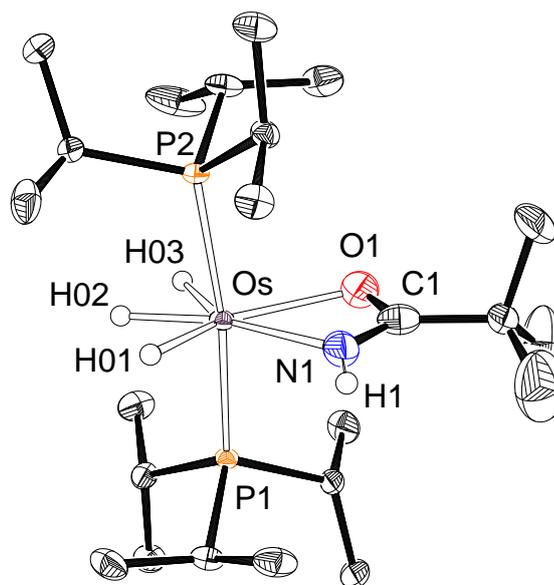


Figura 4.1. Estructura molecular del complejo **16b** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno de los ligandos fosfina y del grupo *terc*-butilo se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados: Os–N(1) = 2.185(3), Os–O(1) = 2.245(2), O(1)–C(1) = 1.289(4), N(1)–C(1) = 1.285(4), Os–P(1) = 2.3373(6), Os–P(2) = 2.3372(6); N(1)–Os–O(1) = 57.47(10), P(1)–Os–P(2) = 171.79(2).

Una vez establecida la naturaleza de la especie metálica mayoritaria bajo las condiciones de la catálisis, investigamos su comportamiento catalítico. Así las hidrataciones de 2-metilpropanonitrilo y pivalonitrilo se llevaron a cabo usando los complejos **16a** y **16b**, respectivamente, como catalizadores. La figura 4.2. muestra el curso de reacción de la hidratación de 2-metilpropanonitrilo en presencia de **1** y **16a**. De acuerdo con los perfiles de reacción observados, está claro que ambos compuestos muestran la misma actividad; es decir, bajo las condiciones catalíticas, el complejo **1** reacciona con 1 equivalente de nitrilo y 1 equivalente de agua para dar especies trihidruro-osmio(IV)-amidato, tales como **16a** y **16b**, y liberar dos moléculas de hidrógeno. Los complejos osmio(IV)-amidato formados son precursores de catalizador más próximos a los verdaderos catalizadores de las hidrataciones que **1**. Cada hidratación tiene un catalizador específico, que se genera con el propio sustrato nitrilo.

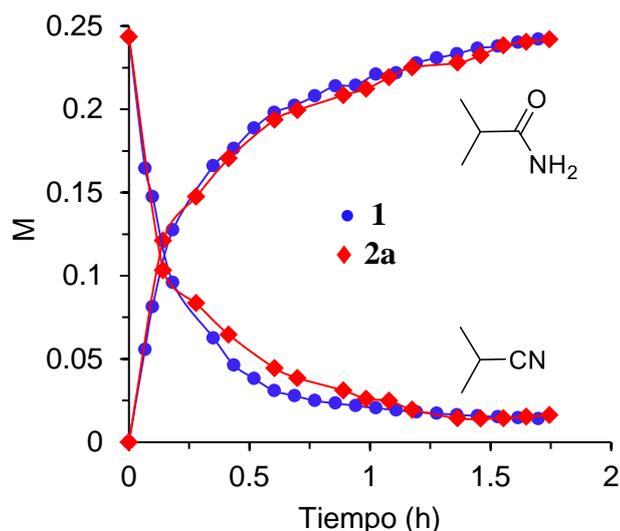
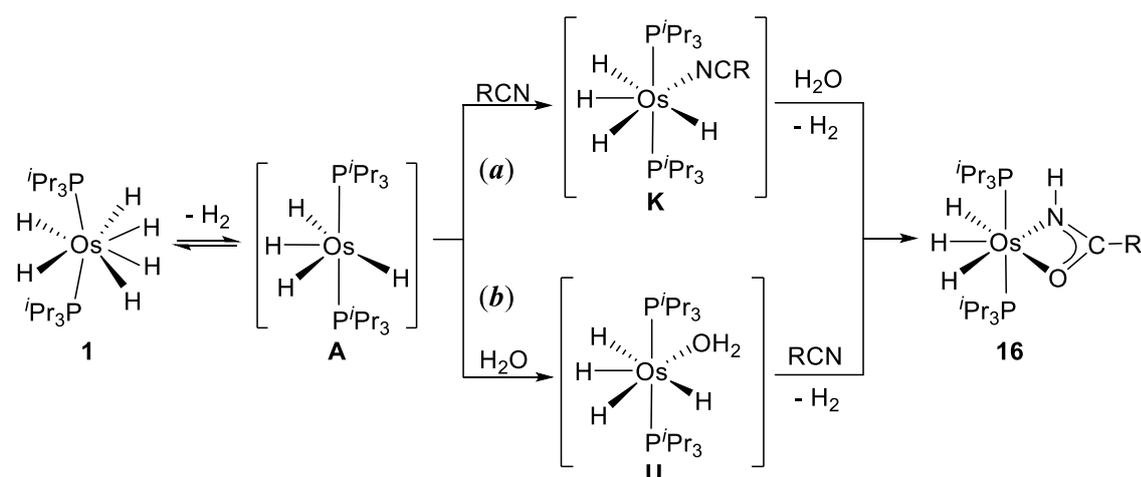


Figura 4.2. Composición de la mezcla de reacción en función del tiempo para la hidratación de 2-metilpropanonitrilo (0.24 M) catalizada por **1** (●) o **2a** (♦) (ambos 1.2×10^{-2} M) en THF- d_8 a 100 °C.

El complejo **1** es saturado y por lo tanto su transformación en los derivados amidato requiere la creación previa de una vacante de coordinación, que se produce mediante la disociación de una molécula de hidrógeno. Una vez se ha generado el tetrahidruro $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**A**), la formación de los complejos amidato puede tener lugar a través de dos rutas diferentes: (*a*) nitrilo o (*b*) agua (Esquema 4.5). La primera debería implicar la coordinación inicial del nitrilo al centro insaturado de **A**. La coordinación daría **K**, con el sustrato coordinado activado para el ataque de una molécula de agua externa. El ataque debería dar lugar al ligando amidato y a la salida de una segunda molécula de hidrógeno. En el segundo caso, el tetrahidruro **A** sería atrapado por una molécula de agua. Entonces, la reacción posterior del intermedio resultante **U** con el nitrilo podría dar los complejos amidato y la segunda molécula de hidrógeno. Para obtener información acerca de los detalles de las rutas y comparar sus costes energéticos, llevamos a cabo cálculos DFT al nivel PCM(tetrahidrofurano)-B3LYP-D3//SDD(f)-6-31G**, usando propionitrilo como sustrato modelo. Las variaciones en energía libre (ΔG) se calcularon en tetrahidrofurano a 298.15 K y 1 atm.

Esquema 4.5. Posibles rutas para la formación de los complejos amidato

Lin, Lau y colaboradores han propuesto previamente un camino nitrilo similar a la ruta **a**, para explicar la hidratación de nitrilos con un catalizador indenilo-rutenio-hidruro. La presencia de una interacción de enlace dihidrógeno $\text{Ru}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{OH}$ en el estado de transición disminuye la barrera para el ataque nucleofílico de una molécula de agua externa al nitrilo coordinado.^{200a} Aunque la disminución es significativa, $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, la barrera continúa siendo demasiado alta, $40.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Un ataque similar implicando un enlace dihidrógeno $\text{Os}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{OH}$ también sería posible en nuestro caso; la energía de activación es incluso menor que la calculada para la reacción con el catalizador semi-sándwich de rutenio. Sin embargo, es aún muy alta; $32.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. En consecuencia, descartamos la ruta **a** como una vía factible para la formación de los compuestos amidato.

Una vez descartada la ruta **a**, analizamos la ruta **b**. La figura 4.3 muestra el perfil de energía de la transformación mientras que el esquema 4.6 recopila los intermedios de reacción calculados. La coordinación de una molécula de agua al centro metálico de **A** para dar **U** es ligeramente exérgica ($2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). La formación de **U** es el paso previo a la activación heterolítica de la molécula de agua, asistida por un hidruro. La ruptura ocurre con una energía de activación de $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, con respecto a **A**, y conduce a las especies trihidruro-hidroxo-dihidrógeno tipo Kubas-osmio(IV) **V** ($d_{\text{H-H}} = 0.839 \text{ \AA}$). La posterior disociación de la molécula

de hidrógeno coordinada da lugar al derivado insaturado hexacoordinado de osmio(IV) **W**, que se encuentra $4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de **A**. Aunque los derivados hidruro-hidroxo de los metales del grupo del platino son escasos y su química está poco desarrollada,^{19a,208} nuestro grupo de investigación ha aislado, caracterizado y estudiado parte de la reactividad del complejo trihidruro-hidroxo-osmio(IV) $\text{OsH}_3(\text{OH})\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$ relacionado con **W**, recientemente.^{47,209} El intermedio **W** muestra la estructura típica de los complejos $\text{OsH}_3\text{X}(\text{PR}_3)_2$ con simetría C_3 . La distorsión que experimentan, respecto de la geometría octaédrica, cancela parcialmente la deficiencia electrónica del centro metálico, que recibe densidad electrónica de los ligandos hidruro a través de enlaces σ y de un par libre del ligando **X** mediante un enlace π .^{11b} De acuerdo con el carácter parcialmente saturado del centro metálico de **W**, la coordinación del nitrilo es ligeramente endergónica ($1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). La especie heptacoordinada resultante **X** puede evolucionar al complejo amidato a través de dos

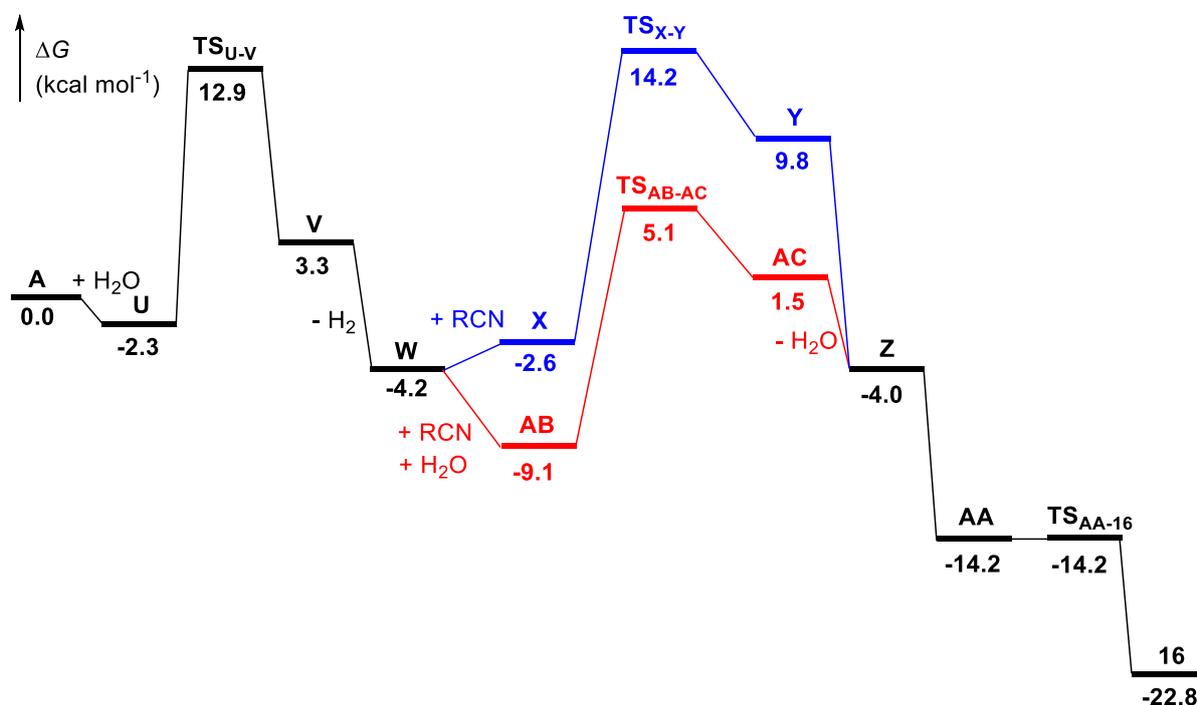
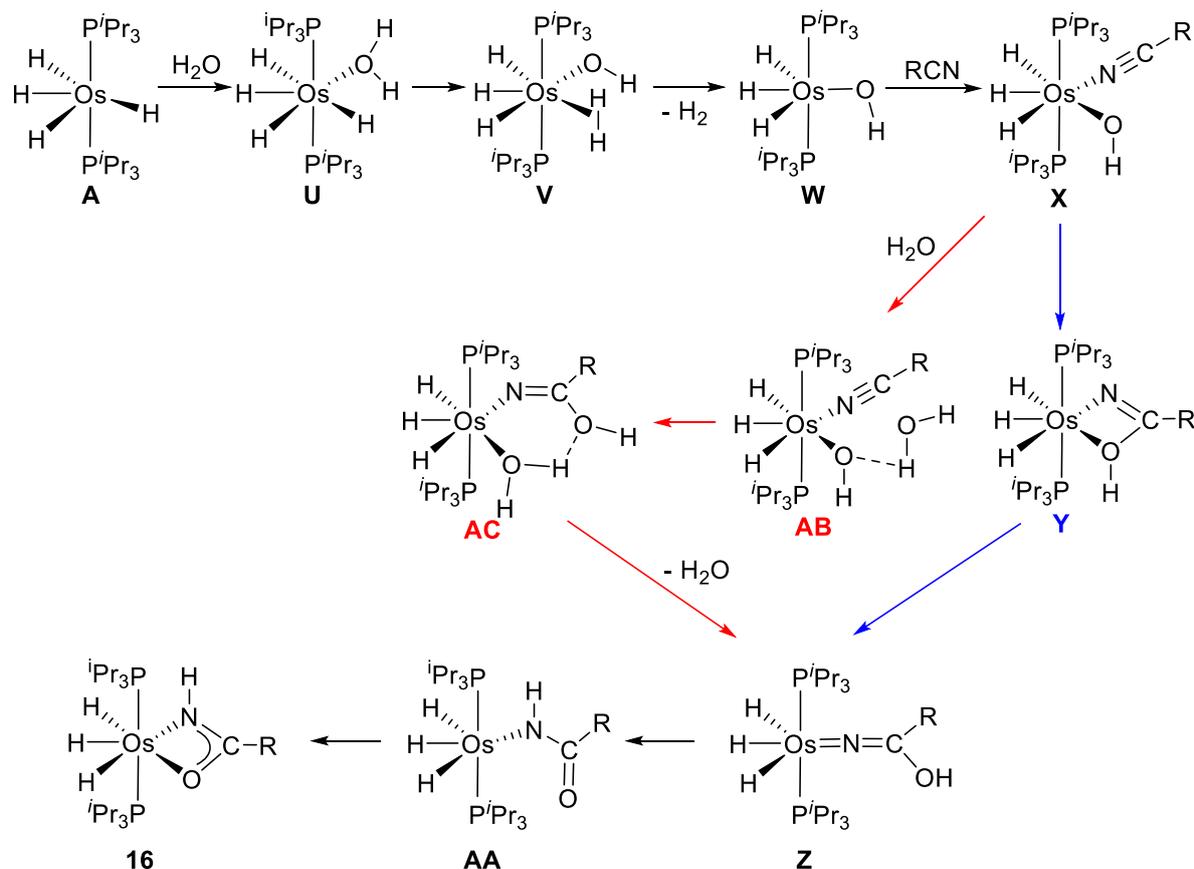


Figura 4.3. Perfil de energía calculado para la formación del complejo κ^2 -amidato $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-[HNC(O)R]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**16**, $R = \text{Et}$) mediante un ataque intramolecular (líneas azules) o intermolecular (líneas rojas).

Esquema 4.6. Intermedios en la formación de los complejos κ^2 -amidato

caminos, uno intramolecular y otro intermolecular. El primero implicaría el ataque del grupo hidroxilo coordinado al átomo C(sp) del nitrilo, mientras que en el segundo el ataque debería proceder de un grupo hidroxilo de una molécula de agua externa. El ataque intramolecular tiene que superar una barrera de activación de $14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto a **A**, que es accesible experimentalmente, y conduce al derivado κ^2 -iminolato **Y**. La disociación del grupo OH coordinado del iminolato da lugar a la especie hidroxoozavinilideno **Z**, un tautómero termodinámicamente desfavorecido del κ^1 -N-amidato **AA**. La coordinación del grupo carbonilo del ligando amidato de este último da la especie κ^2 -amidato observada experimentalmente, en un proceso global exérgico por $22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto a **A**. La barrera para el ataque intermolecular es menor que para el intramolecular ($5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto a **A**). La razón es que la molécula de agua externa forma un enlace de hidrógeno

HO...H-OH con el grupo hidroxilo coordinado, que proporciona una ligera estabilización del sistema. El aducto resultante **AB** se encuentra 9.1 kcal mol⁻¹ por debajo de **A**. El ataque conduce al κ^1 -N-iminolato **AC**, que coordina un ligando agua. Su disociación regenera la molécula de agua externa y da el intermedio hidroxoozavinilideno **Z**, intermedio común para ambos caminos. La principal diferencia entre ambas rutas es la etapa determinante de la velocidad del proceso; mientras que para el camino intramolecular es el ataque del grupo hidroxilo coordinado al nitrilo, en el intermolecular es la activación heterolítica de la molécula de agua. La diferencia entre ambas barreras ($\Delta\Delta G^\ddagger$) es pequeña, 1.3 kcal mol⁻¹, y ambas barreras son bajas y experimentalmente accesibles.

4.4. Estudio cinético y mecanismo de la catálisis

Habiendo establecido la especie metálica mayoritaria bajo las condiciones de hidratación y analizado como se genera, investigamos el mecanismo de la catálisis. Para ello, se estudió la cinética de la hidratación de 2-metilpropanonitrilo promovida por **1**, en tetrahidrofurano-*d*₈, bajo condiciones de *pseudo*-primer orden. Las reacciones se siguieron mediante espectroscopía de RMN de ¹H y se llevaron a cabo en un rango de temperatura de 373 a 348 K, con concentraciones de precursor de catalizador **1** entre 2.4×10^{-2} y 1.2×10^{-2} M y concentraciones de agua entre 12.2 y 4.9 M, con una concentración inicial de nitrilo 0.24 M.

La disminución de la concentración de nitrilo con el correspondiente incremento de la concentración de amida es una función exponencial del tiempo, bajo las condiciones seleccionadas, de acuerdo con un proceso de *pseudo*-primer orden. Las constantes de velocidad k^{obs} para cada concentración de precursor de catalizador y agua usadas, y cada temperatura, se calcularon mediante la representación gráfica de la ecuación 4.3, como se ejemplifica en la figura 4.4 para las reacciones llevadas a cabo a 373 K, con una concentración de agua 12.2 M. Los valores obtenidos están recogidos en la tabla 4.2.

$$\ln \frac{[\text{RCN}]}{[\text{RCN}]_0} = -k^{\text{obs}} t \quad (4.3)$$

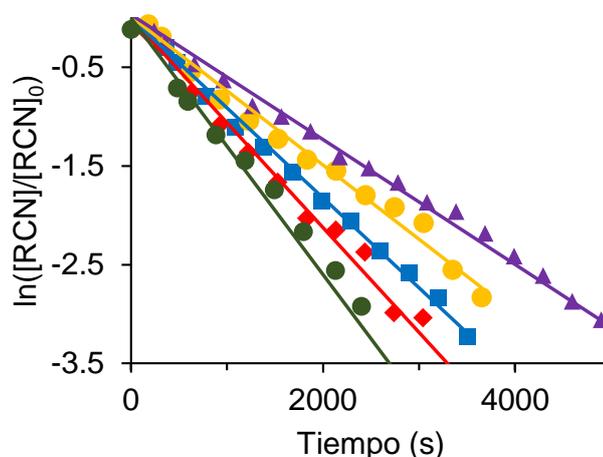


Figura 4.4. Representación de la ecuación 4.3 para la hidratación de 2-metilpropanonitrilo (0.24 M) con diferentes concentraciones de **1** en THF a 373 K. $[\text{H}_2\text{O}] = 12.2 \text{ M}$; $[\mathbf{1}] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ (\blacktriangle), $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ (\bullet), $1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ (\blacksquare), $1.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ (\blacklozenge), $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ (\bullet).

Tabla 4.2. Datos cinéticos para la hidratación de 2-metilpropanonitrilo (0.24 M) en tetrahidrofurano-*d*₈ promovida por **1**

T (K)	1 (10^2 M)	H_2O (M)	k^{obs} (10^4 s^{-1})	k_1^{obs} ($10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k ($10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
373	2.4	12.2	13.0 ± 2.0	5.3 ± 0.5	4.4 ± 0.4
373	1.9	12.2	10.6 ± 0.7	5.5 ± 0.6	4.5 ± 0.5
373	1.7	12.2	9.1 ± 0.4	5.4 ± 0.5	4.4 ± 0.4
373	1.5	12.2	7.3 ± 0.7	5.1 ± 0.5	4.2 ± 0.4
373	1.2	12.2	6.2 ± 0.4	5.1 ± 0.5	4.2 ± 0.4
373	2.4	9.7	10.6 ± 0.4	4.4 ± 0.4	4.5 ± 0.5
373	2.4	8.5	8.6 ± 0.5	3.5 ± 0.4	4.1 ± 0.4
373	2.4	7.3	7.6 ± 0.4	3.1 ± 0.3	4.3 ± 0.4
373	2.4	6.1	6.9 ± 0.3	2.8 ± 0.3	4.6 ± 0.5
373	2.4	4.9	5.0 ± 0.3	2.1 ± 0.2	4.2 ± 0.4
363	2.4	12.2	5.3 ± 0.4	2.2 ± 0.2	1.8 ± 0.2
358	2.4	12.2	4.0 ± 0.3	1.7 ± 0.2	1.4 ± 0.1
353	2.4	12.2	2.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.1
348	2.4	12.2	1.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1

La constante de velocidad k^{obs} es función de las concentraciones de precursor de catalizador y agua de acuerdo con las ecuaciones 4.4 y 4.5.

$$k^{\text{obs}} = k_1^{\text{obs}}[\text{Os}]^a \quad (4.4)$$

$$k_1^{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{O}]^b \quad (4.5)$$

La representación de $\log(k^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{Os}]$, para una concentración de agua de 12.2 M, da lugar a una línea recta de pendiente 1.1 (Figura 4.5a), revelando que la hidratación es de orden uno respecto a la concentración de catalizador y por lo tanto los valores de k_1^{obs} dados en la tabla 4.2 se obtuvieron a partir de la ecuación 4.4 con $a = 1$. Del mismo modo, la representación de $\log(k_1^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{H}_2\text{O}]$, para una concentración de precursor de catalizador de 2.4×10^{-2} M, proporciona una línea recta de pendiente 1.0 (Figura 4.5b), demostrando que la reacción también es de primer orden respecto a la concentración de agua; es decir, $b = 1$ en la ecuación 4.5. Por tanto, la ley de velocidad se describe mediante la ecuación 4.6, donde $k[\text{H}_2\text{O}] = k_1^{\text{obs}}$ y $k_1^{\text{obs}}[\text{Os}] = k^{\text{obs}}$.

$$\frac{d[\text{RC(O)NH}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{RCN}]}{dt} = k[\text{Os}][\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}] \quad (4.6)$$

La representación de k_1^{obs} frente a $[\text{H}_2\text{O}]$ (Figura 4.6) proporciona un valor de $4.4 \pm 0.4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para k a 373 K.

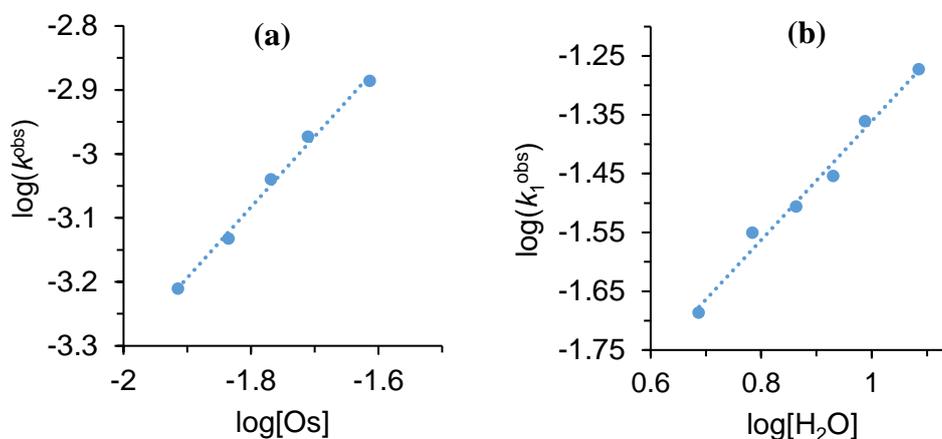


Figura 4.5. Representación de $\log(k^{\text{obs}})$ vs $\log[\text{Os}]$ (a) y $\log(k_1^{\text{obs}})$ vs $\log[\text{H}_2\text{O}]$ (b) para la hidratación de 2-metilpropanonitrilo (0.24 M) promovida por **1** en THF- d_8 a 373 K. (a) $[\text{H}_2\text{O}] = 12.2 \text{ M}$. (b) $[\mathbf{1}] = 2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$.

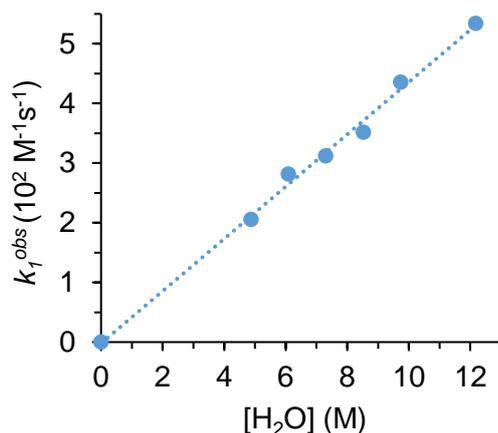


Figura 4.6. Representación de k_1^{obs} vs $[\text{H}_2\text{O}]$ para la hidratación de 2-metilpropanonitrilo (0.24 M) con H_2O promovida por **1** (2.4×10^{-2} M) en $\text{THF-}d_8$ a 373 K.

La ley de velocidad descrita en la ecuación 4.6 excluye la reacción de los complejos κ^2 -amidato con agua como etapa limitante de la hidratación del nitrilo. En este contexto, hay que señalar que debido a que la concentración de metal introducida en la catálisis es aproximadamente igual a la concentración de complejo κ^2 -amidato generado durante la hidratación, tal etapa limitante debería dar lugar a una reacción de segundo orden, independiente de la concentración de nitrilo.

La ley de velocidad obtenida indica que tanto el nitrilo como el agua están implicados en la etapa determinante de la velocidad de la hidratación. Para obtener información sobre ello, ampliamos los cálculos DFT previos al ciclo catalítico (Esquema 4.7). La figura 4.7 muestra el perfil de energía calculado para propionitrilo como nitrilo modelo.

La transformación del modo de coordinación del ligando amidato de **16**, de κ^2 -N,O a κ^1 -N, proporciona la vacante de coordinación necesaria para la entrada de la molécula de nitrilo. La coordinación del nitrilo al complejo κ^1 -N-amidato **AA** conduce a la formación del intermedio heptacoordinado **AD**, que es la especie clave de la catálisis. Esta especie sufre el ataque de una molécula de agua externa en la etapa determinante. El grupo carbonilo libre del ligando κ^1 -N-amidato de **AD** fija la molécula de agua en las proximidades del átomo C(sp) del nitrilo. Una vez posicionada, la molécula de agua del aducto **AE** ataca al átomo de carbono del

Esquema 4.7. Ciclo catalítico para la hidratación de nitrilos

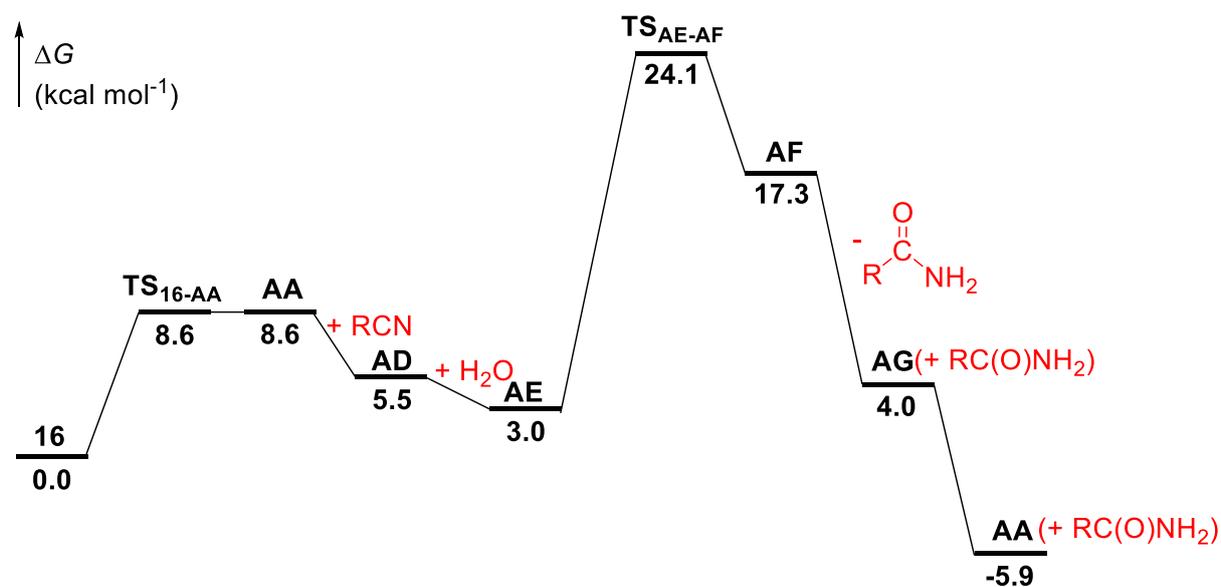
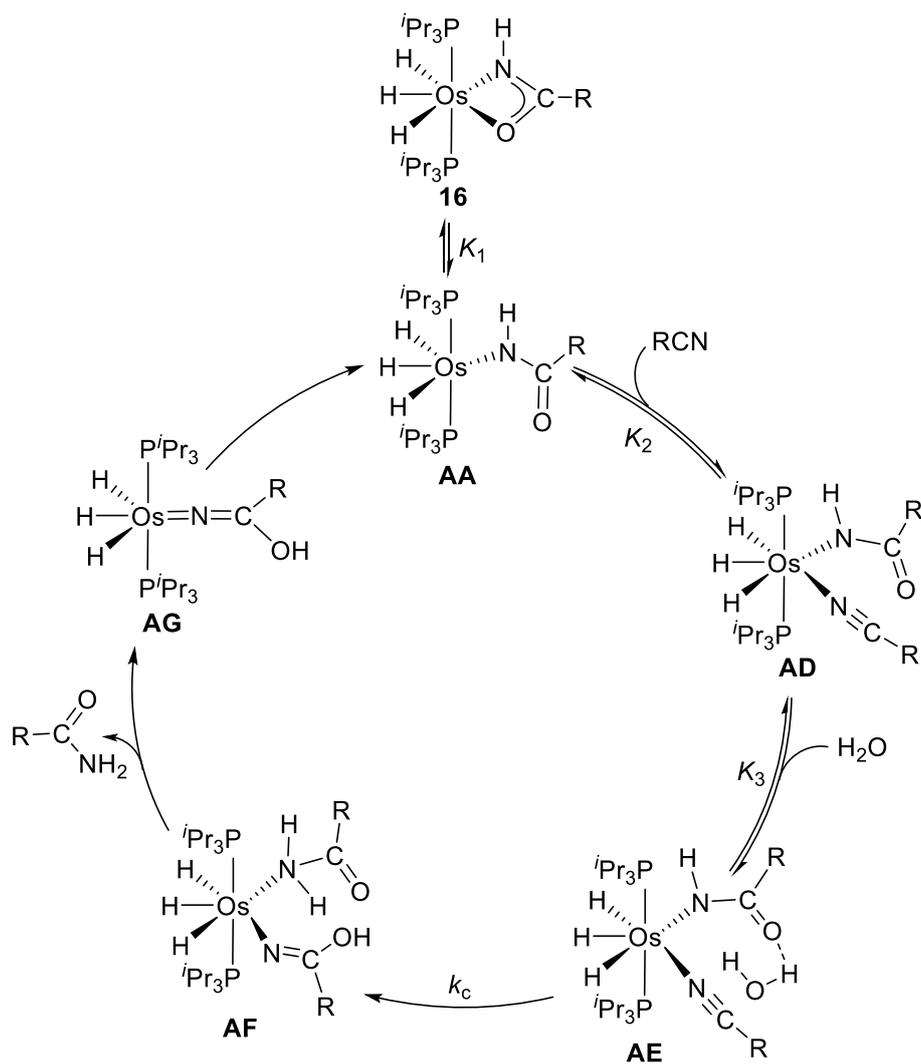


Figura 4.7. Perfil de energía calculado para el ciclo catalítico del esquema 4.7 (R = Et).

nitrilo y al átomo de nitrógeno del amidato de manera concertada. El ataque tiene lugar a través de un estado de transición cíclico de seis miembros, que implica interacciones $C_{\text{nitrilo}} \cdots O-H \cdots N_{\text{amidato}}$ (Figura 4.8). Este estado de transición se encuentra $24.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del complejo κ^2 -amidato y conduce al intermedio κ^1 -N-iminolato **AF**, que recuerda a **AC** portando un ligando κ^1 -N-amida en lugar de una molécula de agua. La disociación de la amida de **AF** proporciona el intermedio hidroxoazavinilideno **AG**, que tautomeriza al complejo κ^1 -N-amidato **AA**, cerrando el ciclo.

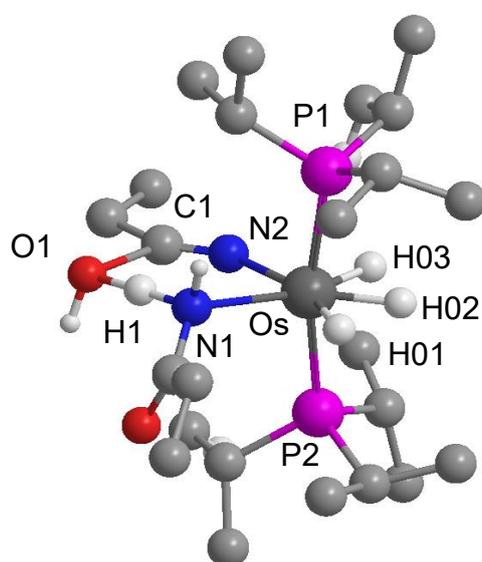


Figura 4.8. Estado de transición TS_{AE-AF} . Los átomos de hidrógeno excepto aquellos unidos a los átomos de Os, N y O se han omitido por claridad. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: $Os-N(1) = 2.363$, $Os-N(2) = 2.118$, $H(1)-N(1) = 1.231$, $H(1)-O(1) = 1.272$, $C(1)-O(1) = 1.952$, $C(1)-N(2) = 1.186$; $N(1)-Os-N(2) = 81.6$.

La velocidad de formación de la amida viene dada por la ecuación 4.7 de acuerdo con el perfil mostrado en la figura 4.7 y la aproximación de la etapa limitante de la velocidad.

$$\frac{d[RC(O)NH_2]}{dt} = k_c[AE] \quad (4.7)$$

La concentración del intermedio **AE** se puede determinar como sigue:

$$[Os]_T = [16] + [AA] + [AD] + [AE] \quad (4.8)$$

Puesto que $[\mathbf{AD}] = [\mathbf{AE}]/K_3[\text{H}_2\text{O}]$ y $[\mathbf{AA}] = [\mathbf{AE}]/K_2K_3[\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}]$, tenemos que $[\mathbf{16}] = [\mathbf{AE}]/K_1K_2K_3[\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}]$, y finalmente

$$[\mathbf{AE}] = \frac{K_1K_2K_3[\text{Os}]_{\text{T}}[\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_1 + K_1K_2[\text{RCN}] + K_1K_2K_3[\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.9)$$

Los complejos amidato **16** son las únicas especies observadas espectroscópicamente durante el curso de la hidratación. En consecuencia, podemos asumir que $K_1 + K_1K_2[\text{RCN}] + K_1K_2K_3[\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}] \ll 1$ y por lo tanto $[\mathbf{AE}]$ puede describirse de la siguiente manera:

$$[\mathbf{AE}] = K_1K_2K_3[\text{Os}]_{\text{T}}[\text{RCN}][\text{H}_2\text{O}] \quad (4.10)$$

Combinando las ecuaciones 4.7 y 4.10, obtenemos la ecuación 4.11, donde $[\text{Os}]_{\text{T}}$ es la concentración del complejo precursor del catalizador **1**.

$$\frac{d[\text{RC(O)NH}_2]}{dt} = k_c K_1 K_2 K_3 [\text{Os}]_{\text{T}} [\text{RCN}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (4.11)$$

La inspección de la ecuación 4.11 demuestra que la velocidad de hidratación es proporcional a las concentraciones de precursor de catalizador, nitrilo y agua en buen acuerdo con la ley de velocidad obtenida experimentalmente (ver ecuación 4.6) donde $k = k_c K_1 K_2 K_3$.

4.5. Conclusiones

Este estudio ha revelado que el complejo d^2 -hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**), que se prepara fácilmente a partir de $\text{OsCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con alto rendimiento y lleva un ligando disponible comercialmente, cataliza eficientemente la hidratación de nitrilos alquílicos a amidas. Además, muestra una buena tolerancia a grupos funcionales, incluyendo metóxido, arilo, piridilo y benzoilo, siendo activo también con sustratos de cadena ramificada como el desafiante trisustituido pivalonitrilo. Las especies metálicas mayoritarias bajo las condiciones catalíticas son los derivados trihidruro-osmio(IV)-amidato $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-}[\text{HNC(O)R}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, que se forman en un proceso estequiométrico que incluye tres pasos principales: activación

heterolítica del enlace O–H del agua, coordinación del nitrilo y ataque nucleofílico de un grupo hidroxilo al átomo C(sp) del nitrilo coordinado.

Las evidencias obtenidas combinando el aislamiento de las especies metálicas mayoritarias bajo las condiciones catalíticas, el estudio cinético de la reacción y cálculos DFT apoyan firmemente un mecanismo alternativo a los publicados previamente. Cada reacción tiene su propio catalizador. Los complejos trihidruro-osmio(IV)-amidato $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,O-}[\text{HNC(O)R}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ disocian el grupo carbonilo del quelato para dar derivados $\kappa^1\text{-N-amidato}$, que son los verdaderos catalizadores de la hidratación, uno diferente para cada nitrilo. Estos catalizadores coordinan el nitrilo para dar las especies claves de las catálisis, que sufren el ataque de una molécula de agua externa en la etapa determinante de la velocidad. La molécula de agua ataca al átomo de carbono del nitrilo y al átomo de nitrógeno del amidato de manera concertada, a través de un estado de transición cíclico de seis miembros, que implica interacciones $\text{C}_{\text{nitrilo}}\cdots\text{O-H}\cdots\text{N}_{\text{amidato}}$. El ataque libera la amida y regenera un nuevo $\kappa^1\text{-N-amidato}$ para continuar la hidratación. El grupo $\kappa^1\text{-N-amidato}$ no solo es un intermedio en la formación de la amida, sino también un ligando no inocente que coopera en el ataque externo de la molécula de agua. Su grupo carbonilo libre fija la molécula de agua en las proximidades del átomo C(sp) del nitrilo, antes del ataque.

La densidad electrónica del centro metálico del precursor es responsable de la formación de estos catalizadores-amida; los ligandos del precursor no participan directamente. Una vez formados los complejos amidato, los pasos involucrados en el ciclo catalítico están gobernados principalmente por el propio amidato y la densidad electrónica del centro metálico; el papel de los ligandos del precursor se limita al usual en catálisis homogénea: modular la densidad electrónica del centro metálico y el espacio a su alrededor. De acuerdo con esto, parece claro que es posible la hidratación de nitrilos con precursores de catalizador que llevan solo ligandos inocentes.

Capítulo 5

Evidencia de un ligando dihidruroborato bis(σ -elongado)

5.1. Introducción

El primer paso para la ruptura de un enlace σ , promovida por un complejo de un metal de transición, es su coordinación al centro metálico de una especie insaturada, para formar un complejo σ .^{11a} La naturaleza electrónica del centro metálico determina la homólisis o heterólisis del enlace coordinado. El hidrógeno molecular es el caso más conocido con cuatro situaciones bien establecidas: dihidrógeno tipo Kubas, dihidrógeno elongado, dihidruros comprimidos y dihidruros clásicos.^{3,5,9,11a}

El estudio de la coordinación de enlaces B–H a complejos metálicos es más complejo que el de las interacciones metal-dihidrógeno.^{12b,210} Sin embargo, el esfuerzo vale la pena debido a la estrecha relación de las reacciones de activación de enlaces B–H con la borilación de moléculas orgánicas¹³ y el acoplamiento deshidrogenativo de amina-boranos.¹⁴ En este contexto, la utilización del método AIM puede resultar de gran ayuda, si bien apenas se ha aplicado a la investigación de estos sistemas. Según el método AIM, los complejos $\sigma(\text{B–H})$ se pueden clasificar en: bis(σ)-borano (I),²¹¹ σ, σ -borano elongado (II),^{211b} bis(σ)-borano elongado (III),²¹² σ -borinio (IV),²¹³ σ -borano (V),²¹⁴ y σ -borano elongado (VI).^{214,215} (Figura 5.1). El análisis de la densidad electrónica implicada en los enlaces $M(\eta^2\text{-H–B})$ revela dos topologías principales. Mientras que la coordinación de los enlaces $\sigma\text{-B–H}$ elongados da lugar a una topología triangular que incluye tres puntos críticos de enlace, M–B, M–H y B–H, y un punto crítico de anillo (RCP),²¹⁶ los enlaces $\sigma\text{-B–H}$ coordinados muestran solo dos puntos críticos de enlace, M–B y B–H, por lo que carecen de la topología triangular del primer caso. La figura 5.2 ilustra las dos situaciones para la coordinación B–H de boranos.²¹⁴

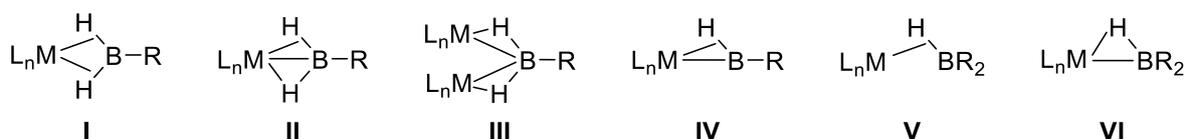


Figura 5.1. Tipos de complejos $\sigma(\text{B–H})$

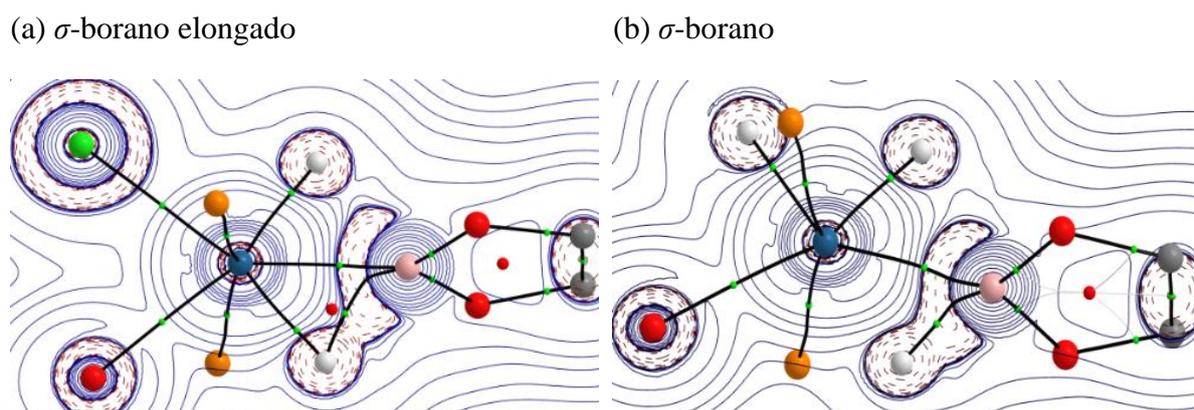


Figura 5.2. Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para los complejos σ -borano elongado $\text{OsHCl}(\eta^2\text{-HBcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (a) y σ -borano $\text{OsH}_2(\eta^2\text{-HBcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (b) en el plano O–Os–B. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

Los polihiduros de metales del grupo del platino promueven la activación de una gran variedad de enlaces σ , incluyendo enlaces B–H.^{11a} La coordinación de estos a un derivado polihidruro insaturado puede generar hasta cinco especies diferentes: borinio,²¹³ σ -borano,^{214,217} σ -borano elongado,²¹⁴ bis(σ)-borano²¹⁸ y dihidruroborato.^{74,219} Dado que la activación heterolítica de un enlace σ implica la extracción del fragmento electrofílico del enlace coordinado por una base, que puede estar coordinada al centro metálico, la unidad metal-dihidruroborato puede verse como un intermedio en la ruptura heterolítica de un enlace B–H coordinado al centro metálico de un complejo hidruro; es decir, una situación intermedia para el intercambio H/H entre el centro metálico y el átomo de boro en complejos hidruro- (σ -borano). Los complejos dihidruroborato se caracterizan mediante el método AIM como un ciclo de cuatro miembros MHBH que posee dos puntos críticos de enlace M–H y dos B–H junto con un punto crítico de anillo.²²⁰ Esta topología tan particular, con las trayectorias de enlace curvadas hacia el interior, es semejante a la situación encontrada en el diborano B_2H_6 (ver figura 5.2).¹⁴⁰

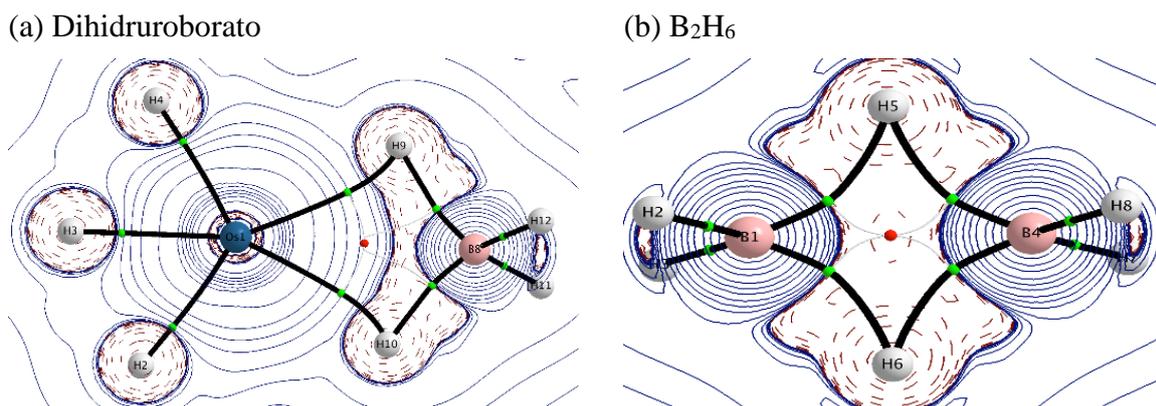


Figura 5.2. Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-H}_2\text{BH}_2)$ (IPr)(PPh₃) en el plano Os–H–B (a) y B_2H_6 en el plano de los átomos de hidrógeno puente (b). Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

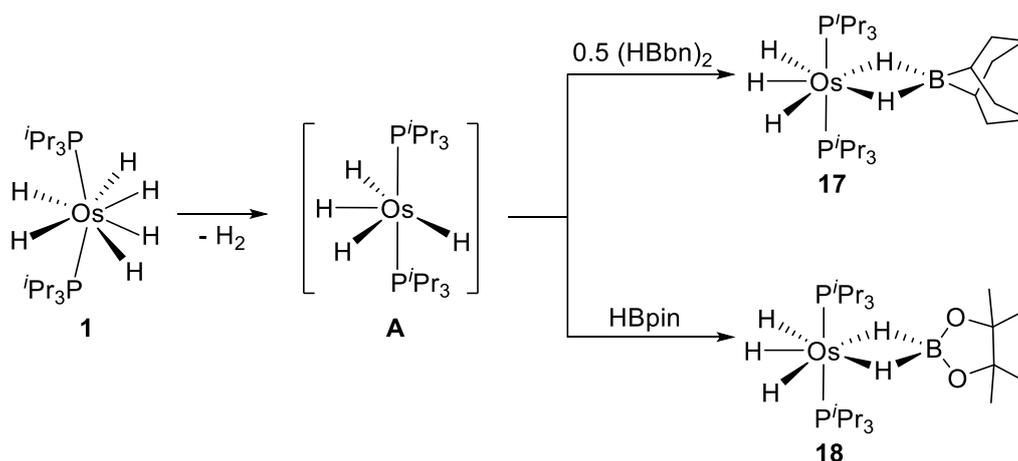
El osmio exhibe, probablemente, la química de polihidruros más rica dentro de los metales del grupo del platino.^{11a} Sin embargo, la activación de enlaces B–H mediante complejos polihidruro de osmio ha recibido escasa atención,^{32,125g,141,183b} particularmente si se compara con rutenio.^{210b} Previamente, hemos comentado la capacidad del complejo d^2 hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) para activar enlaces σ vía el tetrahidruro $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**A**). El interés de nuestro grupo en las reacciones de activación de enlaces B–H^{32,125g,141,183b,213a,214,217b,219g,} nos llevó a investigar la adición de 9-borabicyclo[3.3.1]nonano ((HBbn)₂), pinacolborano (HBpin), catecolborano (HBcat) y amina-boranos al intermedio tetrahidruro **A**. El estudio nos ha permitido obtener evidencias experimentales y computacionales (mediante el método AIM) de un modo de coordinación de los ligandos dihidruroborato sin precedentes, el dihidruroborato bis(σ -elongado), además de la preparación de nuevos complejos dihidruroborato y bis(σ)-aminoborano de osmio.

Este capítulo describe la preparación, caracterización y el análisis AIM de complejos trihidruro-dihidruroborato-osmio(IV), especies hidruro-(σ -borano elongado)-{dihidruroborato bis(σ -elongado)}-osmio(II) y derivados dihidruro-{bis(σ)-aminoborano}-osmio(II).

5.2. Complejos trihidruro-dihidruroborato de osmio(IV)

El tratamiento de disoluciones, en tolueno, del complejo hexahidruro **1** con 0.5 equivalentes de $(\text{HBbn})_2$, a 110 °C, durante 18 h da lugar a la formación cuantitativa del compuesto $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bbn)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**17**), como resultado de la adición del enlace B–H del monómero HBbn a uno de los enlaces Os–H del complejo tetrahidruro **A** (Esquema 5.1). Del mismo modo, el calentamiento, a 50 °C, de disoluciones de **1** en tolueno en presencia de 2 equivalentes de HBpin, durante 18 h genera el compuesto análogo $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bpin)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**18**). Estos complejos se aislaron como sólidos amarillo (**17**) y blanco (**18**), con rendimientos moderados (50% y 33%, respectivamente), debido a su alta solubilidad en los disolventes orgánicos habituales. Hay que destacar que, aunque previamente se han descrito algunos complejos tetrahidruroborato de osmio(II)²²¹ y de osmio(IV)^{140,222}, hasta donde sabemos, la especie $\text{Os}(\text{Bcat})\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bcat)}\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**19**) es el único derivado dihidrutoborato de osmio caracterizado previamente.^{219g}

Esquema 5.1. Reacciones de **1** con HBpin y HBbn



La figura 5.3a muestra una vista de la estructura de **17**, obtenida mediante difracción de rayos-X, que demuestra la formación del ligando dihidruroborato y su coordinación de modo $\kappa^2\text{-H,H}$. La geometría alrededor del átomo de osmio se puede describir como una bipirámide

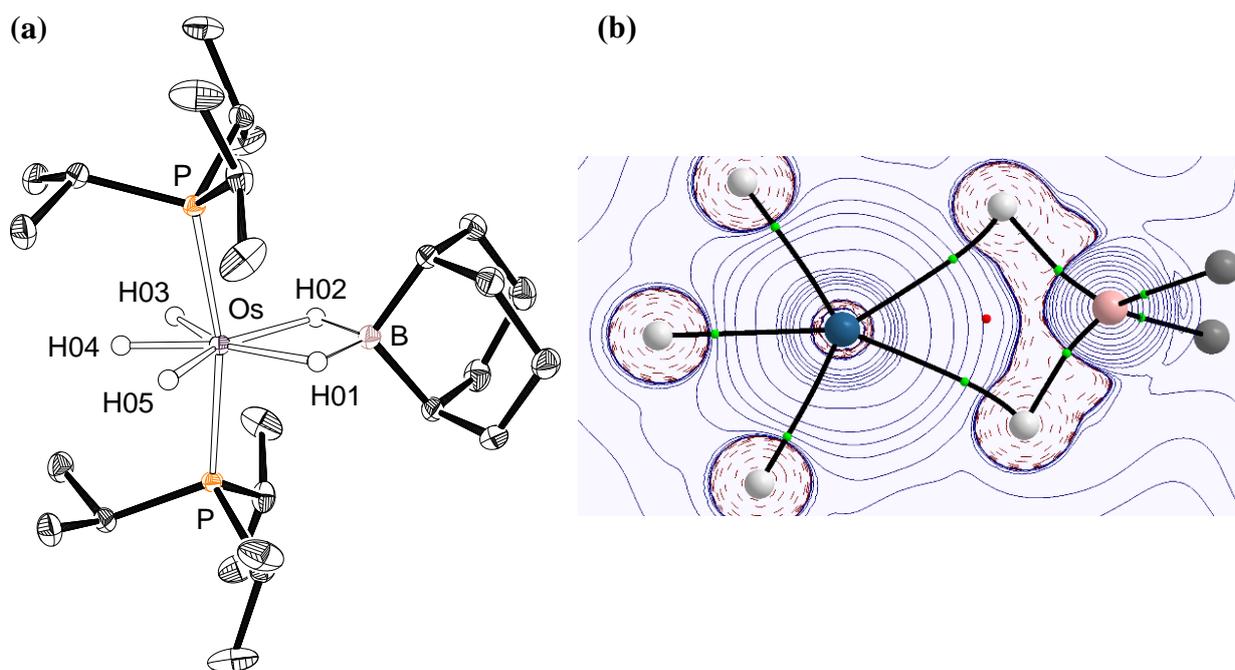


Figura 5.3. (a) Diagrama molecular del complejo **17** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los unidos al átomo de osmio) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada (entre corchetes): Os–H(01) = 1.79(3) [1.823], Os–H(02) = 1.83(3) [1.827], Os–H(03) = 1.578(10) [1.623], Os–H(04) = 1.573(10) [1.624], Os–H(05) = 1.581(10) [1.625], Os–B = 2.355(3) [2.366], Os–P = 2.3438(5) [2.350], B–H(01) = 1.26(3) [1.338] y B–H(02) = 1.30(3) [1.332]; P–Os–P = 167.33(2) [167.21], H(01)–Os–H(02) = 65.0(13) [68.32], H(02)–Os–H(03) = 84.8(14) [83.24], H(03)–Os–H(04) = 54.8(14) [59.85], H(04)–Os–H(05) = 67.8(16) [60.76], H(05)–Os–H(01) = 87.7(14) [87.84], H(01)–B–H(02) = 98.9(19) [100.27], H(01)–B–C(1) = 113.6(7) [111.38], H(02)–B–C(1) = 112.0(7) [113.02] y C(1)–B–C(1) = 106.8(2) [107.73]. (b) Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **17** en el plano Os–H–B. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales (P–O–P = 167.33(2)°). La esfera de coordinación del metal se completa con el grupo dihidruroborato y los tres ligandos hidruro. El primero actúa con un ángulo de mordedura H(01)–Os–H(02) de 65.0(13)°. La separación entre el centro metálico y el átomo de boro de

2.355(3) Å compara bien con las encontradas en otros complejos osmio-tetrahidruoborato, caracterizados previamente mediante difracción de rayos-X.^{140,219g,222a} De acuerdo con una hibridación sp^3 , los ángulos alrededor del átomo de boro están entre 113.6(7)° y 98.9(19)°. Los enlaces entre el centro metálico y los átomos de hidrógeno puente con el átomo de boro parecen ser más débiles que los enlaces osmio-hidruo terminales. Así, las longitudes de los enlaces Os–H(01) y Os–H(02), de 1.79(3) y 1.83(3) Å, respectivamente, son aproximadamente 0.2 Å más largas que las distancias de los enlaces osmio-hidruo de 1.578(10) (Os–H(03)), 1.573(10) (Os–H(04)) y 1.581(10) (Os–H(05)) Å. Las separaciones entre el ligando hidruo central H(04) y los de los extremos son 1.45(4) y 1.76(4) Å, respectivamente. La estructura optimizada mediante cálculos DFT (al nivel BP86-D3/def2-TZVPP) confirma la naturaleza clásica de los ligandos hidruo, con separaciones de 1.620 Å (H(03) y H(04)) y 1.643 Å (H(04) y H(05)), así como las diferencias en la longitud de los enlaces Os–H, que son de aproximadamente 1.62 Å para los ligandos hidruo terminales y alrededor de 1.82 Å para los átomos de hidrógeno puente con el átomo de boro. La figura 5.3b muestra la distribución Laplaciana para **17** en el plano Os–H–B. De acuerdo con la naturaleza dihidruoborato del ligando, este compuesto se caracteriza según el método AIM como una especie cíclica de cuatro miembros con dos puntos críticos de enlace Os–H y dos B–H asociados a un punto crítico de anillo OsHBH.

El espectro de RMN de ^1H del complejo **17** en tolueno- d_8 depende de la temperatura. La figura 5.4 muestra la región de campo alto del espectro en función de la temperatura. Entre 263 y 233 K se observa una señal ancha centrada a –10.5 ppm, que corresponde a los cinco átomos de hidrógeno unidos al centro metálico. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 213 K, se observan dos señales anchas centradas a –12.6 y –7.1 ppm debidas a los ligandos hidruo terminales inequivalentes y los átomos de hidrógeno puente también equivalentes, respectivamente. Este comportamiento está de acuerdo con la existencia de dos procesos de intercambio intramolecular activados térmicamente (Esquema 5.2). El proceso con una barrera

de energía menor, que involucra solamente a los ligandos hidruro (H^C y H^T), es característico de especies $OsH_3L_2(P^iPr_3)_2$ y parece ocurrir a través de intermedios dihidrógeno.²²³ El proceso de mayor barrera energética corresponde al intercambio de posición entre los ligandos hidruro y los átomos de hidrógeno puente con el átomo de boro (H^B). Este tiene una energía de activación de $8.6 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y probablemente ocurre a través de un intermedio tetrahidruro- σ -borano,^{140,219g,222c,224} que debe ser además una especie transitoria llave en la formación de **17**. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestra un singlete a 43.8 ppm, mientras que en el espectro de RMN de ^{11}B se observa una señal ancha a 44 ppm.

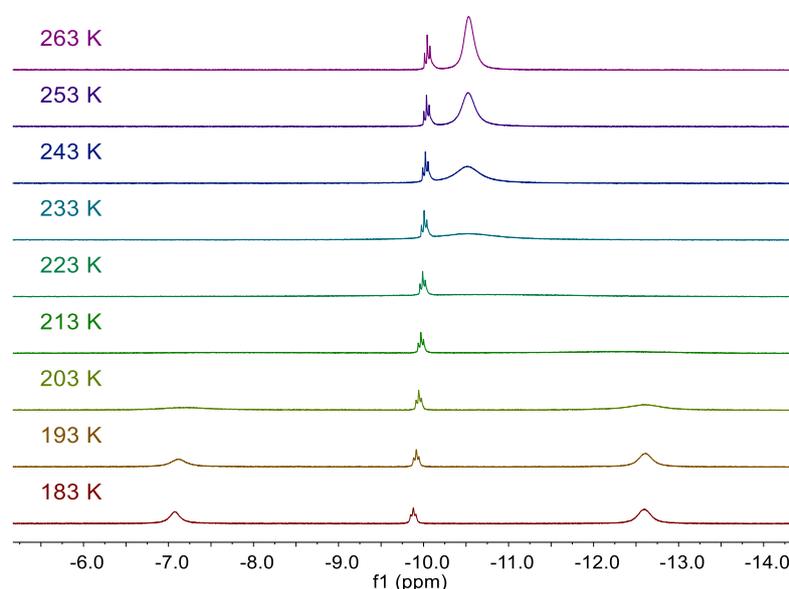
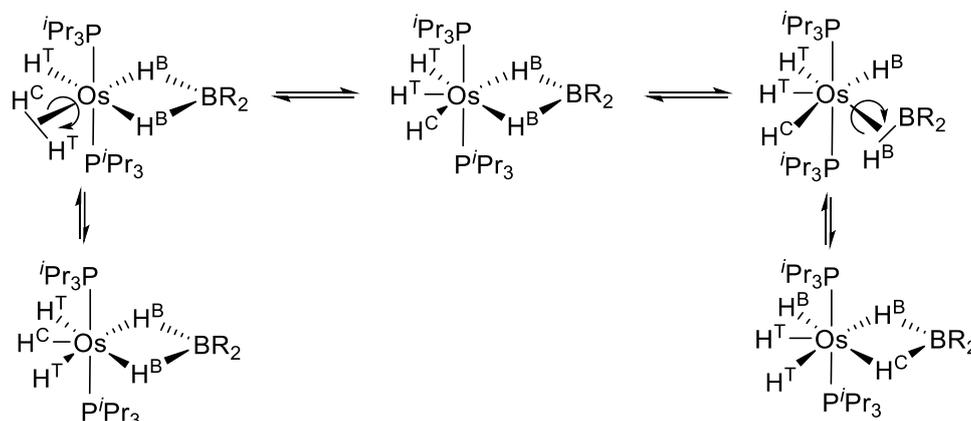


Figura 5.4. Región de campo alto del espectro de RMN de 1H (400.13 MHz, C_7D_8) del complejo **17** entre 263 y 183 K.

Esquema 5.2. Procesos de intercambio en **17** y **18**.



El complejo **18** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. La estructura es similar a la de **17** con un grupo Bpin en la posición que ocupaba la unidad Bbn. Del mismo modo que para **17**, el método AIM localiza dos puntos críticos de enlace Os–H y dos B–H asociados con un punto crítico de anillo en un ciclo de cuatro miembros (Figura 5.5b). El espectro de RMN de ^1H del complejo **18**, en tolueno- d_8 , a temperatura ambiente contiene una señal en la región de campo alto a -10.30 ppm. A diferencia de **17**, esta no decoalesce, incluso a 183 K. Esto sugiere que la interacción entre el centro metálico y el ligando σ -borano

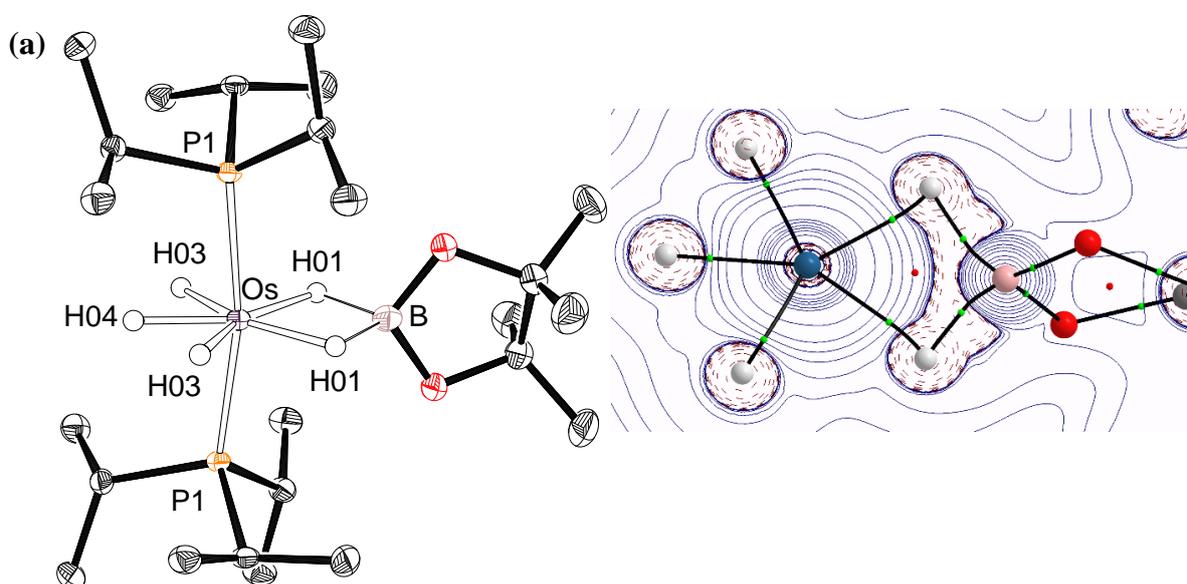


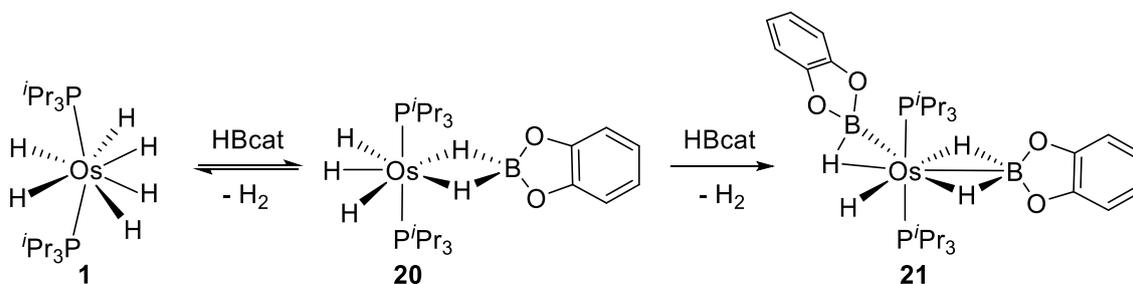
Figura 5.5. (a) Diagrama molecular del complejo **18** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los unidos al átomo de osmio) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos X y optimizada (entre corchetes): Os–H(01) = 1.66(3) [1.762], Os–H(03) = 1.592(10) [1.642], Os–H(04) = 1.582(10) [1.640], Os–B = 2.269(4) [2.299], Os–P = 2.3475(6) [2.353], B–H(01) = 1.36(3) [1.397]; P–Os–P = 169.04(3) [171.59], H(01)–Os–H(01) = 73(2) [74.73], H(01)–Os–H(03) = 80.7(13) [79.15], H(03)–Os–H(04) = 62.7(9) [63.61], H(01)–B–H(01) = 93(2) [99.96], H(01)–B–O = 112.2(12), 114.2(13) [112.82, 110.63], O–B–O = 110.2(3) [109.73]. (b) Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **18** en el plano Os–H–B. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

en la especie heptacoordinada tetrahidruro- σ -borano, clave para el intercambio entre los ligandos hidruro terminales y puente, es más fuerte con HBbn que con HBpin. Esto está de acuerdo con la mayor acidez del átomo de boro de HBbn respecto al de HBpin, lo que permite una retrodonación π más fuerte del centro metálico al átomo de boro en el primero. Un singlete a 44.7 ppm en el espectro de RMN de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ y una señal ancha a 35 ppm en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ son también características espectroscópicas de **18**.

5.3. Especie hidruro-(σ -borano elongado)-{dihidruoborato bis(σ elongado)}-osmio(II)

El complejo hexahidruro **1** también reacciona con HBcat (Esquema 5.3). La reacción inicialmente da un complejo similar a **17** y **18**, $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}H,H\text{-(H}_2\text{Bcat)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**20**). Sin embargo, en este caso, una segunda molécula de HBcat desplaza una molécula de hidrógeno de **20** para formar el derivado $\text{OsH}(\eta^3\text{-H}_2\text{Bcat})(\eta^2\text{-HBcat})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**21**) antes de que la reacción anterior se complete. Así, el tratamiento de disoluciones de **1**, en tolueno, con 1 equivalente de HBcat da lugar a una mezcla de **1**, **20** y **21** en una relación molar 0.15:0.77:0.08, después de 18 h, a 50 °C. Bajo las mismas condiciones, el tratamiento de **1** con 3.0 moles de HBcat conduce a la formación cuantitativa de **21**, si bien se aisló como un sólido cristalino incoloro con un rendimiento de solo el 27%, debido a su alta solubilidad en los disolventes orgánicos habituales.

Esquema 5.3. Reacción de **1** con HBcat



La estructura optimizada mediante DFT y el diagrama AIM de **20** revelan que no existen diferencias significativas entre su ligando dihidruoborato y los de **17** y **18** ni en su modo de coordinación al centro metálico. Así, la separación entre los átomos de osmio y boro (2.286 Å) y la distancia entre el centro metálico y los átomos de hidrógeno puente unidos al boro (1.783 Å) son muy similares a las de **17** y **18**. Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **20** en tolueno- d_8 también concuerdan con los de **18**. El espectro de RMN de ^1H entre 298 K y 183 K muestra una resonancia ancha centrada a -9.61 ppm, correspondiente a los cinco átomos de hidrógeno unidos al centro metálico. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ los ligandos fosfina equivalentes dan lugar a un singlete a 48.0 ppm, mientras que en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal ancha centrada a 40 ppm.

El complejo **21** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. La estructura (Figura 5.6a) confirma la coordinación η^2 del enlace B–H del borano y la coordinación η^3 de la unidad H_2B del ligando dihidruoborato. Como un ligando η^3 -alilo, el último ocupa dos posiciones de coordinación y dona 3e al centro metálico. Así, el poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en disposición *trans* ($\text{P}(1)\text{--Os--P}(2) = 157.22(3)^\circ$). El plano perpendicular está formado por el grupo dihidruoborato, el ligando hidruro, y el enlace B–H del borano con el átomo de hidrógeno apuntando hacia el ligando hidruro. El enlace B–H del borano se alarga debido a su coordinación. Así, la longitud del enlace B(1)–H(1) de 1.39 Å (1.445 Å en la estructura optimizada mediante cálculos DFT) es aproximadamente 0.3 Å más larga que en el borano libre (1.100 Å)²²⁵ pero entre 0.1 y 0.3 Å más corta que las distancias B–H publicadas para los derivados σ -borano elongados $\text{OsHCl}(\eta^2\text{-HBR}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ($\text{BR}_2 = \text{Bcat}$ (1.60–1.68 Å), Bpin (1.62–1.69 Å))²¹⁴ y $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Bpin})_2(\eta^2\text{-HBpin})$ (1.53(3) y 1.69(3) Å).²²⁶ Sin embargo, es similar a la encontrada en el complejo de iridio $\text{Ir}\{\kappa^3\text{-P,C,P-[C}_6\text{H}_3\text{-1,3-OP}^i\text{Bu}_2]\}(\eta^2\text{-HBpin})$ (1.47(6) Å).^{217a} El ángulo B(1)–Os–H(1) de $41.0(11)^\circ$, 42.81° en la

estructura optimizada, es más pequeño que el ángulo relacionado B–M–H en los compuestos mencionados anteriormente (45°-55°). Esto sugiere que, en este caso, hay una fuerte interacción entre el enlace σ coordinado y el centro metálico. De hecho, la distancia de enlace Os–B(1) de 2.112(4) Å es comparable con las publicadas para complejos osmio borilo.^{32,125g,141,183b,219g,227} La característica más destacable de la coordinación del grupo dihidruoborato es la distancia Os–B(2) de 2.159(4) Å, similar a la del enlace Os–B(1) y entre 0.1-0.2 Å más corta que la separación entre el centro metálico y el átomo de boro del grupo dihidruoborato en **17** y **18**. Este acortamiento es una fuerte evidencia a favor de una significativa interacción de enlace entre los átomos de osmio y boro en el dihidruoborato coordinado. De acuerdo con la estructura optimizada mediante cálculos DFT, las dos distancias Os–H^B de 1.793 Å (Os–H(2)) y 1.730 Å (Os–H(3)) son similares, a pesar de que los átomos de hidrógeno están dispuestos *trans* a ligandos diferentes, y comparables a las encontradas en **17**, **18**, y **20**. Curiosamente, a diferencia de las distancias Os–H^B, las longitudes de enlace B–H sí son sensibles al ligando situado en posición *trans*. Así, la distancia B(2)–H(3) (*trans* al ligando σ -borano) de 1.58(3) Å, 1.440 Å en la estructura calculada, es entre 0.18 y 0.08 Å más larga que la longitud de enlace B(2)–H(2) (*trans* al ligando hidruro) de 1.40(3) y 1.363 Å en la estructura optimizada.

El análisis de los parámetros estructurales relativos a la coordinación del grupo dihidruoborato y su comparación con los relativos a la coordinación del enlace B–H del borano indican que el grupo dihidruoborato puede describirse como un ligando unido al metal a través de dos enlaces σ -B–H; es decir, como un ligando dihidruoborato-bis(σ -elongado). El diagrama AIM calculado respalda esta formulación (Figura 5.6b). De hecho, además de los puntos críticos de enlace Os–H y B–H, característicos de los ligandos dihidruoborato, la distribución Laplaciana en el plano Os–H–B también localiza un punto crítico de enlace Os–B, asociado a una trayectoria de enlace entre ambos átomos. Como consecuencia, en lugar del

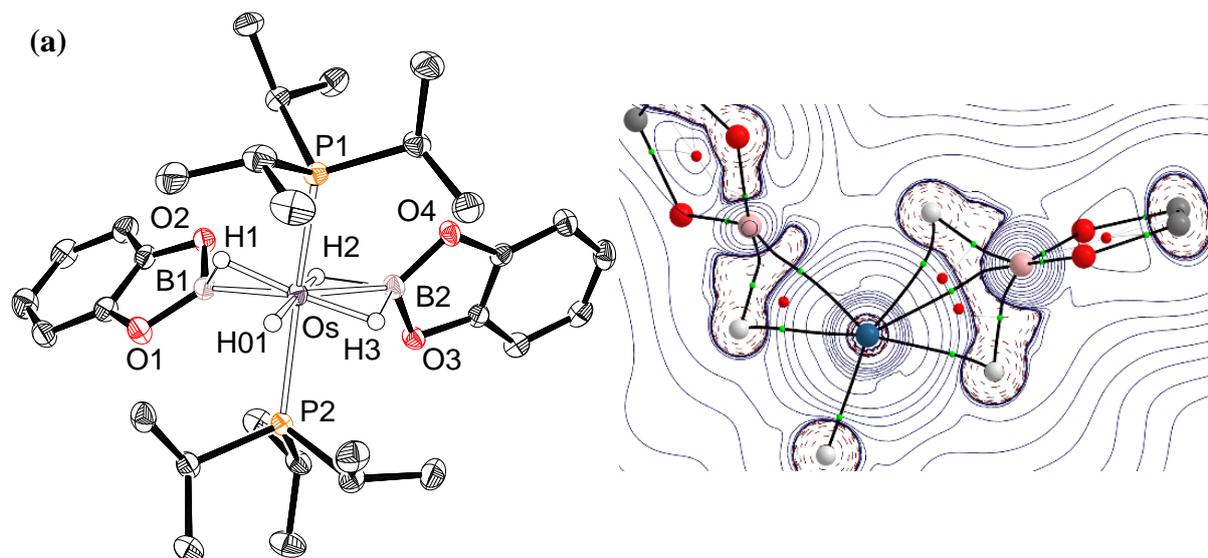


Figura 5.6. (a) Diagrama molecular del complejo **21** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los unidos al átomo de osmio) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos-X y optimizada (entre corchetes): Os–H(1) = 1.692(10) [1.701], Os–H(01) = 1.69(3) [1.649], Os–H(2) = 1.692(10) [1.793], Os–H(3) = 1.690(10) [1.730], Os–B(1) = 2.112(4) [2.114], Os–B(2) = 2.159(4) [2.215], Os–P(1) = 2.3518(8) [2.384], Os–P(2) = 2.3805(8) [2.365], B(1)–H(1) = 1.39(3) [1.445], B(2)–H(2) = 1.40(3) [1.363], B(2)–H(3) = 1.58(3) [1.440]; P(1)–Os–P(2) = 157.22(3) [164.15], B(1)–Os–H(1) = 41.0(11) [42.81], H(01)–Os–H(2) = 178.6(16) [171.11], H(1)–Os–H(3) = 171.3(16) [166.41], H(2)–Os–H(3) = 86.7(16) [78.41], H(01)–Os–H(3) = 92.7(15) [93.41], H(1)–B(1)–O(1) = 109.3(12) [108.29], H(1)–B(1)–O(2) = 117.7(14), [121.29], O(1)–B(1)–O(2) = 107.3(3) [107.56], H(2)–B(2)–H(3) = 102.1(6) [105.17], H(2)–B(2)–O(3) = 105.0(12) [111.32], H(2)–B(2)–O(4) = 122.2(13) [115.11], H(3)–B(2)–O(3) = 112.2(11), [108.99], H(3)–B(2)–O(4) = 107.1(11), [108.87], O(3)–B(2)–O(4) = 108.2(3) [107.26]. (b) Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **21** en el plano Os–H–B. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

único punto crítico de anillo observado en los dihidruoboratos previos, ahora aparecen dos puntos críticos de anillo, dando lugar a dos topologías triangulares, típicas de derivados σ -borano elongados, que en este caso comparten la trayectoria de enlace Os–B. Puesto que, a

primera vista, se podría pensar que la coordinación inusual del dihidruroborato de **21** es consecuencia de la asimetría del complejo en el plano Os–H–B y/o del diferente estado de oxidación del centro metálico, +2 en el complejo **21** y +4 en los derivados **17**, **18** y **20**, hemos analizado la coordinación del grupo dihidruroborato en el complejo **19** mediante el método AIM. Aunque **19** también es asimétrico en el plano Os–H–B y su centro metálico posee un estado de oxidación +2, la distribución Laplaciana es la esperada para un ligando dihidruroborato típico (Figura 5.7). Por lo tanto, la coordinación del grupo dihidruroborato en el compuesto **21** no depende ni de la asimetría del complejo en el plano Os–H–B ni del estado de oxidación del centro metálico. Los índices de enlace de Wiberg (WBI) calculados para el enlace Os–B están de acuerdo con los diagramas AIM. Mientras que para los complejos **17**–**20** se obtuvieron valores de WBI entre 0.36 y 0.40, para **21** se encontró un valor mayor de 0.46.

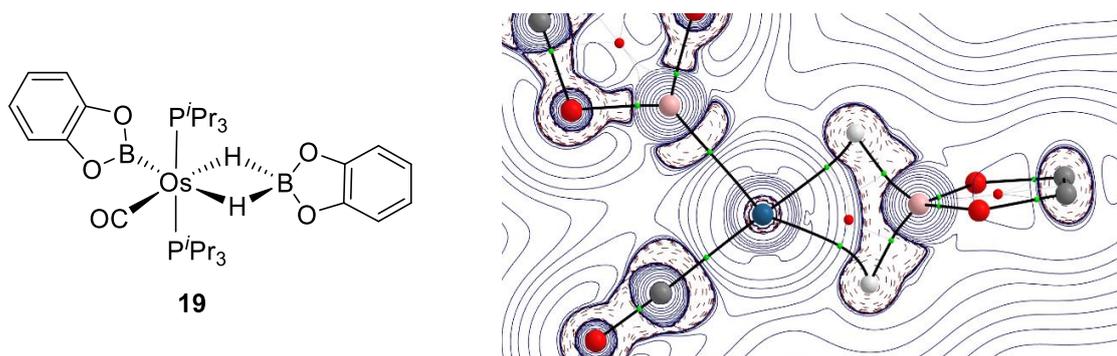
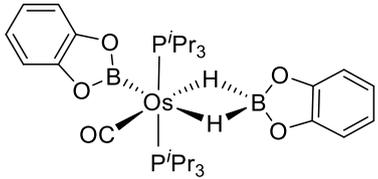
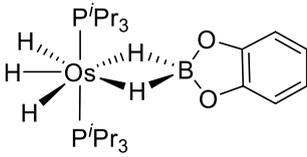
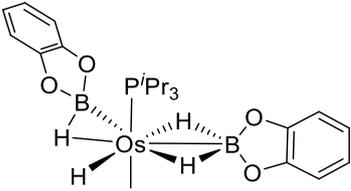


Figura 5.7. Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **19** en el plano Os–H–B. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

Con el fin de confirmar la mayor fortaleza de la interacción osmio-dihidruroborato en el complejo **21** que en los derivados **19** y **20**, se aplicó el método EDA. Para ello se consideraron las interacciones de los fragmentos $[\text{Os}(\text{Bcat})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$, $[\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ y $[\text{OsH}(\eta^2\text{-HBcat})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ con el fragmento $[\text{H}_2\text{Bcat}]^-$ (Tabla 5.1). Cuando se comparan las especies de osmio(II) **19** y **21**, se confirma que **21** posee una interacción osmio-dihidruroborato más fuerte

puesto que el valor calculado para el término ΔE_{int} es $11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor en este compuesto que en **19**. Un análisis más detallado de las diferentes contribuciones a ΔE_{int} sugiere que esto se debe a atracciones electrostáticas y orbitales más estabilizantes en **21** ($\Delta\Delta E_{\text{elstat}} = 31.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta\Delta E_{\text{orb}} = 23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), que compensan la repulsión de Pauli menos desestabilizante en **19** ($\Delta\Delta E_{\text{Pauli}} = 44.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Una interacción ligeramente menor se observa asimismo para el complejo de osmio(IV) **20**, que deriva también de atracciones electrostáticas y orbitales comparativamente más débiles ($\Delta\Delta E_{\text{elstat}} = 36.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta\Delta E_{\text{orb}} = 17.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tabla 5.1. Resultados EDA calculados al nivel ZORA-BP86-D3/TZ2P//BP86-D3/def2-TZVPP^a

	 19	 20	 21
ΔE_{int}	-163.8	-173.1	-175.1
ΔE_{Pauli}	197.5	188.8	241.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^b$	-229.0 (63.4%)	-224.8 (62.1%)	-260.8 (62.6%)
ΔE_{orb}^b	-117.3 (32.5%)	-123.6 (34.2%)	-141.0 (33.8%)
ΔE_{disp}^b	-15.0 (4.1%)	-13.5 (3.7%)	-14.9 (3.6%)

^aLos valores de energía se dan en kcal mol^{-1} . ^bLos valores entre paréntesis indican la contribución a las interacciones atractivas totales ($\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}}$).

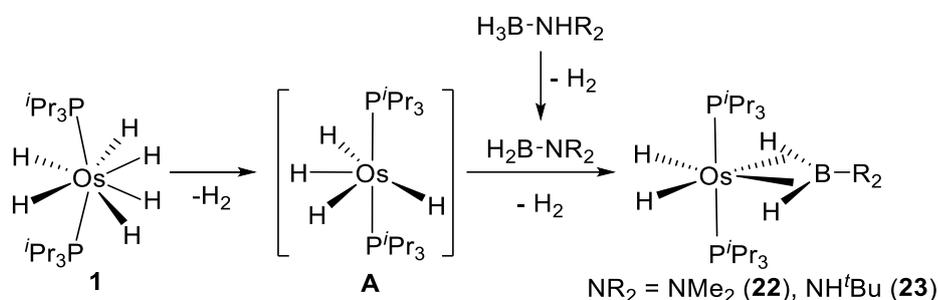
Los espectros de RMN de ^1H y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **21** son lamentablemente poco informativos. En el espectro de RMN de ^1H , la señal más destacable es una resonancia ancha a -9.5 ppm , debida a los cuatro átomos de hidrógeno inequivalentes unidos al centro metálico. Aunque se ensancha al descender la temperatura, no se observa decoalescencia, incluso a 148 K en metilciclohexano-*d*₁₄. El espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ exhibe un comportamiento similar, muestra una resonancia ancha a 35 ppm , entre 298 K y 143 K , para los átomos de boro

inequivalentes. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete a 36.9 ppm para los ligandos fosfina equivalentes.

5.4. Derivados dihidruro- $\{\text{bis}(\sigma)\text{-aminoborano}\}$ -osmio(II)

El complejo tetrahidruro **A** promueve la liberación de una molécula de hidrógeno de aductos amina-borano y captura los aminoborano resultantes. La coordinación produce la liberación de una segunda molécula de hidrógeno, ahora de la esfera de coordinación del metal, y la formación de derivados dihidruro- $\{\text{bis}(\sigma)\text{-aminoborano}\}$ -osmio(II) (Esquema 5.4). Así, el tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno con un exceso (aproximadamente 3:1) de dimetilamina-borano y *tert*-butilamina-borano, a 80 °C, durante 18 h da los complejos $\text{OsH}_2(\eta^2:\eta^2\text{-H}_2\text{BNR}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{NR}_2 = \text{NMe}_2$ (**22**), NH^tBu (**23**)) y tres moléculas de hidrógeno. Los complejos **22** y **23** se aislaron como sólidos cristalinos incoloros con rendimientos de 67% y 20%, respectivamente.

Esquema 5.4. Reacción de **1** con amina-boranos



El complejo **22** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos-X. La figura 5.8a muestra una vista de su estructura. La coordinación alrededor del centro metálico de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en posiciones mutuamente *trans* ($\text{P-Os-P} = 163.20(2)^\circ$). Los ligandos hidruro y el grupo aminoborano se encuentran en el plano perpendicular. La coordinación del aminoborano se

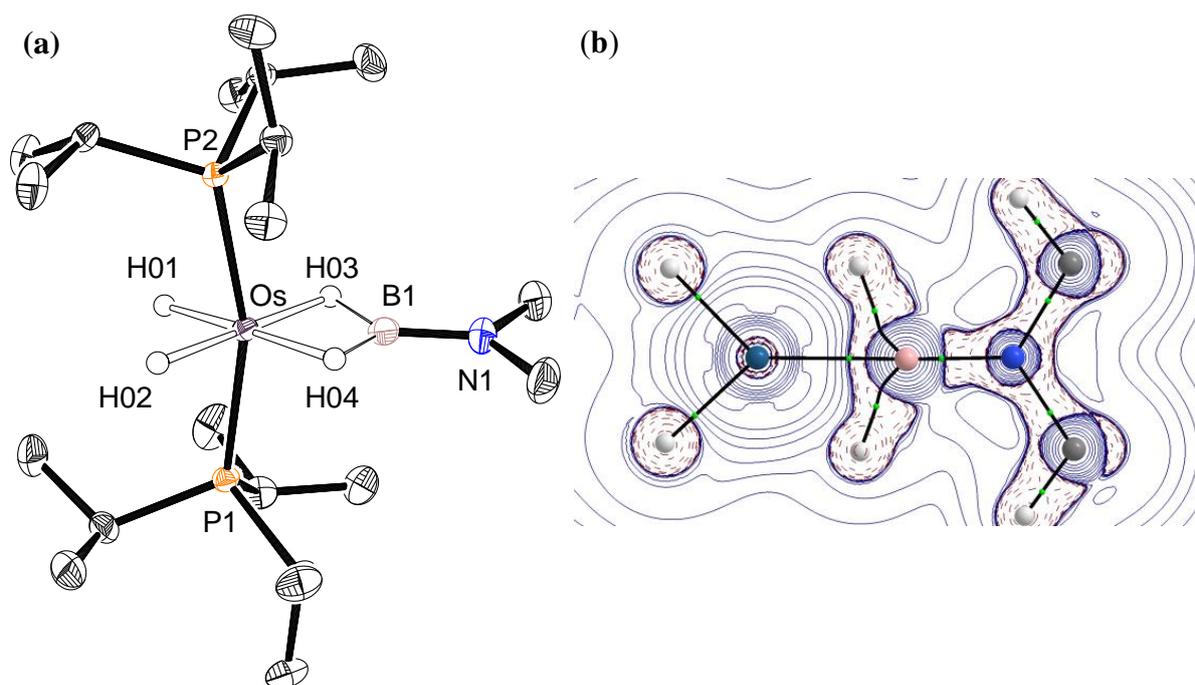


Figura 5.8. (a) Diagrama molecular del complejo **22** con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto los unidos a los átomos de osmio y boro) se han omitido por claridad. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para las estructuras de rayos X y optimizada (entre corchetes): Os–H(01) = 1.67(3) [1.659], Os–H(02) = 1.61(3) [1.647], Os–H(03) = 1.64(3) [1.807], Os–H(04) = 1.62(3) [1.839], Os–B = 1.943(3) [1.969], Os–P(1) = 2.3109(6) [2.318], Os–P(2) = 2.3181(6) [2.325], B–H(03) = 1.29(3) [1.382], B–H(04) = 1.31(3) [1.362], B–N = 1.379(4) [1.407]; P(1)–Os–P(2) = 163.20(2) [160.35], H(01)–Os–H(02) = 88.1(13) [88.28], H(01)–Os–H(03) = 174.1(12) [178.59], H(01)–Os–H(04) = 92.7(13) [95.07], H(02)–Os–H(03) = 96.2(13) [92.46], H(02)–Os–H(04) = 179.1(13) [176.60], H(03)–Os–H(04) = 83.1(13) [84.18], H(03)–B–H(04) = 112.3(17) [125.88], H(03)–B–N = 122.8(4) [116.23], H(04)–B–N = 124.8(12) [117.63]. (b) Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **22** en el plano Os–H–B. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

asemeja a la del bencilborano en el complejo mixto $\text{OsH}_2(\eta^2:\eta^2\text{-H}_2\text{BCH}_2\text{Ph})(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ que, a diferencia de **22** y **23**, se preparó mediante reducción del triple enlace Os–C del alquilidino $\text{OsH}(\text{OH})(\equiv\text{CPh})(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ con $\text{Na}[\text{BH}_4]$.^{211c} La separación entre el centro metálico y el átomo de boro de 1.943(3) Å en **22** es estadísticamente idéntica a la encontrada en el complejo con el ligando bencilborano (1.913(4) Å) y aproximadamente 0.2 Å más corta que la distancia

de enlace Os–B(2) en **21**. En este contexto, cabe destacar que el átomo de boro contribuye formalmente con 2e al enlace OsH₂B en **22** y con 1e en **21**. A diferencia de la distancia Os–B, las longitudes de enlace Os–H^B de 1.807 (Os–H(03)) y 1.839 (Os–H(04)) Å son alrededor de 0.1 Å más largas, de acuerdo con las estructuras optimizadas mediante cálculos DFT. No obstante, las distancias B–H de 1.382 (B–H(03)) y 1.362 (B–H(04)) Å son similares a la longitud del enlace B(2)–H(2) en **21**, que también se encuentra en disposición *trans* a un ligando hidruro. El diagrama AIM de **22** (Figura 5.8b) es el esperado para un derivado bis(σ)-borano²¹¹ y está totalmente de acuerdo con el análisis de su estructura mediante difracción de rayos-X. Por lo tanto, muestra diferencias significativas con respecto al de **21**. De forma similar a este último, la distribución Laplaciana de la densidad electrónica en el plano Os–H–B exhibe una interacción Os–B significativa, que se pone de manifiesto por la presencia de un punto crítico de enlace entre el metal de transición y el átomo de boro, que está asociado a una trayectoria de enlace entre ambos átomos. Sin embargo, a diferencia de **21**, no se observa ningún punto crítico de enlace Os–H^B o trayectorias de enlace ni puntos críticos de anillo.

Los espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹¹B{¹H} de **22** y **23** en tolueno-*d*₈, a temperatura ambiente, están de acuerdo con la estructura de la figura 5.8a. En la región de campo alto de los espectros de RMN de ¹H se observa una señal ancha centrada a –9.8 ppm, debida a los átomos de hidrógeno puente, y un triplete (²J_{H–P} = 23 Hz) alrededor de –10.6 ppm, correspondiente a los ligandos hidruro. Los espectros de ³¹P{¹H} contienen un singlete a 57 ppm debido a los ligandos fosfina equivalentes, mientras que los espectros de RMN de ¹¹B{¹H} muestran una señal ancha centrada a 67 ppm para **22** y a 64 ppm para **23**.

5.5. Conclusiones

Este capítulo revela que los ligandos H₂BR_x (x = 2, 1) pueden coordinarse a un fragmento metálico insaturado de tres formas diferentes, siendo estas, κ^2 -H,H-(H₂BR₂), η^3 -H₂BR₂ y

$\eta^2:\eta^2$ -H₂BR. Los ligandos κ^2 -H,H-(H₂BR₂), que son formalmente grupos dihidruoborato dadores de 3e, forman dos enlaces M–H–B de 3c, 2e, similares a los enlaces B–H–B del diborano (B₂H₆). Los grupos dihidruoborato dadores de 3e pueden formar también dos enlaces con el centro metálico que recuerdan a la coordinación de dos σ -boranos elongados (η^2 -HBR₂). En consecuencia, a diferencia del modo de coordinación κ^2 -H,H-(H₂BR₂), el átomo de boro interacciona significativamente con el centro metálico, generando una coordinación η^3 -H₂BR₂ donde las distancias B–H dependen de la influencia *trans* del coligando coordinado en posición *trans*. El modo de coordinación η^3 -H₂BR₂ podría verse como una situación deficiente en electrones derivada de una coordinación $\eta^2:\eta^2$ -H₂BR de un borano primario dador de 4e, donde uno de los dos electrones del átomo de boro implicados en la unidad BH₂ se ha usado para formar un enlace B–R adicional.

En conclusión, en este capítulo, se muestran evidencias estructurales y de AIM de un nuevo modo de coordinación de grupos dihidruoborato, que está gobernado por los coligandos coordinados en posición *trans*.

Capítulo 6

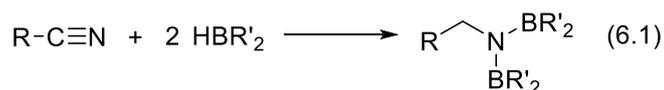
**Dihidrobtoración catalítica de nitrilos alifáticos: alcance,
estudios cinéticos y mecanismo**

6.1. Introducción

Las borilaminas son herramientas excelentes para formar enlaces C–C y sustitutos sintéticos útiles que pueden transformarse fácilmente en una gran variedad de grupos funcionales.²²⁸ La ruta más económica y ecológica para su preparación es la borilación directa de enlaces múltiples C–N, ya que emplea condiciones de reacción suaves, ofrece una gran tolerancia a grupos funcionales y proporciona productos de alta pureza.²²⁹

La dihidroboración de nitrilos da lugar a la formación de *N,N*-diborilaminas (ecuación 6.1).²³⁰ Estas reacciones se han llevado a cabo con catalizadores, basados principalmente en complejos de metales de transición, aunque en los últimos años también se ha extendido el uso de compuestos de metales de elementos representativos²³¹ y del bloque f.²³² Generalmente se asume que la adición de ambas moléculas de borano al triple enlace C–N tiene lugar con la participación del catalizador. Los catalizadores basados en metales de transición incluyen complejos de elementos 3d y 4d, mientras que hasta el momento no se conoce ningún complejo de metales 5d eficiente. Los primeros están basados en Mn, Co y Ni. Baik, Trovich y sus colaboradores han publicado un catalizador hidruro- β -dicetoiminato de manganeso. Para este caso particular los resultados experimentales y computacionales sugieren que la dihidroboración de nitrilos implica la inserción del triple enlace C–N del nitrilo en el enlace Mn–H, seguido de la metátesis de enlace σ entre intermedios amida y el pinacolborano entrante.²³³ Este grupo de investigación también ha descubierto un catalizador de cobalto(II). La evaluación computacional de las coordenadas de esta reacción indica que todo el ciclo catalítico, incluyendo la adición del enlace B–H y la inserción del nitrilo tienen lugar sobre especies de Co(II) de alto espín.^{228f} Fout y colaboradores han extendido el uso de un catalizador de cobalto(I) para la hidroboración anti-Markovnicov de alquenos terminales a la dihidroboración de nitrilos,²³⁴ mientras que Hayrapetyan, Kalimon y colaboradores han empleado como precursor de catalizador el sistema comercial Co(acac)/dpephos.^{228g} Nakajima,

Shimada y colaboradores han observado que sales simples de níquel, como Ni(acac)₂ y sus derivados, promueven la hidroboración de nitrilos con catecolborano.²³⁵ Los catalizadores de metales 4d se centran en Mo y Ru. El grupo de Nikonov ha demostrado la capacidad de complejos hidruro-imido de molibdeno(IV) para catalizar la hidroboración de numerosos nitrilos con HBcat. Los estudios mecanísticos sugieren que la catálisis tiene lugar a través de intermedios amido-borano agósticos y borilimino y, de acuerdo con esto, no se han encontrado evidencias de la adición oxidante del enlace B–H al centro de Mo(IV) para dar especies borilo.^{124i,228b} Los compuestos de rutenio se han empleado por los grupos de Szymczak,²³⁶ Gunanathan,²³⁷ y Tobita^{228e}. Además, Nakazawa y sus colaboradores han desarrollado un sistema cooperativo de hierro-indio eficiente tanto para la dihidroboración de nitrilos como para la dihidro(borilación-sililación) de acetonitrilo.²³⁸ En este capítulo describimos las características del primer catalizador de osmio, que también es el primero de un metal 5d, y demostramos que solo la adición de la primera molécula de borano al nitrilo es un proceso catalítico promovido por el metal, mientras que la segunda adición es una reacción estequiométrica en la que el metal no interviene.

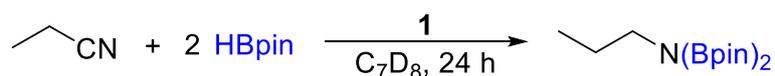


En el capítulo 3 hemos mostrado que el complejo **1** es un catalizador estable y eficiente para la preparación selectiva de aminas secundarias simétricas y asimétricas mediante la hidrogenación de nitrilos alifáticos, bajo 4 bar de hidrógeno. En el capítulo 4 hemos observado que también es un buen precursor de catalizador para la obtención de amidas alifáticas a través de la hidratación de nitrilos. Ahora probamos que el complejo **1** es también un precursor catalítico eficiente para la dihidroboración de nitrilos con HBpin y HBcat. En este capítulo se muestran el alcance de la reacción, su análisis cinético y el mecanismo de la adición del enlace B–H al triple enlace C–N, promovida por el metal.

6.2. Condiciones y alcance de la reacción

En primer lugar, estudiamos las reacciones de dihidroboración con HBpin y comenzamos optimizando la temperatura y la cantidad de catalizador necesarias para obtener las diborilaminas con un rendimiento alto y de un modo general. Para ello, elegimos propionitrilo como sustrato modelo y llevamos a cabo las reacciones en tubos de RMN, bajo atmósfera de argón, con concentraciones 0.34 y 0.68 M de nitrilo y borano, respectivamente, en tolueno- d_8 como disolvente. La cantidad de diborilamina formada se cuantificó mediante espectroscopía de RMN de ^1H usando mesitileno (0.34 M) como patrón interno (Tabla 6.1). En ausencia del complejo **1**, a 50 °C, bajo las condiciones mencionadas previamente, la reacción no tiene lugar. Sin embargo, en presencia de un 2 mol % del hexahidruro **1** la diborilamina se forma con un 32% de rendimiento, tras 24 h. Un incremento de la cantidad de precursor de catalizador hasta un 5 mol % aumenta el rendimiento hasta el 87%, que crece de nuevo hasta el 92% con un ligero aumento de la temperatura a 60 °C. En vista de estos resultados, decidimos llevar a cabo la dihidroboración de nitrilos usando un 5 mol % de complejo **1**, a 60 °C.

Tabla 6.1. Optimización de la dihidroboración catalítica de nitrilos alquílicos

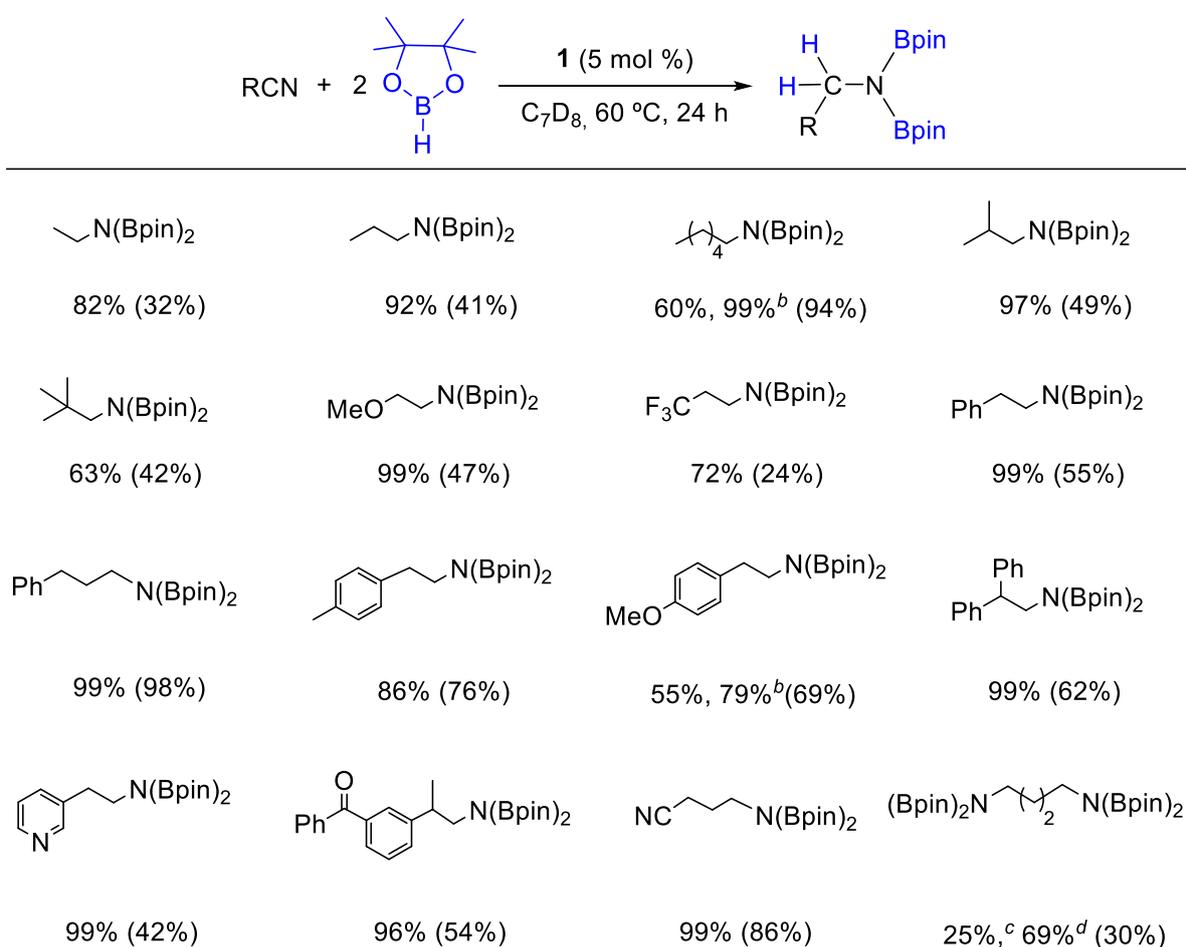


entrada	1 (mol %)	T (°C)	rendimiento (%) ^b
1	0	50	0
2	2	50	32
3	5	50	87
4	5	60	92

^aCondiciones de reacción: propionitrilo (12.3 μL , 0.17 mmol), HBpin (50 μL , 0.34 mmol), mesitileno (24 μL , 0.17 mmol), en 0.5 mL de C_7D_8 , durante 24 h. ^bLos rendimientos se determinaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H usando mesitileno como patrón interno.

El esquema 6.1 muestra las diborilaminas generadas bajo las condiciones seleccionadas. El complejo **1** presenta una buena tolerancia a grupos funcionales. En consecuencia, promueve la dihidroboración de una notable variedad de nitrilos alifáticos, que incluye sustratos no funcionalizados de cadenas lineales o ramificadas, entre otros, el siempre complicado pivalonitrilo trisustituido, además de nitrilos alifáticos funcionalizados con grupos metóxido, trifluorometilo, arilo, piridilo, benzoilo y cianuro.

Esquema 6.1. Dihidroboración de nitrilos con pinacolborano^a

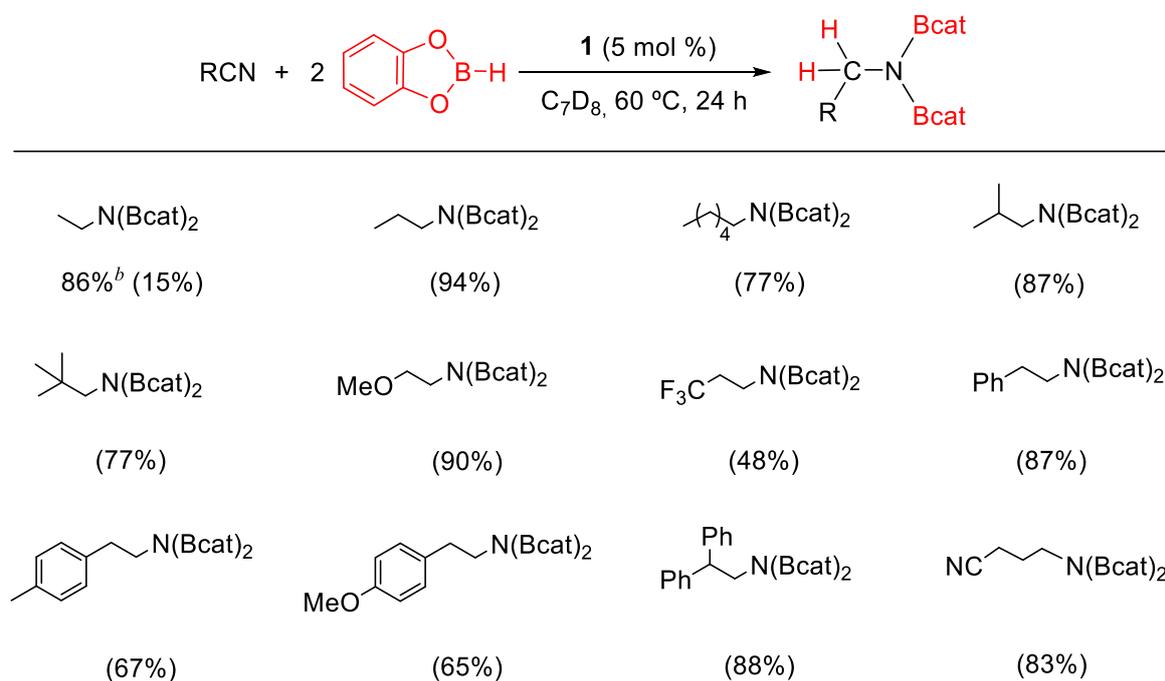


^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.17 mmol), HBpin (0.34 mmol), mesitileno (0.17 mmol), **1** (8.5×10^{-3} mmol, 5 mol %), en 0.5 mL de C_7D_8 , a 60 °C durante 24 h. Los rendimientos se determinaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H usando mesitileno como patrón interno. Los rendimientos aislados están dados entre paréntesis. ^bRendimiento tras 48 h. ^cHBpin (0.68 mmol). ^dHBpin (0.68 mmol) durante 48 h.

Las 16 diborilaminas correspondientes se formaron, en todos los casos, con rendimientos altos después de 24 o 48 h y se aislaron con rendimientos de buenos a moderados. Debe destacarse la preparación de productos no descritos previamente como: *N,N*-di(pinacolboril)-hexilamina, 3,3,3-trifluoropropilamina, 3-fenilpropilamina, 4-metilfenetilamina, 2-(piridin-3-il)etilamina, 2-(3-benzoilfenil)-propil)amina, 4-(di(pinacolboril)amino)butanonitrilo y *N,N,N',N'*-tetra(pinacolboril)-1,4-butanodiamina. Es particularmente relevante la tetrahidroboración secuencial del succinonitrilo, que permite la formación cuantitativa del producto de dihidroboración amino-nitrilo y su aislamiento con un rendimiento del 86%.

Una vez demostrada la capacidad de **1** para promover la dihidroboración de alquilonitrilos con HBpin, decidimos explorar la dihidroboración con HBcat. Las reacciones se llevaron a

Esquema 6.2. Dihidroboración de nitrilos con catecolborano^a

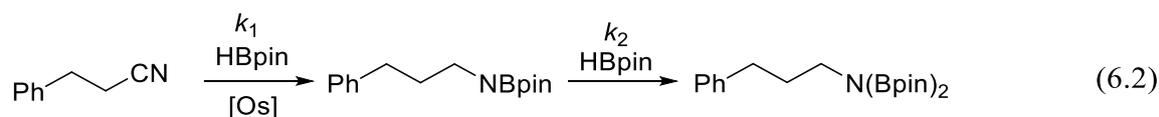


^aCondiciones de reacción: nitrilo (0.23 mmol), HBcat (0.46 mmol), mesitileno (0.23 mmol), **1** (1.15×10^{-2} mmol, 5 mol %), en 0.5 mL de C₇D₈, a 50 °C durante 24 h. Los rendimientos aislados se encuentran entre paréntesis. ^bEl rendimiento se determinó mediante espectroscopía de RMN de ¹H usando mesitileno como patrón interno.

llevaron a cabo bajo las condiciones estándar optimizadas excepto la temperatura que se disminuyó a 50 °C para prevenir la descomposición parcial del borano. De forma similar a la reacción con HBpin, dos moléculas de HBcat se adicionaron eficientemente al triple enlace C–N de los mismos nitrilos alifáticos, en presencia del complejo hexahidruro **1**. De nuevo, en ausencia del precursor del catalizador, la adición tampoco se produce. Una diferencia destacable entre las aminas RCH₂N(Bpin)₂ y RCH₂N(Bcat)₂ es la insolubilidad de las últimas en el medio de reacción, lo que facilita su aislamiento. Por consiguiente, hemos aislado 12 aminas de tipo RCH₂N(Bcat)₂ con buenos rendimientos, después de 24 h, algunas de ellas no descritas hasta el momento (Esquema 6.2).

6.3. Estudio cinético

Llevamos a cabo el estudio cinético de la adición de HBpin a 3-fenilpropanonitrilo en tolueno-*d*₈, bajo condiciones de *pseudo*-primer orden, con el fin de obtener información acerca de los detalles íntimos de la dihidroboración. La transformación se siguió mediante espectroscopía de RMN de ¹H en un rango de temperatura de 344 a 369 K, para concentraciones de precursor del catalizador y de borano entre 4.6 × 10⁻³ y 7.6 × 10⁻³ M y 1.52 y 3.03 M, respectivamente, con una concentración inicial de nitrilo de 7.6 × 10⁻² M. Los espectros revelaron que el proceso de dihidroboración consta de dos reacciones consecutivas irreversibles (ecuación 6.2), que son, la monohidroboración del nitrilo para formar la borilimina (*k*₁) y la hidroboración de esta para dar la diborilamina (*k*₂). En la figura 6.1 se muestra el curso de una de estas reacciones.



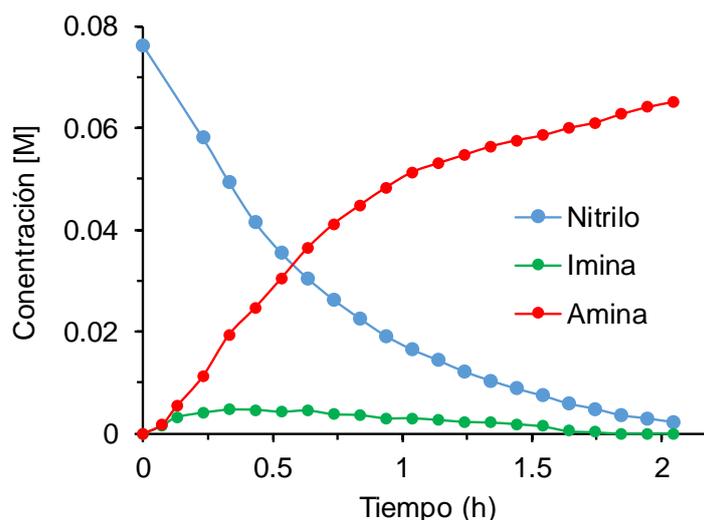


Figura 6.1. Composición de la mezcla de reacción en función del tiempo para la dihidroboración de $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (7.6×10^{-2} M) con HBpin (2.62 M) catalizada por **1** (7.6×10^{-3} M) a 353 K.

Las variaciones de las concentraciones de nitrilo, borilmina y diborilamina en función del tiempo se ajustan a las ecuaciones 6.3–6.5:²³⁹

$$[\text{RCN}] = [\text{RCN}]_0 e^{-k_1^{\text{obs}} t} \quad (6.3)$$

$$[\text{RCHNBpin}] = \frac{k_1^{\text{obs}} [\text{RCN}]_0}{k_2^{\text{obs}} - k_1^{\text{obs}}} (e^{-k_1^{\text{obs}} t} - e^{-k_2^{\text{obs}} t}) \quad (6.4)$$

$$[\text{RCH}_2\text{N}(\text{Bpin})_2] = [\text{RCN}]_0 + \frac{[\text{RCN}]_0}{k_1^{\text{obs}} - k_2^{\text{obs}}} (k_2^{\text{obs}} e^{-k_1^{\text{obs}} t} - k_1^{\text{obs}} e^{-k_2^{\text{obs}} t}) \quad (6.5)$$

donde

$$k_1^{\text{obs}} = k_{1a}^{\text{obs}} [\text{Os}]^a \quad (6.6)$$

y

$$k_{1a}^{\text{obs}} = k_1 [\text{HBpin}]^b \quad (6.7)$$

mientras que

$$k_2^{\text{obs}} = k_{2a}^{\text{obs}} [\text{Os}]^c \quad (6.8)$$

y

$$k_{2a}^{\text{obs}} = k_2 [\text{HBpin}]^d \quad (6.9)$$

Los valores de k_1^{obs} y k_2^{obs} obtenidos de acuerdo con las ecuaciones 6.3-6.5 para las respectivas concentraciones de precursor del catalizador y borano, en el rango de temperatura estudiado, se recogen en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Datos cinéticos para la dihidroboración de 3-fenilpropanonitrilo (7.6×10^{-2} M) en tolueno- d_8 promovida por **1**

T (K)	1 (10^3 M)	HBpin (M)	k_1^{obs} (10^4 s $^{-1}$)	k_{1a}^{obs} (10^2 M $^{-1}$ s $^{-1}$)	k_1 (10^2 M $^{-2}$ s $^{-1}$)	k_2^{obs} (10^4 s $^{-1}$)	k_2 (10^4 M $^{-1}$ s $^{-1}$)
353	7.6	1.52	3.0 ± 0.1	3.9 ± 0.4	2.6 ± 0.3	4.4 ± 0.4	2.9 ± 0.3
353	6.9	1.52	2.7 ± 0.1	3.9 ± 0.4	2.6 ± 0.3	4.4 ± 0.4	2.9 ± 0.3
353	6.1	1.52	2.5 ± 0.1	4.1 ± 0.4	2.7 ± 0.3	4.5 ± 0.5	3.0 ± 0.3
353	5.3	1.52	2.1 ± 0.1	4.0 ± 0.4	2.6 ± 0.3	4.5 ± 0.5	3.0 ± 0.3
353	4.6	1.52	1.9 ± 0.1	4.1 ± 0.4	2.7 ± 0.3	4.5 ± 0.5	2.9 ± 0.3
353	7.6	1.93	3.5 ± 0.1	4.6 ± 0.5	2.4 ± 0.2	6.3 ± 0.6	3.3 ± 0.3
353	7.6	2.34	4.1 ± 0.2	5.3 ± 0.5	2.3 ± 0.2	7.3 ± 0.7	3.1 ± 0.3
353	7.6	2.62	4.7 ± 0.2	6.1 ± 0.6	2.3 ± 0.2	8.7 ± 0.9	3.3 ± 0.3
353	7.6	3.03	5.4 ± 0.1	7.1 ± 0.7	2.4 ± 0.2	10.0 ± 1.0	3.3 ± 0.3
344	7.6	1.52	1.4 ± 0.1	1.9 ± 0.2	1.2 ± 0.1	2.6 ± 0.3	1.7 ± 0.2
348	7.6	1.52	2.2 ± 0.1	2.9 ± 0.3	1.9 ± 0.2	3.4 ± 0.3	2.2 ± 0.2
362	7.6	1.52	6.1 ± 0.3	8.0 ± 0.8	5.3 ± 0.5	8.7 ± 0.9	5.7 ± 0.6
369	7.6	1.52	10.9 ± 0.6	14.2 ± 1.4	9.4 ± 0.9	15.3 ± 1.5	10.1 ± 1.0

La representación de $\log(k_1^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{Os}]$ para una concentración de borano 1.52 M es una línea recta de pendiente 0.9 (Figura 6.2a). Por lo tanto, los valores de k_{1a}^{obs} dados en la tabla 6.2 se obtuvieron a partir de la ecuación 6.6 con $a = 1$. Del mismo modo, la representación de $\log(k_{1a}^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{HBpin}]$ (Figura 6.2b) es otra línea recta de pendiente 0.9, lo que indica que también $b = 1$ en la ecuación 6.7. Por consiguiente, la representación de k_{1a}^{obs} frente a $[\text{HBpin}]$ (Figura 6.3) proporciona un valor de $2.3 \pm 0.2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para la constante de velocidad k_1 a 353 K. Los parámetros de activación calculados mediante el análisis de Eyring (Figura 6.4), $\Delta H^\ddagger = 19.3 \pm 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -11.3 \pm 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, proporcionan un valor de ΔG^\ddagger de $22.7 \pm 4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 298 K.

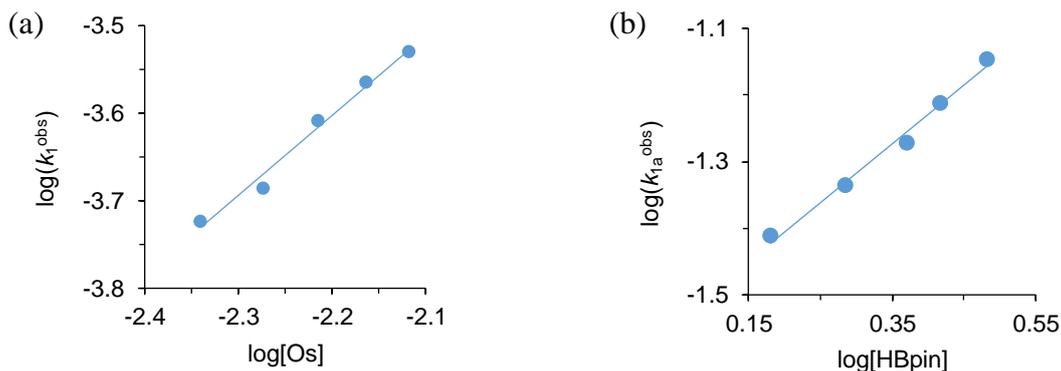


Figura 6.2. Representación de $\log(k_1^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{Os}]$ (a) y $\log(k_{1a}^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{HBpin}]$ (b) para la monohidrobtoración de $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (7.6×10^{-2} M) con HBpin promovida por **1** en tolueno- d_8 a 353 K. (a) $[\text{HBpin}] = 1.52$ M y (b) $[\mathbf{1}] = 7.6 \times 10^{-3}$ M.

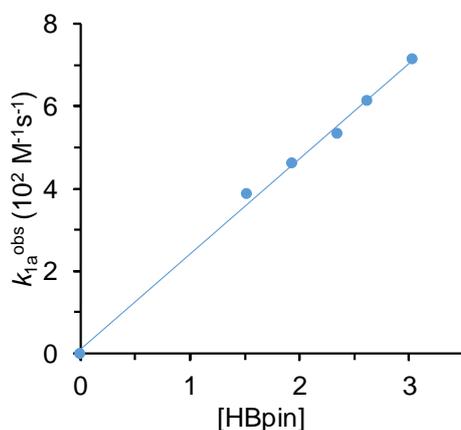


Figura 6.3. Representación de k_{1a}^{obs} frente a $[\text{HBpin}]$ para la monohidrobtoración de $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (7.6×10^{-2} M) con HBpin promovida por **1** (7.6×10^{-3} M) en tolueno- d_8 a 353 K.

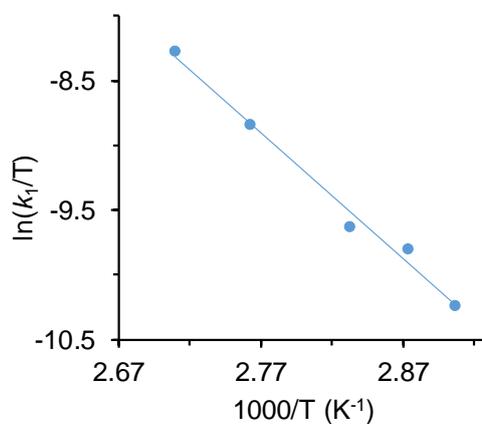


Figura 6.4. Representación de Eyring para la monohidrobtoración de $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ promovida por **1** en tolueno- d_8 .

La constante de velocidad k_2^{obs} es independiente de la concentración del precursor del catalizador dentro del error experimental (Figura 6.5), de acuerdo con $c = 0$ en la ecuación 6.8, es decir, $k_2^{\text{obs}} = k_{2a}^{\text{obs}}$. Este resultado demuestra sin lugar a duda que, a diferencia de la monohidroboración del nitrilo, la hidroboración de la borilimina es una reacción estequiométrica en la que el metal no interviene. Al contrario que la ecuación 6.8, la representación de $\log(k_{2a}^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{HBpin}]$ es una línea recta de pendiente 1.2 (Figura 6.6), de acuerdo con $d = 1$ en la ecuación 6.9. Así, la representación de k_2^{obs} frente a $[\text{HBpin}]$ (Figura 6.7) proporciona un valor de $3.3 \pm 0.3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para k_2 a 353 K. En este caso, los parámetros de activación obtenidos a partir del análisis de Eyring correspondiente (Figura 6.8) son $\Delta H^\ddagger = 17.1 \pm 2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = -26.4 \pm 6.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, de los que se puede calcular un valor de ΔG^\ddagger de $24.9 \pm 4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 298 K.

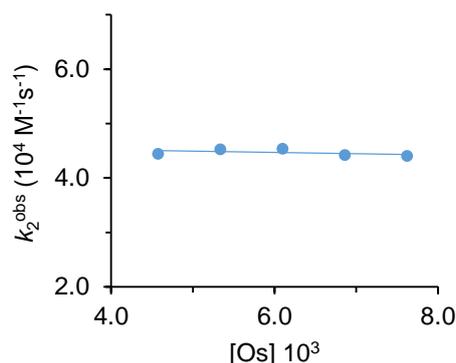


Figura 6.5. Representación de k_2^{obs} frente a $[\text{Os}]$ para la transformación de $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CNBpin}$ en $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}(\text{Bpin})_2$ en tolueno-*d*₈ a 353 K.

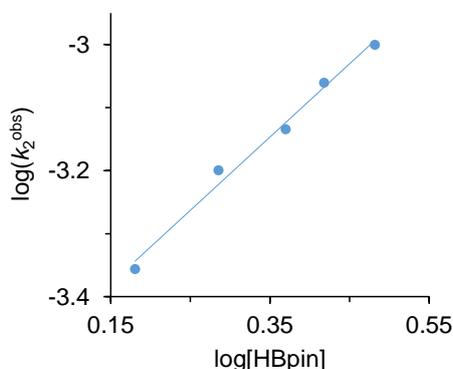


Figura 6.6. Representación de $\log(k_2^{\text{obs}})$ frente a $\log[\text{HBpin}]$ para la transformación de $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CNBpin}$ en $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}(\text{Bpin})_2$ en tolueno-*d*₈ a 353 K.

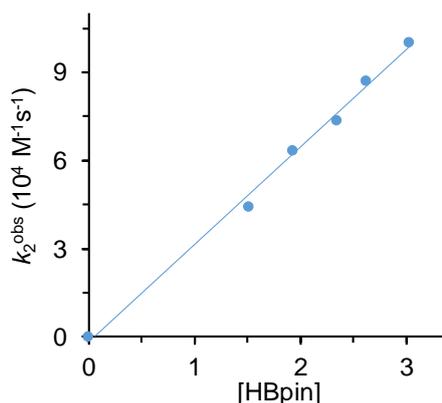


Figura 6.7. Representación de k_2^{obs} frente a $[\text{HBpin}]$ para la transformación de $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CNBpin}$ en $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}(\text{Bpin})_2$ en tolueno- d_8 a 353 K.

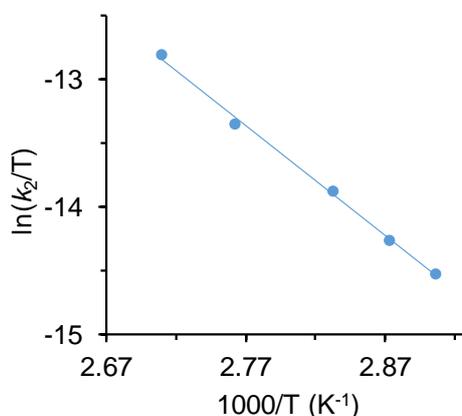


Figura 6.8. Representación de Eyring para la transformación de $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CNBpin}$ en $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}(\text{Bpin})_2$ en tolueno- d_8 .

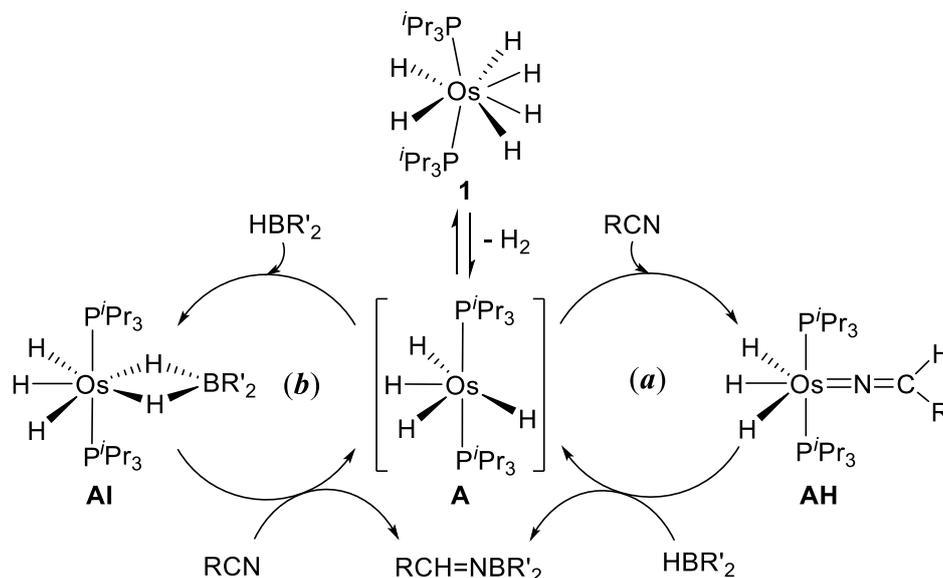
6.4. Mecanismo de la monohidroboración

En los capítulos anteriores hemos estudiado las reacciones estequiométricas del complejo hexahidruro **1** tanto con nitrilos alifáticos como con boranos HBR'_2 . Los nitrilos alifáticos generan derivados trihidruro-azavinilideno $\text{OsH}_3(=\text{N}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, mientras que los boranos proporcionan complejos trihidruro-dihidruroborato $\text{Os}\{\kappa^2\text{-H,H}-(\text{H}_2\text{BR}'_2)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. En ambos casos las reacciones tienen lugar a través del intermedio tetrahidruro insaturado $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**A**), que se encuentra en equilibrio con el complejo hexahidruro **1**. Esto implica que, en principio, la monohidroboración del triple enlace C–N podría tener lugar a través de dos rutas

alternativas: (*a*) azavinilideno o (*b*) dihidruoborato. La primera implicaría la formación inicial de intermedios trihidruo-azavinilideno **AH**, que a continuación podrían reaccionar con el borano para dar las boriliminas y regenerar el tetrahidruo **A**. En la segunda ruta, la coordinación del borano al intermedio **A** conduciría a la formación de compuestos trihidruo-dihidruoborato **AI** que posteriormente reaccionarían con el nitrilo para dar las boriliminas y recuperar el tetrahidruo **A** (ciclos *a* y *b*, respectivamente en el esquema 6.3). Ambos mecanismos son compatibles con los resultados cinéticos, si bien la etapa limitante de cada uno de los ciclos debería ser diferente. Mientras que la reacción de los intermedios trihidruo-azavinilideno **AH** con boranos debería ser la etapa limitante de esta ruta, la reacción de las especies trihidruo-dihidruoborato **AI** con los nitrilos tendría que ser la etapa con mayor energía de activación en la ruta de los complejos dihidruoborato.

Los cálculos DFT llevados a cabo en el capítulo 3 han mostrado que la barrera de activación para la inserción de nitrilos alquílicos en uno de los enlaces Os–H del tetrahidruo **A**, para formar el complejo trihidruo-azavinilideno **AH**, es de alrededor de 18 kcal mol⁻¹, mientras que la coordinación del borano a la especie insaturada **A** es un proceso sin barrera de activación. De acuerdo con esto, bajo las mismas condiciones, la formación de intermedios dihidruoborato **AI** debería estar favorecida cinéticamente respecto a las especies azavinilideno **AH** y, por lo tanto, el ciclo *b* debería ser el predominante durante la catálisis. Para confirmar esta preferencia, estudiamos tres reacciones competitivas diferentes: (i) pivalonitrilo-HBpin a 60 °C, (ii) pivalonitrilo-HBcat a 50 °C y (iii) 3-fenilpropanonitrilo-HBpin a 30 °C. En todos los supuestos el tratamiento de disoluciones de **1** en tolueno-*d*₈ con estas combinaciones equimolares de nitrilo-borano condujo a mezclas del precursor hexahidruo y compuestos trihidruo-dihidruoborato. No se detectaron trazas de los complejos alternativos trihidruo-azavinilideno en ninguno de los casos.

Esquema 6.3. Posibles ciclos catalíticos para la monohidroboración de nitrilos promovida por 1



Una vez confirmada experimentalmente la preferencia por el ciclo *b*, decidimos estudiar las reacciones de los intermedios dihidruroborato **AI** con los nitrilos. Los complejos **AI** son especies saturadas. Las dos vías más probables para su activación son la ruptura de uno de los puentes Os–H–B por un ataque nucleofílico directo del nitrilo al átomo de boro y la disociación de una molécula de hidrógeno. Para obtener más información sobre ello, llevamos a cabo cálculos DFT al nivel PCM(tolueno)-B3LYP/def2-SVP usando dihidruropinacolborato y acetonitrilo como modelos de dihidruroborato y nitrilo, respectivamente. Las variaciones de energía libre (ΔG) se calcularon en tolueno a 298.15 K y 1 atm.

El ataque nucleofílico del nitrilo al átomo de boro del dihidruroborato **AI** genera un aducto tetrahidruro-nitriloborano **AJ** (ver figura 6.9), que se encuentra $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de los reactivos por separado **AI** + MeCN. Este intermedio tiene que superar una barrera adicional de $7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para dar la borilimina, lo que se traduce en una energía de activación para esta vía de $32.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, demasiado alta en comparación con la observada experimentalmente, por lo que puede ser desestimada.

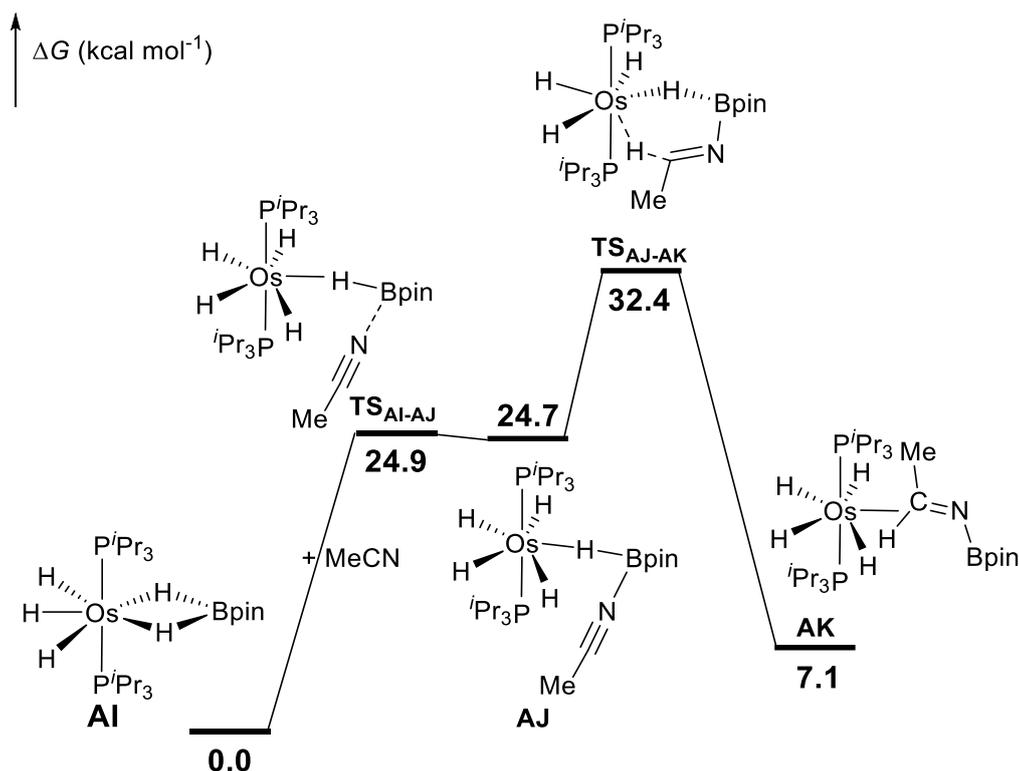


Figura 6.9. Perfil de energía calculado para la formación de la borilimina a través de un ataque nucleofílico inicial del átomo de nitrilo al átomo de boro del dihidruroborato.

Fijamos por lo tanto nuestra atención en la ruta alternativa que supone la pérdida inicial de H_2 . La figura 6.10 muestra el perfil de energía calculado para esta ruta disociativa, mientras que el esquema 6.4 reúne todos los intermedios involucrados en el ciclo catalítico. La creación de una vacante de coordinación en el dihidruroborato saturado **AI** por disociación de una molécula de H_2 tiene lugar a través de un intermedio dihidrógeno tipo Kubas ($d_{\text{H-H}} = 0.923 \text{ \AA}$)⁴⁷ σ -borano ($d_{\text{B-H}} = 1.351 \text{ \AA}$) **AL**, que es $6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el dihidruroborato **AI** inicial. La disociación de la molécula de dihidrógeno coordinada para dar la especie insaturada **AM**, produce una desestabilización de $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por lo tanto, la liberación de H_2 es un proceso endérgico ($\Delta G_{\text{R}} = 13.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). La coordinación del nitrilo a **AM** es un proceso exérgico ($\Delta G_{\text{R}} = -7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) y origina el intermedio clave del proceso **AN**, que se encuentra $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del trihidruro-dihidruroborato **AI**. La

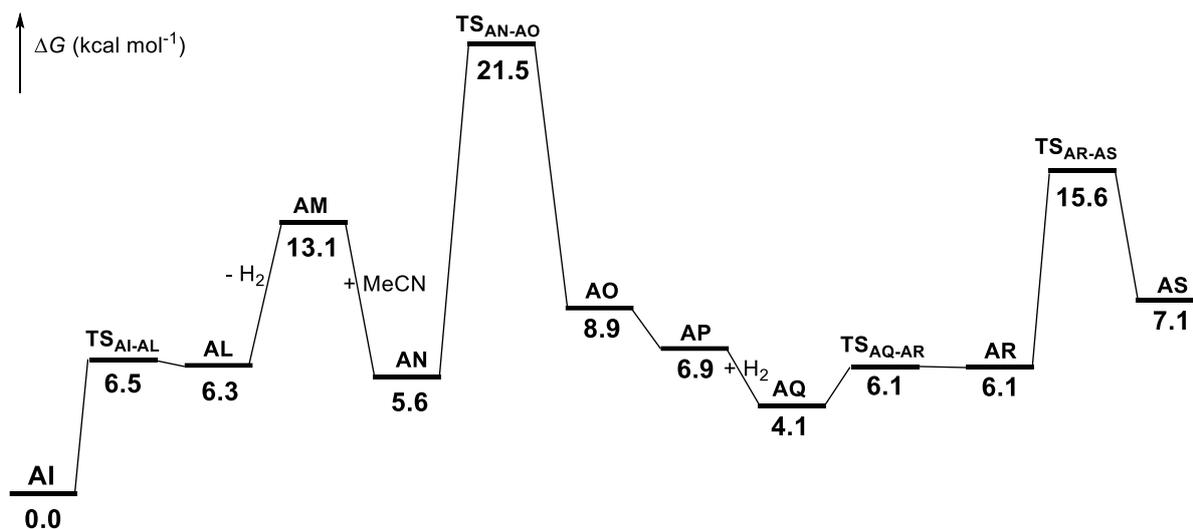
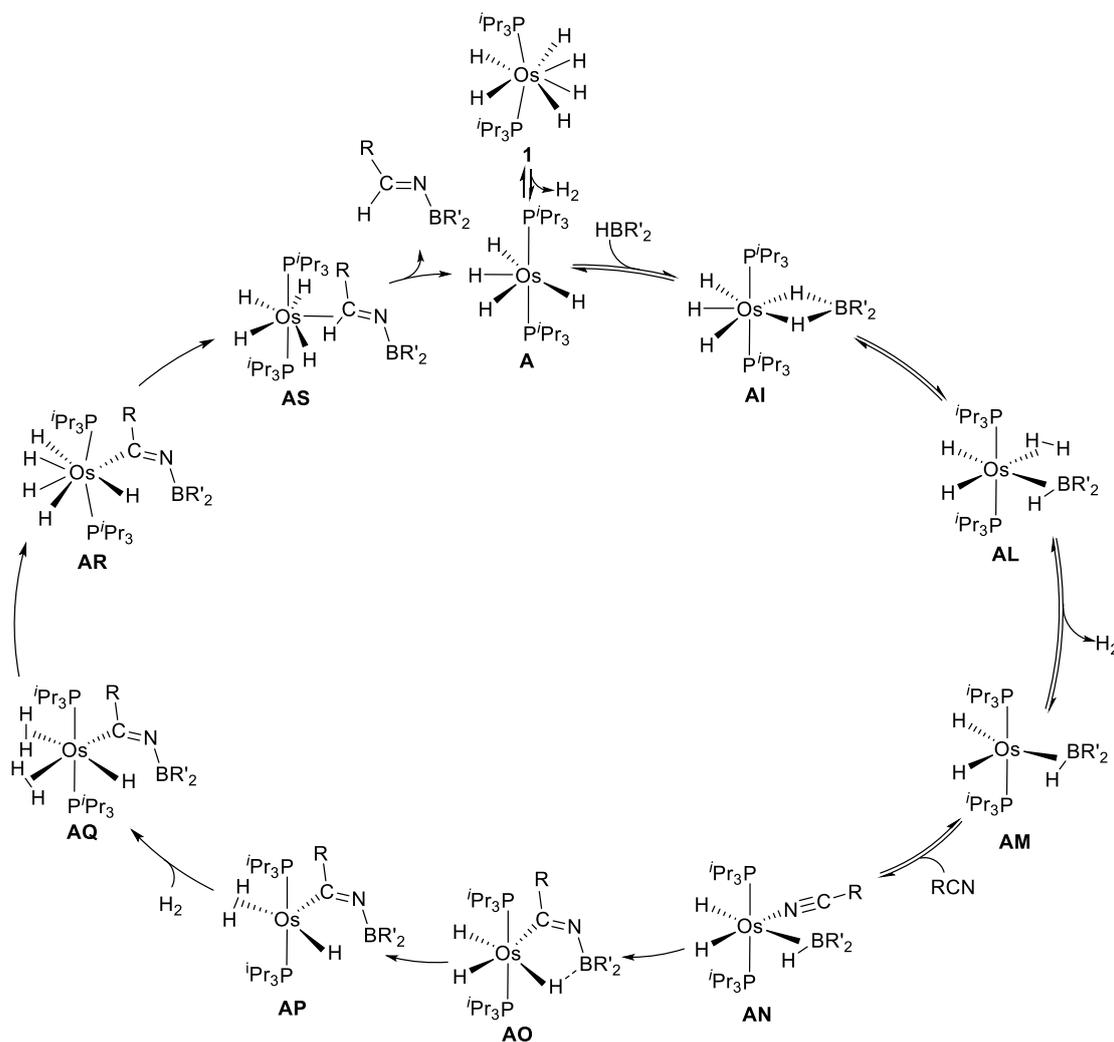


Figura 6.10. Perfil de energía calculado para la monohidroboración catalítica de acetonitrilo con HBpin a través de la ruta disociativa.

Esquema 6.4. Ciclo catalítico para la monohidroboración de nitrilos alquílicos promovida por 1



inserción del nitrilo coordinado en el enlace Os–B de la unidad Os- σ -borano de **AN** inicialmente da **AO**, que posteriormente evoluciona a **AP**, mediante la ruptura de la interacción boro-hidruro. La regioselectividad de la inserción está de acuerdo con la nucleofilia del átomo de nitrógeno y la electrofilia del átomo de carbono del nitrilo.¹⁶⁴ La energía calculada para este paso es de 15.9 kcal mol⁻¹, lo que supone una diferencia de 21.5 kcal mol⁻¹ respecto a los reactivos por separado, **AI** + MeCN – H₂, y constituye la etapa limitante de la velocidad de transformación. La coordinación de la molécula de hidrógeno, liberada previamente, al centro insaturado de **AP** da el intermedio bis(dihidrógeno) tipo Kubas **AQ** ($d_{\text{H-H}} = 0.899$ y 0.920 Å), que experimenta una ruptura homolítica de ambos ligandos dihidrógeno para dar el pentahidruro **AR** con una barrera de activación mínima ($\Delta G^\ddagger = 2$ kcal mol⁻¹, a través del estado de transición **TS_{AQ-AR}**). El intermedio **AR** posee una estructura dodecaédrica típica de los polihidruros de osmio octacoordinados.^{105,137,240} Finalmente la eliminación reductora a través del estado de transición **TS_{AR-AS}** ($\Delta G^\ddagger = 9.5$ kcal mol⁻¹) seguida de la disociación de la borilimina formada regenera la especie catalíticamente activa, el tetrahidruro **A**.

6.5. Conclusiones

Este capítulo muestra el descubrimiento del primer catalizador de un metal 5d para la preparación de diborilaminas mediante la adición de pinacolborano o catecolborano al triple enlace C–N de nitrilos. En consecuencia, hemos demostrado que el complejo hexahidruro OsH₆(P^{*i*}Pr₃)₂ (**1**) promueve eficientemente la dihidroboración de nitrilos alifáticos de cadenas no funcionalizadas, lineales y ramificadas, así como de cadenas funcionalizadas con grupos metóxido, trifluorometilo, arilo, piridilo, benzoilo o cianuro. Las *N,N*-diborilaminas, incluyendo 13 productos no descritos hasta el momento, se han podido aislar generalmente con rendimientos altos. El estudio cinético detallado de la catálisis indica que la dihidroboración es un proceso que consta de dos reacciones irreversibles consecutivas, la monohidroboración catalítica del nitrilo promovida por el metal para dar lugar a la borilimina y la subsecuente

hidroboración estequiométrica de esta última para dar la diborilamina sin intervención del metal.

La formación de la borilimina ocurre a través de los intermedios trihidruro-dihidruoborato saturados $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{BR}_2)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{BR}_2 = \text{Bpin}$ (**18**), Bcat (**20**)), que se generan mediante la coordinación de los boranos al verdadero catalizador, el tetrahidruro $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**A**). Los cálculos DFT sugieren que estos intermedios evolucionan a especies σ -borano insaturadas, capaces de coordinar el nitrilo. La inserción del triple enlace C–N del nitrilo coordinado en el enlace Os–B de la unidad osmio- σ -borano constituye la etapa determinante de la velocidad de la catálisis. El proceso está regiodirigido por la nucleofilia del átomo de nitrógeno y la electrofilia del átomo de carbono del nitrilo.

En resumen, se ha descubierto un catalizador eficiente de un elemento de transición 5d para la dihidroboración de una amplia variedad de nitrilos alquílicos y se ha establecido el mecanismo de la catálisis combinando evidencias experimentales y computacionales.

Capítulo 7

Ensamblaje de un complejo dihidruoborato y dos nitrilos aromáticos para formar un ligando pincer C,N,N'

7.1. Introducción

Los complejos de metales de transición estabilizados mediante ligandos pincer están teniendo un gran impacto en la química actual debido a su alta estabilidad y la amplia gama de sus aplicaciones,²⁴¹ que van desde la catálisis^{26,27,242} y la medicina²⁴³ a la ciencia de materiales.²⁴⁴ Así, los complejos pincer de metales del grupo del platino se encuentran a la vanguardia de campos tan importantes como la catálisis homogénea^{47,95,164,245} o la fotofísica.^{113d,246} La disposición de sus átomos dadores en la esfera de coordinación del metal les permite estabilizar poliedros de coordinación poco comunes y favorecer estados de oxidación del metal inusuales. Como consecuencia, se han descubierto compuestos excepcionales como por ejemplo el derivado *mer*-tris(borilo) Ir(Bcat)₃{ κ^3 -P,O,P-[xant(PⁱPr)₂]₂}} que desafía el concepto de influencia *trans*,²⁴⁷ o familias de metalapentalenos, hetero-metalapentalenos²⁴⁸ y metalapentalinos,²⁴⁸ con aromaticidad planar de Möbius.

Se conocen osmapentalenos y osmapentalinos.^{248,249} Sin embargo, los complejos pincer de este elemento son escasos en comparación con el número de compuestos conocidos para el resto de metales del grupo del platino. Los ligandos pincer coordinados a este elemento incluyen principalmente unidades neutras^{90,183c,214,250} o monoaniónicas,^{98c,182d,250d,251} resultantes de la coordinación simple de moléculas tridentadas^{90,183c,214,250} o de la coordinación de grupos bidentados junto con la activación de un enlace σ de uno de sus sustituyentes,^{98c,182d,251} mientras que los complejos de osmio con ligandos pincer dianiónicos son poco habituales. Estos últimos son dadores C,C',N, que se generan mediante la coordinación de un átomo de nitrógeno dador de 2e y dos activaciones de enlaces σ en el esqueleto de la molécula,^{116b} o dadores O,N,O,²⁵² C,C',C^{98b} y C,N,C,^{98d-f} que se forman como consecuencia de la coordinación de un átomo dador de 2e y la activación de un enlace σ en dos sustituyentes del esqueleto molecular.^{98b,d-f,252}

Este capítulo describe el descubrimiento de una nueva clase de ligandos pincer formalmente dianiónicos coordinados a un átomo de osmio, C,N,N'-aril-diiminaborato, que además se generan en la esfera de coordinación del metal mediante un procedimiento nuevo que implica el ensamblaje de un anión dihidruoborato coordinado con dos moléculas de nitrilos aromáticos y la activación de un enlace CH-*orto* del grupo arilo de uno de ellos.

7.2. Aislamiento y caracterización de los complejos

El complejo **1** promueve la adición catalítica de los enlaces B-H de HBcat y HBpin a nitrilos alifáticos para dar boriliminas, que bajo las condiciones de reacción evolucionan a diborilaminas, como hemos visto en el capítulo anterior. Sin embargo, este complejo es inactivo para las reacciones con nitrilos aromáticos. Este hecho no nos sorprendió puesto que ya habíamos observado un efecto similar de los grupos arilo en las reacciones de hidrogenación de estos sustratos a aminas secundarias. En ese caso, la reacción del hexahidruro **1** con nitrilos aromáticos dio los complejos trihidruro **5** y **6** catalíticamente improductivos, como resultado de la coordinación del átomo de nitrógeno del intermedio arilaldimina y la activación de un enlace CH-*orto* del sustituyente arilo. Con el fin de verificar si tiene lugar la formación de un compuesto similar resultante de una reacción análoga con una N-boril-arilaldimina, tratamos el complejo **1** con 5 equivalentes de benzonitrilo y 10 equivalentes de HBcat, en tolueno a 50 °C, durante 6 h. Sorprendentemente, la especie formada fue el derivado dihidruro pincer $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,N-[C}_6\text{H}_4\text{CH=NB(cat)N=CHPh]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**24**), que se aisló como una mezcla 85:15 de los isómeros **a** y **b** mostrados en el esquema 7.1. De manera similar, la reacción con *o*-tolunitrilo da el compuesto análogo metil-sustituido $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,N-[C}_6\text{H}_3\text{Me-CH=NB(cat)N=CHC}_6\text{H}_4\text{Me]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25**), como un único isómero. El grupo metilo aumenta el impedimento estérico del sustituyente arilo del ligando pincer y esto parece desestabilizar el isómero **b** frente al **a**.

de los ligandos pincer, a 164.0 y 165.3 ppm, respectivamente. Una señal ancha centrada a 14.8 en los espectros de RMN de ^{11}B , debida al conector Bcat, es también una característica de estos boratos.

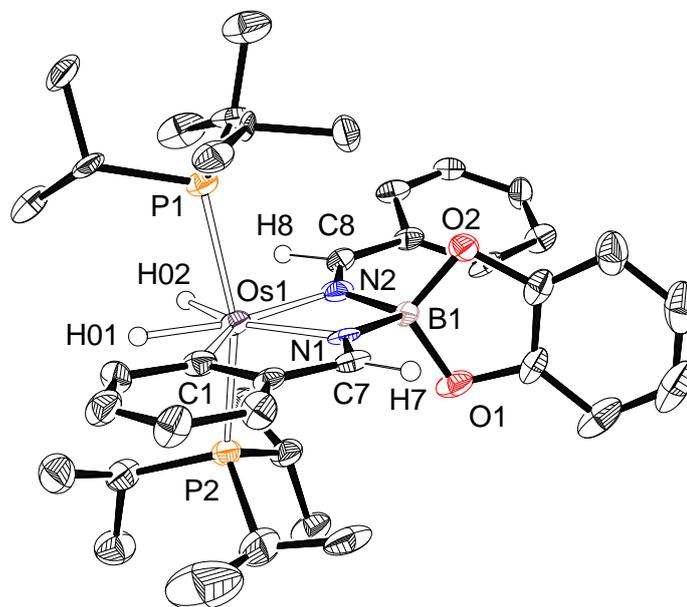


Figura 7.1. Estructura molecular de una de las dos moléculas independientes de **24a** en la unidad asimétrica con los elipsoides al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto los ligandos hidruro y los unidos a los átomos C_α de los ligandos imina, se han omitido por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados: $\text{Os}(1)\text{--C}(1) = 2.076(12), 2.074(11)$, $\text{Os}(1)\text{--N}(1) = 2.045(9), 2.021(9)$, $\text{Os}(1)\text{--N}(2) = 2.137(9), 2.142(10)$, $\text{N}(1)\text{--C}(7) = 1.263(14), 1.281(14)$, $\text{N}(1)\text{--B}(1) = 1.556(17), 1.558(14)$, $\text{N}(2)\text{--C}(8) = 1.282(14), 1.288(14)$, $\text{N}(2)\text{--B}(1) = 1.561(16), 1.582(15)$; $\text{N}(2)\text{--Os}(1)\text{--N}(1) = 67.2(4), 66.8(3)$, $\text{N}(1)\text{--Os}(1)\text{--C}(1) = 75.2(4), 75.6(4)$, $\text{N}(2)\text{--Os}(1)\text{--C}(1) = 142.3(4), 142.3(4)$, $\text{P}(1)\text{--Os}(1)\text{--P}(2) = 159.48(10), 160.93(10)$.

La novedad de esta clase de ligandos pincer nos llevó a estudiar sus interacciones con el centro metálico. La situación de enlace osmio-pincer se analizó mediante cálculos DFT (BP86-D3/def2-SVP) usando inicialmente los métodos AIM y NBO. El método AIM localiza los puntos críticos de enlace esperados Os–C y Os–N junto con las trayectorias de enlace entre estos átomos y dos puntos críticos de anillo adicionales asociados a los anillos de cinco (OsNC_3) y cuatro (OsN_2B) miembros (Figura 7.2). Aunque en todos los casos la distribución

Laplaciana muestra la forma de una gota dirigida hacia el átomo de osmio, típica de una interacción dador-aceptor,¹⁶⁶ el índice de deslocalización calculado, δ , que es una medida de la fuerza relativa del enlace²⁵³ indica que el enlace Os–C ($\delta = 0.89$) es significativamente más fuerte que ambos enlaces Os–N ($\delta = 0.65$ y $\delta = 0.71$). Un resultado similar se encuentra cuando se aplica el método NBO. El índice WBI calculado para el enlace Os–C (0.67) es marcadamente superior a los valores calculados para los enlaces Os–N (WBI = 0.40 y 0.42, respectivamente).

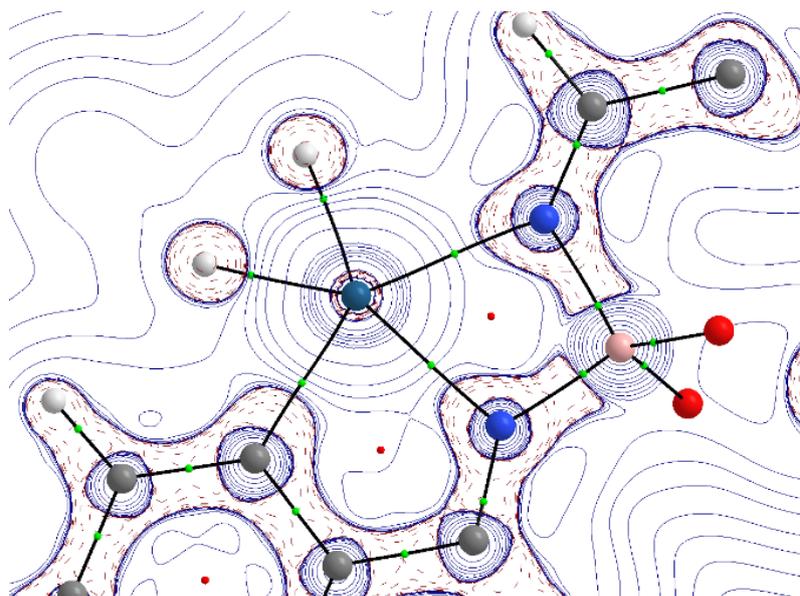


Figura 7.2. Diagrama de líneas de contorno $\nabla^2\rho(r)$ para el complejo **24a** en el plano Os–N–B–N. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos son trayectorias de enlace mientras que las esferas pequeñas verdes y rojas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente.

La situación de enlace osmio-pincer se podría describir en términos de dos enlaces N→Os dativos y un enlace Os–C por compartición de electrones, de acuerdo con los resultados AIM y NBO. La figura 7.3 representa las interacciones orbitales principales, calculadas usando el método EDA-NOCV. Como se observa claramente, la fuerza de ambos enlaces dativos N→Os es similar (-34.2 y -22.0 kcal mol⁻¹) y significativamente menor que la del enlace Os–C (-136.7 kcal mol⁻¹). Esto está de acuerdo con las fuerzas de enlace relativas sugeridas

por la deslocalización y los WBI calculados. Además, el método NOCV identifica dos retrodonaciones π adicionales desde el fragmento del metal de transición a orbitales $\pi^*(C=C)$ y $\pi^*(C=N)$ vacíos de los metalaciclos. Estas retrodonaciones π , que se asemejan a las encontradas en osmaciclos relacionados con anillos fusionados,^{113166b} tienen una fuerza similar a los enlaces dativos $N \rightarrow Os$ (-24.2 y -18.3 kcal mol⁻¹, respectivamente). Por lo tanto, la interacción metal-ligando pincer en **24a** incluye un enlace por compartición de electrones Os–C bastante fuerte, dos enlaces dativos $N \rightarrow Os$ más débiles y dos retrodonaciones π desde el fragmento del metal de transición a orbitales π^* vacíos de los metalaciclos formados.

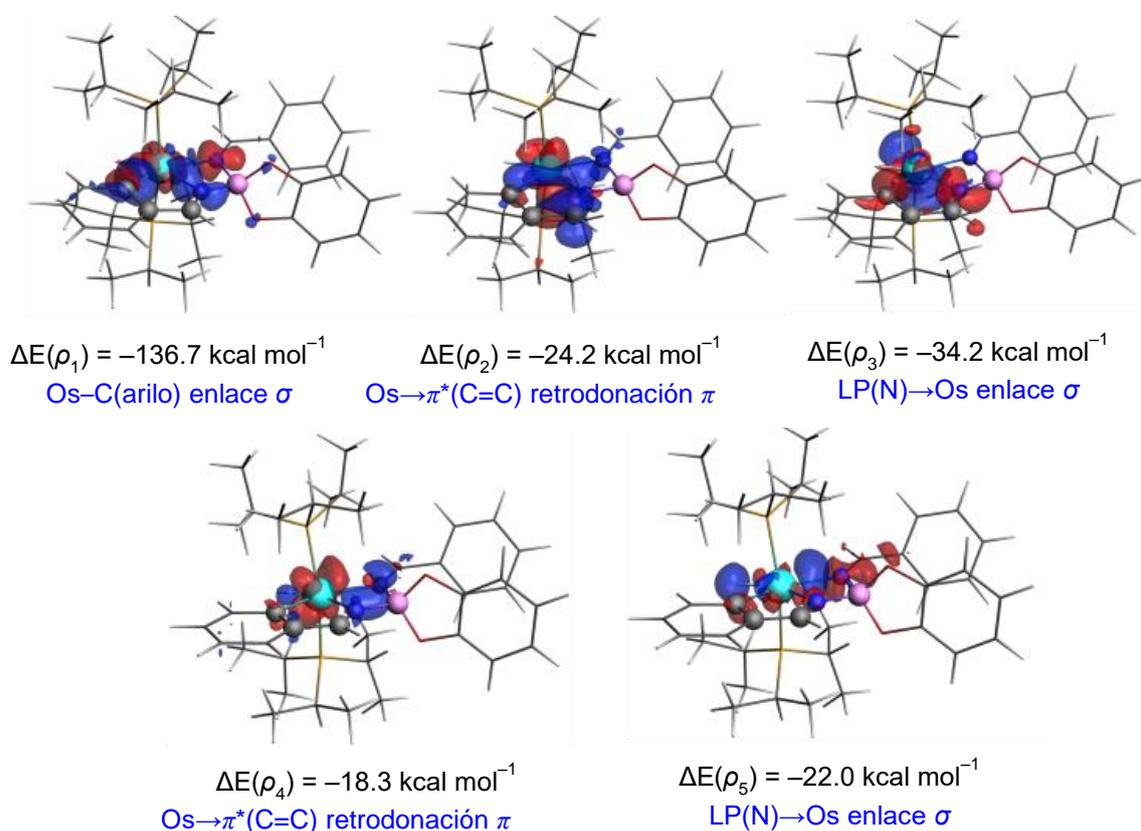


Figura 7.3. Gráficas de la densidad de deformación $\Delta\rho$ asociada con las interacciones orbitales principales para el enlace Os–N en el compuesto **24a**. La dirección del flujo de carga va del rojo al azul.

7.3. Mecanismo de la formación del ligando pincer

El complejo **1** reacciona por separado tanto con HBcat como con benzonitrilo. La reacción con HBcat da el compuesto trihidruro-dihidruroborato **20**, mientras que la reacción con benzonitrilo conduce al derivado trihidruro-azavinilideno **3**. Por lo tanto, en principio, cualquiera de los compuestos podría ser el precursor de **24**. Con el fin de entender cómo se forma el ligando pincer, seguimos la reacción de **1** con HBcat y benzonitrilo mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7.4). Los espectros muestran la formación inicial del trihidruro-dihidruroborato **20**, que se transforma en la mezcla de los isómeros **24a** y **24b**, a través de dos intermedios desconocidos **26** y **27**, sin que se detecte el compuesto azavinilideno **3**. Esto está de acuerdo con los cálculos DFT llevados a cabo en los capítulos 1 y 6, que sugieren que la barrera de activación para la formación de **20** es significativamente menor que aquella para la formación de **3**. Con el fin de confirmar la participación del complejo **20** en la formación de **24**, añadimos 1 equivalente de benzonitrilo a disoluciones en tolueno de este compuesto en un tubo de RMN, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Tal como se esperaba, tuvo lugar la formación cuantitativa de **26**,

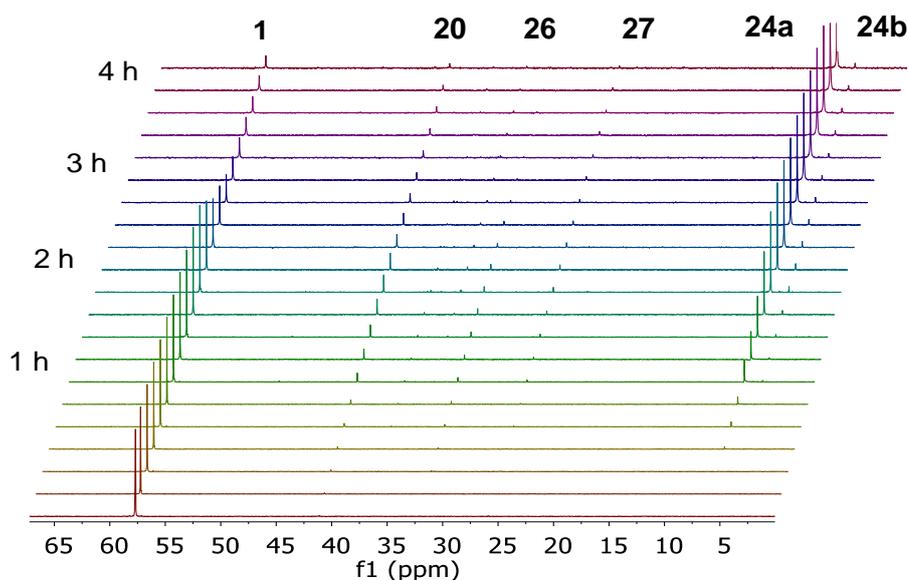


Figura 7.4. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de **1** (0.1 M) con benzonitrilo (0.5 M) y catecolborano (1.0 M) (relación molar 1:5:10) en C_7D_8 a $50\text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo. Los espectros se adquirieron en intervalos regulares de 12 min durante 4 h.

que se descompone dando una mezcla de productos sin identificar a temperatura ambiente. Sin embargo, en presencia de 4 equivalentes de benzonitrilo, el complejo **26** evoluciona a **24**, a través de la especie **27** detectada en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\delta_{31\text{P}}$ 26.0).

Los espectros de RMN de ^{11}B , ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **26** confirman la presencia de un anión imina-hidruroborato coordinado al centro metálico. Así, el primer espectro contiene una señal ancha centrada a -6.7 ppm; el segundo muestra una resonancia debida al protón de la imina, a campo bajo (9.08 ppm), que correlaciona en el espectro HSQC de $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ con una señal a 156.3 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C , además de una resonancia HB a -4.97 ppm. El espectro de RMN de ^1H a 183 K también revela la presencia de tres ligandos hidruro inequivalentes en el plano de coordinación del borato, con tres señales a -8.86 , -10.62 y -10.80 ppm, mientras que el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 30.5 ppm indicando la presencia de ligandos fosfina equivalentes. De acuerdo con estas características espectroscópicas, proponemos que el intermedio **26** es la especie de osmio(IV) $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,N-}[\text{HB}(\text{cat})\text{N}=\text{CHPh}]\}(P^i\text{Pr}_3)_2$ resultado de la inserción del triple enlace N–C del nitrilo en uno de los enlaces B–H del complejo dihidruroborato **20**.

Los complejos con ligandos imina-dihidruroborato son conocidos pero muy escasos. Milstein y sus colaboradores han publicado que la reacción de FeBr_2 con 4,5-bis(difenilfosfino)acridina ($^{\text{HACR}}\text{PNP}$), en acetonitrilo, con 2 equivalentes de $\text{Na}[\text{BH}_4]$ da lugar al compuesto $\text{Fe}\{\kappa^2\text{-H,N-}[\text{H-BH}_2\text{-N}=\text{CHMe}]\}(\text{MeC}\equiv\text{N})\{\kappa^3\text{-P,N,P-}(^{\text{HACR}}\text{PNP})\}$,²⁵⁴ mientras que Berke y sus colaboradores han preparado un complejo de renio $\text{Re}\{\kappa^2\text{-H,N-}[\text{H-BH}_2\text{-N}=\text{CHMe}]\}\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2(\text{NO})$ mediante la adición de $[\text{BH}_4]^-$ al precursor con acetonitrilo $\text{ReCl}_2(\text{MeC}\equiv\text{N})(\text{PMe}_3)_2(\text{NO})$.²⁵⁵ El grupo de Nikonov ha observado que la adición de HBcat al compuesto molibdeno-azavinilideno $\text{Mo}(=\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{N}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ origina la formación del compuesto $\text{Mo}\{\kappa^2\text{-H,N-}[\text{HB}(\text{cat})\text{N}=\text{CHPh}]\}(=\text{N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, que posee el mismo ligando imina-hidruroborato que **26**.^{124i,228b}

El intermedio **27** es probablemente el derivado borilimina ortometalado $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-N,C-}[\text{N}(\text{Bcat})=\text{CHC}_6\text{H}_4]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. El desplazamiento químico de su señal asociada en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la figura 7.4 es prácticamente idéntico al del compuesto análogo con pinacolborano, el complejo **7** ($\delta_{31\text{P}}$ 26.0). Su formación debería ser el resultado de la liberación de una molécula de hidrógeno de **26** y la activación del enlace *CH-orto* del sustituyente fenilo del fragmento de la imina, de acuerdo con la marcada tendencia de los polihidruros de osmio activar enlaces C–H.^{11a}

Una vez establecida experimentalmente la secuencia de los intermedios claves para la formación del ligando pincer, decidimos analizar mediante cálculos teóricos la formación de **26** y **27** a partir de **20** y la transformación de **27** en **24**. Para obtener información acerca de los procesos, hemos llevado a cabo cálculos DFT al nivel PCM(tolueno)-B3LYP-D3/def2-SVP. Las variaciones de energía libre (ΔG) se calcularon en tolueno a 298.15 K y 1 atm. La figura 7.5 contiene el perfil de energía calculado, que muestra energías de activación menores de 22 kcal mol⁻¹ respecto al origen, mientras que el esquema 7.2 reúne todos los intermedios implicados en la reacción.

La formación del ligando pincer puede dividirse en tres etapas, implicando cada una de ellas los pasos elementales para la formación de las respectivas unidades dadoras. La primera etapa corresponde a la formación del enlace Os–N central y sus etapas elementales permiten racionalizar el aislamiento de **26**, que no es un intermedio productivo en la formación del ligando pincer sino una especie lateral. Durante la segunda etapa se genera el enlace Os–C y culmina en el intermedio **27**. La tercera etapa está formada por los pasos que conducen a la formación del otro enlace Os–N y muestra la transformación de **27** en el complejo pincer. La primera etapa comienza con la activación del precursor **20**. Este complejo trihidruro-dihidrurobórato es saturado y por lo tanto su reacción con el nitrilo requiere la creación previa de una vacante de coordinación. Esta se genera mediante la disociación de una molécula de

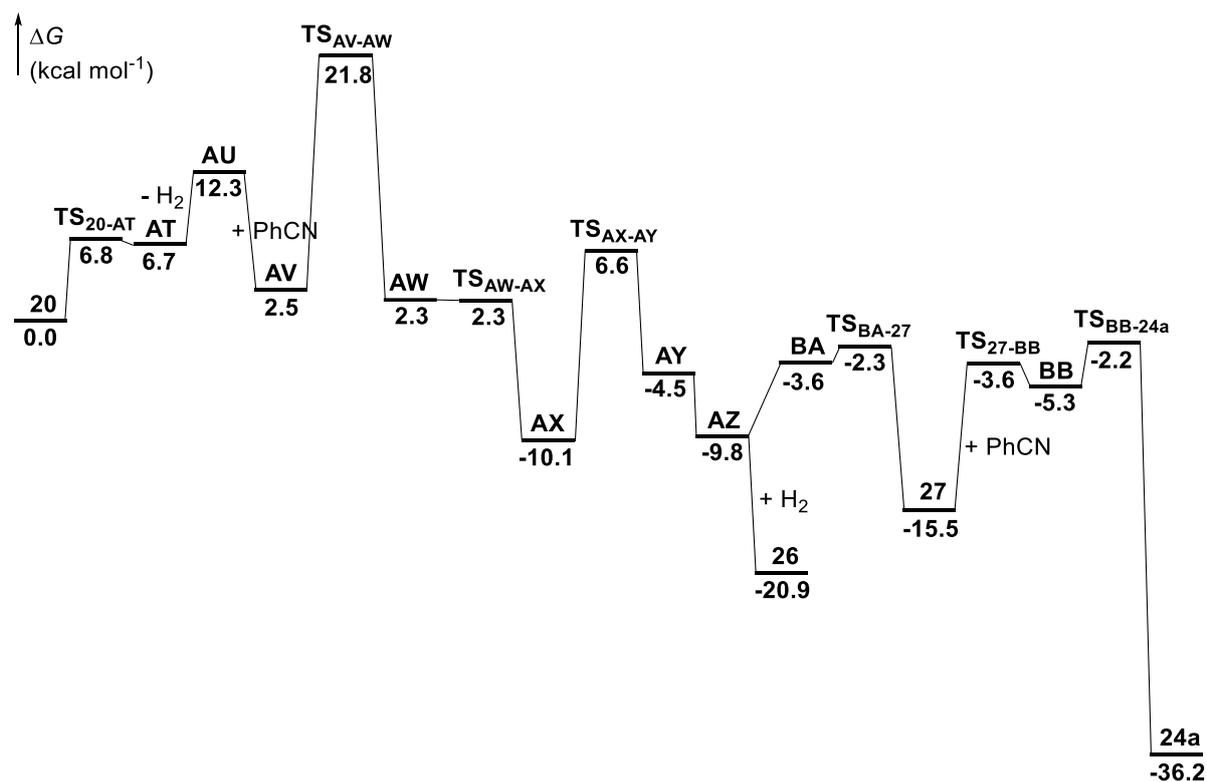
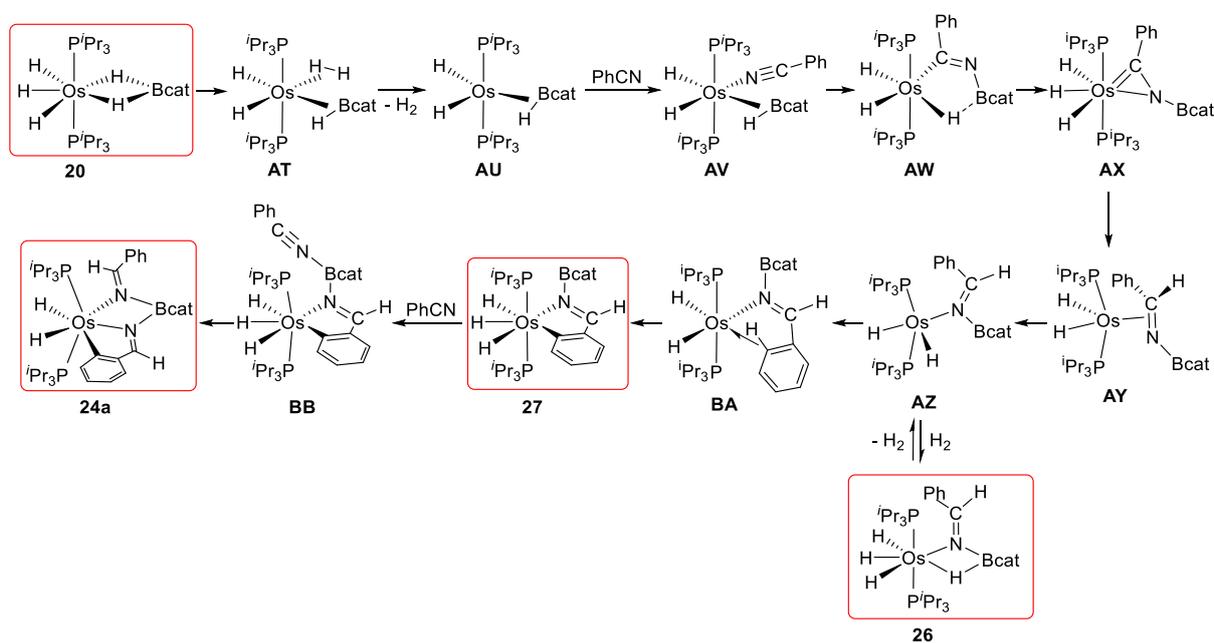


Figura 7.5. Perfil de energía calculado para la formación del complejo **24a**.



Esquema 7.2. Intermedios para la formación del complejo **24a** (las especies aisladas o detectadas están recuadradas)

hidrógeno a través de un intermedio dihidrógeno tipo Kubas ($d_{\text{H-H}} = 0.900 \text{ \AA}$) σ -borano ($d_{\text{B-H}} = 1.339 \text{ \AA}$) **AT**. La disociación da **AU**, provocando una desestabilización de $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$

respecto a **20**. Como se esperaba, la coordinación posterior del nitrilo es un proceso exergónico, que produce una estabilización de $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, por lo que, el intermedio **AV** resultante es solo $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que **20**. Intermedio **AV** evoluciona mediante la inserción del triple enlace C–N del nitrilo en el enlace Os–B de la unidad Os– σ -borano. La inserción tiene que superar una barrera de activación de $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ y está de acuerdo con la nucleofilia del átomo de nitrógeno y la electrofilia del átomo de carbono del nitrilo.¹⁶⁴ La migración del borilo da inicialmente **AW**, que evoluciona al intermedio trihidruro-osmio(IV)-(N-boril-osmaazaciclopropeno) **AX**, mediante la ruptura de la interacción borilo-hidruro. El intermedio **AX** es $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que **20** menos H_2 más benzonitrilo. El paso siguiente es un desplazamiento de hidruro 1,2 desde el centro metálico al átomo de carbono del heterometalaciclo de tres miembros. La barrera para este desplazamiento ($16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) es $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ más baja que la calculada para la migración del grupo borilo al átomo de nitrógeno del nitrilo. Puesto que el proceso conduce al intermedio η^2 -borilimina **AY**, con el centro metálico en estado de oxidación +2, puede verse como una reacción de eliminación reductora. Una vez formado **AY**, el centro metálico se desliza del doble enlace C–N al átomo de nitrógeno para dar el isómero κ^1 -N **AZ**. Este último es solo $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el precursor de osmio(IV) **AX**. La adición oxidante de la molécula de hidrógeno, liberada en el proceso de activación de **20**, al centro metálico de **AZ** da directamente **26**, que es $20.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que **20** más benzonitrilo.

El centro metálico insaturado del intermedio **AZ** puede, alternativamente, experimentar la adición oxidante de un enlace CH-*orto* del sustituyente fenilo de la borilimina. La reacción tiene lugar a través del intermedio Os-(σ -CH) **BA**, que está $6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de **AZ** y conduce a **27**, que es $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que **26**. La mayor estabilidad de **26** respecto a **27** explica por qué es posible aislar **26**, a $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, cuando se hace reaccionar **20** con 1 equivalente de nitrilo, mientras que la pequeña diferencia de estabilidad entre ellos está de

acuerdo con la observación de ambos, a 50 °C, durante el proceso de formación del complejo pincer. El complejo **27** es un verdadero intermedio en la formación del complejo pincer, al contrario que **26**. Esto es debido a que su átomo de boro es significativamente más electrofílico que el átomo de boro de HBcat y de **26**. Como prueba de este hecho, hay que señalar que la carga positiva calculada para este átomo aumenta en la secuencia HBcat, **26** y **27** de la siguiente manera: $+0.96 < +1.07 < +1.34$. Como consecuencia de esta mayor electrofilia, el átomo de boro de **27** es capaz de sufrir el ataque nucleofílico de una segunda molécula de benzonitrilo. El aducto resultante **BB** facilita el acercamiento de uno de los ligandos hidruro al átomo C(sp) del nitrilo lo que permite el desplazamiento de hidruro 1,2 Os-a-C, con una barrera baja de $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, y por lo tanto la formación del complejo pincer **24a** en un proceso global exergónico por $36.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

La presencia de una pequeña cantidad de **24b** en las mezclas de reacción que se muestran en la figura 7.4 sugiere una barrera de activación accesible, bajo las condiciones de reacción, para la rotación del fragmento CHPh del ligando pincer alrededor del doble enlace C=N exocíclico.

7.4. Conclusiones

Este estudio muestra el descubrimiento de una nueva clase de ligandos pincer, aril-diiminaborato C,N,N' dadores, que son particularmente útiles para estabilizar estructuras de bipirámide pentagonal. La situación de enlace osmio-pincer incluye un enlace Os-C por compartición de electrones fuerte, dos enlaces N→Os dativos más débiles y dos retrodonaciones π desde el fragmento metálico a orbitales π^* vacíos de los metalaciclos formados. Los ligandos pincer se han generado en la esfera de coordinación de un centro de osmio(IV) a partir de un ligando dihidruroborato y dos nitrilos aromáticos. Datos espectroscópicos y cálculos DFT han revelado que la formación de las unidades dadoras del

ligando pincer es un proceso secuencial, que tiene lugar por etapas. La primera de ellas implica la formación del enlace Os–N central, mediante la reacción del ligando dihidruroborato y un nitrilo aromático externo. Durante la segunda, se genera el enlace Os–C mediante la adición oxidante de un enlace CH-*orto* del sustituyente arilo de un ligando κ^1 -N-(N-boril-arilaldimina). La tercera etapa, que se inicia por el ataque nucleofílico del segundo nitrilo aromático al átomo de boro de la N-boril-arilaldimina, da lugar al enlace Os–N’.

En resumen, se ha generado una nueva clase de ligandos pincer en la esfera de coordinación de un centro de osmio(IV), en un procedimiento *one-pot*, mediante el ensamblaje de un dihidruroborato y dos nitrilos aromáticos, y se ha establecido el mecanismo de formación sobre la base de observaciones espectroscópicas y cálculos DFT.

Conclusión general

El complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) pierde hidrógeno molecular para dar el tetrahidruro insaturado $\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ que coordina nitrilos aromáticos y alifáticos. Su posterior inserción en un enlace Os–H da compuestos trihidruro-azavinilideno. Los derivados de nitrilos aromáticos activan heterolíticamente H_2 , H_2O y HBpin generando fenilaldiminas que se estabilizan mediante ortometalación. Los nitrilos alifáticos sufren la activación del enlace $\text{C}(\text{sp})\text{--C}(\text{sp}^3)$, generando complejos polihidruro dinucleares con un puente CN. Esta activación se inhibe en presencia de H_2 , H_2O y boranos dando lugar a la formación catalítica de aminas secundarias, amidas y diborilaminas, respectivamente. El hidrógeno reacciona con el ligando azavinilideno para dar iminas, que se vuelven a hidrogenar a aminas. La condensación entre ellas conduce a iminas secundarias, que se hidrogenan para formar las aminas secundarias. El agua y los boranos reaccionan con el tetrahidruro insaturado antes que el nitrilo. La reacción con agua conduce a una especie hidroxilo insaturada que en presencia de nitrilos genera derivados amidato. Estos complejos son los catalizadores de las reacciones de hidratación. Los grupos amidato actúan como ligandos no inocentes, que cooperan en el ataque nucleofílico exterior de una molécula de agua a un nitrilo coordinado. Las reacciones del tetrahidruro con boranos da complejos trihidruro-osmio(IV)-dihidruroboratos que son los responsables de la hidroborcación catalítica de los nitrilos a boriliminas. Estas últimas evolucionan a diborilaminas mediante una adición posterior estequiometría que no necesita ayuda. Los nitrilos aromáticos generan ligandos pincer aril-diiminaborato, en presencia de catecolborano, sobre la esfera de coordinación de un centro de osmio(IV), lo que imposibilita la formación de las correspondientes boriliminas.

Resumiendo, el complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) tiene una elevada tendencia a reducir el triple enlace C–N de los nitrilos y posteriormente una marcada habilidad para activar un enlace *orto*-CH de los sustratos aromáticos y el enlace $\text{C}(\text{sp})\text{--C}(\text{sp}^3)$ de los alifáticos. En

presencia de hidrógeno, agua y boranos, esta última activación se inhibe, lo que permite la transformación catalítica de los nitrilos en aminas secundarias, amidas y diborilaminas.

Parte Experimental

E.1. Procedimientos generales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire bajo atmósfera de argón usando técnicas de Schlenck o caja seca. Los disolventes se secaron por los procedimientos habituales y se destilaron antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un aparato de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Para las reacciones que requieren condiciones más anhidras los disolventes se almacenaron dentro de una caja seca sobre sodio (tolueno y THF) o P_2O_5 (pentano). Todos los reactivos se obtuvieron de casas comerciales. El pinacolborano y el dímero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano se usaron sin purificación posterior. Los nitrilos utilizados y el catecolborano se destilaron a presión reducida en un horno de bolas Kugellrohr. El complejo $OsH_6(P^iPr_3)_2$ (**1**) se sintetizó siguiendo el método descrito en la bibliografía.¹¹⁹

Los espectros de RMN se midieron en espectrómetros Bruker ARX 300, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) y están referenciados respecto a las señales residuales de disolventes deuterados para los espectros de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, a la señal del ácido fosfórico para los espectros de $^{31}P\{^1H\}$, $BF_3 \cdot OEt_2$ para los espectros de $^{11}B\{^1H\}$ y $CFCl_3$ para los espectros de ^{19}F . Las constantes de acoplamiento, J y N ($N = ^3J_{H-P} + ^5J_{H-P'}$ para 1H o $^1J_{C-P} + ^3J_{C-P'}$ para ^{13}C), están expresadas en hercios. Los espectros de masas de alta (HMRS) y baja (LRMS) resolución se realizaron en un espectrómetro MicroTOF-Q cuadrupolo híbrido tiempo de vuelo y un Esquire 3000+ (Bruker Daltonics, Bremen, Alemania), respectivamente. Los análisis de C, H, N se llevaron a cabo en un analizador Perkin-Elmer 2400-B Series II CHNS o LECO CHNS-932. Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 10 FT-IR con un accesorio ATR (*Attenuated Total Reflection*).

Los datos de rayos-X se recogieron en un difractorómetro Bruker Smart APEX CCD o Apex CCD DUO equipado con un foco normal, y una fuente de 2.4 kW (radiación Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos se recogieron sobre la esfera completa cubriendo 0.3° en ω . Se corrigieron los datos usando un método multiscan aplicado con el programa SADABS.²⁵⁶ Las estructuras se resolvieron por Patterson o métodos directos y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa en F^2 con SHELXL2016,²⁵⁷ incluyendo parámetros de desplazamientos isotrópicos y subsecuentemente anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de mínimos cuadrados de Fourier o se calcularon, y se refinaron libremente o usando un modelo restrictivo. Los ligandos hidruro se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier, pero se refinaron con la longitud Os–H fijada en 1.59 \AA . Todos los parámetros de refinamiento completos para cada cristal se pueden consultar en la web www.acs.org (**2**, **3** y **5**: 10.1021/acs.inorgchem.9b01013; **9** y **10**: 10.1021/acs.organomet.8b00326; **12**, **14** y **15**: 10.1021/acs.organomet.0c00236; **16b**: 10.1021/acs.inorgchem.1c00380; **17**, **18**, **21** y **22**: 10.1021/acs.inorgchem.8b00155; y **24**: 10.1021/acs.organomet.0c00690).

E.2. Cálculos computacionales

E.2.1. Estudios de enlace

Las optimizaciones de las geometrías se llevaron a cabo sin limitaciones de simetría usando los paquetes de programas Gaussian09²⁵⁸ al nivel teórico BP86²⁵⁹/def2-SVP²⁶⁰ (**3**, $\text{OsCl}_3(=\text{N}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, $\text{OsHCl}_2(=\text{N}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ y **9**), BP86²⁵⁹/def2-TZVPP²⁶⁰ (**19**, **20** y **21**) y B3LYP²⁵⁹/def2-SVP²⁶⁰ (**24**) usando la corrección de dispersión D3 sugerida por Grimme *et al.*²⁶¹ Estos niveles se denominan BP86-D3/def2-SVP (**3**, $\text{OsCl}_3(=\text{N}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, $\text{OsHCl}_2(=\text{N}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ y **9**) BP86-D3/def2-def2-TZVPP (**19**, **20** y **21**) y B3LYP-D3/def2-SVP (**24**). Todas las especies se caracterizaron como mínimos en la superficie de energía potencial mediante cálculos de frecuencias.

Los ordenes de enlace WBI se calcularon usando el método NBO.²⁶² Todos los resultados AIM descritos en la memoria corresponden a cálculos al nivel BP86-D3/6-31+G(d)/WTBS (para Os) (**9**, **19**, **20**, **21** y **24**) en la geometría optimizada al nivel BP86-D3/def2-SVP (**9** y **24**) y BP86-D3/def2-def2-TZVPP (**19**, **20** y **21**). Los WTBS (well-tempered basis sets)²⁶³ están recomendados para cálculos AIM con metales de transición.²⁶⁴ La topología de la densidad electrónica se llevó a cabo usando el paquete de programas AIMAll.²⁶⁵

La interacción entre los fragmentos mencionados en la memoria se ha investigado con el método EDA-NOCV,²⁶⁶ En esta aproximación la energía de interacción se puede descomponer en los siguientes términos físicamente significativos.

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}}$$

El término ΔE_{elstat} corresponde a la interacción electrostática clásica entre las distribuciones de carga sin perturbar de los reactivos deformados y es habitualmente atractiva. La repulsión de Pauli ΔE_{Pauli} incluye las interacciones desestabilizantes entre los orbitales ocupados y es responsable de cualquier repulsión estérica. La interacción orbital ΔE_{orb} da cuenta de la transferencia de carga (interacción entre orbitales ocupados de un fragmento con orbitales vacíos de otro, incluyendo las interacciones HOMO–LUMO) y polarización (mezcla de orbitales ocupados y vacíos en un fragmento debido a la presencia de otro fragmento). Finalmente, el término ΔE_{disp} tiene en cuenta las interacciones debidas a fuerzas de dispersión.²⁶⁷

Los cálculos EDA-NOCV se llevaron a cabo usando los paquetes de programas ADF 2017.01²⁶⁸ (**3**, OsCl₃(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂, OsHCl₂(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂ y **24**), 2016.01²⁶⁸ (**9**, **19**, **20** y **21**).

Se usaron las geometrías optimizadas al nivel BP86-D3/def2-TZVPP (**3**, OsCl₃(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂, OsHCl₂(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂, **19**, **20** y **21**) y BP86-D3/def2-SVP (**9** y **24**).

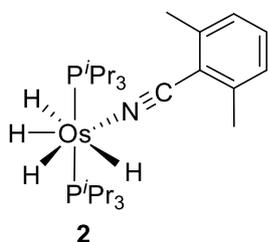
Se usó el mismo funcional (BP86-D3) en conjunción con el set básico triple- ζ -quality usando orbitales tipo Slater sin contraer (STOs) aumentados dos sets de función de polarización con una aproximación de núcleo congelado para los electrones de núcleo.²⁶⁹ Un set auxiliar de s, p, d, f y g STOs se usó para ajustar las densidades moleculares y para representar los potenciales de Coulomb e intercambio de forma precisa en cada ciclo SCF.²⁷⁰ Los efectos relativistas escalares se incorporaron aplicando la aproximación ZORA²⁷¹ al nivel teórico BP86-D3/TZ2P//BP86-D3/def2-SVP (**3**, OsCl₃(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂ y OsHCl₂(=N=CHPh)(PⁱPr₃)₂, **9** y **24**); y BP86-D3/TZ2P//BP86-D3/def2-TZVPP (**19**, **20** y **21**).

E.2.2. Estudios mecanísticos

Todos los cálculos para los estudios de mecanismos se realizaron al nivel DFT usando el funcional B3LYP²⁵⁹ complementado con la corrección de dispersión D3 sugerida por Grimme *et al*²⁶¹ incluyendo un grid de integración ultrafino, implementado en Gaussian09.²⁵⁸ El átomo de Os se describió mediante un potencial de núcleo efectivo SDD para los electrones internos²⁷² y su set de doble-base asociado para los externos, complementado con un set de funciones de polarización f.²⁷³ El set básico 6-31G** se usó para los átomos de H, C, N, y P.²⁷⁴ Todas las geometrías se optimizaron completamente en tolueno ($\epsilon = 2.37$) usando el modelo continuo SMD.²⁷⁵ Se usó el estándar de doble- ζ calidad def2-SVP²⁶⁰ como set básico para todos los átomos. El model PCM continuo se usó para modelar los efectos del disolvente (tolueno). Las geometrías se optimizaron completamente en disolución sin limitaciones de geometría o simetría.

Los reactivos, intermedios y productos se caracterizaron mediante cálculos de frecuencia²⁷⁶ y tienen matrices Hessianas positivas. Los estados de transición se indentificaron por tener una frecuencia imaginaria en la matriz Hessiana. Se confirmó que los estados de transición conectan con los intermedios correspondientes mediante la aplicación de un eigenvector correspondiente a la frecuencia imaginaria y la optimización posterior de las estructuras resultantes. Las energías de Gibbs se calcularon a 298.15 K y 1 atm. Todos los valores y figuras recogidos en los esquemas corresponden a energías de Gibbs en kcal mol⁻¹.

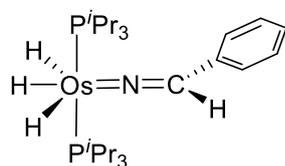
E.3. Procedimientos de síntesis y caracterización de los productos obtenidos



Preparación de OsH₄{κ¹-N-(N≡CC₆H₄Me₂)}(P^{*t*}Pr₃)₂ (2**).** Una disolución de **1** (200 mg, 0.4 mmol) en 3 mL de tolueno se trató con 2,6-dimetilbenzonitrilo (52.4 mg, 0.4 mmol). La mezcla se calentó a 120 °C durante 3 días. Transcurrido este tiempo, la disolución se dejó

enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a vacío dando un aceite naranja oscuro. El aceite se disolvió en pentano y se llevó a sequedad varias veces (4 × 2 mL) hasta que se formó un sólido naranja que se lavó con pentano frío (2 × 2 mL), a -78 °C, y se secó a vacío. **Rendimiento:** 182 mg (70%). Se obtuvieron monocristales naranjas adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X a partir de una disolución saturada de **2** en pentano, a -30 °C. **Análisis elemental** calculado para C₂₇H₅₅NOsP₂: C, 50.21; H, 8.58; N, 2.17. Experimental: C, 50.62; H, 8.42; N, 1.89. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν(CN) 2360 (f), ν(Os-H) 1740 (f). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ 7.28 (m, 1H, CH Ar), 7.11 (m, 2H, CH Ar), 2.43 (s, 6H, C_{Ar}CH₃), 1.92 (m, 6H, CH ^{*i*}Pr), 1.21 (dvt, ³J_{H-H} = 7.0, *N* = 12.4, 36H, CH₃ ^{*i*}Pr₃), -9.90 (t, ³J_{H-P} = 13.4, 4H, OsH₄). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.4 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ 44.2 (s). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ 140.2 (s, C_q^{2,6} Ar), 129.8 (s, C⁴H Ar), 126.3

(s, C^{3,5}H Ar), 122.9 (s, C_q¹ Ar), 113.0 (s, CN), 25.9 (vt, *N* = 23.8, CH ^{*i*}Pr), 18.7 (s, CH₃ ^{*i*}Pr y CH₃). *T*₁ (min) (OsH₄, 400.16 MHz, C₇D₈, 203 K): 190 ± 3 ms.

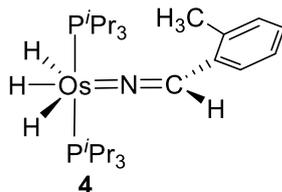


3

Preparación de OsH₃(=N=CHPh)(P^{*i*}Pr₃)₂ (3**).** Sobre una disolución de **1** (200 mg, 0.4 mmol) en 3 mL de tolueno se añadió benzonitrilo (41.2 μL, 0.4 mmol). La disolución resultante se calentó a 80 °C durante 15 min (bajo las mismas condiciones, usando THF como

disolvente, la reacción se completó en 1 h). A continuación, el disolvente se evaporó a vacío dando un aceite amarillo oscuro. La adición de pentano frío (2 mL), a -78 °C, provocó la aparición de un sólido amarillo que se lavó con pentano frío (2 × 2 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 200 mg (81%). Se obtuvieron monocristales naranjas adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X de una disolución saturada de **3** en pentano, a -30 °C. **Análisis elemental** calculado para C₂₅H₅₁NOsP₂: C, 48.60; H, 8.32; N, 2.27. Experimental: C, 48.93; H, 8.64; N, 2.30. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν(Os-H) 2113, 2097, 1977 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.52 (m, 2H, *o*-CH Ph), 7.26 (m, 2H, *m*-CH Ph), 6.96 (m, 1H, *p*-CH Ph), 4.70 (a, 1H, NCH), 1.95 (m, 6H, CH ^{*i*}Pr), 1.18 (m, 36H, CH₃ ^{*i*}Pr), -10.56 (a, 1H, OsH), -11.10 (a, 1H, OsH), -11.41 (ta, ³*J*_{H-P} = 13.1, 1H, OsH). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 37.9 (s). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 146.1 (t, ³*J*_{C-P} = 4.1, NCH), 130.7 (s, C_q Ph), 128.0 (s, *m*-CH Ph), 126.7 (s, *p*-CH Ph), 125.0 (s, *o*-CH Ph), 26.8 (vt, *N* = 25.2, CH ^{*i*}Pr), 20.4, 20.3 (ambas s, CH₃ ^{*i*}Pr).

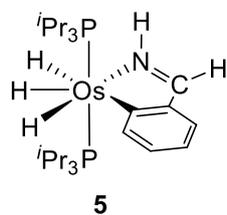


4

Preparación de OsH₃(=N=CHC₆H₄Me)(P^{*i*}Pr₃)₂ (4**).** Se siguió el mismo procedimiento descrito para **3** partiendo de *o*-tolunitrilo (23.7 μL, 0.2 mmol) y **1** (100 mg, 0.2 mmol). Se obtuvo un sólido amarillo. **Rendimiento:** 42 mg (33%). La alta solubilidad del

complejo **4** en los disolventes orgánicos habituales es la causa del bajo rendimiento aislado.

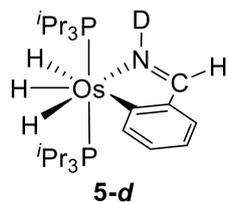
Análisis elemental calculado para $C_{26}H_{53}NOsP_2$: C, 49.42; H, 8.45; N, 2.22. Experimental: C, 49.78; H, 8.03; N, 2.32. **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.19 (m, 1H, CH Ar), 7.34 (m, 1H, CH Ar), 6.98-6.99 (m, 2H, CH Ar), 4.89 (a, 1H, NCH), 2.26 (s, 3H, CH_3), 1.97 (m, 6H, CH iPr), 1.19 (m, 36H, CH_3 iPr), -10.33 (a, 1H, OsH), -11.05 (a, 1H, OsH), -11.20 (ta, $^3J_{H-P} = 13.0$, 1H, OsH). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 37.7 (s). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ APT** (75.48 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 142.0 (t, $^3J_{C-P} = 4.1$, NCH), 132.4 (s, C_q Ar), 130.3 (s, CH Ar), 127.9 (s, C_q Ar), 126.1, 125.5, 125.4 (todas s, CH Ar), 26.9 (vt, $N = 25.2$, CH iPr), 20.4 (s, CH_3 iPr), 18.4 (s, $C_{Ar}CH_3$).



Preparación de $OsH_3\{\kappa^2-N,C-(NH=CHC_6H_4)\}(P^iPr_3)_2$ (5**).** Se añadió

agua (1.4 μ L, 0.08 mmol) a una disolución de **3** (50 mg, 0.08 mmol) en 2 mL de THF. La mezcla se calentó a 80 °C durante 2 h. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a vacío dando un aceite rojo oscuro. La adición de pentano frío (2 mL), a -78 °C, provocó la precipitación de un sólido rojo que se secó a vacío. **Rendimiento:** 43 mg (86%). Se obtuvieron monocristales rojos adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X de una disolución saturada de **5** en pentano, a -30 °C. **Análisis elemental** calculado para $C_{25}H_{51}NOsP_2$: C, 48.60; H, 8.32; N, 2.27. Experimental: C, 48.84; H, 8.63; N, 2.16. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3345 (d), $\nu(Os-H)$ 2163 (d), 2124 (d), 1941 (m). **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 9.88 (a, 1H, NH), 8.73 (m, 1H, CH Ar), 8.06 (dt, $^3J_{H-H} = 10.1$, $^4J_{H-P} = 2.2$, 1H, N=CH), 7.53 (m, 1H, CH Ar), 6.90 (m, 1H, CH Ar), 6.87 (m, 1H, CH Ar), 6.96-6.87 (m, 2H, CH Ar), 1.73 (m, 6H, CH iPr), 0.95 (m, 36H, CH_3 iPr), -9.75 (a, 3H, OsH_3). **RMN de 1H** (400.16 MHz, C_7D_8 , 193 K): δ 9.58 (a, 1H, NH), 8.97 (m, 1H, CH Ar), 7.97 (da, $^3J_{H-H} = 10.1$, 1H, N=CH), 7.72 (m, 1H, CH Ar), 7.10 (m, 2H, CH Ar), 1.65 (m, 6H, CH iPr), 0.98 (m, 36H, CH_3 iPr), -7.44, -10.44, -11.06 (todas a, 1H cada una, OsH_3). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.4 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 26.0 (s). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 193.4 (t, $^2J_{C-P} = 5.8$, Os-C Ar), 171.7 (t, $^3J_{C-P} = 2.3$, N=CH),

146.5 (s, CH Ar), 144.4 (s, C_q Ar), 128.9, 127.9, 118.1 (todas s, CH Ar), 27.3 (vt, N = 25.2, CH ⁱPr), 19.7, 19.6 (ambas s, CH₃ ⁱPr). **T**_{1(min)} (ms, OsH, 400.16 MHz, C₇D₈, 223 K): 88 ± 5 (-7.48 ppm), 130 ± 5 (-10.01 ppm), 105 ± 5 (-10.89 ppm).

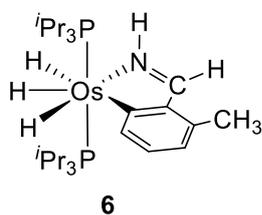


Formación de OsH₃{κ²-N,C-(ND=CHC₆H₄)}(P^{*i*}Pr₃)₂ (5-d**).** Dos tubos de

RMN se cargaron con disoluciones de **3** (31 mg, 0.05 mmol) en 0.5 mL de THF (tubo A) y 0.5 mL de THF-*d*₈ (tubo B), respectivamente. Se añadió

D₂O (0.9 μL, 0.05 mmol) en ambos tubos y se calentaron a 80 °C durante 2

h. Tubo A: **RMN de ²H** (46.07 MHz, THF, 298 K): δ 11.45 (a, 1H, ND). Tubo B: **RMN de ¹H** (300.13 MHz, THF-*d*₈, 298 K): los datos obtenidos son idénticos a los de **5** exceptuando la señal a δ 8.63 (N=CH), que aparece como singlete en lugar de doblete, y la intensidad de la señal a δ 11.45 (0.1H, NH).



Preparación de OsH₃{κ²-N,C-(NH=CHC₆H₃Me)}(P^{*i*}Pr₃)₂ (6**).** Se

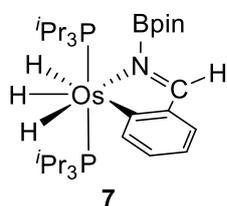
siguió el mismo procedimiento descrito para **5** partiendo de **4** (50 mg,

0.08 mmol). Se obtuvo un sólido rojo. Rendimiento: 40 mg (80%).

Análisis elemental calculado para C₂₆H₅₃NOsP₂: C, 49.42; H, 8.45; N,

2.22. Experimental: C, 49.73; H, 7.98; N, 2.29. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν(N-H) 3345 (m), ν(Os-H) 2163 (d), 2123 (d), 1941 (m). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 9.97 (a, 1H, NH), 8.71 (m, 1H, CH Ar), 8.41 (³J_{H-H} = 10.5, 1H, N=CH), 6.92 (m, 1H, CH Ar), 6.72 (m, 1H, CH Ar), 2.48 (s, 3H, C_{Ar}CH₃), 1.80 (m, 6H, CH ⁱPr), 1.00 (m, 36H, CH₃ ⁱPr₃), -9.34 (a, 3H, OsH₃). **RMN de ¹H** (400.16 MHz, C₇D₈, 193 K): δ 9.75 (a, 1H, NH), 8.92 (m, 1H, CH Ar), 8.17 (m, 1H, N=CH), 7.10 (m, 1H, CH Ar), 6.86 (m, 1H, CH Ar), 2.68 (s, 3H, C_{Ar}CH₃), 1.73 (m, 6H, CH ⁱPr), 1.05 (m, 36H, CH₃ ⁱPr₃), -7.44, -9.91, -10.82 (todas a, 1H cada una, OsH₃). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.4 MHz, C₆D₇, 298 K): δ 26.3 (s). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 194.9 (t, ²J_{C-P} = 5.6, Os-C Ar), 169.0 (t, ³J_{C-P} = 2.6, N=CH), 145.0 (s, CH Ar), 143.2 (s,

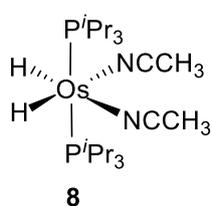
C_q Ar), 137.4 (s, $C_{Ar}CH_3$), 128.7 (s, CH Ar), 119.8 (s, CH Ar), 27.4 (vt, $N = 25.2$, CH iPr), 20.3 (s, $C_{Ar}CH_3$), 19.8, 19.8 (ambas s, CH_3 iPr).



7

Preparación de $OsH_3\{\kappa^2-N,C-[N(Bpin)=CHPh]\}(P^iPr_3)_2$ (7). Se añadió pinacolborano (4.5 μ L, 0.045 mmol) a una disolución de **3** (20 mg, 0.03 mmol) en 0.5 mL de tolueno- d_8 . La mezcla se calentó a 80 °C durante 18 h. Transcurrido este tiempo los espectros de RMN mostraron la formación

cuantitativa de **7**; sin embargo, todos los intentos para aislar este compuesto fueron infructuosos debido a la hidrólisis parcial del enlace B–N. **RMN de 1H** (400.16 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 9.32 (s, 1H, N=CH), 8.79 (m, 1H, CH Ar), 7.73 (m, 1H, CH Ar), 6.92 (m, 1H, CH Ar), 6.85 (m, 1H, CH Ar), 1.95 (m, 6H, CH iPr), 1.21 (s, 12H, CH_3 Bpin), 1.06 (m, 36H, CH_3 iPr_3), –8.82 (a, 2H, OsH_2), –10.92 (a, 1H, OsH). **RMN de 1H** (400.16 MHz, C_7D_8 , 183 K): δ 9.49 (s, 1H, N=CH), 8.93 (m, 1H, CH Ar), 7.72 (m, 1H, CH Ar), 7.10 (m, 1H, CH Ar), 6.92 (m, 1H, CH Ar), 1.76 (m, 6H, CH iPr), 1.06 (s, 12H, CH_3 Bpin), 0.99 (m, 36H, CH_3 iPr_3), –6.25 (a, 1H, OsH), –10.60 (a, 1H, OsH), –11.10 (a, 1H, OsH). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.4 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 26.0 (s). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 204.0 (t, $^2J_{C-P} = 5.6$, Os–C Ar), 181.1 (t, $^3J_{C-P} = 3.3$, N=CH), 147.3 (s, C_q Ar), 146.1, 131.9, 128.4, 118.1 (todas s, CH Ar), 83.3 (s, C_q Bpin), 27.5 (vt, $N = 24.2$, CH iPr), 24.5 (s, CH_3 Bpin), 20.1, 19.9 (ambas s, CH_3 iPr). **RMN de ^{11}B** (128.38 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 26 (a).

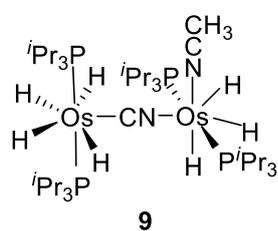


8

Preparación de $OsH_2(MeCN)_2(P^iPr_3)_2$ (8). El complejo **1** (100 mg, 0.20 mmol) se disolvió en una mezcla acetonitrilo/tolueno (2 mL/2 mL). La disolución resultante se calentó durante 1 h a 130 °C. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a vacío hasta

prácticamente sequedad. La adición de pentano (4 mL) provocó la aparición de un sólido blanco que se lavó con pentano (3 \times 4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 59 mg (50%).

Análisis elemental calculado para $C_{22}H_{50}N_2OsP_2$: C, 44.42; H, 8.47; N, 4.71. Experimental: C, 43.98; H, 8.01; N, 4.99. **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para $C_{22}H_{51}N_2OsP_2 [M + H]^+$ 597.3137; experimental 597.3153. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(CN)$ 2246 (d), $\nu(OsH)$ 2047 (f). **RMN de 1H** (300.13 MHz, THF- d_8 , 293 K): δ 2.59 (m, 6H, CH iPr), 2.26 (s, 6H, MeCN), 1.29 (dvt, $^3J_{H-H} = 6.5$, $N = 12.8$, 36H, CH_3 iPr_3), -16.56 (t, $^2J_{H-P} = 20.2$, 2H, OsH_2). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, THF- d_8 , 293 K): δ 21.9 (s). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (75.48 MHz, THF- d_8 , 293 K): δ 114.7 (s, CN), 25.9 (vt, $N = 22.4$, CH iPr), 20.52 (s, CH_3 iPr), 19.7 (s, CH_3 iPr), 3.0 (s, MeCN).

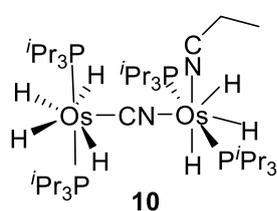


Preparación de $(P^iPr_3)_2H_4Os(\mu-CN)OsH_3(MeCN)(P^iPr_3)_2$ (9**).** Este

complejo se preparó mediante dos métodos diferentes. **Método a.** Sobre una disolución de **1** (77.5 mg, 0.15 mmol) en 5 mL de tolueno se añadió el complejo **8** (100 mg, 0.15 mmol) y la mezcla se calentó a 60 °C

durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ mostró la formación cuantitativa de **9**. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se eliminó el disolvente a vacío dando un aceite naranja oscuro. La adición de pentano (2 mL) a -78 °C dio lugar a la aparición de un sólido blanco que se lavó con pentano (3×2 mL) y se secó a vacío. Debido a la alta solubilidad de **9** en los disolventes orgánicos habituales, este se aisló con un rendimiento bajo. **Rendimiento:** 49 mg (30%). **Método b.** Una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 5 mL de tolueno se trató con acetonitrilo (21 μ L, 0.4 mmol). La mezcla se calentó a 60 °C durante 48 h. Transcurrido ese tiempo, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ mostró la presencia de **9** con un 50% de rendimiento. La suspensión resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a vacío dando un aceite naranja. La adición de pentano (2 mL) provocó la aparición de un sólido blanco que se lavó con más porciones de pentano (3×2 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 35 mg (32%). Se obtuvieron monocristales incoloros válidos para el análisis mediante difracción de rayos-X de una disolución saturada de **9** en pentano, a -30 °C. **Análisis elemental** calculado para $C_{39}H_{94}N_2Os_2P_4$: C, 42.76; H, 8.65;

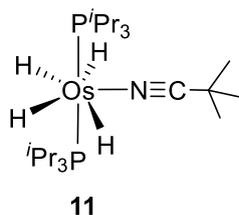
N, 2.56. Experimental: C, 42.82; H, 8.32; N, 2.62. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{OsH})$ 2078, 1823 (f). **RMN de ^1H** (400.16 MHz, CD_2Cl_2 , 263 K): δ 2.28 (s, 3H, MeCN), 2.12 (m, 6H, CH ^iPr), 1.80 (m, 6H, CH ^iPr), 1.11 (m, 72H, CH_3 $^i\text{Pr}_3$), -11.03 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 14.5$, 4H, OsH_4), -12.41 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 12.4$, 3H, OsH_3). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 263 K): δ 42.4 (s, OsH_4), 26.0 (s, OsH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (101 MHz, CD_2Cl_2 , 263 K): δ 141.2 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 7.7$, OsC), 123.1 (s, MeCN), 28.6 (vt, $N = 23.2$, CH ^iPr OsH_4), 25.8 (vt, $N = 24.2$, CH ^iPr OsH_3), 20.5, 20.2, 19.9 (todas s, CH_3 ^iPr), 4.4 (s, CH_3CN).



Preparación de $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3(\text{EtCN})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**10**).

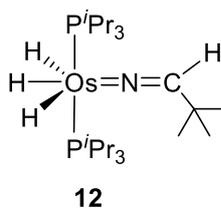
Sobre una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 3 mL de tolueno se añadió propionitrilo ($55.6 \mu\text{L}$, 0.8 mmol). La mezcla se calentó a 80°C durante 48 h. Transcurrido ese tiempo el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostró la presencia de **10** con un 50% de rendimiento. La disolución resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a vacío dando un aceite naranja. La adición de pentano frío (2 mL), a -78°C , provocó la aparición de un sólido blanco que se lavó con pentano (3×2 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 25 mg (23%). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{Os}_2\text{P}_4$: C, 43.30; H, 8.72; N, 2.52. Experimental: 43.46; H, 8.44; N, 2.86. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{OsH})$ 2084 (f), 1819 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 293 K): δ 2.26 (m, 12H, CH ^iPr), 1.75 (c, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH_2CN), 1.58 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 12.2$, 36H, CH_3 $^i\text{Pr}_3$), 1.33 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, $N = 12.9$, 36H, CH_3 $^i\text{Pr}_3$), 0.68 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 3H, CH_3CH_2), -10.18 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 14.4$, 4H, OsH_4), -12.01 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 12.5$, 3H, OsH_3). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 293 K): δ 44.4 (s, OsH_4), 26.7 (s, OsH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_6D_6 , 293 K): δ 28.9 (vt, $N = 22.1$, CH ^iPr), 25.9 (vt, $N = 24.2$, CH ^iPr), 21.0, 20.3, 19.9 (todas s, CH_3 ^iPr), 12.1 (s, CH_2CN), 9.3 (s, CH_3CH_2). La señal correspondiente al carbono CN no fue observada.

Reacción de 1 con pivalonitrilo: Formación de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-(N}\equiv\text{C}^t\text{Bu)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (11) y $\text{OsH}_3\{=\text{N=CH}^t\text{Bu)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (12). Sobre una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 2 mL de tolueno se añadió pivalonitrilo (22 μL 0.20 mmol). La disolución resultante se calentó a 130 °C durante 3 h. El disolvente se eliminó a vacío dando un aceite naranja. La adición de pentano frío (2 mL), a -78 °C, provocó la aparición de un sólido naranja que se lavó con pentano frío (2 \times 2 mL) y se secó a vacío. El sólido naranja resultante es una mezcla 35:65 de los isómeros **11** y **12**. Se obtuvieron monocristales naranjas del complejo **12** adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X a partir de de una disolución saturada de la mezcla en pentano, a -30 °C. **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{55}\text{NOsP}_2$: C, 46.21; H, 9.27; N, 2.34. Experimental: C, 46.40; H, 9.43; N, 2.49. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{OsH})$ 2090 (d), 1978 (m).



Datos espectroscópicos de $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-(N}\equiv\text{C}^t\text{Bu)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (11).

RMN de ^1H (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 2.03 (m, 6H, CH ^iPr), 1.32 (m, 36H, CH_3 ^tBu), 0.89 (s, 9H, CH_3 ^tBu), -9.98 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$, 4H, OsH_4). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 43.1 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 129.9 (CN, inferida del espectro HMBC (^1H , ^{13}C)), 29.3 (C_q ^tBu , inferida del espectro de HMBC (^1H , ^{13}C)), 27.1 (CH_3 , ^tBu), 26.8 (vt, $N = 24.8$, CH, ^iPr), 20.1. (CH_3 , ^iPr). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.05 (m, 6H, CH ^iPr), 1.44 (s, 9H, ^tBu), 1.38-1.30 (m, 36H, CH_3 ^iPr), -10.24 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 13.2$, 4H, OsH_4).

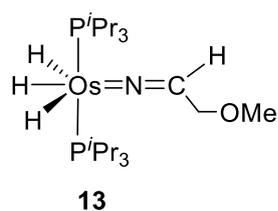


Datos espectroscópicos de $\text{OsH}_3\{=\text{N=CH}^t\text{Bu)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (12).

RMN de ^1H (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 3.24 (m, 1H, N=CH), 2.04 (m, 6H, CH ^iPr), 1.22 (m, 36H, CH_3 ^iPr), 1.08 (s, 9H, CH_3 ^tBu), -9.86 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 9.5$, 1H, OsH), -11.57 (a, 1H, OsH), -13.56 (ta, 1H, OsH). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 37.3 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 155.9 (N=CH, inferida del espectro HMBC (^1H , ^{13}C)), 29.3 (C_q ^tBu , inferida del espectro

HMBC (^1H , ^{13}C), 28.5 (CH_3 , ^tBu), 26.9 (vt, $N = 24.1$, CH , ^iPr), 20.4. (CH_3 , ^iPr). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 3.17 (m, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 2.21 (m, 6H, CH^iPr), 1.38-1.30 (m, 36H, CH_3^iPr), 1.12 (s, 9H, CH_3^tBu), -10.00 (a, 1H, OsH), -11.85 (s, 1H, OsH), -13.59 (td, $^3J_{\text{H-P}} = 14.5$, $^4J_{\text{H-H}} = 6.1$, 1H, OsH).

Reacción de 1 con 2-metoxiacetonitrilo: Formación de $\text{OsH}_3(=\text{N}=\text{CHCH}_2\text{OMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (13), $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-N}-(\text{NH}=\text{CHCH}_2\text{OMe})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (14), y $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{H}_4\text{Os}(\mu\text{-CN})\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-N}-(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (15). Dos tubos de RMN se cargaron con 2-metoxiacetonitrilo (4 μL 0.05 mmol), **1** (25 mg, 0.05 mmol) y 0.5 mL de tolueno- d_8 . Uno de ellos se calentó a 50 $^\circ\text{C}$ y el otro a 80 $^\circ\text{C}$. La formación de los complejos se siguió mediante espectroscopía de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.



Preparación de $\text{OsH}_3(=\text{N}=\text{CHCH}_2\text{OMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (13). Método a:

sobre una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 2 mL de tolueno Se añadió 2-metoxiacetonitrilo (15 μL 0.2 mmol). La disolución resultante se calentó a 50 $^\circ\text{C}$ durante 25 h. El disolvente se eliminó a vacío dando

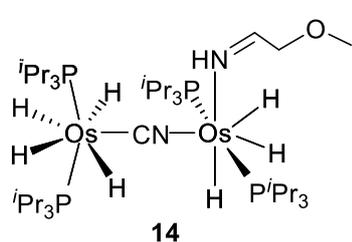
un aceite amarillo que se lavó con pentano frío (2 \times 2 mL), -78 $^\circ\text{C}$, y se secó a vacío.

Rendimiento: 20 mg (17%). **Método b:** sobre una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 2 mL de tolueno Se añadió 2-metoxiacetonitrilo (150 μL 2.0 mmol). La mezcla se calentó a 80 $^\circ\text{C}$ durante 30 min. El disolvente se eliminó a vacío dando un aceite amarillo que se lavó con pentano frío (2 \times 2 mL), -78 $^\circ\text{C}$, y se secó a vacío. **Rendimiento:** 23 mg (19%).

HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{NOOsP}_2$ $[\text{M}]^+$ 587.3056; experimental 587.3152.

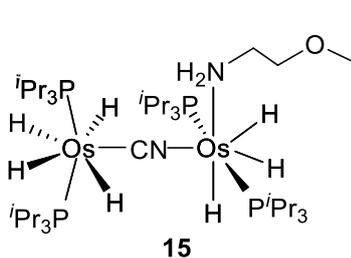
RMN de ^1H (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 4.39 (m, 2H, OCH_2), 3.90 (a, 1H, $\text{N}=\text{CH}$), 3.21 (s, 3H, OCH_3), 1.98 (m, 6H, CH^iPr), 1.20 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, $N = 13.1$, 36H, CH_3^iPr), -11.23 (a, 1H, OsH), -11.57 (a, 1H, OsH), -11.66 (ta, $^3J_{\text{H-P}} = 12.7$, 1H, OsH). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 38.2 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 145.2 (t,

$^3J_{C-P} = 3.8$, $N=CH$), 69.0 (s, OCH_2), 57.7 (s, OCH_3), 26.3 (vt, $N = 25.0$, CH^iPr), 20.1 (s, CH_3^iPr).



Identificación de $(P^iPr_3)_2H_4Os(\mu-CN)OsH_3\{\kappa^1-N-(NH=CHCH_2OMe)\}(P^iPr_3)_2$ (14**).** En un tubo de RMN se añadió 2-metoxiacetonitrilo (4 μ L, 0.05 mmol) sobre una disolución de **1** (25 mg, 0.05 mmol) en 0.5 mL de tolueno- d_8 . La mezcla se

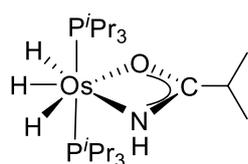
calentó a 50 °C y se siguió durante 44 h mediante espectroscopía de 1H y $^{31}P\{^1H\}$. Tras este tiempo los espectros del crudo de reacción mostraron una mezcla de **14** y **15** con una relación molar 5.7:1.0. Una pequeña cantidad de cristales incoloros del complejo **13** adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X se obtuvieron a partir de una disolución saturada de la mezcla en pentano, a -30 °C. **Datos espectroscópicos seleccionados: RMN de 1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 10.62 (d, $^3J_{H-H} = 22.3$, 1H, $NH=CH$), 7.84 (da, $^3J_{H-H} = 22.3$, 1H, $NH=CH$), 2.08 (m, 12H, CH^iPr), 1.43 (dvt, $^3J_{H-H} = 5.2$, $N=12.1$, 36H, CH_3^iPr), -10.37 (t, $^3J_{H-P} = 14.7$, 4H, OsH_4), -11.78 (t, $^3J_{H-P} = 12.8$, 3H, OsH_3). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 44.3 (s, $POsH_4$), 24.5 (s, $POsH_3$).



Preparación de $(P^iPr_3)_2H_4Os(\mu-CN)OsH_3\{NH_2CH_2CH_2OMe\}(P^iPr_3)_2$ (15**).** Una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 3 mL de tolueno se trató con 2-metoxiacetonitrilo (15 μ L, 0.2 mmol). La mezcla se calentó a 80 °C durante 24 h. El

disolvente se eliminó a vacío dando un aceite amarillo oscuro. La adición de pentano (2 mL), a -78 °C, provocó la precipitación de un sólido blanco que se lavó con pentano frío (2 \times 2 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 43 mg (38%). Se obtuvieron monocristales incoloros adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X a partir de una disolución saturada

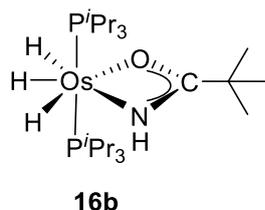
de **15** en pentano a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{Os}_2\text{P}_4$: C, 42.53; H, 8.92; N, 2.48. Experimental: C, 42.99; H, 9.28; N, 2.55. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3348 (d), $\nu(\text{Os}-\text{H})$ y $\nu(\text{CN})$ 2078 (f), 1826 (f). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 3.20 (a, 2H, OCH_2), 2.88 (s, 3H, OCH_3), 2.72 (a, 2H, NCH_2), 1.99-1.81 (m, 12H, CH^iPr), 1.24 (dvt, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$, $N = 12.5$, 36H, CH_3^iPr), 1.04 (m, 36H, CH_3^iPr), -10.56 (t, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 14.7$, 4H, OsH_4), -12.98 (t, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 13.7$, 3H, OsH_3). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 44.4 (s, POsH_4), 24.8 (s, POsH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 73.8 (s, OCH_2), 58.1 (s, OCH_3), 51.6 (s, NCH_2), 28.8 (vt, $N = 23.2$, CH^iPr), 25.8 (vt, $N = 23.0$, CH^iPr), 20.7, 20.1 (ambas s, CH_3^iPr). La señal del átomo de carbono $\mu\text{-CN}$ no se observó.

**16a**

Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-}N,\text{O}\text{-}[\text{HNC}(\text{O})^i\text{Pr}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (16a**).** Se añadió

2-metilpropanonitrilo ($35.9\ \mu\text{L}$, $0.4\ \text{mmol}$) y agua ($7.2\ \mu\text{L}$, $0.4\ \text{mmol}$) a una disolución de **1** ($100\ \text{mg}$, $0.2\ \text{mmol}$) en $2\ \text{mL}$ de THF. La disolución resultante se calentó a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante $3\ \text{h}$. Se eliminó el disolvente de la

reacción a vacío dando un aceite amarillo. El aceite amarillo se lavó con pentano ($3 \times 2\ \text{mL}$) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se secó a vacío. **Rendimiento:** $60\ \text{mg}$ (50%). **HR-MS (electrospray):** m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{NOOsP}_2$ $[\text{M} - \text{H}]^+$ 600.3101; experimental 6000.3133. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 5.30 (a, 1H, NH), 1.99 (m, 7H, $\text{CH P}^i\text{Pr}_3 + \text{CH}^i\text{Pr}$), 1.22 (dvt, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.7$, $N = 12.6$, 36H, $\text{CH}_3 \text{P}^i\text{Pr}_3$), 0.98 (d, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$, 6H, CH_3^iPr), -13.26 (a, 3H, OsH_3). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 183 K): δ 5.31 (a, 1H, NH), 1.91 (a, 7H, $\text{CH P}^i\text{Pr}_3 + \text{CH}^i\text{Pr}$), 1.23 (a, 36H, $\text{CH}_3 \text{P}^i\text{Pr}_3$), 1.00 (a, 6H, CH_3^iPr), -10.28 (a, 1H, OsH), -13.80 (a, 1H, OsH), -15.14 (a, 1H, OsH). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.50 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 36.5 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 181.2 (NCO), 37.6 (CH^iPr), 26.5 (vt, $N = 23$, CH^iPr), 20.3 ($\text{CH}_3, \text{P}^i\text{Pr}_3$), 18.5 ($\text{CH}_3, ^i\text{Pr}$).



Preparación de OsH₃{κ²-N,O-[HNC(O)^tBu]}(P^tPr₃)₂ (16b). Se

añadió pivalonitrilo (44.2 μL, 0.4 mmol) y agua (7.2 μL, 0.4 mmol) a una disolución **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 2 mL de THF. La disolución

resultante se calentó a 130 °C durante 3 h. Se eliminó el disolvente de la

reacción a vacío dando un aceite amarillo. La adición de pentano frío (1 mL), a -78 °C, provocó

la aparición de un sólido blanco que se lavó con pentano (2 × 2 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 35 mg (30%). Se obtuvieron cristales incoloros adecuados para el análisis

mediante rayos-X de una disolución saturada de **16b** en pentano a -30 °C. **HR-MS**

(electrospray): m/z calculado para C₂₃H₅₅NOOsP₂ [M - H]⁺ 614.3291; experimental

614.3302. **Análisis elemental** calculado para C₂₃H₅₅NOOsP₂: C, 45.00; H, 9.03; N, 2.28.

Experimental: C, 44.78; H, 8.85; N, 2.46. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν(NH) 3432 (d), ν(Os-H) 2126 (f).

RMN de ¹H (300.13 MHz, C₇D₈, 298 K): δ 5.45 (a, 1H, NH), 2.02 (m, 6H, CH P^tPr₃), 1.23

(dvt, ³J_{H-H} = 5.6, N = 12.5, 36H, CH₃ P^tPr₃), 1.06 (s, 9H, CH₃ ^tBu), -13.32 (a, 3H, OsH₃). **RMN**

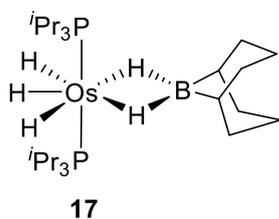
de ¹H (300.13 MHz, C₇D₈, 193 K): δ 5.42 (a, 1H, NH), 1.99 (a, 6H, CH P^tPr₃), 1.20 (a, 36H,

CH₃ P^tPr₃), 1.02 (s, 9H, CH₃ ^tBu), -10.36 (a, 1H, OsH), -13.77 (a, 1H, OsH), -14.94 (a, 1H,

OsH). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.50 MHz, C₇D₈, 298 K): δ 37.0. **RMN de ¹³C{¹H} APT** (75.48

MHz, CDCl₃, 298 K): δ 182.5 (NCO), 39.9 (C_q ^tBu), 26.8 (CH₃ ^tBu), 26.4 (vt, N = 23.1, CH

^tPr), 20.3 (CH₃, P^tPr₃).



Preparación de OsH₃{κ²-H,H-(H₂Bbn)}(P^tPr₃)₂ (17). Sobre una

disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 5 mL de tolueno se añadió el dímero 9-borabicyclo[3.3.1]nonano (22mg, 0.10 mmol). La

mezcla se calentó a 110 °C durante 18 h. Transcurrido este tiempo

se dejó enfriar a temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a vacío dando un sólido

amarillo que se lavó con pentano frío (2 × 1 mL), -78 °C, y se secó a vacío. **Rendimiento:** 63.8

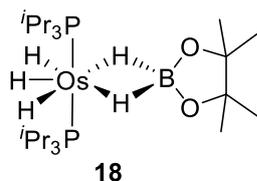
mg (50%) Se obtuvieron monocristales amarillos adecuados para el análisis mediante

difracción de rayos-X a partir de una disolución saturada de **17** en pentano, a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{61}\text{BOSp}_2$: C, 49.04; H, 9.66. Experimental: C, 49.39; H, 9.40. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2124 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.14 (m, 6H, Bbn), 1.98 (m, 4H, Bbn), 1.85 (m, 6H, CH ^iPr), 1.77 (m, 4H, Bbn), 1.12 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$, $N = 14.0$, 36H, CH_3 ^iPr), -10.43 (a, 5H, OsH_5). **RMN de ^1H** (400.16 MHz, C_7D_8 , 183 K): δ 2.22 (a, 6H, CH ^iPr), 1.91 (a, 4H, CH_2 Bbn), 1.75 (a, 2H, CH Bbn), 1.66 (a, 8H, CH_2 Bbn), 1.06 (a, 36H, CH_3 ^iPr), -7.09 (a, 2H, OsH_2B), -12.59 (a, 3H, OsH_3). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 43.8 (s). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 33.2 (s, CH_2 Bbn), 28.2(vt, $N = 25.0$, CH ^iPr) 23.6 (s, CH_2 Bbn), 21.5 (s, CH ^iPr), 20.3 (s, CH Bbn). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 44 (a).

Determinación de la energía libre de activación para el intercambio del complejo

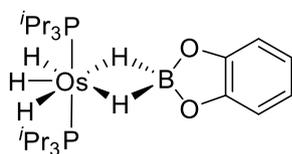
17. Los datos para el cálculo del valor de la energía libre de Gibbs (ΔG) para el intercambio de posición de los ligandos hidruro terminales y los átomos de hidrógeno puente con el átomo de boro se obtuvieron a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H a distintas temperaturas en la región de campo alto (Figura 5.4). Dicho valor se calculó a la temperatura de coalescencia (T_c) utilizando la ecuación E.1, donde k_b = constante de Boltzmann, h = constante de Planck, δ_v = separación en Hz entre las dos señales en ausencia de intercambio, y ΔP = diferencia en fracciones molares de los núcleos intercambiados. En nuestro caso la relación es de 3 a 2, por lo que $\Delta P = 1/5$ (esto es, $3/5 - 2/5$). De acuerdo con la tabla 6.1 del libro “*Dynamic NMR Spectroscopy*” de J. Sandström²⁷⁷ X tiene un valor de 1.8888.

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \ln \left[\frac{k_b}{h\pi} \left(\frac{T_c}{\delta_v} \right) \left(\frac{X}{1+\Delta P} \right) \right] \quad (\text{E.1})$$



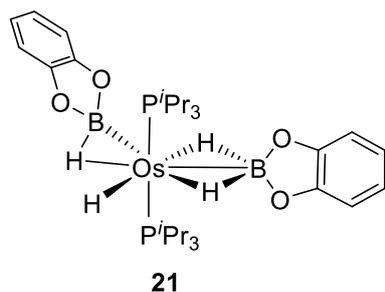
Preparación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bpin)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (18**).** Una disolución de **1** (500 mg, 1.00 mmol) en 5 mL de tolueno se trató con pinacolborano (300 μL , 2.00 mmol). La disolución resultante se calentó

a 50 °C durante 18 h y se llevó a sequedad por evaporación a vacío dando un aceite naranja. La adición de pentano frío (2 mL), -78 °C, provocó la aparición de un sólido blanco que se lavó con pentano frío (3 \times 2 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 490 mg (76%). Se obtuvieron monocristales incoloros adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X de una disolución saturada de **18** en pentano, a -30 °C. **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{59}\text{BO}_2\text{OsP}_2$: C, 44.85; H, 9.25. Experimental: C, 44.71; H, 9.07. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2124 (d), $\nu(\text{B-H})$ 1841 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.09 (m, 6H, CH ^iPr), 1.22 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$, $N = 13.8$, 36H, CH_3 ^iPr), 1.13 (s, 12H, Bpin), -10.30 (a, 5H, OsH_5). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 44.7 (s). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 35 (a).



Reacción de **1 con catecolborano: Formación de $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-H,H-(H}_2\text{Bcat)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**20**).** En un tubo de RMN se añadió catecolborano (5.3 μL , 0.05 mmol) sobre una disolución de **1** (25 mg, 0.05 mmol) en 0.5 mL de tolueno- d_8 . El tubo se calentó a 50 °C durante 18 h.

Transcurrido este tiempo, el espectro de RMN mostró la presencia de **1**, **20** y **21** en una relación molar 15:77:8. Todos los intentos de aislar el compuesto **20** puro fueron insatisfactorios. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 6.93 (m, 2H, Bcat), 6.72 (m, 2H, Bcat), 2.13 (m, 6H, CH ^iPr), 1.15 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 13.6$, 36H, CH_3 ^iPr), -9.61 (a, 5H, OsH_5). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.4 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 48.0 (s). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 40 (a).

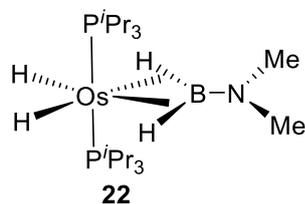


Preparación de $\text{OsH}(\eta^3\text{-H}_2\text{Bcat})(\eta^2\text{-HBcat})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**21**). A

un tubo de RMN con una disolución de **1** (25 mg, 0.05 mmol) en 0.5 mL de tolueno se añadió catecolborano (16.0 μL , 0.15 mmol). El tubo se calentó a 50 °C durante 18 h. El disolvente se eliminó a vacío dando un aceite naranja. Se obtuvieron

monocristales incoloros de una disolución saturada del aceite, a -30 °C, que resultaron adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X. **Rendimiento:** 37.6 mg (27%).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$: C, 47.88; H, 7.23. Experimental: C, 48.17; H, 7.27. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2072 (d), $\nu(\text{B-H})$ 1903 (m, a). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_7D_8 , 298 K): δ 6.91 (m, 4H, Bcat), 6.73 (m, 4H, Bcat), 2.34 (m, 6H, CH^iPr), 1.15 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, $N = 13.6$, 36H, CH_3^iPr), -9.50 (a, 4H, OsH_4). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 36.9 (s). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 35 (a).

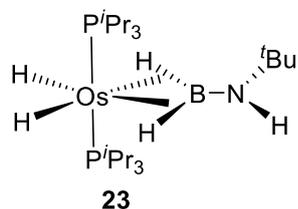


Preparación de $\text{OsH}_2(\eta^2:\eta^2\text{-H}_2\text{BNMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**22**). Sobre una

disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 5 mL de tolueno se añadió dimetilamina-borano (36 mg, 0.60 mmol). La mezcla se calentó a 80 °C durante 18 h. El crudo de reacción se dejó enfriar hasta

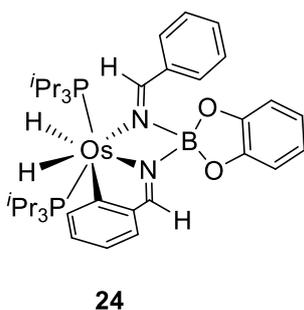
temperatura ambiente y se concentró hasta sequedad dando un aceite naranja. La adición de pentano (1 mL) provocó la aparición de un sólido blanco que se lavó con pentano (2×1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 42 mg (67%). Se obtuvieron monocristales incoloros adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X a partir de una disolución saturada de **22** en pentano, a -78 °C. **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{BNOsP}_2$: C, 42.17; H, 9.20; N, 2.46. Experimental: C, 42.31; H, 9.46; N, 2.32. **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2009, 1977 (m), $\nu(\text{B-H})$ 1795 (m, a). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 2.57 (s, 6H, NCH_3), 2.01 (m, 6H, CH^iPr), 1.34 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$, $N = 12.9$, 36H, CH_3^iPr), -9.94 (a, 2H, OsH_2B), -10.71

(t, $^2J_{\text{H-P}} = 22.8$, 2H, OsH₂). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 57.2 (s). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 67 (a).



Preparación de OsH₂($\eta^2:\eta^2$ -H₂BNH^tBu)(PⁱPr₃)₂ (23**).** Se añadió *tert*-butilamina-borano (52.2 mg, 0.60 mmol) a una disolución de **1** (100 mg, 0.20 mmol) en 5 mL de tolueno y se calentó a 80 °C durante 18 h. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se

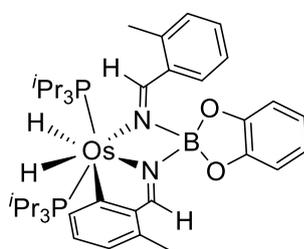
concentró a sequedad dando un aceite naranja. Se obtuvieron monocristales incoloros a partir de una disolución saturada de **23** en pentano a -78 °C. **Rendimiento:** 24 mg (20%). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₅₆BN₂OsP₂: C, 44.21; H, 9.44; N, 2.34. Experimental: C, 44.41; H, 9.44; N, 2.56. **IR** (ATR, cm⁻¹): $\nu(\text{N-H})$ 3398 (d), $\nu(\text{Os-H})$ 1985 (d), $\nu(\text{B-H})$ 1801, 1811 (m, a). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 2.08 (m, 6H, CH ⁱPr), 1.93 (a, 1H, NH), 1.39 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 12.9$, 36H, CH₃ ⁱPr), 1.17 (s, 9H, CH₃ ^tBu), -9.78 (a, 2H, OsH₂B), -10.59 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 23.3$, 2H, OsH₂). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 56.8 (s). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 64 (a).



Preparación de OsH₂{ κ^3 -C,N,N-[C₆H₄CH=NB(cat)N=CHPh]}(PⁱPr₃)₂ (24**).** Sobre una disolución de **1** (100 mg, 0.2 mmol) en 2 mL de tolueno se añadió benzonitrilo (103 μL , 1.0 mmol) y catecolborano (214 μL , 2.0 mmol). La disolución resultante se calentó a 50 °C durante 6 h. El disolvente se eliminó

a vacío dando un aceite naranja. La adición de pentano a -78 °C produjo la precipitación de un sólido naranja que se lavó con pentano (2 \times 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 63 mg (38%). Los espectros de RMN muestran la presencia de dos isómeros en una relación molar 85:15. Se obtuvieron monocristales naranjas del isómero mayoritario, **24a**, adecuados para el análisis mediante difracción de rayos-X a partir de una disolución saturada de **24** en pentano a

–30 °C. **Análisis elemental** calculado para $C_{38}H_{59}BN_2O_2OsP_2$: C, 54.41; H, 7.09; N, 3.34. Experimental: C, 54.69; H, 6.94; N, 3.22. **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para $C_{38}H_{59}BN_2O_2OsP_2 [M]^+$ 840.3754; experimental 840.3731. **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 9.40 (a, 1H, NCH), 8.98 (a, 1H, NCH), 8.13 (d, $^3J_{H-H} = 7.8$, 2H, CH Ph), 8.04 (d, $^3J_{H-H} = 7.6$, 1H, CH Ph), 7.46 (m, 1H, CH Ph), 7.32 (m, 2H, Bcat), 7.20 (m, 2H, CH Ph), 7.12 (m, 2H, CH Ph), 7.05 (m, 2H, Bcat), 6.97 (m, 1H, CH Ph), 2.10 (m, 6H, CH i Pr), 1.13 (dvt, $^3J_{H-H} = 6.8$, $N = 12.7$, 18H, CH_3 i Pr), 1.04 (dvt, $^3J_{H-H} = 6.9$, $N = 12.9$, 18H, CH_3 i Pr), –4.44 (dt, $^2J_{H-H} = 20.8$, $^2J_{H-P} = 13.1$, 1H, OsH), –7.55 (dt, $^2J_{H-H} = 20.8$, $^2J_{H-P} = 14.4$, 1H, OsH). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.4 (s). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ APT** (75.48 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 171.4 (s, CH Ph), 164.0 (t, $^2J_{C-P} = 6.0$, Os–C), 163.4, 162.0 (ambas s, NCH), 153.6, 152.8 (ambas s, C_q Ph), 145.3, 144.7 (ambas CH Ph), 136.6 (C_q Bcat), 130.3, 129.2, 127.7, 120.5, (todas CH Ph), 119.0, 109.4 (ambas s, CH Bcat), 26.1 (vt, $N = 24.4$, CH i Pr), 19.9, 19.7 (ambas s, CH_3 i Pr). **RMN de ^{11}B** (128.38 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 14.7 (a).



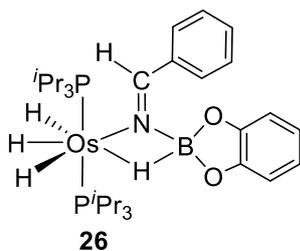
25

Preparación de $OsH_2\{\kappa^3-C,N,N-[C_6H_3MeCH=NB(cat)N=CHC_6H_4Me]\}(P^iPr_3)_2$ (**25**).

Sobre una disolución de **1** (25 mg, 0.05 mmol) en 0.5 mL de tolueno se añadió *o*-tolunitrilo (30 μ L, 0.25 mmol) y catecolborano (53.5 μ L, 0.5 mmol). La disolución resultante se calentó a 50 °C durante 18 h. El disolvente se eliminó

a vacío dando un aceite naranja. La adición de pentano a –78 °C produjo la precipitación de un sólido naranja que se lavó con pentano (2 \times 1 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento**: 18 mg (40%). El bajo rendimiento se debe a la alta solubilidad del complejo **25** en los disolventes orgánicos habituales. **Análisis elemental** calculado para $C_{40}H_{60}BN_2O_2OsP_2$: C, 55.61; H, 7.00; N, 3.24. Experimental: C, 55.43; H, 6.89; N, 3.32. **RMN de 1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 9.69 (a, 1H, NCH), 9.57(a, 1H, NCH), 9.28 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH C_6H_3Me), 7.87 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$, 1H, CH C_6H_4Me), 7.34 (m, 1H, CH C_6H_3Me), 7.29 (m, 2H, Bcat), 7.13 (m, 2H, CH

C₆H₄Me + C₆H₃Me), 7.02 (m, 2H, Bcat), 6.92 (m, 1H, CH C₆H₄Me), 6.76 (m, 1H, CH C₆H₄Me), 2.34 (s, 3H, Me), 2.15 (m, 6H, CH ⁱPr), 2.08 (s, 3H, Me), 1.17 (dvt, ³J_{H-H} = 6.8, *N* = 12.4, 18H, CH₃ ⁱPr), 1.04 (dvt, ³J_{H-H} = 7.2, *N* = 12.8, 18H, CH₃ ⁱPr), -4.29 (dt, ²J_{H-H} = 22.5, ²J_{H-P} = 14.5, 1H, OsH), -7.55 (dt, ²J_{H-H} = 22.5, ²J_{H-P} = 14.7, 1H, OsH). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 6.3 (s). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 165 (t, ²J_{C-P} = 6.0, Os-C), 160.0, 159.7 (ambas s, NCH), 153.5 (s, C_q Ar), 142.5 (s, CH Ar), 139.9, 137.2 (ambas s, C_q Ar), 134.7 (s, C_q Bcat), 130.7, 130.0, 129.0, 127.1, 124.7, 122.0 (todas s, CH Ar), 119.0, 109.4 (ambas s, CH Bcat), 25.8 (vt, *N* = 24.6, CH ⁱPr), 20.0, 19.6 (ambas s, CH₃ ⁱPr), 18.8, 18.3 (ambas s, Me). **RMN de ¹¹B** (128.38 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 14.9 (a).



Reacción de 20 con benzonitrilo: Formación de OsH₃{κ²-H,N-[HB(cat)N=CHPh]}(PⁱPr₃)₂ (26). A un tubo de RMN

conteniendo a una disolución de **1** (25 mg, 0.05 mmol) en 0.5 mL de tolueno-*d*₈, se añadió catecolborano (5.4 μL, 0.05 mmol). El

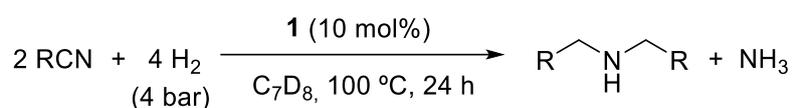
tubo se calentó durante 18 h, a 50 °C, dando lugar a una mezcla de **20** y **21** en una relación molar 90:10 molar. A continuación, se enfrió el tubo de RMN a -78 °C y se añadió benzonitrilo (25.8 μL, 0.25 mmol) observándose la inmediata y cuantitativa transformación de **20** en **26**.

RMN de ¹H (400.16 MHz, C₇D₈, 243 K): δ 9.08 (s, 1H, NCH), 8.37 (m, 2H, *o*-CH Ph), 7.26 (m, 2H, *m*-CH Ph), 7.15 (m, 2H, Bcat), 7.22 (m, 1H, *p*-CH Ph), 6.96 (m, 2H, Bcat), 2.23 (m, 6H, CH ⁱPr), 1.28 (dvt, ³J_{H-H} = 6.8, *N* = 13.4, 18H, CH₃ ⁱPr), 1.09 (dvt, ³J_{H-H} = 6.6, *N* = 12.6, 18H, CH₃ ⁱPr), -5.06 (a, 1H, OsHB), -9.88 (a, 2H, OsH₂), -10.79 (a, 1H, OsH). **RMN de ¹H** (400.16 MHz, C₇D₈, 183 K): δ 9.89 (s, 1H, *o*-CH Ph), 9.09 (s, 1H, 1H, NCH), 7.41 (a, 2H, *m*-CH Ph), 7.25 (m, 2H, Bcat), 7.13 (a, 1H, *p*-CH Ph), 6.95 (m, 2H, Bcat), 6.73 (s, 1H, *o*-CH Ph), 2.16 (a, 6H, CH ⁱPr), 1.29 (a, 18H, CH₃ ⁱPr), 1.01 (a, 18H, CH₃ ⁱPr), -4.97 (a, 1H, OsHB), -8.86, -10.62, -10.80 (todas a, 1H cada una, OsH₃). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.4 MHz, C₇D₈, 243

K): δ 30.5 (s). **RMN de ^{11}B** (128.38 MHz, C_7D_8 , 243 K): δ -6.7 (a). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, C_7D_8 , 243 K): δ 156.3 (s, NCH), 151.9 (s, Cq Bcat), 137.4 (s, Cq Ph), 130.1 (s, *o*-CH Ph), 129.0 (s, *p*-CH Ph), 128.1 (s, *m*-CH Ph), 119.8, 110.2 (ambas s, CH Bcat), 27.1 (vt, $N = 23.8$, CH ^iPr), 20.5, 19.7 (ambas s, CH_3 ^iPr).

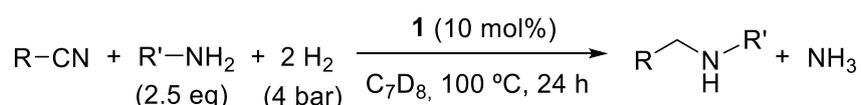
Seguimiento de la reacción de 1 con benzonitrilo y catecolborano mediante espectrometría de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Formación de 20, 24, 26 y 27. Un tubo de RMN se cargó con catecolborano (53.5 μL , 0.5 mmol), benzonitrilo (25.8 μL , 0.25 mmol), **1** (25 mg, 0.05 mmol) y 0.5 mL de tolueno- d_8 . La mezcla se calentó a 50 $^\circ\text{C}$ durante 4 h. La reacción se siguió mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ registrando los espectros cada 12 min aproximadamente (Figura 7.4).

E.4. Procedimientos generales de las reacciones catalíticas

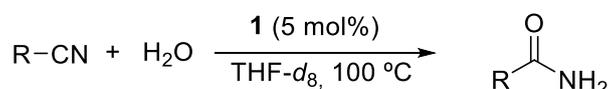


Hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias simétricas. El nitrilo correspondiente (0.36 mmol) y mesitileno (50 μL , 0.36 mmol), como patrón interno, se añadieron sobre una disolución de **1** (18.6 mg, 0.036 mmol) en tolueno- d_8 , en un tubo de RMN. Después de medir un espectro de RMN de ^1H de la mezcla, ésta se transfirió a través de una cánula a un reactor Fisher-Porter (con una capacidad de 70 mL). La atmósfera de argón se reemplazó por H_2 y el sistema se presurizó a 4 bar. La mezcla se agitó y se calentó a 100 $^\circ\text{C}$, en un baño de aceite, durante 24 h. Transcurrido este tiempo se dejó enfriar en un baño de hielo, se despresurizó y se volvió a medir el espectro de RMN de ^1H . Los rendimientos se calcularon basándose en la integración de picos representativos de las aminas formadas frente a los del patrón interno. Los resultados son la media de al menos dos ensayos. Después de medir el espectro de RMN de ^1H

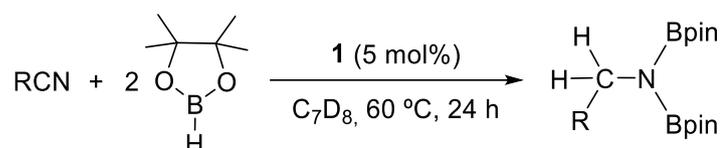
del crudo de reacción, se añadieron 10 mL de pentano sobre la mezcla y posteriormente se añadió, gota a gota, y con agitación constante, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ hasta la aparición de un sólido blanco. El sólido se disolvió en MeOH y se filtró a través de alúmina neutra; el disolvente se eliminó a vacío dando lugar a los correspondientes hidrocioruros de amina, que se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C y de masas.



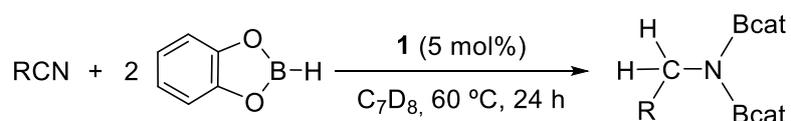
Hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias asimétricas. Se siguió el mismo procedimiento descrito para la obtención de aminas secundarias simétricas exceptuando la adición de 0.9 mmol de amina externa a la mezcla de reacción.



Hidratación de nitrilos. En un tubo de RMN se introdujo una disolución de **1** (3.6 mg, 0.007 mmol, 5 mol %) en THF- d_8 (450 μL), el nitrilo correspondiente (0.14 mmol), agua (125 μL , 7.0 mmol) y mesitileno (19.5 μL , 0.14 mmol), como patrón interno. La mezcla se calentó a 100 $^\circ\text{C}$ y se monitorizó mediante espectroscopía de RMN de ^1H . Tras el tiempo indicado para cada uno de los nitrilos en el esquema 4.4 se eliminó el disolvente a vacío dando lugar a un sólido blanco/plateado o un aceite. En el caso del aceite, la adición de pentano (1 mL) provocó la precipitación de un sólido blanco. Los sólidos se lavaron con pentano ($3 \times 1\text{ mL}$) y se secaron a vacío. Las amidas resultantes se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C e IR.



Dihidroboraación de nitrilos con pinacolborano. En un tubo de RMN con una disolución de **1** (4.4 mg, 8.5×10^{-3} mmol, 5 mol %) en 0.5 mL de tolueno- d_8 se añadió el nitrilo correspondiente (0.17 mmol), pinacolborano (50 μL , 0.34 mmol) y mesitileno (24 μL , 0.17 mmol) como patrón interno, bajo atmósfera de argón. La mezcla se calentó a 60 °C, en un baño de aceite, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se midió el espectro de RMN de ^1H de la mezcla y se calculó el rendimiento integrando los picos característicos de las aminas frente a las resonancias de los metilos del patrón interno. Tras la medición, la mezcla se transfirió a un vial en la caja seca y el disolvente se eliminó a vacío. Se obtuvieron cristales incoloros de las diborilaminas a partir de disoluciones saturadas de las mezclas de reacción en pentano, a -30°C , después de 24 h. Las diborilaminas se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{11}B . Aquellas no publicadas previamente se caracterizaron también por HMRS. Las diborilaminas son muy sensibles a la humedad, por lo que, su caracterización y aislamiento se llevó a cabo bajo rigurosa exclusión de aire.



Dihidroboraación de nitrilos con catecolborano. En un Schlenk con una disolución de **1** (5.9 mg, 1.15×10^{-2} mmol, 5 mol %) en 0.5 mL de tolueno se añadió el nitrilo correspondiente (0.23 mmol) y catecolborano (50 μL , 0.46 mmol). La mezcla se calentó a 50 °C, en un baño de aceite, durante 24 h. Las diborilaminas precipitaron en el medio de reacción, excepto en el caso del acetonitrilo. El disolvente se eliminó a vacío dando lugar a sólidos blancos que se lavaron

con pentano (3×0.5 mL) y se secaron a vacío. Las diborilaminas resultantes se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{11}B .

E.5. Estudios cinéticos

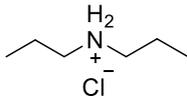
Hidratación de nitrilos. Dentro de la caja seca, se cargó un tubo de RMN con 2-metilpropanonitrilo (0.14 mmol, 0.24 M), H_2O (125–50.4 μL , 2.8–7.0 mmol, 4.9–12.2 M), **1** (7.0×10^{-3} – 14.0×10^{-3} mmol, 1.2×10^{-2} – 2.4×10^{-2} M) y mesitileno (0.14 mmol, 0.24 M), como patrón interno. El volumen total se completó hasta 575 μL con THF- d_8 . El complejo **1** se obtuvo de una disolución 0.1 M en THF- d_8 , mientras que el 2-metilpropanonitrilo y el mesitileno se añadieron desde una disolución 1.4 M de ambos en THF- d_8 . Los experimentos se realizaron cambiando la concentración de agua o de catalizador manteniendo constantes el resto de concentraciones. Los espectros de RMN se midieron en un equipo Bruker ARX300 operando a 300.13 MHz (^1H) a 373 K, a no ser que se especifique otra temperatura. Los espectros de RMN de ^1H se adquirieron con un delay (D1) de 8 s, a intervalos regulares de 5 min durante 1 h (o hasta la transformación de más del 90% del nitrilo) siguiendo los cambios en el área de las resonancias del nitrilo y de los productos. Las constantes de velocidad k^{obs} se obtuvieron de acuerdo con la ecuación 4.3 representando $\ln([\text{RCN}]/[\text{RCN}]_0)$ frente al tiempo para las diferentes concentraciones de **1** y H_2O .

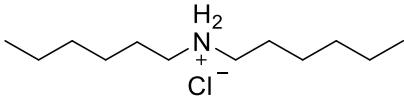
Dihidroboración de nitrilos. Dentro de la caja seca, se cargó un tubo de RMN con 3-fenilpropanonitrilo (0.0038 mmol, 0.076 M), HBpin (110–220 μL , 0.76–1.52 mmol, 1.52–3.45 M), **1** (2.3×10^{-3} – 3.8×10^{-3} mmol, 4.6×10^{-3} – 7.6×10^{-3} M) y mesitileno (0.038 mmol, 0.076 M) como patrón interno y se completó con tolueno- d_8 hasta que un volumen total de 0.5 mL. El complejo **1** se obtuvo de una disolución de stock 0.023 M en tolueno- d_8 . El 3-fenilpropanonitrilo y el mesitileno se obtuvieron de una disolución de stock 0.38M para ambos en tolueno- d_8 . Todos los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Bruker ARX

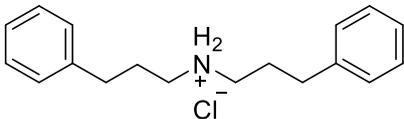
300 operando a 300.13 MHz (^1H) y los espectros se midieron a 353 K salvo que se especifique otra temperatura. Los espectros de RMN de ^1H se registraron a intervalos regulares de 5 min durante 2 h (o hasta la transformación de más del 90% del nitrilo) y se siguieron los cambios en las áreas de las señales del nitrilo y los productos de la reacción. Las constantes de velocidad k_1^{obs} se obtuvieron de acuerdo con la ecuación 6.3 representando $\ln([\text{RCN}]/[\text{RCN}]_0)$ frente al tiempo para las diferentes concentraciones del compuesto **1** y HBpin. Las constantes de velocidad k_2^{obs} se obtuvieron de acuerdo con la ecuación 6.5 mediante ajuste por mínimos cuadrados.

E.6. Datos espectroscópicos de los compuestos orgánicos

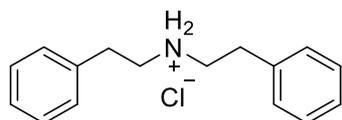
Hidrocloruros de aminas secundarias simétricas

 **Di-*n*-propilamina·HCl:**^{278a} RMN de ^1H (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.33 (a, 2H, NH_2), 2.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, 4H, NCH_2), 1.94 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.01 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 6H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 49.5 (NCH_2), 19.6 (CH_2CH_3), 11.4 (CH_3). HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}^+$ $[\text{M}]^+$ 102.1277; experimental 102.1267.

 **Di-*n*-hexilamina·HCl:**²⁷⁹ RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.37 (a, 2H, NH_2), 2.83 (a, 4H, NCH_2), 1.83 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.31-1.23 (a, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 0.81 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 6H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 47.9 (NCH_2), 31.2 (CH_2), 26.5 (CH_2), 25.9 (CH_2), 22.5 (CH_2), 13.9 (CH_3). HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}^+$ $[\text{M}]^+$ 186.2216; experimental 186.2213.

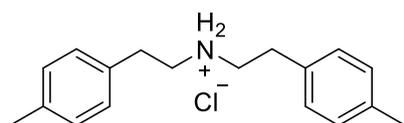
 **Bis(3-phenilpropil)amina·HCl:**²⁸⁰ RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.35 (a, 2H, NH_2), 7.17 (m, 4H, CH

Ph), 7.09 (m, 6H, CH Ph), 2.76 (m, 4H, NCH₂), 2.54 (t, ³J_{H-H} = 7.3, 4H, CH₂), 2.09 (m, 4H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 139.8 (C_q), 128.6 (s, CH Ph), 128.4 (CH Ph), 126.4 (CH Ph), 47.2 (NCH₂), 32.7 (CH₂), 27.2 (CH₂). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₈H₂₄N⁺ [M]⁺ 254.1903; experimental 254.1936.



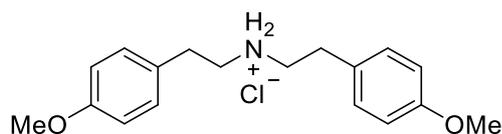
Difenetilamina·HCl:²⁸¹ **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.87 (a, 2H, NH₂), 7.24-7.10 (m, 10 H, CH Ph), 3.26-3.07

(m, 8H, NCH₂). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 136.3 (C_q), 128.9 (CH Ph), 128.7 (CH Ph), 127.2 (CH Ph), 49.2 (NCH₂), 32.4 (CH₂). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₆H₂₀N⁺ [M]⁺ 226.1590; experimental 226.1602.



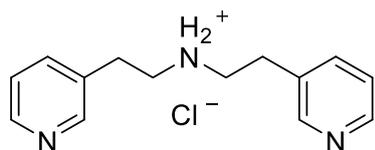
Bis(4-metilfenetil)amina·HCl: **RMN de ¹H** (400.16 MHz, (CD₃)₂SO, 298 K): δ 8.21 (a, 2H, NH₂), 7.12 (m, 8H, CH Ar),

3.02 (m, 4H, NCH₂), 2.85 (m, 4H, CH₂), 2.27 (s, 6H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (75.48 MHz, (CD₃)₂SO, 298 K): δ 136.0 (C_q), 129.6 (CH Ar), 128.9 (CH Ar), 49.0 (NCH₂), 32.6 (CH₂), 21.1 (CH₃). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₈H₂₄N⁺ [M]⁺ 254.1903; experimental 254.1922.

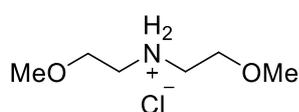


Bis(4-metoxifenetil)amina·HCl: **RMN de ¹H**

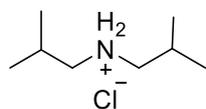
(400.16 MHz, (CD₃)₂SO, 298 K): δ 9.06 (a, 2H, NH₂), 7.17 (d, ³J_{H-H} = 8.6, 4H, CH Ar), 6.89 (d, ³J_{H-H} = 8.6, 4H, CH Ar), 3.73 (s, 6H, CH₃), 3.07 (t, ³J_{H-H} = 7.9, 4H, NCH₂), 2.90 (t, ³J_{H-H} = 8.0, 4H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (75.48 MHz, (CD₃)₂SO, 298 K): δ 158.9 (C_q), 130.1 (C_q), 129.7 (CH Ar), 114.5 (CH Ar), 55.5 (OCH₃), 48.9 (NCH₂), 31.3 (CH₂). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₈H₂₄NO₂⁺ [M]⁺ 286.1802; experimental 286.1800.



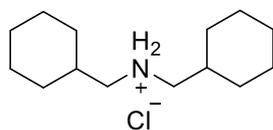
Bis(2-(piridin-3-il)etil)amina·HCl: RMN de ^1H (300.13 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 298 K): δ 8.84 (a, 2H, CH Py), 8.77 (a, 2H, CH Py), 8.39 (a, 2H, CH Py), 8.14 (a, 2H, NH), 7.93 (a, 2H, CH Py), 3.16 (m, 4H, NCH_2), 3.10 (m, 4H, CH_2). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 298 K): δ 149.3 (CH Py), 147.4 (CH Py), 136.9 (CH Py), 133.5 (C_q), 124.0 (CH Py), 64.9 (NCH_2), 30.0 (CH_2). LR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3^+$ $[\text{M}]^+$ 228.15; experimental 228.04.



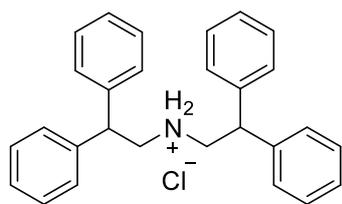
Bis(2-metoxietil)amina·HCl:²⁸² RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 5.39 (a, 2H, NH_2), 3.73 (m, 4H, CH_2O), 3.35 (s, 6H, OCH_3), 3.17 (m, 4H, NCH_2). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 67.9 (CH_2O), 59.0 (OCH_3), 47.7 (NCH_2). HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}]^+$ 134.1176; experimental 134.1180.



Diisobutilamina·HCl:^{278b} RMN de ^1H (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.05 (a, 2H, NH_2), 2.88 (a, 4H, NCH_2), 2.33 (m, 2H, CH), 1.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$, 12H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 55.4 (NCH_2), 25.5 (CH), 20.8 (CH_3). HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}^+$ $[\text{M}]^+$ 130.1590; experimental 130.1592.

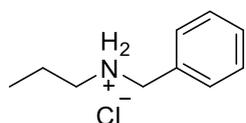


Bis(diciclohexilmetil)amina·HCl: RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.98 (a, 2H, NH_2), 2.75 (a, 4H, NCH_2), 1.82-1.63 (m, 11H, Cy), 1.23-0.9 (m, 11H, Cy). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 35.9 (CH), 30.4, 25.9, 25.5 (todas CH_2), no se observó la señal correspondiente al carbono NCH_2 . **Amina secundaria:** HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}^+$ $[\text{M}]^+$ 210.2216; experimental 210.2223. También se detectó **amina primaria:** HR-MS (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}^+$ $[\text{M}]^+$ 114.1277; experimental 114.1293.

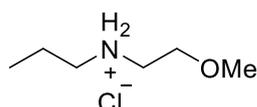


Bis(2,2-difeniletíl)amina·HCl: RMN de ^1H (400.16 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 298 K): δ 8.07 (a, 2H, NH_2), 7.39-7.34 (m, 16H, CH Ph), 7.24 (m, 4H, CH Ph), 4.35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 2H, CHPh_2), 3.54 (m, 4H, NCH_2). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 298 K): δ 141.0 (C_q Ph), 128.7 (CH Ph), 127.8 (CH Ph), 127.0 (CH Ph), 48.6 (CHPh_2), 42.3 (NCH_2). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}^+ [\text{M}]^+$ 378.2216; experimental 378.2274.

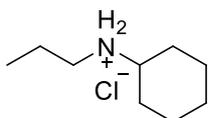
Hidrocloruros de aminas secundarias asimétricas



N-bencilpropan-1-amina·HCl:²⁸³ RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.68 (a, 2H, NH_2), 7.54 (m, 2H, CH Ph), 7.32 (m, 3H, CH Ph), 3.98 (a, 2H, NCH_2Ph), 2.66 (m, 2H, NCH_2), 1.79 (m, 2H, CH_2), 0.87 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 3H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 134.1 (C_q), 128.9 (CH Ph), 128.5 (s, CH Ph), 128.4 (s, CH Ph), 61.3 (NCH_2Ph), 49.7 (NCH_2), 42.1 (CH_2), 32.8 (CH_3). **LR-MS** (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}^+ [\text{M}]^+$ 150.13; experimental 150.13.

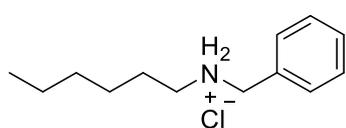


N-(2-metoxietil)propan-1-amina·HCl: RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.99 (a, 2H, NH_2), 3.78 (a, 2H, OCH_2), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 3.12 (a, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.97 (a, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.88 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.97 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 67.9 (OCH_2), 59.1 (OCH_3), 50.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 47.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}^+ [\text{M}]^+$ 118.1226 experimental 118.1230.



N-propilciclohexanamina·HCl:^{283a,284} RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9.16 (a, 2H, NH_2), 2.98 (a, 1H, NCH), 2.82 (a, 2H, NCH_2), 2.17 (a, 2H, CH_2), 1.88 (a, 2H, CH_2), 1.78 (a, 2H, CH_2), 1.19 (a, 6H, CH_2), 0.93 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$, 3H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 57.2 (NCH), 46.2

(NCH₂), 29.2, 24.8, 24.6, 19.6 (todas CH₂), 11.5 (CH₃). **LR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₉H₂₀N⁺ [M]⁺ 142.16; experimental 142.14.



N-bencilhexan-1-amina·HCl:²⁸⁵ **RMN de ¹H** (400.16 MHz,

CDCl₃, 298 K): δ 9.75 (a, 2H, NH₂), 7.61 (m, 2H, CH Ph), 7.40

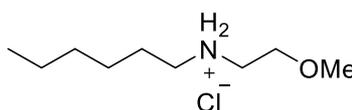
(m, 3H, CH Ph), 4.01 (s, 2H, NCH₂), 2.74 (a, 2H, NCH₂), 1.84 (a, 2H, CH₂), 1.28 (m, 6H,

CH₂), 0.84 (t, ³J_{H-H} = 6.8, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ

127.6 (CH Ph), 127.2 (C_q), 126.5 (CH Ph), 126.2 (CH Ph), 47.6 (NCH₂), 43.1 (NCH₂), 28.2,

23.6, 23.0, 19.5 (todas CH₂), 11.3 (CH₃). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₃H₂₂N⁺

[M]⁺ 192.1747 experimental 192.1739.



N-(2-metoxietil)hexan-1-amina·HCl: **RMN de ¹H** (300.13

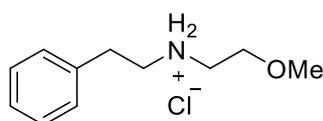
MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.26 (a, 2H, NH₂), 3.85 (a, 2H, OCH₂),

3.43 (s, 3H, OCH₃), 3.20 (a, 2H, NCH₂), 3.07 (a, 2H, NCH₂), 1.34 (m, 8H, CH₂), 0.90 (a, 3H,

CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 67.7 (OCH₂), 59.0 (OCH₃), 48.5

(NCH₂), 46.9 (s, NCH₂), 31.2, 26.4, 26.2, 22.4 (todas CH₂), 13.9 (CH₃). **HR-MS** (electrospray):

m/z calculado para C₉H₂₂NO⁺ [M]⁺ 160.1696 experimental 160.1686.



2-Metoxi-N-fenetiletan-1-amina·HCl: **RMN de ¹H** (400.16

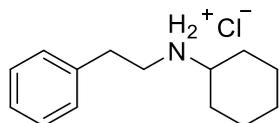
MHz, CDCl₃, 298 K): δ 9.01 (a, 2H, NH₂), 7.19 (m, 5H, CH Ph),

3.74 (a, 2H, OCH₂), 3.29 (m, 3H, OCH₃), 3.21-3.15 (a, 6H, 3 CH₂). **RMN de ¹³C{¹H} APT**

(100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 136.5 (C_q), 128.9 (CH Ph), 128.8 (CH Ph), 127.1 (CH Ph),

67.6 (OCH₂), 59.0 (OCH₃), 49.5, 46.9 (ambas NCH₂), 32.4 (s, CH₂Ph). **LR-MS** (electrospray):

m/z calculado para C₁₁H₁₈NO⁺ [M]⁺ 180.14; experimental 180.07.

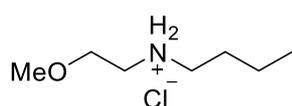


N-fenilciclohexanamina·HCl:²⁸⁶ **RMN de ¹H** (400.16 MHz,

CDCl₃, 298 K): δ 9.67 (a, 2H, NH₂), 7.17 (m, 5H, CH Ph), 3.22 (a, 2H,

NCH₂), 3.11 (a, 2H, CH₂), 2.93 (a, 1H, NCH), 2.20 (a, 2H, CH₂), 1.77

(a, 2H, CH₂), 1.58 (a, 3H, CH₂), 1.18 (a, 3H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 136.6 (C_q Ph), 128.8 (CH Ph), 128.8 (CH Ph), 127.1 (CH Ph) 57.5 (NCH), 49.4 (s, NCH₂), 46.1 (PhCH₂CH₂), 32.5, 29.3, 24.6 (CH₂ Cy). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₄H₂₂N⁺ [M]⁺ 204.1731; experimental 204.1747.



N-(2-metoxietil)butan-1-amina·HCl:²⁸⁷ **RMN de ¹H** (400.16 MHz,

CDCl₃, 298 K): δ 9.21 (a, 2H, NH₂), 3.76 (t, ³J_{H-H} = 5.2, 2H, OCH₂),

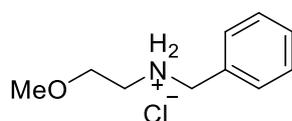
3.33 (s, 3H, OCH₃), 3.11 (t, ³J_{H-H} = 5.2, 2H, NCH₂CH₂O), 2.98 (m, 2H, NCH₂), 1.81 (m, 2H,

CH₂), 1.35 (m, 2H, CH₂), 0.88 (t, ³J_{H-H} = 7.4, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (100.63 MHz,

CDCl₃, 298 K): δ 67.6 (OCH₂), 58.9 (OCH₃), 48.1 (NCH₂CH₂O), 46.6, 27.9, 20.0 (todas CH₂),

13.5 (CH₃). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₇H₁₈NO⁺ [M]⁺ 132.1383;

experimental 132.1390.



N-bencil-2-metoxietan-1-amina·HCl: **RMN de ¹H** (400.16 MHz,

CDCl₃, 298 K): δ 9.74 (a, 2H, NH₂), 7.54 (m, 2H, Ph), 7.32 (m, 3H,

Ph), 4.11 (a, 2H, NCH₂Ph), 3.71 (m, 2H, OCH₂), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 2.95 (a, 2H, NCH₂CH₂).

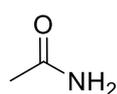
RMN de ¹³C{¹H} APT (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 136.1 (C_q), 130.5 (s, CH Ph), 129.5

(s, CH Ph), 129.2 (s, CH Ph), 68.3, 67.6 (NCH₂Ph y OCH₂), 59.0 (OCH₃), 45.0 (s, NCH₂CH₂).

HR-MS (electrospray): m/z calculado para C₁₀H₁₆NO⁺ [M]⁺ 166.1226; experimental

166.1224.

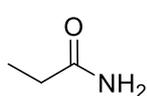
Amidas



Acetamida:²⁸⁸ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 5.50 (a, 2H, NH₂),

2.04 (s, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.4

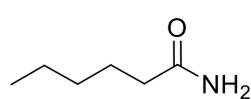
(CO), 22.6 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν(N-H) 3313 (f), 3185 (f); ν(CO) 1924 (f).



Propionamida:²⁸⁹ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 5.44 (a, 2H,

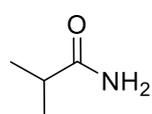
NH₂), 2.28 (c, ³J_{H-H} = 7.6, 2H, CH₂), 1.19 (t, ³J_{H-H} = 7.6, 3H, CH₃). **RMN de**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 176.0 (CO), 28.9 (CH_2CO), 9.6 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3320 (f), 3169 (f); $\nu(\text{CO})$ 1893 (f).



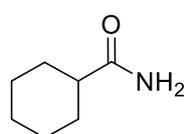
Hexanamida:²⁹⁰ RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 5.57 (a, 2H, NH_2), 2.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH_2CO), 1.65 (m, 2H, CH_2), 1.33 (m,

4H, CH_2CH_2), 0.91 (m, 3H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 175.7 (CO), 35.9, 31.4, 25.2, 22.4 (todas CH_2), 13.9 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3356 (f), 3178 (f); $\nu(\text{CO})$ 1594 (f)



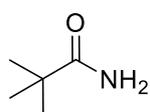
2-Metilpropionamida:²⁹¹ RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 5.27 (a, 2H, NH_2), 2.28 (hept, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 1H, CH), 1.03 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 6H, CH_3). RMN

de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 179.5 (CO), 35.0 (CHCO), 19.6 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3346 (f), 3169 (f); $\nu(\text{CO})$ 1634 (f).



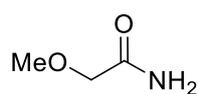
Ciclohexanocarboxamida:²⁹² RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 5.48 (a, 2H, NH_2), 2.16 (tt, $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$, $^3J_{\text{H-H}} = 3.5$, 1H, COCH), 1.92 (m,

2H, CH_2), 1.81 (m, 2H, CH_2), 1.70 (m, 1H, CH_2), 1.44 (m, 2H, CH_2), 1.29 (m, 3H, CH_2). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 178.7 (CO), 44.8 (CHCO), 29.7, 25.7, 25.7 (todas CH_2). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3333 (f), 3156 (f); $\nu(\text{CO})$ 1633 (f).



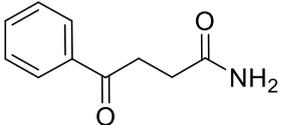
Pivalamida:²⁹³ RMN de ^1H (400.16 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 5.48 (a, 2H, NH_2), 1.25 (s, 9H, CH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K):

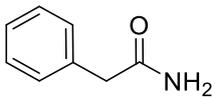
δ 181.3 (CO), 38.6 (C_qCO), 27.6 (CH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3392 (f), 3194 (f); $\nu(\text{CO})$ 1621 (f).

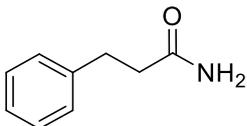


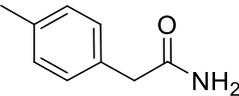
2-Metoxiacetamida:²⁹⁴ RMN de ^1H (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 6.19 (a, 2H, NH_2), 3.92 (s, 2H, CH_2), 3.45 (s, 3H, OCH_3). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT

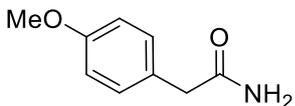
(75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 172.5 (CO), 71.8 (CH_2), 59.2 (OCH_3). IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3375 (f), 3185 (f); $\nu(\text{CO})$ 1652 (f).

 **4-Oxo-4-fenilbutanamida:**²⁹⁵ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.99 (m, 2H, CH Ph), 7.57 (m, 1H, CH Ph), 7.47 (m, 2H, CH Ph), 5.61 (a, 2H, NH₂), 3.38 (t, ³J_{H-H} = 6.5, 2H, CH₂), 2.68 (t, ³J_{H-H} = 6.5, 2H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 193.3 (COPh), 168.9 (CONH₂), 130.9 (C_q Ph), 127.8, 123.1, 122.6 (todas CH Ph), 28.4 (CH₂), 23.9 (CH₂). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) ν (N-H) 3403 (f), 3205 (f); ν (CO) 1683 (f), 1656 (f).

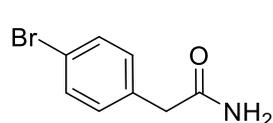
 **2-Fenilacetamida:**²⁹² **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.29 (m, 3H, CH Ph), 7.20 (m, 2H, CH Ph), 5.62 (a, 2H, NH₂), 3.50 (s, 2H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 173.7 (CO), 134.9 (C_q Ph), 129.4, 129.0, 127.4 (todas CH Ph), 43.3 (CH₂CO). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3349 (f), 3162 (f); ν (CO) 1633 (f)

 **3-Fenilpropanamida:**²⁹⁵ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.31 (m, 3H, CH Ph), 7.21 (m, 2H, CH Ph), 5.55 (a, 2H, NH₂), 2.99 (t, ³J_{H-H} = 8.0, 2H, CH₂CO), 2.55 (t, ³J_{H-H} = 8.1, 2H, CH₂Ph). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 174.5 (CO), 140.7 (C_q Ph), 128.6, 128.3, 126.3 (todas CH Ph), 37.5 (CH₂CO), 31.4 (CH₂Ph). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3391 (f), 3180 (f); ν (CO) 1650 (f).

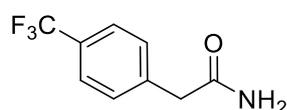
 **2-(p-tolil)acetamida:**²⁹⁶ **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.09 (m, 4H, CH Ar), 5.44 (a, 2H, NH₂), 3.47 (s, 2H, CH₂CO), 2.27 (s, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 173.9 (CO), 137.2 (C_q Ar), 131.8 (C_q Ar), 129.8, 129.3 (ambas CH Ar), 49.2 (CH₂CO), 21.1 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3346 (f), 3161 (f); ν (CO) 1630 (f)

 **2-(4-Metoxifenil)acetamida:**²⁹⁷ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.22 (m, 2H, CH Ar), 6.92 (m, 2H, CH Ar), 5.44 (a, 2H, NH₂), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 3.55 (s, 2H, CH₂CO). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz,

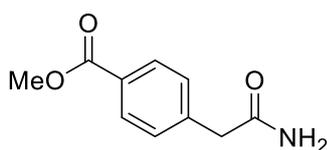
CDCl₃, 298 K): δ 173.9 (CO), 137.3 (C_q Ar), 130.5 (CH Ar), 126.9 (C_q Ar), 114.5 (CH Ar), 55.3 (OCH₃), 42.4 (CH₂CO). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3345 (f), 3158 (f); ν (CO) 1634 (f).



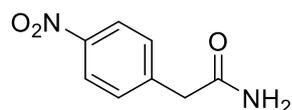
2-(4-Bromofenil)acetamida:²⁹⁹ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.51 (m, 2H, CH Ar), 7.19 (m, 2H, CH Ar), 5.44 (a, 2H, NH₂), 3.56 (s, 2H, CH₂CO). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.5 (CO), 133.7 (C_q Ar), 132.1, 131.1 (ambas CH Ar), 121.5 (BrC_q Ar), 42.5 (CH₂CO). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3406 (f); ν (CO) 1651 (f)



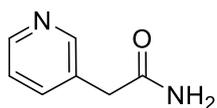
2-(4-Trifluorofenil)acetamida:²⁹⁹ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.64 (m, 2H, CH Ar), 7.44 (m, 2H, CH Ar), 5.51 (a, 2H, NH₂), 3.66 (s, 1H, CHCO). **RMN de ¹⁹F** (376.49 MHz, CDCl₃, 298 K): 62.58 (CF₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.4 (CO), 138.7 (C_q Ar), 129.7 (CH Ar), 125.9 (c, ⁴J_{F-H} = 3.8, CH Ar), 122.4 (c, ³J_{F-H} = 18.9, C_q Ar), 42.8 (CHCO). La resonancia correspondiente a CF₃ no se observó. **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3354 (f), 3164 (f); ν (CO) 1634 (f).



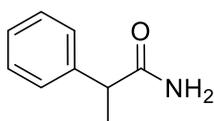
4-(2-Amino-2-oxoetil)benzoato de metilo:³⁰⁰ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.02 (m, 2H, CH Ar), 7.37 (m, 2H, CH Ar), 5.55 (a, 2H, NH₂), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.65 (s, 2H, CH₂CO). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.3 (CO), 166.7 (CO₂Me), 139.9 (C_q Ar), 130.2, 129.4 (ambas CH Ar), 129.4 (C_q Ar), 52.2 (OCH₃), 43.1 (CH₂CO). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3386 (f), 3202 (f); ν (CO) 1720 (f), 1650(f).



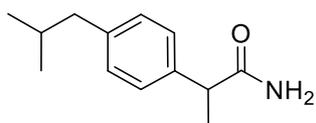
2-(4-Nitrofenil)acetamida:³⁰¹ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.25 (m, 2H, CH Ar), 7.51 (m, 2H, CH Ar), 5.43 (a, 2H, NH₂), 3.71 (s, 2H, CH₂CO). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3411 (f), 3156 (f); ν (CO) 1624 (f); ν (NO) 1343(f).



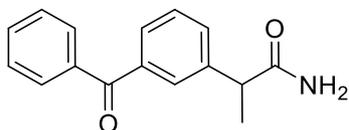
2-(Piridin-3-il)acetamida:²⁹² **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.53 (a, 2H, CH Py), 7.68 (a, 1H, CH Py), 7.30 (a, 2H, CH Py), 5.89 (a, 2H, NH₂), 3.59 (s, 1H, CH). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.3 (CO), 150.3, 148.6, 136.9 (todas CH Py), 130.6 (C_q Py), 123.7 (CH Py), 40.0 (CH₂). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3348 (f), 3088 (f); ν (CO) 1671 (f).



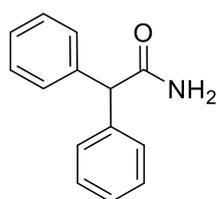
2-Fenilpropanamida:³⁰² **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.39-7.28 (m, 5H, CH Ph), 5.40 (a, 2H, NH₂), 3.61 (c, ³J_{H-H} = 7.2, 1H, CHCO), 1.55 (d, ³J_{H-H} = 7.2, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 176.7 (CO), 141.3 (C_q Ph), 129.0, 127.6, 127.4 (todas CH Ph), 46.6 (CHCO), 18.3 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3354 (f), 3176 (f); ν (CO) 1632 (f).



2-(4-Isobutilfenil)propanamida:^{200g} **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.14 (m, 2H, CH Ar), 7.05 (m, 2H, CH Ar), 5.44 (a, 2H, NH₂), 3.50 (c, ³J_{H-H} = 7.2, 1H, CHCO), 2.38 (d, ³J_{H-H} = 7.2, 3H, CH₃), 1.77 (m, 1H, CH ⁱPr), 1.44 (d, ³J_{H-H} = 7.2, 3H, CH₃), 0.83 (d, ³J_{H-H} = 6.6, 6H, CH₃ ⁱPr). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 177.0 (CO), 140.9, 138.5 (ambas C_q Ar), 129.7, 127.3 (ambas CH Ar), 46.3 (CHCO), 45.0 (CH₂), 30.2 (CH), 22.4, 18.3 (ambas CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3346 (f), 3168 (f); ν (CO) 1630 (f).



2-(3-Benzoilfenil)propanamida:³⁰³ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.78 (m, 3H, CH Ar), 7.67 (m, 1H, CH Ar), 7.59 (m, 2H, CH Ar), 7.49 (m, 3H, CH Ar), 5.74 (a, 2H, NH₂), 3.70 (c, ³J_{H-H} = 7.0, 1H, CHCO), 1.55 (d, ³J_{H-H} = 7.0, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 196.5 (CO), 176.0 (CONH₂), 141.8, 138.1, 137.4 (C_q Ar), 132.6, 131.5, 130.0, 129.2, 129.1, 128.8, 128.4 (todas CH Ar), 46.4 (CH), 18.5 (CH₃). **IR** (ATR, cm⁻¹): ν (N-H) 3342 (f), 3190 (f); ν (CO) 1651 (f).



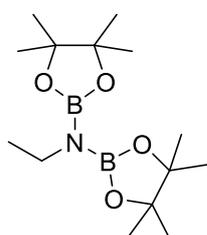
2,2-Difenilacetamida:³⁰⁴ **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ

7.39-7.28 (m, 10H, CH Ph), 5.71 (a, 2H, NH_2), 4.98 (s, 1H, CH). **RMN de**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 174.4 (CO), 139.2 (C_q Ph),

128.9, 128.8, 127.4 (CH Ph), 58.8 (CH). **IR** (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3387 (f), 3173 (f); $\nu(\text{CO})$ 1651 (f).

N,N-di(pinacolboril)aminas



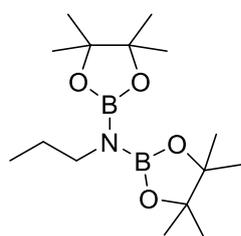
***N,N*-di(pinacolboril)etanamina:**²³⁷ **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CDCl_3 ,

298 K): δ 3.07 (c, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 2H, NCH_2), 1.24 (s, 24H, CH_3 Bpin), 1.04

(t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 3H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **APT**** (100.63 MHz, CDCl_3 ,

298 K): δ 82.0 (C_q Bpin), 38.6 (NCH_2), 24.5 (CH_3 Bpin), 18.6 (CH_3).

RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (96.29 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 25.8 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)propan-1-amina:**^{231a} **RMN de ^1H** (300.13 MHz,

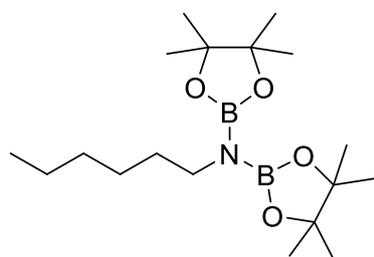
CDCl_3 , 298 K): δ 3.00 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 2H, NCH_2), 1.41 (m, 2H, CH_2CH_3),

1.23 (s, 24H, CH_3 Bpin), 0.84 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 3H, CH_2CH_3). **RMN de**

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 82.0 (C_q Bpin), 45.3

(NCH_2), 26.0 (CH_2CH_3), 24.5 (CH_3 Bpin), 11.1 (CH_2CH_3). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz,

CDCl_3 , 298 K): δ 25.6 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)hexan-1-amina:** **RMN de ^1H** (300.13

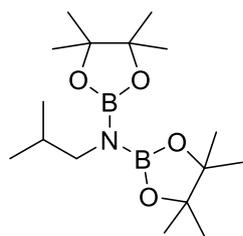
MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 3.03 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 2H, NCH_2), 1.30-

1.26 (m, 8H, CH_2), 1.23 (s, 24H, CH_3 Bpin), 0.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} =$

6.5, 3H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **APT**** (75.48 MHz, CDCl_3 ,

298 K): δ 81.9 (C_q Bpin), 43.6 (NCH_2), 33.0, 31.8, 26.3 (todas CH_2), 24.5 (CH_3 Bpin), 22.7

(CH_2), 14.0 (CH_3). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 25.8 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)-2-metilpropan-1-amina:**^{231a} **RMN de ¹H** (300.13

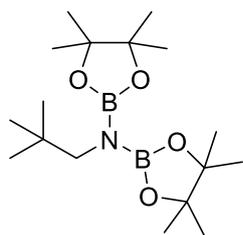
MHz, CDCl₃, 298 K): δ 2.86 (d, ³*J*_{H-H} = 7.0, 2H, NCH₂), 1.65 (m, 1H,

CH(CH₃)₂), 1.23 (s, 24H, CH₃ Bpin), 0.84 (d, ³*J*_{H-H} = 6.7, 6H, CH(CH₃)₂).

RMN de ¹³C{¹H} APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 82.0 (C_q Bpin),

51.0 (NCH₂), 30.7 (CH(CH₃)₂), 24.5 (CH₃ Bpin), 19.1 (s, CH(CH₃)₂). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29

MHz, CDCl₃, 298 K): δ 26.0 (a).



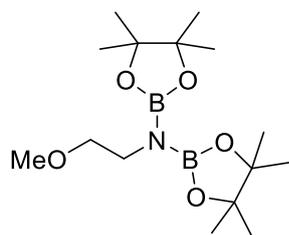
***N,N*-di(pinacolboril)pivalamina:**^{231a} **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃,

298 K): δ 2.89 (s, 2H, NCH₂), 1.23 (s, 24H, CH₃ Bpin), 0.83 (s, 9H,

C(CH₃)₃). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 82.1

(C_q Bpin), 54.4 (NCH₂), 45.6 (C(CH₃)₃), 27.2 (CH₃), 24.5 (CH₃ Bpin).

RMN de ¹¹B{¹H} (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.7 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)-2-metoxipropan-1-amina:**^{231c} **RMN de ¹H**

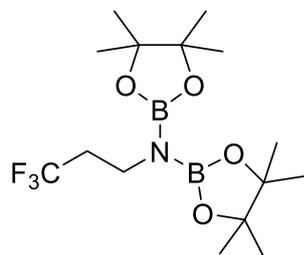
(400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 3.24 (t, ³*J*_{H-H} = 6.2, 2H, OCH₂), 3.24

(s, 3H, OCH₃), 3.14 (t, ³*J*_{H-H} = 6.2, 2H, NCH₂), 1.15 (s, 24H, CH₃

Bpin). **RMN de ¹³C{¹H} APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 82.2

(C_q Bpin), 74.1 (OCH₂), 58.5 (OCH₃), 42.8 (NCH₂), 24.5 (CH₃ Bpin). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29

MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.8 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)-3,3,3-trifluoropropan-1-amina: RMN de**

¹H (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 3.31 (t, ³*J*_{H-H} = 7.3, 2H, NCH₂),

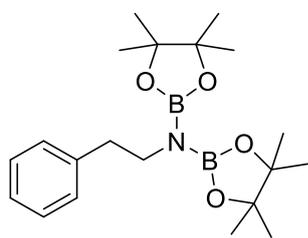
2.24 (m, 2H, CF₃CH₂), 1.26 (s, 24H, CH₃ Bpin). **RMN de ¹³C{¹H}**

APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 81.9 (C_q Bpin), 37.2 (c, ⁴*J*_{C-F} =

3.9, NCH₂), 36.5 (c, ³*J*_{C-F} = 26.6, CH₂CF₃), 24.5 (CH₃ Bpin), no se observó la señal del carbono

CF₃. **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.7 (a). **RMN de ¹⁹F** (376.49 MHz,

CDCl₃, 298 K): δ -64.82 (t, $^3J_{F-H} = 10.6$). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₅H₂₈B₂F₃NO₄⁺ [M]⁺ 365.2156; experimental 365.2120.



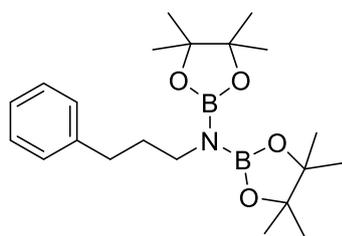
***N,N*-di(pinacolboril)-2-feniletan-1-amina:**²³⁷ **RMN de ¹H** (300.13

MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.30-7.17 (m, 5H, CH Ph), 3.32 (t, $^3J_{H-H} = 7.1$, 2H, NCH₂), 2.73 (t, $^3J_{H-H} = 7.1$, 2H, CH₂Ph), 1.20 (s, 24H, CH₃

Bpin). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 140.5

(C_q Ph), 129.3, 128.1, 125.6 (todas CH Ph), 82.1 (C_q Bpin), 45.1 (NCH₂), 39.4 (CH₂Ph), 24.5

(CH₃ Bpin). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.7 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)-3-fenilpropan-1-amina:** **RMN de ¹H**

(300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.29 (m, 2H, CH Ph), 7.23-7.16

(m, 3H, CH Ph), 3.15 (t, $^3J_{H-H} = 6.8$, 2H, NCH₂), 2.62 (m, 2H,

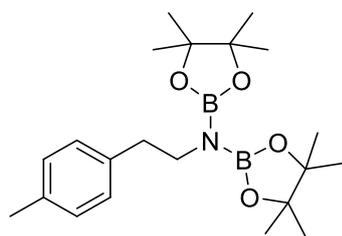
CH₂), 1.76 (m, 2H, CH₂), 1.26 (s, 24H, CH₃ Bpin). **RMN de**

¹³C{¹H} APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 142.9 (s, C_q Ph), 128.3 (CH Ph), 128.1 (s, CH

Ph), 125.4 (s, CH Ph), 82.1 (C_q Bpin), 43.6 (NCH₂), 34.8, 33.1 (ambas CH₂), 24.5 (CH₃ Bpin).

RMN de ¹¹B{¹H} (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.8 (a). **HR-MS** (electrospray): m/z

calculado para C₂₁H₃₅B₂NNaO₄⁺ [M + Na]⁺ 410.2652; experimental 410.2644.



***N,N*-di(pinacolboril)-2-(4-metilfenil)etan-1-amina:** **RMN de**

¹H (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 6.99 (m, 4H, CH Ar), 3.18 (t,

$^3J_{H-H} = 7.3$, 2H, NCH₂), 2.59 (t, $^3J_{H-H} = 7.3$, 2H, CH₂), 2.22 (s,

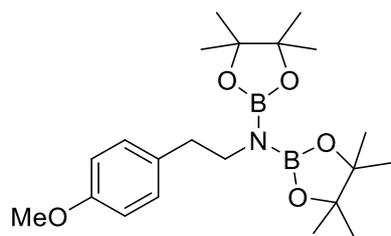
3H, CH₃), 1.11 (s, 24H, CH₃ Bpin). **RMN de ¹³C{¹H}** APT

(100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 137.4 (C_q Ar), 129.1, 128.7 (ambas CH Ar), 82.0 (C_q Bpin),

45.3 (NCH₂), 39.0 (CH₂), 24.4 (CH₃ Bpin), 20.9 (CH₃). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃,

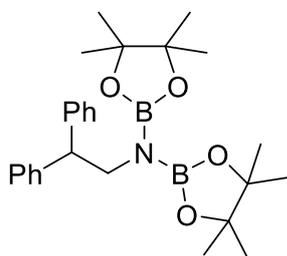
298 K): δ 25.5 (a). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₂₁H₃₅B₂NNaO₄⁺ [M + Na]⁺

410.2644; experimental 410.2640.



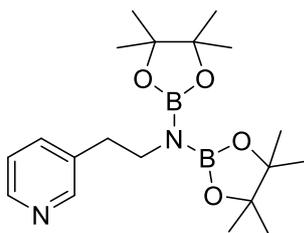
***N,N*-di(pinacolboril)-2-(4-metoxifenil)etan-1-amina:^{231c}**

RMN de ¹H (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.11 (m, 2H, CH Ar), 6.81 (m, 2H, CH Ar), 3.78 (s, 3H, CH₃O), 3.26 (t, ³J_{H-H} = 7.1, 2H, NCH₂), 2.66 (t, ³J_{H-H} = 7.1, 2H, CH₂), 1.20 (s, 24H, CH₃ Bpin). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 157.8 (MeO-C Ar), 132.6 (C_q Ar), 130.1, 113.6 (ambas CH Ar), 82.0 (C_q Bpin), 55.3 (OCH₃), 45.3 (NCH₂), 38.5 (CH₂), 24.5 (CH₃ Bpin). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.5 (a).



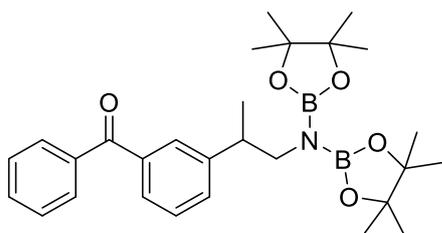
***N,N*-di(pinacolboril)-2,2-feniletan-1-amina:^{231a}**

RMN de ¹H (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.28-7.26 (m, 8H, CH Ph), 7.18 (m, 2H, CH Ph), 4.24 (t, ³J_{H-H} = 7.8, 1H, CHPh₂), 3.72 (d, ³J_{H-H} = 7.8, 2H, NCH₂), 1.18 (s, 24H, CH₃ Bpin). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 143.4 (C_q Ph), 128.7, 128.1, 126.0 (todas CH Ph), 82.1 (C_q Bpin), 53.5 (CHPh₂), 48.4 (NCH₂), 24.5 (CH₃ Bpin). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.7 (a).



***N,N*-di(pinacolboril)-2-(piridin-3-il)etan-1-amina: RMN de ¹H**

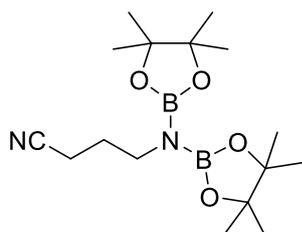
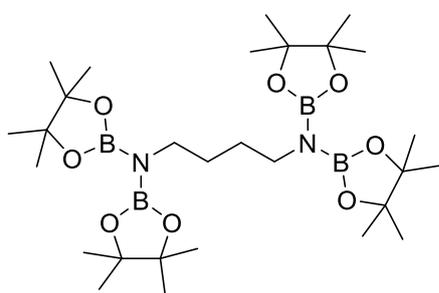
(300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.45 (m, 1H, CH Py), 8.43 (m, 1H, CH Py), 7.50 (m, 1H, CH Py), 7.18 (m, 1H, CH Py), 3.32 (t, ³J_{H-H} = 6.9, 2H, NCH₂), 2.13 (t, ³J_{H-H} = 6.9, 2H, CH₂), 1.18 (s, 24H, CH₃ Bpin). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 150.7, 147.2, 136.9 (todas CH Py), 135.7 (C_q Py), 123.0 (CH Py), 82.2 (C_q Bpin), 44.7 (NCH₂), 36.3 (CH₂), 24.5 (CH₃ Bpin). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 25.5 (a). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para C₁₉H₃₃B₂N₂O₄⁺ [M + H]⁺ 375.2628; experimental 375.2516.

***N,N*-di(pinacolboril)-2-(3-benzoilfenil)-propan-1-****amina : RMN de ^1H** (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ

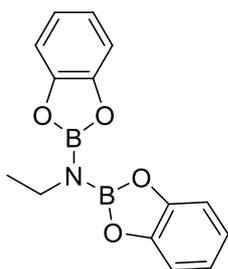
7.85 (m, 2H, CH Ar), 7.65-7.36 (m, 7H, CH Ar), 3.22

(m, 2H, NCH_2), 2.95 (m, 1H), 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3H, CH_3), 1.16 (s, 12H, CH_3 Bpin), 1.15 (s, 12H, CH_3 Bpin). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δC 196.9 (C=O), 145.9, 137.9, 137.2 (todas C_q Ar), 132.1, 132.0, 130.2, 129.8,128.2, 128.0, 127.8 (todas CH Ar), 82.1 (C_q Bpin), 50.9 (NCH_2), 42.3 (CH), 24.5 (CH_3 Bpin),24.4 (CH_3 Bpin), 18.5 (CH_3). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 25.7 (a). **HR-****MS** (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{NNaO}_5^+$ [$\text{M} + 2\text{H} + \text{Na}$] $^+$ 516.3073;

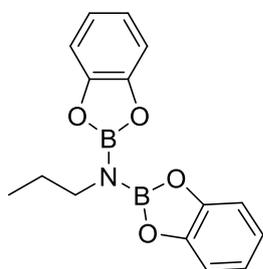
experimental 516.3091.

**4-(*N,N*-di(pinacolboril)amino)butanonitrilo: RMN de ^1H** (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 3.14 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 2H, NCH_2),2.31 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, CH_2), 1.79 (m, 2H, CH_2), 1.23 (s, 24H, CH_3 Bpin). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 120.1(CN), 82.4 (C_q Bpin), 42.4 (NCH_2), 28.6 (CH_2), 24.5 (CH_3 Bpin), 14.3 (NCCH_2). **RMN de** **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 25.9 (a). **HR-MS** (electrospray): m/z calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}_2\text{NaO}_4^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 359.2290; experimental 359.2277.***N,N,N',N'*-tetra(pinacolboril)-1,4-butanodiamina:****RMN de ^1H** (300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 3.01 (a, 2H, NCH_2), 1.37 (a, 2H, CH_2), 1.23 (s, 24H, CH_3 Bpin).**RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 81.9 (C_q Bpin), 43.7 (NCH_2), 30.2 (CH_2), 24.5 (CH_3 Bpin). **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 25.6 (a). **HR-MS** (electrospray): m/zcalculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{B}_4\text{N}_2\text{NaO}_8^+$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 615.4320; experimental 615.4328.

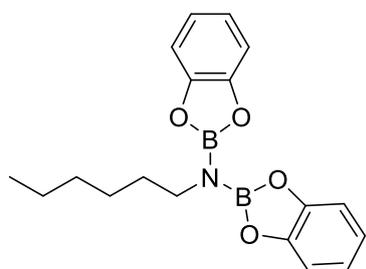
***N,N*-di(catecolboril)aminas**



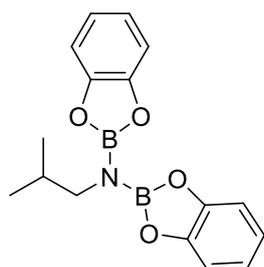
***N,N*-di(catecolboril)etanamina:**¹²⁴ⁱ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.22 (m, 4H, CH Bcat), 7.04 (m, 4H, CH Bcat), 3.60 (c, ³*J*_{H-H} = 7.1, 2H, NCH₂), 1.34 (t, ³*J*_{H-H} = 7.1, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 122.3, 112.2 (ambas CH Bcat), 39.4 (NCH₂), 17.8 (CH₃). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.3 (a).



***N,N*-di(catecolboril)propan-1-amina:**²³⁵ **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.15 (m, 4H, CH Bcat), 6.98 (m, 4H, CH Bcat), 3.43 (t, ³*J*_{H-H} = 7.4, 2H, NCH₂), 1.66 (m, 2H, CH₂CH₃), 0.92 (t, ³*J*_{H-H} = 7.4, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 122.3, 112.2 (ambas CH Bcat), 46.2 (NCH₂), 25.4 (CH₂CH₃), 11.2 (CH₃). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.7 (a).

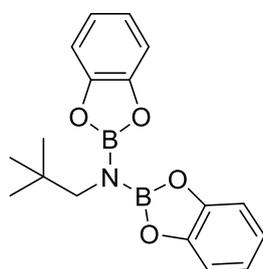


***N,N*-di(catecolboril)hexan-1-amina:** **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.25 (m, 4H, CH Bcat), 7.07 (m, 4H, CH Bcat), 3.55 (m, 2H, NCH₂), 1.72 (s, 2H, CH₂), 1.36 (s, 6H, CH₂), 0.92 (t, ³*J*_{H-H} = 7.0, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.3 (C_q Bcat), 122.3, 112.2 (ambas CH Bcat), 44.6 (NCH₂), 32.3, 31.6, 26.4, 22.6 (todas CH₂), 14.1 (CH₃). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.1 (a).

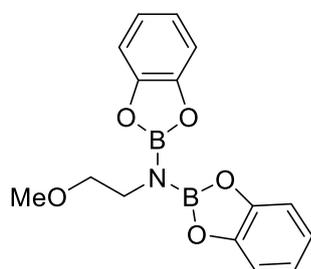


***N,N*-di(catecolboril)-2-metilpropan-1-amina:**²³⁵ **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.15 (m, 4H, CH Bcat), 6.98 (m, 4H, CH Bcat), 3.29 (d, ³*J*_{H-H} = 7.4, 2H, NCH₂), 1.94 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 0.91 (d, ³*J*_{H-H} = 6.7, 6H, CH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (100.63 MHz,

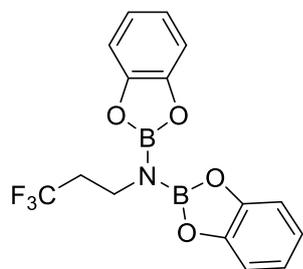
CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 122.3, 112.1 (ambas CH Bcat), 51.8 (NCH₂), 30.0 (CH(CH₃)₂), 19.9 (CH(CH₃)₂). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.6 (a).



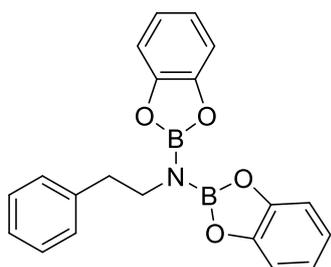
***N,N*-di(catecolboril)pivalamina:**²³⁵ **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.25 (m, 4H, CH Bcat), 7.08 (m, 4H, CH Bcat), 3.45 (s, 2H, NCH₂), 0.99 (s, 9H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.1 (C_q Bcat), 122.2, 112.1 (ambas CH Bcat), 55.2 (NCH₂), 33.4 (C(CH₃)₃), 27.4 (C(CH₃)₃). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.6 (a).



***N,N*-di(catecolboril)-2-metoxipropan-1-amina:**^{231c} **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.26 (m, 4H, Bcat), 7.07 (m, 4H, Bcat), 3.77 (t, ³J_{H-H} = 5.8, 2H, CH₂), 3.65 (t, ³J_{H-H} = 5.8, 2H, CH₂), 3.40 (s, 3H, OCH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (75.48 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 122.3, 112.2 (ambas CH Bcat), 72.9 (OCH₂), 58.9 (OCH₃), 43.6 (NCH₂). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.2 (a).

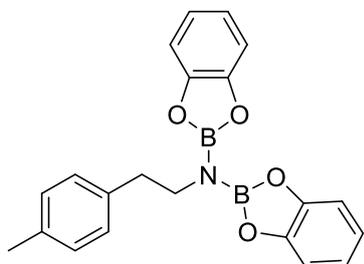


***N,N*-di(catecolboril)-3,3,3-trifluoropropan-1-amina:** **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.17 (m, 4H, CH Bcat), 7.00 (m, 4H, CH Bcat), 3.76 (m, 2H, NCH₂), 2.49 (m, 2H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H}** APT (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.1 (C_q Bcat), 122.6, 112.3 (ambas CH Bcat), 37.8 (c, ⁴J_{H-H} = 3.9, CH₂CF₃), 36.0 (c, ³J_{C-F} = 27.6, NCH₂), no se observó la señal del carbono CF₃. **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.0 (a). **RMN de ¹⁹F** (282.38 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 65.21 (t, ³J_{F-H} = 10.6).

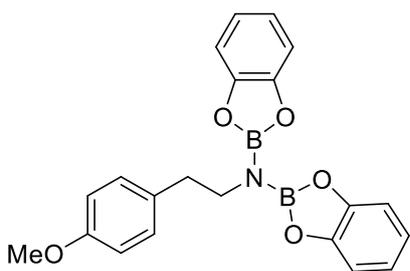


***N,N*-di(catecolboril)-2-feniletan-1-amina:**²³⁵ **RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.28-7.17 (m, 4H, CH Ph), 7.15 (m, 4H, CH Bcat), 7.12-7.06 (m, 1H, CH Ph), 6.97 (m, 4H, CH Bcat), 3.71 (m, 2H, NCH₂), 2.94 (m, 2H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H}**

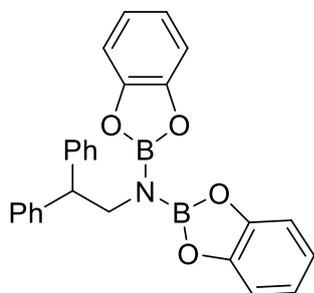
APT (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 138.9 (C_q Ph), 129.0, 128.4, 126.4 (CH Ph), 122.3 (CH Bcat), 112.2 (CH Bcat), 46.0 (NCH₂), 38.8 (CH₂). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 26.8 (a).



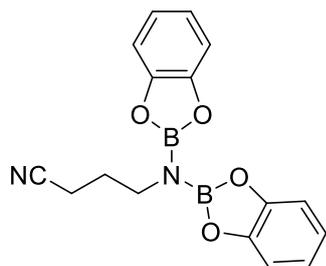
***N,N*-di(catecolboril)-2-(4-metilfenil)etan-1-amina: RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.17-7.13 (m, 10H, CH Ar), 7.02-6.96 (m, 10H, CH Ar), 3.66 (m, 2H, NCH₂), 2.88 (m, 2H, CH₂), 2.18 (s, 3H, CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 135.9, 135.9 (ambas C_q Ph), 129.1, 128.9 (ambas CH Ph), 122.3, 112.2 (ambas CH Bcat), 46.1 (NCH₂), 38.4 (CH₂), 21.0 (CH₃). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.4 (a).



***N,N*-di(catecolboril)-2-(4-metoxifenil)etan-1-amina:^{231c} RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 7.15-7.13 (m, 6H, CH Ar), 6.97 (m, 4H, CH Bcat), 6.74 (m, 2H, CH Ar), 3.65 (m, 2H, NCH₂), 3.63 (s, 3H, OCH₃), 2.87 (m, 2H, CH₂). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 158.2 (CH₃OC_q Ar), 148.2 (C_q Bcat), 131.0 (C_q Ar), 130.0 (CH Ar), 122.3 (CH Bcat), 113.9 (CH Ar), 112.2 (CH Bcat), 55.2 (OCH₃), 46.2 (NCH₂), 37.9 (CH₂). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 27.0 (a).



***N,N*-di(catecolboril)-2,2-feniletan-1-amina: RMN de ¹H** (400.16 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 7.25 (m, 4H, CH Ph), 7.16 (m, 4H, CH Ph), 7.08 (m, 4H, CH Bcat), 7.03 (m, 2H, CH Ph), 6.94 (m, 4H, CH Bcat), 4.34 (t, ³J_{H-H} = 8.0, 1H, CHPh₂), 4.34 (d, ³J_{H-H} = 8.0, 2H, NCH₂). **RMN de ¹³C{¹H}** **APT** (100.63 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 148.2 (C_q Bcat), 141.9 (C_q Ph), 128.5, 128.3, 126.7 (todas CH Ph), 122.2, 112.1 (ambas CH Bcat), 52.8 (CHPh₂), 49.0 (NCH₂). **RMN de ¹¹B{¹H}** (96.29 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 22.3 (a).

**4-(*N,N*-di(catecolboril)amino)butanonitrilo: RMN de ^1H**

(300.13 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.26 (m, 4H, CH Bcat), 7.09

(m, 4H, CH Bcat), 3.71 (m, 2H, NCH_2), 2.50 (m, 2H, NCCH_2), 2.12

(m, 2H, CH_2). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT** (75.48 MHz, CDCl_3 , 298 K):

δ 148.0 (C_q Bcat), 122.6 (CH Bcat), 112.2 (CH Bcat), 43.3 (NCH_2), 27.7 (NCCH_2), 14.8 (CH_2),

no se observó la señal del carbono CN. **RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$** (96.29 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 27.2

(a).

Referencias

1. Simões, J. A. M.; Beauchamp, J. L. Transition Metal-Hydrogen and Metal-Carbon Bond Strengths: The Keys to Catalysis. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.
2. Ortuño, M. A.; Vidossich, P.; Conejero, S.; Lledós, A. Orbital-Like Motion of Hydride Ligands around Low-Coordinate Metal Centers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14158–14161.
3. (a) Kubas, G. J., *Metal Dihydrogen σ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity*; Kluwer: New York, 2001. (b) Kubas, G. J. Metal–dihydrogen and σ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin bonding. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37–68. (c) Kubas, G. J. Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205. (d) Kubas, G. J. Activation of dihydrogen and coordination of molecular H₂ on transition metals. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33–49.
4. (a) Jia, G.; Lau, C.-P. Structural, acidity and chemical properties of some dihydrogen/hydride complexes of Group 8 metals with cyclopentadienyls and related ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 83–108. (b) Morris, R. H. Estimating the Acidity of Transition Metal Hydride and Dihydrogen Complexes by Adding Ligand Acidity Constants. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1948–1959.
5. Kubas, G. J., Heterolytic Splitting of H–H, Si–H and Other σ Bonds on Electrophilic Metal Centers. *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 127–177.
6. Bau, R.; Drabnis, M. H. Structures of transition metal hydrides determined by neutron diffraction. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 27–50.
7. (a) Jessop, P. G.; Morris, R. H. Reactions of transition metal dihydrogen complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155–284. (b) Heinekey, D. M.; Oldham, W. J., Jr. Coordination Chemistry of Dihydrogen. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913–926. (c) Morris, R. H. Dihydrogen, dihydride and in between: NMR and structural properties of iron group complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381–2394.
8. (a) Lin, Z.; Hall, M. B. Transition metal polyhydride complexes: a theoretical view. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135–136*, 845–879. (b) Maseras, F.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. Transition Metal Polyhydrides: From Qualitative Ideas to Reliable Computational Studies. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601–636. (c) Heinekey, D. M.; Lledós, A.; Lluch, J. M. Elongated dihydrogen complexes: what remains of the H–H Bond? *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175–182. (d) Besora, M.; Lledós, A.; Maseras, F. Protonation of transition-metal hydrides: a not so simple process. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 957–966. (e) Devarajan, D.; Ess, D. H. Metal-Mediated Dihydrogen Activation. What Determines the Transition-State Geometry? *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6367–6375.
9. Crabtree, R. H. Dihydrogen Complexation. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750–8769.

10. Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Quantum Mechanical Exchange Coupling in Polyhydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077–2091.
11. (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and σ -Bond Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770–8847. (b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Sigma-bond activation reactions induced by unsaturated Os(IV)-hydride complexes. *Adv. Organomet. Chem.* **2020**, *74*, 53–104.
12. (a) Braunschweig, H.; Kollann, C.; Rais, D. Transition-Metal Complexes of Boron—New Insights and Novel Coordination Modes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274. (b) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Schneider, A. Electron-Precise Coordination Modes of Boron-Centered Ligands. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957. (c) Saha, K.; Roy, D. K.; Dewhurst, R. D.; Ghosh, S.; Braunschweig, H. Recent Advances in the Synthesis and Reactivity of Transition Metal σ -Borane/Borate Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1260–1273.
13. (a) Miyaura, N. Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids and Esters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535–1553. (b) Crudden, C. M.; Glasspoole, B. W.; Lata, C. J. Expanding the scope of transformations of organoboron species: carbon–carbon bond formation with retention of configuration. *Chem. Commun.* **2009**, 6704–6716. (c) Dang, L.; Lin, Z.; Marder, T. B. Boryl ligands and their roles in metal-catalysed borylation reactions. *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995. (d) 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. (e) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. Functional group directed C–H borylation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229–3243. (f) 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.
14. (a) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. B–N compounds for chemical hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293. (b) Waterman, R. Mechanisms of metal-catalyzed dehydrocoupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629–5641. (c) St. John, A.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. Pincer Complexes as catalysts for Amine Borane Dehydrogenation. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 271–287. (d) Rossin, A.; Peruzzini, M. Ammonia-Borane and Amine-Borane Dehydrogenation Mediated by Complex Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848–8872. (e) 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. (f) Han, D.; Anke, F.; Trose, M.; Beweries, T. Recent advances in transition metal catalysed dehydropolymerisation of amine boranes and phosphine boranes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 260–286.
15. (a) Shilov, A. E.; Shul’pin, G. B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932. (b) Lersch, M.; Tilset, M. Mechanistic Aspects of C–H Activation by Pt Complexes. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526. (c) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.

- Rhodium-Catalyzed C–C Bond Formation via Heteroatom-Directed C–H Bond Activation. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624–655. (d) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. C–H Bond activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749–823. (e) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C–H Functionalization Reactions. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169. (f) Jazzar, R.; Hitce, J.; Renaudat, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Baudoin, O. Functionalization of Organic Molecules by Transition-Metal Catalyzed C(sp³)–H Activation. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 2654–2672. (g) Ackermann, L. Carboxylate-Assisted Ruthenium-Catalyzed Alkyne Annulations by C–H/Het–H Bond Functionalizations. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281–295. (h) Hartwig, J. F. Evolution of C–H Bond Functionalizations from Methane to Methodology. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2–24. (i) Gensch, T.; Hopkinson, M. N.; Glorius, F.; Wencel-Delord, J. Mild metal-catalyzed C–H activation: examples and concepts. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2900–2936. (j) Gandeepan, P.; Müller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. 3d Transition Metals for C–H Activation. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452. (k) Rej, S.; Ano, Y.; Chatani, N. Bidentate Directing Groups: An Efficient Tool in C–H Bond Functionalization Chemistry for the Expedient Construction of C–C Bonds. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1788–1887. (l) Zhao, Q.; Meng, G.; Nolan, S. P.; Szostak, M. N-Heterocyclic Carbene Complexes in C–H Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981–2048. (m) Liu, Y.; You, T.; Wang, H.-X.; Tang, Z.; Zhou, C.-Y.; Che, C.-M. Iron- and cobalt-catalyzed C(sp³)–H bond functionalization reactions and their application in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5310–5358. (n) Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. C–H Activation: Toward Sustainability and Applications. *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 245–261.
16. (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.
17. (a) Huang, L.; Arndt, M.; Gooßen, K.; Heydt, H.; Gooßen, L. J. Late Transition Metal-Catalyzed Hydroamination and Hydroamidation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596–2697. (b) Hannedouche, J.; Schulz, E. Hydroamination and Hydroaminoalkylation of Alkenes by Group 3–5 Elements: Recent Developments and Comparison with Late Transition Metals. *Organometallics* **2018**, *37*, 4313–4326. (c) Trowbridge, A.; Walton, S. M.; Gaunt, M. J. New Strategies for the Transition-Metal Catalyzed Synthesis of Aliphatic Amines. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2613–2692.
18. van der Vlugt, J. I. Advances in selective activation and application of ammonia in homogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322.
19. (a) Ozerov, O. V. Oxidative addition of water to transition metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 83–88. (b) Piers, W. E. Future Trends in Organometallic Chemistry: Organometallic Approaches to Water Splitting. *Organometallics* **2011**, *30*, 13–16.
20. Esteruelas, M. A.; Oro, L. Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577–588.

21. Hlatky, G. G.; Crabtree, R. H. Transition-Metal Polyhydride Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 1–48.
22. Lu, X.; Lin, Y.; Ma, D. Novel reactions catalyzed by iridium pentahydride complex. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1299–1306.
23. Goldman, A. S.; Halpern, J. Reactivity patterns and catalytic chemistry of iridium polyhydride complexes. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 237–253.
24. Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Chemistry of bis(dihydrogen) ruthenium complexes and of their derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 381–407.
25. Clapham, S. E.; Hadovic, A.; Morris, R. H. Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237.
26. 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.
27. Milstein, D.; Gunanathan, C. Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087.
28. Kumar, A.; Bhatti, M. T.; Goldman, A. S. Dehydrogenation of Alkanes and Aliphatic Groups by Pincer-Ligated Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357–12384.
29. (a) Satyapal, S.; Petrovic, J.; Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G. The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today* **2007**, *120*, 246–256; (b) Service, R. F. Hydrogen Cars: Fad or the Future? *Science* **2009**, *324*, 1257; (c) Yadav, M.; Xu, Q. Liquid-phase chemical hydrogen storage materials. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9698–9725; (d) Dalebrook, A. F.; Gan, W.; Grasemann, M.; Moret, S.; Laurency, G. Hydrogen storage: beyond conventional methods. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8735–8751.
30. (a) 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. (b) Gianotti, E.; Taillades-Jacquín, M.; Rozière, J.; Jones, D. J. High-Purity Hydrogen Generation via Dehydrogenation of Organic Carriers: A Review on the Catalytic Process. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4660–4680. (c) Shimbayashi, T.; Fujita, K.-i. Metal-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions for efficient hydrogen storage. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 130946.
31. Rossin, A.; Rossi, A.; Peruzzini, M.; Zanolini, F. Chemical Hydrogen Storage: Ammonia Borane Dehydrogenation Catalyzed by NP₃ Ruthenium Hydrides (NP₃ = N(CH₂CH₂PPh₂)₃).

ChemPlusChem **2014**, *79*, 1316–1325.

32. Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Ammonia-Borane Dehydrogenation Promoted by an Osmium Dihydride Complex: Kinetics and Mechanism. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187–191.

33. (a) Johnson, H. C.; Robertson, A. P. M.; Chaplin, A. B.; Sewell, L. J.; Thompson, A. L.; Haddow, M. F.; Manners, I.; Weller, A. S. Catching the First Oligomerization Event in the Catalytic Formation of Polyaminoboranes: $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeHBH}_2\cdot\text{NMeH}_2$ Bound to Iridium. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076–11079. (b) Kumar, A.; Johnson, H. C.; Hooper, T. N.; Weller, A. S.; Algarra, A. G.; MacGregor, S. A. Multiple metal-bound oligomers from Ir-catalysed dehydropolymerisation of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ as probed by experiment and computation. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2546–2553.

34. Wallis, C. J.; Alcaraz, G.; Petit, A. S.; Poblador-Bahamonde, A. I.; Clot, E.; Bijani, C.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. A Highly Effective Ruthenium System for the Catalyzed Dehydrogenative Cyclization of Amine-Boranes to Cyclic Boranes under Mild Conditions. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 13080–13090.

35. Jin, H.; Xie, J.; Pan, C.; Zhu, Z.; Cheng, Y.; Zhu, C. Rhenium-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Coupling via Dual Activation of Alcohols and Carbonyl Compounds. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2195–2198.

36. 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.

37. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Nicasio, A. I.; Oñate, E. N–H and C–H Bond Activations of an Isoindoline Promoted by Iridium- and Osmium-Polyhydride Complexes: A Noninnocent Bridge Ligand for Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Organometallics* **2020**, *39*, 2719–2731.

38. Schleker, P. P. M.; Honeker, R.; Klankermayer, J.; Leitner, W. Catalytic Dehydrogenative Amide and Ester Formation with Rhenium-Triphos Complexes. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1762–1764.

39. Bertoli, M.; Choualeb, A.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Major, Q.; Moore, B. PNP pincer osmium polyhydrides for catalytic dehydrogenation of primary alcohols. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8941–8949.

40. Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Felkin, H.; Holmes-Smith, R. The Selective Catalytic Conversion of Cycloalkanes into Cycloalkenes Using a Soluble Rhenium Polyhydride System. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 788–789.

41. Felkin, H.; Fillebeen-Khan, T.; Gault, Y.; Holmes-Smith, R.; Zakrzewski, J. Activation of C–H Bonds in Saturated Hydrocarbons. The Catalytic Functionalisation of Cyclooctane by Means of Some Soluble Iridium and Ruthenium Polyhydride Systems. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1279–1282.
42. Liu, F.; Goldman, A. S. Efficient thermochemical alkane dehydrogenation and isomerization catalyzed by an iridium pincer complex. *Chem. Commun.* **1999**, 655–656.
43. (a) Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Computational structure–activity relationships in H₂ storage: how placement of N atoms affects release temperatures in organic liquid storage materials. *Chem. Commun.* **2007**, 2231–2233. (b) Lu, R.-F.; Boëthius, G.; Wen, S.-H.; Su, Y.; Deng, W.-Q. Improved organic hydrogen carriers with superior thermodynamic properties. *Chem. Commun.* **2009**, 1751–1753.
44. (a) Bernskoetter, W. H.; Brookhart, M. Kinetics and Mechanism of Iridium-Catalyzed Dehydrogenation of Primary Amines to Nitriles. *Organometallics* **2008**, *27*, 2036–2045. (b) Wang, Z.; Belli, J.; Jensen, C. M. Homogeneous dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers catalyzed by an iridium PCP complex *Faraday Discuss.* **2011**, *151*, 297–305. (c) Gu, X.-Q.; Chen, W.; Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. Dehydrogenation of secondary amines to imines catalyzed by an iridium PCP pincer complex: initial aliphatic or direct amino dehydrogenation? *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 119–124.
45. Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Martínez, A.; Oliván, M.; Onate, 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.
46. (a) Grasemann, M.; Laurency, G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171–8181. (b) Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurency, G. Formic Acid as a Hydrogen Carrier for Fuel Cells Toward a Sustainable Energy System. *Adv. Inorg. Chem.* **2017**, *70*, 395–427. (c) Eppinger, J.; Huang, K. W. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 188–195. (d) Guan, C.; Pan, Y.; Zhang, T.; Ajitha, M. J.; Huang, K. An Update on Formic Acid Dehydrogenation by Homogeneous Catalysis. *Chem. – An Asian J.* **2020**, *15*, 937–946.
47. Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Dehydrogenation of Formic Acid Promoted by a Trihydride-Hydroxo-Osmium(IV) Complex: Kinetics and Mechanism. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11314–11323.
48. Balaraman, E.; Khaskin, E.; Leitus, G.; Milstein, D. Catalytic transformation of alcohols to carboxylic acid salts and H₂ using water as the oxygen atom source. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 122–125.

49. Choi, J. H.; Heim, L. E.; Ahrens, M.; Pechtl, M. H. G. Selective conversion of alcohols in water to carboxylic acids by *in situ* generated ruthenium *trans* dihydrido carbonyl PNP complexes. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17248–17254.
50. Esteruelas, M. A.; Honczek, N.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. Direct Access to Pop-Type Osmium(II) and Osmium(IV) Complexes: Osmium a Promising Alternative to Ruthenium for the Synthesis of Imines from Alcohols and Amines. *Organometallics* **2011**, *30*, 2468–2471.
51. (a) Nixon, T. D.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. Transition metal catalysed reactions of alcohols using borrowing hydrogen methodology. *Dalton Trans.* **2009**, 753–762. (b) Dobreiner, G.; Crabtree, R. H. Dehydrogenation as a Substrate-Activating Strategy in Homogeneous Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681–703. (c) Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M. Hydrogen Autotransfer in the N-Alkylation of Amines and Related Compounds Using Alcohols and Amines as Electrophiles. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1611–1641. (d) Huang, F.; Liu, Z.; Yu, Z. C-Alkylation of Ketones and Related Compounds by Alcohols: Transition-Metal-Catalyzed Dehydrogenation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 862–875.
52. (a) Gladiali, S.; Alberico, E. Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236. (b) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
53. Mai, V. H.; Nikonov, G. I. Transfer Hydrogenation of Nitriles, Olefins, and *N*-Heterocycles Catalyzed by an *N*-Heterocyclic Carbene-Supported Half-Sandwich Complex of Ruthenium. *Organometallics* **2016**, *35*, 943–949.
54. (a) Noyori, R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022. (b) Tang, W.; Zhang, X.; New Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2003**, *8*, 3029–3070. (c) Chen B., Dingerdissen U., Krauter J. G. E., Lansink Rotgerink H. G. J., Möbus K., Ostgard D. J., Panster P., Riermeier T. H., Seebald S., Tacke T., Trauthwein H., New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. *Appl. Catal. A.* **2005**, *280*, 17–46. (d) H.-U. Blaser, F. Spindler, M. Thommen, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, J. G. De Vries, C. J. Elsevier, Eds. (Wiley-VCH, 2008), chap. 37. (e) Church. T. L.; Andersson, P. G. Iridium catalysts for the asymmetric hydrogenation of olefins with nontraditional functional substituents. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *5–7*, 513–531.
55. Liu, Y.; Yue, X.; Luo, C.; Zhang, L.; Lei, M. Mechanisms of Ketone/Imine Hydrogenation Catalyzed by Transition-Metal Complexes *Energy Environ. Mater.* **2019**, *2*, 292–312.
56. Ramaraj, A.; Nethaji, M.; Jagirdar, B. R. Hydrogenation of CO₂, carbonyl and imine substrates catalyzed by [IrH₃(^{Ph}PN^HP)] complex. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *883*, 25–34.

57. Junge, K.; Wendt, B.; Jiao, H.; Beller, M. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of Carboxylic Acid Esters. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2810–2814.
58. Bagal, D. B.; Bhanage, B. M. Recent Advances in Transition Metal-Catalyzed Hydrogenation of Nitriles. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 883–900.
59. Reguillo, R.; Grellier, M.; Vautravers, N.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Nitriles: Insights into the Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7854–7855.
60. Choi, J. H.; Precht, M. H. G. Tuneable Hydrogenation of Nitriles into Imines or Amines with a Ruthenium Pincer Complex under Mild Conditions. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1023–1028.
61. Beach, N. J.; Blacquiere, J. M.; Drouin, S. D.; Fogg, D. E. Carbonyl-Amplified Catalyst Performance: Balancing Stability against Activity for Five-Coordinate Ruthenium Hydride and Hydridocarbonyl Catalysts. *Organometallics* **2009**, *28*, 441–447.
62. Wiesenfeldt, M. P.; Nairoukh, Z.; Dalton, T.; Glorius, F. Selective Arene Hydrogenation for Direct Access to Saturated Carbo- and Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10460–10476.
63. Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Homogeneous hydrogenation of arenes catalyzed by the bis(dihydrogen) complex $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *174*, 69–79.
64. Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadiou, B.; Chaudret, B. Reactivity of the Bis(Dihydrogen) Complex $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ toward S-Heteroaromatic Compounds. Catalytic Hydrogenation of Thiophene. *Organometallics* **2003**, *22*, 4803–4809
65. (a) Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadiou, B.; Chaudret, B. Reactivity of the Bis(dihydrogen) Complex $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ toward N-Heteroaromatic Compounds. Regioselective Hydrogenation of Acridine to 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroacridine. *Organometallics* **2003**, *22*, 1630–1637. (b) Borowski, A. F.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S.; Rozycka-Sokolowska, E.; Gaudyn, A. V. Catalyzed hydrogenation of condensed three-ring arenes and their N-heteroaromatic analogues by a bis(dihydrogen) ruthenium complex. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14117–14125.
66. (a) Anton, D. R.; Crabtree, R. H. Dibenzo[a,e]Cyclooctatetraene in a Proposed Test for Heterogeneity in Catalysts Formed from Soluble Platinum-Group Metal Complexes. *Organometallics* **1983**, *2*, 855–859. (b) Morton, D.; Cole-Hamilton, D. J.; Utuk, I. D.; Paneque-Sosa, M.; Lopez-Poveda, M. Hydrogen Production from Ethanol Catalysed by Group 8 Metal Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 489–495.

67. Dobereiner, G. E.; Nova, A.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Miller, S. J.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. Iridium-Catalyzed Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds under Mild Conditions by an Outer-Sphere Pathway. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7547–7562.
68. Núñez Magro, A. A.; Eastham, G. R.; Cole-Hamilton, D. J. The synthesis of amines by the homogeneous hydrogenation secondary and primary amides. *Chem. Commun.* **2007**, 3154–3156.
69. Ver por ejemplo: (a) Hanada, S.; Tsutsumi, E.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. Practical Access to Amines by Platinum-Catalyzed Reduction of Carboxamides with Hydrosilanes: Synergy of Dual Si–H Groups Leads to High Efficiency and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15032–15040. (b) Das, S.; Addis, D.; Zhou, S.; Junge, K.; Beller, M. Zinc-Catalyzed Reduction of Amides: Unprecedented Selectivity and Functional Group Tolerance. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770–1771.
70. Park, S.; Brookhart, M. Development and Mechanistic Investigation of a Highly Efficient Iridium(V) Silyl Complex for the Reduction of Tertiary Amides to Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640–653.
71. (a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272. (b) P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442. (c) Centi, G.; Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today* **2009**, *148*, 191–205. (d) M. Maroto-Valer, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Cambridge, 2009. (e) Carbon Dioxide as Chemical Feedstock (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, 2010. (f) Federsel, C.; Jackstell, R.; Beller, M. State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257. (g) Behr, A.; Nowakowski, K. *Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. In Advances in Inorganic Chemistry*; Aresta, M., van Eldik, R., Eds.; Academic Press: New York, 2014; Vol. 66, Chapter 7, pp 223–258. (h) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: From CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742. (i) Klankermayer, J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343. (j) Bernskoetter, W. H.; Hazari, N. Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol: Lewis Acid Enhancement of Base Metal Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1049–1058. (k) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372–433. (l) Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434–504.

72. (a) Federsel, C.; Boddien, A.; Jackstell, R.; Jennerjahn, R.; Dyson, P. J.; Scopelliti, R.; Laurency, G.; Beller, M. A Well-Defined Iron Catalyst for the Reduction of Bicarbonates and Carbon Dioxide to Formates, Alkyl Formates, and Formamides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777–9780. (b) Ziebart, C.; Federsel, C.; Anbarasan, P.; Jackstell, R.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Beller, M. Well-Defined Iron Catalyst for Improved Hydrogenation of Carbon Dioxide and Bicarbonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20701–20704.
73. Estes, D. P.; Leutzsch, M.; Schubert, L.; Bordet, A.; Leitner, W. Effect of Ligand Electronics on the Reversible Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Using Ruthenium Polyhydride Complexes: A Thermodynamic and Kinetic Study. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2990–2998.
74. Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Borane-Mediated Carbon Dioxide Reduction at Ruthenium: Formation of C₁ and C₂ Compounds. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671–1674.
75. Bontemps, S.; Sabo-Etienne, S. Trapping Formaldehyde in the Homogeneous Catalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10253–10255.
76. Bontemps, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4419–4425.
77. *Boronic Acids: Preparation Applications in Organic Synthesis and Medicine*; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH; Weinheim, 2005.
78. Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
79. (a) Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. Transition-Metal Promoted Hydroborations of Alkenes, Emerging Methodology for Organic Transformations. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179–1191. (b) Crudden, C. M.; Edwards, D. Catalytic Asymmetric Hydroboration: Recent Advances and Applications in Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 4695–4712. (c) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Earth-Abundant Transition Metal Catalysts for Alkene Hydrosilylation and Hydroboration. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15–34.
80. Donnelly, L. J.; Parsons, S.; Morrison, C. A.; Thomas, S. P.; Love, J. B. Synthesis and structures of anionic rhenium polyhydride complexes of boron–hydride ligands and their application in catalysis. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9994–9999.
81. Gorgas, N.; Alves, L. G.; Stöger, B.; Martins, A. M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Stable, Yet Highly Reactive Nonclassical Iron(II) Polyhydride Pincer Complexes: Z-Selective Dimerization and Hydroboration of Terminal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8130–8133.

82. Gorgas, N.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Iron(II) Bis(Acetylide) Complexes as Key Intermediates in the Catalytic Hydrofunctionalization of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7973–7982.
83. Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Hydroboration and Dehydrogenative Borylation of Linear and Cyclic Alkenes with Pinacolborane. *Organometallics* **2007**, *26*, 1191–1195.
84. (a) Beguerie, M.; Faradji, C.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S.; Alcaraz, G. Ruthenium-Catalyzed Tandem Activation of C≡N and B–H Bonds under Dihydrogen: Synthesis of BN Heterocycles. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3303–3306. (b) Beguerie, M.; Dinoi, C.; Del Rosal, I.; Faradji, C.; Alcaraz, G.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Mechanistic Studies on the Catalytic Synthesis of BN Heterocycles (1H-2,1-Benzazaboroles) at Ruthenium. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 939–948.
85. Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616.
86. Delpech, F.; Mansas, J.; Leuser, H.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Ruthenium-Catalyzed Silylation of Ethylene by Disilanes. *Organometallics* **2000**, *19*, 5750–5757.
87. Lachaize, S.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Silyl and σ -silane ruthenium complexes: Chloride substituent effects on the catalysed silylation of ethylene. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8492–8500.
88. Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S.; Donnadiou, B.; Chaudret, B. Mechanistic studies on ethylene silylation with chlorosilanes catalysed by ruthenium complexes. *Chem. Commun.* **2003**, 214–215.
89. (a) García-Garrido S. E. Catalytic Dimerization of Alkynes. In *Modern Alkyne Chemistry*; Trost B. M.; Li C.-J., Eds.; Wiley: Weinheim, Germany, 2015; pp 301–334. (b) Trost, B. M.; Masters, J. T. Transition metal-catalyzed couplings of alkynes to 1,3-enynes: modern methods and synthetic applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2212–2238. (c) Zhou, Y.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent advances in transition-metal-catalyzed synthesis of conjugated enynes. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6638–6650. (d) Liang, Q.; Hayashi, K.; Song, D. Catalytic Alkyne Dimerization without Noble Metals. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4895–4905.
90. Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP-Pincer Osmium-Polyhydrides: Head-to-Head (Z)-Dimerization of Terminal Alkynes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199–6213.
91. (a) Guari, Y.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Exchange Couplings between a Hydride and a Stretched Dihydrogen Ligand in Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4228–4229. (b) Guari, Y.; Castellanos, A.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. RuH₂(H₂)₂(PCy₃)₂: a room temperature catalyst for the Murai reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *212*, 77–82.

92. (a) Busch, S.; Leitner, W. Convenient preparation of mononuclear and dinuclear ruthenium hydride complexes for catalytic application. *Chem. Commun.* **1999**, 2305–2306. (b) Busch, S.; Leitner, W. Ruthenium-Catalysed Murai-Type Couplings at Room Temperature. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 192–195.
93. Grellier, M.; Vendier, L.; Chaudret, B.; Albinati, A.; Rizzato, S.; Mason, S.; Sabo-Etienne, S. Synthesis, Neutron Structure, and Reactivity of the Bis(Dihydrogen) Complex $\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2$ Stabilized by Two Tricyclopentylphosphines. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592–17593.
94. Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Christ, M. L.; Donnadiou, B.; Chaudret, B. Versatile Reactivity of the Bis(Dihydrogen) Complex $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ toward Functionalized Olefins: Olefin Coordination versus Hydrogen Transfer via the Stepwise Dehydrogenation of the Phosphine Ligand. *Organometallics* **1996**, *15*, 1427–1434.
95. Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Direct C–H Borylation of Arenes Catalyzed by Saturated Hydride-Boryl-Iridium-POP Complexes: Kinetic Analysis of the Elemental Steps. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, 12632–12644.
96. Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Kinetic Analysis and Sequencing of Si–H and C–H Bond Activation Reactions: Direct Silylation of Arenes Catalyzed by an Iridium-Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19119–19131.
97. Dhanya, R.; Shilpa, T.; Saranya, S.; Anilkumar, G. Recent Advances and Prospects in the Tishchenko Reaction. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 754–763.
98. (a) Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Oñate, E. Osmium-Mediated Direct C–H Bond Activation at the 8-Position of Quinolines. *Organometallics* **2016**, *35*, 1597–1600. (b) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. J. A Capped Octahedral MHC_6 Compound of a Platinum Group Metal. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 9106–9110. (c) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J. Osmium(II) Complexes Containing a Dianionic CCCC-Donor Tetradentate Ligand. *Organometallics* **2016**, *35*, 3981–3995. (d) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezaun, V.; Oliván, M.; Oñate, E. Elongated Dihydrogen versus Compressed Dihydride in Osmium Complexes. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 1526–1530. (e) 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. (f) Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Vélez, A. Osmium- and Iridium-Promoted C-H Bond Activation of 2,2'-Bipyridines and Related Heterocycles: Kinetic and Thermodynamic Preferences. *Organometallics* **2020**, *39*, 2102–2115. (g) Cancela, L.; Esteruelas, M. A.; Galbán, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A.; Vidal, J. C. Electronic Communication in Binuclear Osmium- and Iridium-Polyhydrides. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2783–2796.

99. Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of a Hexahydride-Osmium Complex with Aldehydes: Double C–H_α Activation-Decarbonylation and Single C–H_α Activation-Hydroxylation Tandem Processes and Catalytic Tishchenko Reactions. *Organometallics* **2004**, *23*, 1340–1348.
100. (a) Schaefer, F. C. In *The Chemistry of Cyano Group*; Rapport, Z., Ed.; Interscience: New York: 1970; p 239. (b) Rathke, M. W.; Weipert, P. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Heathcock, C. H., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1991; Vol. 2, p 277.
101. Takaya, H.; Naota, T.; Murahashi, S.I. Iridium Hydride Complex Catalyzed Addition of Nitriles to Carbon-Nitrogen Triple Bonds of Nitriles. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4244–4245.
102. Takaya, H.; Yoshida, K.; Isozaki, K.; Terai, H.; Murahashi, S. I. Transition-Metal-Based Lewis Acid and Base Ambiphilic Catalysts of Iridium Hydride Complexes: Multicomponent Synthesis of Glutarimides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3302–3304.
103. Takaya, H.; Ito, M.; Murahashi, S.-I. Rhenium-Catalyzed Addition of Carbonyl Compounds to the Carbon–Nitrogen Triple Bonds of Nitriles: α -C–H Activation of Carbonyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10824–10825.
104. Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Oro, L. A. Mechanistic considerations on catalytic H/D exchange mediated by organometallic transition metal complexes. *Comptes Rendus Chim.* **2015**, *18*, 713–741.
105. Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. Stoichiometric and Catalytic Deuteration of Pyridine and Methylpyridines by H/D Exchange with Benzene-*d*₆ Promoted by an Unsaturated Osmium Tetrahydride Species. *Organometallics* **2009**, *28*, 3700–3709.
106. Yung, C. M.; Skaddan, M. B.; Bergman, R. G. Stoichiometric and Catalytic H/D Incorporation by Cationic Iridium Complexes: A Common Monohydrido-Iridium Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13033–13043.
107. Lee, S. H.; Gorelsky, S. I.; Nikonov, G. I. Catalytic H/D Exchange of Unactivated Aliphatic C–H Bonds. *Organometallics* **2013**, *32*, 6599–6604.
108. Mai, V. H.; Gadzhiev, O. B.; Ignatov, S. K.; Nikonov, G. I. H/D exchange in N-heterocycles catalysed by an NHC-supported ruthenium complex. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3398–3407.
109. (a) Giunta, D.; Hölscher, M.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Wirtz, C.; Leitner, W. Room Temperature Activation of Aromatic C–H Bonds by Non-Classical Ruthenium Hydride Complexes Containing Carbene Ligands. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1139–1145. (b) Buskens, P.; Giunta, D.; Leitner, W. Activation and deactivation of a carbene containing non-classical ruthenium

hydride complex in catalytic processes involving C–H bond cleavage. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 1969–1974.

110. 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.

111. 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.

112. Smart, K. A.; Mothes-Martin, E.; Vendier, L.; Perutz, R. N.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. A Ruthenium Dihydrogen Germylene Complex and the Catalytic Synthesis of Digerinoxane. *Organometallics* **2015**, *34*, 4158–4163.

113. (a) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. Aromatic Diosmatricyclic Nitrogen-Containing Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612–11613. (b) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Herrera, A.; Martín-Ortiz, M.; Martínez-Álvarez, R.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A.; Valencia, M. Multiple C–H Bond Activation of Phenyl-Substituted Pyrimidines and Triazines Promoted by an Osmium Polyhydride: Formation of Osmapolycycles with Three, Five, and Eight Fused Rings. *Organometallics* **2010**, *29*, 976–986. (c) Crespo, O.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Raboso, J.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Sierra, M. A. Synthesis and characterisation of [6]-azaosmahelicenes: the first d^4 -heterometallahelicenes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5328–5330. (d) Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. J. CCC–Pincer–NHC Osmium Complexes: New Types of Blue-Green Emissive Neutral Compounds for Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). *Organometallics* **2014**, *33*, 5582–5596. (e) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. J. Osmium(II)–Bis(dihydrogen) Complexes Containing C_{aryl}, C_{NHC} –Chelate Ligands: Preparation, Bonding Situation, and Acidity. *Organometallics* **2015**, *34*, 778–789.

114. (a) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. N–H and N–C Bond Activation of Pyrimidinic Nucleobases and Nucleosides Promoted by an Osmium Polyhydride. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975–5984. (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Reactions of an Osmium-Hexahydride Complex with Cytosine, Deoxycytidine, and Cytidine: The Importance of the Minor Tautomers. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522–9528. (c) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Chelated Assisted Metal-Mediated N–H Bond Activation of β -Lactams: Preparation of Irida-, Rhoda-, Osma-, and Ruthenatrinems. *Organometallics* **2014**, *33*, 1820–1833.

115. (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Peñafiel, I.; Yus, M. Osmium NHC Complexes from Alcohol-Functionalized Imidazoles and Imidazolium Salts. *Organometallics* **2011**, *30*, 1658–1667. (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. Preparation of Half-Sandwich Osmium Complexes by Deprotonation of Aromatic and Pro-aromatic Acids with a Hexahydride Brønsted Base. *Organometallics* **2011**, *30*, 3844–3852.
116. (a) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A. Mechanistic Insight into the Facilitation of β -Lactam Fragmentation through Metal Assistance. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 16781–16785. (b) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A. 2-Azetidinones as Precursors of Pincer Ligands: Preparation, Structure, and Spectroscopic Properties of CC'N-Osmium Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10998–11006.
117. Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. An Acyl-NHC Osmium Cooperative System: Coordination of Small Molecules and Heterolytic B–H and O–H Bond Activation. *Organometallics* **2015**, *34*, 3902–3908.
118. (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lledós, A.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Azole Assisted C–H Bond Activation Promoted by an Osmium-Polyhydride: Discerning between N and NH. *Organometallics* **2015**, *34*, 1898–1910. (b) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; Lezáun, V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Influence of the Bite Angle of Dianionic C,N,C-Pincer Ligands on the Chemical and Photophysical Properties of Iridium(III) and Osmium(IV) Hydride Complexes. *Organometallics* **2019**, *38*, 3707–3718.
119. Aracama, M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Werner, H. Synthesis, Reactivity, Molecular-Structure, and Catalytic Activity of the Novel Dichlorodihydroosmium(IV) Complexes $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{P-}i\text{-Pr}_3, \text{PMe-}t\text{-Bu}_2$). *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.
120. Chaloner, P. A.; Esteruelas, M. A.; Joó, F.; Oro, L. A., *Homogeneous Hydrogenation*; Ugo, R., James, B. R., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1994.
121. Vease por ejemplo: (a) Roughley, S. D.; Jordan, A. M. The Medicinal Chemist's Toolbox: An Analysis of Reactions Used in the Pursuit of Drug Candidates. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451–3479. (b) Chakraborty, S.; Berke, H. Homogeneous Hydrogenation of Nitriles Catalyzed by Molybdenum and Tungsten Amides. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2191–2194. (c) Sato, Y.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. Cationic Iridium and Rhodium Complexes with C–N Chelating Primary Benzylic Amine Ligands as Potent Catalysts for Hydrogenation of Unsaturated Carbon-Nitrogen Bonds. *Organometallics* **2016**, *35*, 1257–1264. (d) Adam, R.; Bheeter, C. B.; Cabrero-Antonino, J. R.; Junge, K.; Jackstell, R.; Beller, M. Selective Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines by using a Cobalt Phosphine Catalyst.

ChemSuschem **2017**, *10*, 842–846. (e) Mai, V. H.; Lee, S.-H.; Nikonov, G. I. Transfer Hydrogenation of Unsaturated Substrates by Half-sandwich Ruthenium Catalysts using Ammonium Formate as Reducing Reagent. *Chem. Select* **2017**, *2*, 7751–7757. (f) Chakraborty, S.; Milstein, D. Selective Hydrogenation of Nitriles to Secondary Imines Catalyzed by an Iron Pincer Complex. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3968–3972.

122. (a) Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. Reactions of transition metal-coordinated *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299–338. (b) Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y., Reactivity of Coordinated Nitriles. In *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*, 1st ed.; Lever, A. B. P., Vol. Ed.; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: Oxford, 2004; Vol. *I*, pp 639–660.

123. (a) Shin, J. H.; Savage, W.; Murphy, V. J.; Bonanno, J. B.; Churchill, D. G.; Parkin, G. The syntheses, structures and reactivity of bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)molybdenum derivatives: nitrogen alkylation of an η^2 -acetonitrile ligand and influence of the chalcogen on the barrier to inversion of chalcogenoether adducts. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2001**, 1732–1753. (b) Edward C. Lis, J.; Delafuente, D. A.; Lin, Y.; Mocella, C. J.; Todd, M. A.; Liu, W.; Sabat, M.; Myers, W. H.; Harman, W. D. The Uncommon Reactivity of Dihapto-Coordinated Nitrile, Ketone, and Alkene Ligands When Bound to a Powerful π -Base. *Organometallics* **2006**, *25*, 5051–5058. (c) Jackson, A. B.; Schauer, C. K.; White, P. S.; Templeton, J. L. Tungsten(II) Monocarbonyl Bis(acetylacetonate): A Fourteen-Electron Docking Site for η^2 Four-Electron Donor Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10628–10629. (d) Khosla, C.; Jackson, A. B.; White, P. S.; Templeton, J. L. Bis(acetylacetonate) Tungsten(IV) Complexes Containing a π -Basic Diazoalkane or Oxo Ligand. *Organometallics* **2012**, *31*, 987–994. (e) Brendel, M.; Braun, C.; Rominger, F.; Hofmann, P. Bis-NHC Chelate Complexes of Nickel(0) and Platinum(0). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8741–8745. (f) Green, R. A.; Hartwig, J. F. Nickel-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides with Ammonia or Ammonium Salts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3768–3772.

124. (a) Erker, G.; Fromberg, W.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. Hydrozirconation of Nitriles: Proof of a Linear Heteroallene Structure in (Benzylideneamido)zirconocene Chloride. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 68–69. (b) Fromberg, W.; Erker, G. Hydrozirconierung Zwickerniger Von Nitrilen: Die Bildung Ein- und (Alkylidenamido)zirconocen-Komplexe. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 343–354. (c) Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Dasher, W. E. Hydrogenation of Cationic Dicyclopentadienyl Zirconium(IV) Alkyl Complexes. Characterization of Cationic Zirconium(IV) Hydrides. *Organometallics* **1987**, *6*, 1041–1051. (d) Roskamp, E. J.; Pedersen, S. F. Convenient Routes to Vicinal Diamines. Coupling of Nitriles or *N*-(Trimethylsilyl)imines Promoted by $\text{NbCl}_4(\text{THF})_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3152–3154. (e) Debad, J. D.; Legzdins, P. New Synthetic Methodology Leading to 16-Electron Asymmetric Complexes of Tungsten: $\text{Cp}^*\text{W}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{R}$ (R = Alkyl or Aryl). *Organometallics* **1992**, *11*, 6–8. (f) Debad, J. D.; Legzdins, P.; Lumb, S. A. Generation and Reactivity

of Cp*W(NO)(CH₂SiMe₃)H, a 16-Valence-Electron Alkyl Hydride Complex. *Organometallics* **1995**, *14*, 2543–2555. (g) Figueroa, J. S.; Cummins, C. C. The Niobaziridine-Hydride Functional Group: Synthesis and Divergent Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4020–4021. (h) Temprado, M.; McDonough, J. E.; Mendiratta, A.; Tsai, Y.-C.; Fortman, G. C.; Cummins, C. C.; Rybak-Akimova, E. V.; Hoff, C. D. Thermodynamic and Kinetic Studies of H Atom Transfer from HMo(CO)₃(η⁵-C₅H₅) to Mo(N[*t*-Bu]Ar)₃ and (PhCN)Mo(N[*t*-Bu]Ar)₃: Direct Insertion of Benzonitrile into the Mo–H Bond of HMo(N[*t*-Bu]Ar)₃ forming (Ph(H)C=N)Mo(N[*t*-Bu]Ar)₃. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9380–9389. (i) Khalimon, A. Y.; Farha, P.; Kuzmina, L. G.; Nikonov, G. I. Catalytic hydroboration by an imido-hydrido complex of Mo(IV). *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 455–457.

125. (a) Pérez-Carreño, E.; Paoli, P.; Ienco, A.; Mealli, C. Roles of π -Alkyne, Hydride–Alkynyl, and Vinylidene Metal Species in the Conversion of Alkynes into Vinylidene: New Theoretical Insights. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1315–1324. (b) Grotjahn, D. B.; Zeng, X.; Cooksy, A. L. Alkyne-to-Vinylidene Transformation on *trans*-(Cl)Rh(phosphine)₂: Acceleration by a Heterocyclic Ligand and Absence of Bimolecular Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2798–2799. (c) Grotjahn, D. B.; Zeng, X.; Cooksy, A. L.; Kassel, W. S.; DiPasquale, A. G.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. Experimental and Computational Study of the Transformation of Terminal Alkynes to Vinylidene Ligands on *trans*-(Chloro)bis(phosphine)Rh Fragments and Effects of Phosphine Substituents. *Organometallics* **2007**, *26*, 3385–3402. (d) Angelis, F. D.; Sgamellotti, A.; Re, N. Full Quantum Mechanical Investigation of the Unimolecular versus Bimolecular Acetylene to Vinylidene Rearrangement in the Prototype *trans*-Cl-Rh(π -Pr₃)₂ Complex. *Organometallics* **2007**, *26*, 5285–5288. (e) Cowley, M. J.; Lynam, J. M.; Slattery, J. M. A mechanistic study into the interconversion of rhodium alkyne, alkynyl hydride and vinylidene complexes. *Dalton Trans.* **2008**, 4552–4554. (f) Vastine, B. A.; Hall, M. B. Density Functional Theory Investigation into the Mechanism for η^2 -Alkyne to Vinylidene Isomerization by the Addition of Phenylacetylene to [(η^3 -C₃H₅)Rh(π -Pr₃)₂] *Organometallics* **2008**, *27*, 4325–4333. (g) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. From Tetrahydroborate- to Aminoborylvinylidene-Osmium Complexes via Alkynyl-Aminoboryl Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2250–2263.

126. (a) Toti, A.; Frediani, P.; Salvini, A.; Rosi, L.; Giolli, C.; Giannelli, C. Activation of single and multiple C–N bonds by Ru(II) catalysts in homogeneous phase. *C.R. Chim.* **2004**, *7*, 769–778. (b) Gunanathan, C.; Hölscher, M.; Leitner, W. Reduction of Nitriles to Amines with H₂ Catalyzed by Nonclassical Ruthenium Hydrides - Water-Promoted Selectivity for Primary Amines and Mechanistic Investigations. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3381–3386. (c) Song, C.; Qu, S.; Tao, Y.; Dang, Y.; Wang, Z.-X. DFT Mechanistic Study of Ru^{II}-Catalyzed Amide Synthesis from Alcohol and Nitrile Unveils a Different Mechanism for Borrowing Hydrogen. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2854–2865.

127. (a) Bruce, M. I. Organometallic Chemistry of Vinylidene and Related Unsaturated Carbenes. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257. (b) Puerta, M. C.; Valerga, P. Ruthenium and osmium

vinylidene complexes and some related compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 977–1025. (c) Esteruelas, M. A.; López, A. M. C–C Coupling and C–H Bond Activation Reactions of Cyclopentadienyl-Osmium Compounds: The Rich and Varied Chemistry of $\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ and Its Major Derivatives. *Organometallics* **2005**, *24*, 3584–3613. (d) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Osmium–carbon double bonds: Formation and reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795–840. (e) Lynam, J. M. Recent Mechanistic and Synthetic Developments in the Chemistry of Transition-Metal Vinylidene Complexes. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 8238–8247.

128. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; 6th ed.; Wiley: New York, 2014.

129. Beattie, R. J.; White, P. S.; Templeton, J. L. Regioselectivity of Addition to the Azavinylidene Ligand in $\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{N}=\text{CHMe})$: Electrophilic Addition versus Oxidation and Radical Coupling. *Organometallics* **2015**, *35*, 32–38.

130. (a) Daniel, T.; Müller, M.; Werner, H. New Synthetic Routes to Azavinylidene Half-Sandwich Type Complexes. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3118–3120. (b) Daniel, T.; Werner, H. Synthese und Reaktivität eines Azavinyliden(hydrido)osmium-Komplexes. *Z. Naturforsch., B J. Chem. Sci.* **1992**, *47*, 1707–1710. (c) Feng, S. G.; Templeton, J. L. Stereoselective Stepwise Reduction of Coordinated Acetonitrile with Chiral $\text{Tp}'(\text{CO})(\text{RC}=\text{CR}')\text{W}^+$ Templates. *Organometallics* **1992**, *11*, 1295–1303.

131. (a) Feng, S. G.; White, P. S.; Templeton, J. L. Conversion of Nitriles to Nitrenes via Azavinylidenes in Low-Valent Tungsten Carbonyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8613–8620. (b) Vogeley, N. J.; Templeton, J. L. Interconversions of simple monodentate nitrogen donor ligands bound to Tp' tungsten fragments. *Polyhedron* **2004**, *23*, 311–321.

132. Cambridge Structural Database. Las búsquedas fueron realizadas usando el programa ConQuest package (CSD version 5.41; Noviembre 2019).

133. Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Jean, Y.; Lledós, A.; Martín, M.; Oñate, E.; Tomàs, J. Synthesis, Characterization, and Theoretical Study of Stable Hydride-Azavinylidene Osmium(IV) Complexes. *Organometallics* **2000**, *19*, 3100–3108.

134. Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomàs, J. Formation and Stereochemistry of Octahedral Cationic Hydride-Azavinylidene Osmium(IV) Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2871–2883.

135. Dai, Q. X.; Seino, H.; Mizobe, Y. Tungsten(II) Alkylimido Complexes from Insertion of Nitriles into Tungsten Hydride: Alkylideneamido Intermediate Stage and Nitrene Group Transfer to Isocyanide. *Organometallics* **2012**, *31*, 4933–4936.

136. (a) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Formation of Imine-Vinylidene-Osmium(II) Derivatives by Hydrogen Transfer from Alkenyl Ligands to Azavinylidene Groups in Alkenyl-Azavinylidene-Osmium(IV) Complexes. *Organometallics* **2000**, *19*, 5454–5463. (b) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Oñate, E. Reactivity of the Imine-Vinylidene Complexes $\text{OsCl}_2(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{NH}=\text{CR}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ [$\text{CR}_2 = \text{CMe}_2, \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$]. *Organometallics* **2001**, *20*, 1545–1554. (c) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Δ^2 - and Δ^3 -Azaosmetine Complexes as Intermediates in the Stoichiometric Imination of Phenylacetylene with Oximes. *Organometallics* **2001**, *20*, 2294–2302. (d) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. One-Pot Synthesis for Osmium(II) Azavinylidene-Carbyne and Azavinylidene-Alkenylcarbyne Complexes Starting from an Osmium(II) Hydride-Azavinylidene Compound. *Organometallics* **2001**, *20*, 3283–3292.
137. Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Martín, M.; Maseras, F.; Osés, R.; Ruiz, N.; Tomàs, J. Synthesis and Characterization of Mixed-Phosphine Osmium Polyhydrides: Hydrogen Delocalization in $[\text{OsH}_5\text{P}_3]^+$ Systems. *Organometallics* **2001**, *20*, 5297–5309.
138. Gusev, D. G.; Kuhlman, R.; Sini, G.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. Distinct Structures for Ruthenium and Osmium Hydrido Halides: $\text{Os}(\text{H})_3\text{X}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Are Nonoctahedral Classical Trihydrides with Exchange Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2685–2686.
139. Kuhlman, R.; Clot, E.; Leforestier, C.; Streib, W. E.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. Quantum Exchange Coupling: A Hypersensitive Indicator of Weak Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10153–10169.
140. Buil, M. L.; Cardo, J. J.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. An Entry to Stable Mixed Phosphine-Osmium-NHC Polyhydrides. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5062–5070.
141. 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.
142. (a) Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Ruiz, N. Synthesis of New Hydride-Carbyne and Hydride-Vinylcarbyne Complexes of Osmium(II) by Reaction of $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}-i\text{Pr}_3)_2$ with Terminal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4683–4689. (b) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulias, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. Amide-Directed Formation of Five-Coordinate Osmium Alkylidenes from Alkynes. *Organometallics* **2016**, *35*, 91–99.
143. (a) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Modrego, F. J.; Oñate, E. Hydride-Alkenylcarbyne to Alkenylcarbene Transformation in Bisphosphine-Osmium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11184–11195. (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.

144. Ver por ejemplo: (a) Hermann, M.; Frenking, G. Carbones as Ligands in Novel Main-Group Compounds $E[C(NHC)_2]_2$ ($E=Be, B^+, C^{2+}, N^{3+}, Mg, Al^+, Si^{2+}, P^{3+}$): A Theoretical Study. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 3347–3356. (b) 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_2CCSO : Gas-Phase Generation, Structure, and Bonding Analysis. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 16566–16573. (c) Foroutan-Nejad, C.; Straka, M.; Fernández, I.; Frenking, G. Buckyball Difluoride $F_2@C_{60}^+$ -A Single-Molecule Crystal. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13931–13934.
145. Inicialmente también se consideró un enlace puro por compartición de electrones entre los fragmentos en estado cuartete, usando PMe_3 como modelo para los ligandos fosfinas. Sin embargo, dió lugar a la ΔE_{orb} más alta y por lo tanto fue descartado
146. Jerabek, P.; Schwerdtfeger, P.; Frenking, G. Dative and Electron-Sharing Bonding in Transition Metal Compounds. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 247–264.
147. (a) Gallop, M. A.; Riekard, C. E. F.; Roper, W. R. Synthesis and structure of an orthometallated ketazine complex of osmium, $OsH(CO)_2[(C_6H_3-p-Me)(p-tolyl)CN(C(p-tolyl)_2)](PPh_3)$. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 145–153. (b) Werner, H.; Daniel, T.; Braun, T.; Niirberg Five-membered OsC_3N heterocycles from osmium azavinylidenes as precursors. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 145–153. (c) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. Synthesis, X-ray Structure, and Protonation of $[Os(C_2Ph)\{NH=C(Ph)C_6H_4\}(CO)(P^iPr_3)_2]$. *Organometallics* **1995**, *14*, 2496–2500. (d) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I. $OsX\{NH=C(Ph)C_6H_4\}H_2(P^iPr_3)_2$ ($X = H, Cl, Br, I$): Nature of the H_2 Unit and Its Behavior in Solution. *Organometallics* **1998**, *17*, 4065–4076. (e) Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I. Reactions of $Os(\eta^5-C_5H_5)Cl(P^iPr_3)_2$ with $NH=CPh_2$ and PPh_3 : The Unit $Os(\eta^5-C_5H_5)(P^iPr_3)$ as Support for the Study of the Competitive Alkane-Arene Intramolecular C–H Activation. *Organometallics* **200**, *19*, 275–284. (f) Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tajada, M. A.; Ujaque, G. Ortho-CH Activation of Aromatic Ketones, Partially Fluorinated Aromatic Ketones, and Aromatic Imines by a Trihydride-Stannyl-Osmium(IV) Complex. *Organometallics* **2003**, *22*, 3753–3765.
148. (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Sola, E. Carbon-Carbon Coupling and Carbon-Hydrogen Activation Reactions in Bis(triisopropylphosphine)osmium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 89–99. (b) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lau, C.-P.; Jia, G. Isomerization of $CH_3C=CPh$ to Phenylallene Promoted by an Osmium Hydride Complex. *Organometallics* **2000**, *19*, 3466–3468. (c) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Reactions of a Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Osmium-Carbyne and -Carbene Derivatives with the Hydridotris(pyrazolyl)borate Ligand. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547–3555.

149. (a) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76. (b) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis pair chemistry of carbon, nitrogen and sulfur oxides. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641. (c) Stephan, D. W.; Erker, G. Frustrated Lewis Pair Chemistry: Development and Perspectives. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441. (d) Stephan, D. W. Frustrated Lewis Pairs: From Concept to Catalysis. *Accounts Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316. (e) Stephan, D. W. Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032. (f) Scott, D. J.; Fuchter, M. J.; Ashley, A. E. Designing effective 'frustrated Lewis pair' hydrogenation catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700.

150. Ver también: (a) Yepes, D.; Jaque, P.; Fernández, I. Deeper Insight into the Factors Controlling H₂ Activation by Geminal Aminoborane-Based Frustrated Lewis Pairs. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 18801–18809. (b) Yepes, D.; Jaque, P.; Fernández, I. Hydrogenation of Multiple Bonds by Geminal Aminoborane-Based Frustrated Lewis Pairs. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 8833–8840. (c) Cabrera-Trujillo, J. J.; Fernández, I. Influence of the Lewis Acid/Base Pairs on the Reactivity of Geminal E-CH₂-E' Frustrated Lewis Pairs. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 17823–17831. (d) Cabrera-Trujillo, J. J.; Fernández, I. Aromaticity can enhance the reactivity of P-donor/borole frustrated Lewis pairs. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 675–678.

151. Harvey, B. G.; Ernst, R. D. Transition-Metal Complexes with (C–C)→M Agostic Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1205–1226.

152. (a) Crabtree, R. H. The Organometallic Chemistry of Alkanes. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269. (b) Murakami, M.; Ito, Y. Cleavage of Carbon–Carbon Single Bonds by Transition Metals. *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 97–129. (c) Rybtchinski, B.; Milstein, D. Metal Insertion into C–C Bonds in Solution. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 870–883. (d) Ruhland, K. Transition-Metal-Mediated Cleavage and Activation of C–C Single Bonds. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2683–2706. (e) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A. U. Alkenyl-Assisted C³–C Bond Activation of Acetylacetonate Coordinated to Iridium. *Organometallics* **2017**, *36*, 4344–4347.

153. (a) Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Functionalization of Unstrained Carbon–Carbon Bonds. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8613–8661. (b) Wen, Q.; Lu, P.; Wang, Y. Recent advances in transition-metal-catalyzed C–CN bond activations. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 47806–47826.

154. (a) Churchill, D.; Shin, J. H.; Hascall, T.; Hahn, J. M.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G. The *Ansa* Effect in Permethylmolybdenocene Chemistry: A [Me₂Si] *Ansa* Bridge Promotes Intermolecular C–H and C–C Bond Activation. *Organometallics* **1999**, *18*, 2403–2406. (b) Yang, L. Z.; Li, Y.; Zhuang, X. M.; Jiang, L.; Chen, J. M.; Luck, R. L.; Lu, T. B. Mechanistic Studies of C–C Bond Cleavage of Nitriles by Dinuclear Metal Cryptates. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 12399–12407. (c) Guo, L. R.; Bao, S. S.; Li, Y. Z.; Zheng, L. M. Ag(I)-mediated formation of pyrophosphonate coupled

with C–C bond cleavage of acetonitrile. *Chem. Commun.* **2009**, 2893–2895. (d) Xu, F.; Tao, T.; Zhang, K.; Wang, X. X.; Huang, W.; You, X. Z. C–C bond cleavage in acetonitrile by copper(II)-bipyridine complexes and in situ formation of cyano-bridged mixed-valent copper complexes. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 3631–3645. (e) Heath, R.; Muller-Bunz, H.; Albrecht, M. Silver(I) NHC mediated C–C bond activation of alkyl nitriles and catalytic efficiency in oxazoline synthesis. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8699–8701.

155. Souillart, L.; Cramer, N. Catalytic C–C Bond Activations via Oxidative Addition to Transition Metals. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9410–9464.

156. Grochowski, M. R.; Morris, J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. C–CN Bond Activation of Benzonitrile with $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{dippe})]^-$. *Organometallics* **2011**, 30, 5604–5610.

157. Xu, H.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H. C–CN Bond Activation of Acetonitrile using Cobalt(I). *Organometallics* **2012**, 31, 1588–1590.

158. (a) Evans, M. E.; Li, T.; Jones, W. D. C–H vs C–C Bond Activation of Acetonitrile and Benzonitrile via Oxidative Addition: Rhodium vs Nickel and Cp^* vs Tp' ($\text{Tp}' = \text{Hydrotris}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl})\text{borate}$, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16278–16284. (b) Evans, M. E.; Jones, W. D. Controlling the Selectivity for C–H and C–CN Bond Activation at Rhodium: A DFT Examination of Ligand Effects. *Organometallics* **2011**, 30, 3371–3377.

159. (a) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. Cleavage of Carbon-Carbon Bonds in Aromatic Nitriles Using Nickel(0). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547–9555. (b) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. Kinetics, Thermodynamics, and Effect of BPh_3 on Competitive C–C and C–H Bond Activation Reactions in the Interconversion of Allyl Cyanide by $[\text{Ni}(\text{dippe})]$. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3627–3641. (c) Atesin, T. A.; Li, T.; Lachaize, S.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. Experimental and Theoretical Examination of C–CN and C–H Bond Activations of Acetonitrile Using Zerovalent Nickel. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7562–7569. (d) Schaub, T.; Doring, C.; Radius, U. Efficient nickel mediated carbon-carbon bond cleavage of organonitriles. *Dalton Trans* **2007**, 1993–2002. (e) Swartz, B. D.; Reinartz, N. M.; Brennessel, W. W.; García, J. J.; Jones, W. D. Solvent Effects and Activation Parameters in the Competitive Cleavage of C–CN and C–H Bonds in 2-Methyl-3-Butenenitrile Using $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8548–8554. (f) Li, T.; García, J. J.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. C–CN Bond Activation of Aromatic Nitriles and Fluxionality of the η^2 -Arene Intermediates: Experimental and Theoretical Investigations. *Organometallics* **2010**, 29, 2430–2445. (g) Fang, X.; Yu, P.; Morandi, B. Catalytic reversible alkene-nitrile interconversion through controllable transfer hydrocyanation. *Science* **2016**, 351, 832–836. (h) Ni, S.-F.; Yang, T.-L.; Dang, L. Transfer Hydrocyanation by Nickel(0)/Lewis Acid Cooperative Catalysis, Mechanism Investigation, and Computational Prediction of Shuttle Catalysts. *Organometallics* **2017**, 36, 2746–2754.

160. Munjanja, L.; Torres-López, C.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. C–CN Bond Cleavage Using Palladium Supported by a Dippe Ligand. *Organometallics* **2016**, *35*, 2010–2013.
161. Swartz, B. D.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. C–CN vs C–H Cleavage of Benzonitrile Using [(dippe)PtH]₂. *Organometallics* **2011**, *30*, 1523–1529.
162. Nakazawa, H.; Itazaki, M.; Kamata, K.; Ueda, K. Iron-Complex-Catalyzed C–C Bond Cleavage of Organonitriles: Catalytic Metathesis Reaction between H–Si and R–CN Bonds to Afford R–H and Si–CN Bonds. *Chem.-Asian J.* **2007**, *2*, 882–888.
163. Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. A Mechanistic Investigation of the Carbon-Carbon Bond Cleavage of Aryl and Alkyl Cyanides Using a Cationic Rh(III) Silyl Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808–9813.
164. 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.
165. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990.
166. Braunschweig, H.; Fernández, I.; Frenking, G.; Radacki, K.; Seeler, F. Synthesis and Electronic Structure of a Ferrocenyl Ferrocene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
167. Taylor, A. R.; Katritzky, R. J. K. Comprehensive Organic Functional Group Transformations II. In *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*; Elsevier: Oxford, 2005; pp 255–300.
168. Solomons, G., Fryhle, C. *Organic Chemistry*; Wiley: New York, 2000.
169. Abdel-Magid, A. F.; Mehrman, S. J. A Review on the Use of Sodium Triacetoxyborohydride in the Reductive Amination of Ketones and Aldehydes. *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 971–1031.
170. Werkmeister, S.; Junge, K.; Beller, M. Catalytic Hydrogenation of Carboxylic Acid Esters, Amides, and Nitriles with Homogeneous Catalysts. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 289–302.
171. (a) Elangovan, S.; Topf, C.; Fischer, S.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Baumann, W.; Ludwig, R.; Junge, K.; Beller, M. Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones, and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809–8814. (b) Weber, S.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Old Concepts, New Application - Additive-Free Hydrogenation of Nitriles Catalyzed by an Air Stable Alkyl Mn(I) Complex. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 5412–5420. (c) Garduño, J. A.; García, J. J. Non-Pincer Mn(I) Organometallics for the Selective Catalytic Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 392–401.

172. Rajesh, K.; Dudle, B.; Blacque, O.; Berke, H. Homogeneous Hydrogenations of Nitriles Catalyzed by Rhenium Complexes. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1479–1484.
173. (a) Bornschein, C.; Werkmeister, S.; Wendt, B.; Jiao, H.; Alberico, E.; Baumann, W.; Junge, H.; Junge, K.; Beller, M. Mild and selective hydrogenation of aromatic and aliphatic (di)nitriles with a well-defined iron pincer complex. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4111. (b) Chakraborty, S.; Leitus, G.; Milstein, D. Selective hydrogenation of nitriles to primary amines catalyzed by a novel iron complex. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1812–1815. (c) Lange, S.; Elangovan, S.; Cordes, C.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Junge, H.; Bachmann, S.; Scalone, M.; Topf, C.; Junge, K.; Beller, M. Selective catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines using iron pincer complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4768–4772.
174. (a) Neumann, J.; Bornschein, C.; Jiao, H.; Junge, K.; Beller, M. Hydrogenation of Aliphatic and Aromatic Nitriles Using a Defined Ruthenium PNP Pincer Catalyst. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5944–5948. (b) Saha, S.; Kaur, M.; Singh, K.; Bera, J. K. Selective hydrogenation of nitriles to secondary amines catalyzed by a pyridyl-functionalized and alkenyl-tethered NHC-Ru(II) complex. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *812*, 87–94.
175. (a) Mukherjee, A.; Srimani, D.; Chakraborty, S.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Selective Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines Catalyzed by a Cobalt Pincer Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888–8891. (b) Tokmic, K.; Jackson, B. J.; Salazar, A.; Woods, T. J.; Fout, A. R. Cobalt-Catalyzed and Lewis Acid-Assisted Nitrile Hydrogenation to Primary Amines: A Combined Effort. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13554–13561.
176. Yoshida, T.; Okano, T.; Otsuka, S. Catalytic Hydrogenation of Nitriles and Dehydrogenation of Amines with the Rhodium(I) Hydrido Compounds $[\text{RhH}(\text{PPr}^i_3)_3]$ and $[\text{Rh}_2\text{H}_2(\mu\text{-N}_2)\{\text{P}(\text{cyclohexyl})_3\}_4]$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 870–871.
177. Chin, S. C.; Lee, B. Hydrogenation of nitriles with iridium-triphenylphosphine complexes. *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 135–140.
178. Bose, A.; Saha, C. R. Orthometalated Palladium(II) Complex-Catalysed Reduction of Nitroalkanes and Nitriles. *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 271–283.
179. (a) Li, H.; Al-Dakhil, A.; Lupp, D.; Gholap, S. S.; Lai, Z.; Liang, L.-C.; Huang, K.-W. Cobalt-Catalyzed Selective Hydrogenation of Nitriles to Secondary Imines. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6430–6435. (b) Dai, H.; Guan, H. Switching the Selectivity of Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of Nitriles. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9125–9130.
180. (a) Kolb, H. C.; Vannieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. Catalytic Asymmetric Dihydroxylation. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547. (b) Heravi, M. M.; Zadsirjan, V.; Esfandyari, M.;

Lashaki, T. B. Applications of sharpless asymmetric dihydroxylation in the total synthesis of natural products. *Tetrahedron-Asymmetr.* **2017**, *28*, 987–1043.

181. (a) Sánchez-Delgado, R. A.; Rosales, M.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. Homogeneous catalysis by osmium complexes. A review. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1995**, *96*, 231–243. (b) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, A. M.; Oliván, M. Alkyne-Coupling Reactions Catalyzed by OsHCl(CO)(PⁱPr₃)₂ in the Presence of Diethylamine. *Organometallics* **2001**, *20*, 3202–3205. (c) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. N-heterocyclic Carbene-Osmium Complexes for Olefin Metathesis Reactions. *Organometallics* **2005**, *24*, 4343–4346. (d) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. Osmium-Catalyzed Allylic Alkylation. *Organometallics* **2008**, *27*, 4892–4902. (e) Batuecas, M.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oñate, E. Redox Isomerization of Allylic Alcohols Catalyzed by Osmium and Ruthenium Complexes Containing a Cyclopentadienyl Ligand with a Pendant Amine or Phosphoramidite Group: X-ray Structure of an η^3 -1-Hydroxyallyl-Metal-Hydride Intermediate. *Organometallics* **2010**, *29*, 2166–2175. (f) Varela-Fernández, A.; García-Yebra, C.; Varela, J. A.; Esteruelas, M. A.; Saá, C. Osmium-Catalyzed 7-endo Heterocyclization of Aromatic Alkynols into Benzoxepines. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4278–4281. (g) Wu, L.; Liu, Q.; Spannenberg, A.; Jackstell, R.; Beller, M. Highly regioselective osmium-catalyzed hydroformylation. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3080–3082. (h) Álvarez-Pérez, A.; González-Rodríguez, C.; García-Yebra, C.; Varela, J. A.; Oñate, E.; Esteruelas, M. A.; Saá, C. Catalytic Cyclization of *o*-Alkynyl Phenethylamines via Osmacyclopropene Intermediates: Direct Access to Dopaminergic 3-Benzazepines. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13357–13361. (i) Batuecas, M.; Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; López, A. M.; Oñate, E. Aromatic Osmacyclopropenefuran Bicycles and Their Relevance for the Metal-Mediated Hydration of Functionalized Allenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13749–13753. (j) González-Fernández, R.; Crochet, P.; Cadierno, V.; Menéndez, M. I.; López, R. Phosphinous Acid-Assisted Hydration of Nitriles: Understanding the Controversial Reactivity of Osmium and Ruthenium Catalysts. *Chem-Eur. J.* **2017**, *23*, 15210–15221.

182. (a) Andriollo, A.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Sánchez-Delgado, R. A.; Sola, E.; Valero, C.; Werner, H. Kinetic and Mechanistic Investigation of the Sequential Hydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by OsHCl(CO)(PR₃)₂ [PR₃ = PMe-*t*-Bu₂ and P-*i*-Pr₃]. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431–7437. (b) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C. Hydrogenation of Benzylideneacetone Catalyzed by OsHCl(CO)(PR₃)₂ (PR₃ = P-*i*-Pr₃, PMe-*t*-Bu₂): New Roles of Dihydrogen Complexes in Homogeneous Catalytic-Hydrogenation. *Organometallics* **1992**, *11*, 3362–3369. (c) 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. (d) Chelucci, G.; Baldino, S.; Baratta, W. Recent Advances in Osmium-Catalyzed Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions. *Accounts Chem. Res.* **2015**, *48*, 363–379.

183. (a) Spasyuk, D.; Gusev, D. G. Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Ethanol and Hydrogenation of Esters and Imines. *Organometallics* **2012**, *31*, 5239–5242. (b) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Osmium-Promoted Dehydrogenation of Amine-Boranes and B–H Bond Activation of the Resulting Amino-Boranes. *Organometallics* **2014**, *33*, 1104–1107. (c) Spasyuk, D.; Vicent, C.; Gusev, D. G. Chemoselective Hydrogenation of Carbonyl Compounds and Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3743–3746. (d) Chelucci, G. Ruthenium and osmium complexes in C–C bond-forming reactions by borrowing hydrogen catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *331*, 1–36.
184. Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Preparation, X-ray Structure, and Reactivity of an Osmium-Hydroxo Complex Stabilized by an N-Heterocyclic Carbene Ligand: A Base-Free Catalytic Precursor for Hydrogen Transfer from 2-Propanol to Aldehydes. *Organometallics* **2008**, *27*, 3240–3247.
185. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Pastor, I. M.; Yus, M. Osmium Catalyst for the Borrowing Hydrogen Methodology: α -Alkylation of Arylacetonitriles and Methyl Ketones. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2072–2075.
186. Buil, M. L.; Cadierno, V.; Esteruelas, M. A.; Gimeno, J.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Oñate, E. Selective Hydration of Nitriles to Amides Promoted by an Os-NHC Catalyst: Formation and X-ray Characterization of η^2 -Amidate Intermediates. *Organometallics* **2012**, *31*, 6861–6867.
187. Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892.
188. Las energías libres de Gibbs están probablemente sesgadas por problemas en la sobreestimación de la entropía. Ver: (a) Cooper, J.; Ziegler, T. A Density Functional Study of S_N2 Substitution at Square-Planar Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6614. (b) Di Tommaso, S.; Tognetti, V.; Sicilia, E.; Adamo, C.; Russo, N. Computational Study of Alkynes Insertion into Metal-Hydride Bonds Catalyzed by Bimetallic Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9875–9883.
189. Greenberg, A.; Breneman, C. M.; Liebman, J. F. Eds. *The Amide Linkage: Structural Significance in Chemistry, Biochemistry, and Material Science*, John Wiley and Sons: New York, 2000.
190. (a) Kovács, E.; Rózsa, B.; Csomos, A.; Csizmadia, I. G.; Mucsi, Z. Amide Activation in Ground and Excited States. *Molecules* **2018**, *23*, 2859. (b) Nagaraaj, P.; Vijayakumar, V. Oxidation of amine α -carbon to amide: A review on direct methods to access the amide functionality. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2570–2599. (c) Massolo, E.; Pirola, M.; Benaglia, M. Amide Bond Formation Strategies: Latest Advances on a Dateless Transformation. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4641–4651.
191. De Figueiredo, R. M.; Suppo, J.-S.; Campagne, J.-M. Nonclassical Routes for Amide Bond Formation. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12029–12122.

192. Kettler, P. B. Platinum Group Metals in Catalysis: Fabrication of Catalysts and Catalyst Precursors. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 342–354.
193. (a) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. Additions to Metal-Activated Organonitriles. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771–1802. (b) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. Metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1–21. (c) Ahmed, T. J.; Knapp, S. M. M.; Tyler, D. R. Frontiers in catalytic nitrile hydration: nitrile and cyanohydrin hydration catalyzed by homogeneous organometallic complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 949–974. (d) García-Álvarez, R.; Francos, J.; Tomás-Mendivil, E.; Crochet, P.; Cadierno, V. Metal-catalyzed nitrile hydration reactions: The specific contribution of ruthenium. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *771*, 93–104. (e) González-Fernández, R.; Crochet, P.; Cadierno, V. Arene-ruthenium(II) and osmium(II) complexes as catalysts for nitrile hydration and aldoxime rearrangement reactions. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *517*, 120180.
194. Para algunos ejemplos seleccionados ver: (a) Kaminskaia, N. V.; Kostic, N. M. Nitrile hydration catalysed by palladium(II) complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3677–3686. (b) Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Tyler, D. R. Organometallic Chemistry in Aqueous Solution. Hydration of Nitriles to Amides Catalyzed by a Water-Soluble Molybdocene, $(\text{MeCp})_2\text{Mo}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$. *Organometallics* **2003**, *22*, 1203–1211. (c) Cariati, E.; Dragonetti, C.; Manassero, L.; Roberto, D.; Tessore, F.; Lucenti, E. Efficient catalytic hydration of acetonitrile to acetamide using $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204–205*, 279–285. (d) García-Álvarez, R.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Arene-Ruthenium(II) Complexes Containing Inexpensive Tris(dimethylamino)phosphine: Highly Efficient Catalysts for the Selective Hydration of Nitriles into Amides. *Organometallics* **2011**, *30*, 5442–5451. (e) Li, Z.; Wang, L.; Zhou, X. An Efficient and Practical Protocol for Catalytic Hydrolysis of Nitriles by a Copper(I) Complex in Water. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 584–588. (f) Ma, X. Y.; He, Y.; Hu, Y. L.; Lu, M. Copper(II)-catalyzed hydration of nitriles with the aid of acetaldoxime. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 449–452. (g) Tomás-Mendivil, E.; García-Álvarez, R.; Vidal, C.; Crochet, P.; Cadierno, V. Exploring Rhodium(I) Complexes $[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ (COD = 1,5-Cyclooctadiene) as Catalysts for Nitrile Hydration Reactions in Water: The Aminophosphines Make the Difference. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1901–1910. (h) Ferrer, I.; Fontrodona, X.; Rodríguez, M.; Romero, I. Ru(II)-dmsO complexes containing azole-based ligands: synthesis, linkage isomerism and catalytic behaviour. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3163–3174. (i) González-Fernández, R.; Crochet, P.; Cadierno, V. Cymene-Osmium(II) Complexes with Amino-Phosphane Ligands as Precatalysts for Nitrile Hydration Reactions. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 4324–4329. (j) González-Fernández, R.; Crochet, P.; Cadierno, V. Synthesis of β -hydroxyamides through ruthenium-catalyzed hydration/transfer hydrogenation of β -ketonitriles in water: Scope and limitations. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *896*, 90–101. (k) Ounkham, W. L.; Weeden, J. A.; Frost, B. J. Aqueous-Phase Nitrile Hydration Catalyzed by an In Situ Generated Air-Stable Ruthenium Catalyst. *Chem. - Eur. J.*

2019, *25*, 10013–10020. (l) Vyas, K. M.; Mandal, P.; Singh, R.; Mobin, S. M.; Mukhopadhyay, S. Arene-ruthenium(II)-phosphine complexes: Green catalysts for hydration of nitriles under mild conditions. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *112*, 107698.

195. Ver por ejemplo: (a) Gulyás, H.; Rivilla, I.; Curreli, S.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M. Highly active, chemo- and enantioselective Pt-SPO catalytic systems for the synthesis of aromatic carboxamides. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3822–3828. (b) Jia, W. G.; Ling, S.; Fang, S. J.; Sheng, E. H. Half-sandwich ruthenium complexes with oxygen–nitrogen mixed ligands as efficient catalysts for nitrile hydration reaction. *Polyhedron* **2017**, *138*, 1–6. (c) Guo, B.; de Vries, J. G. Otten, E. Hydration of nitriles using a metal-ligand cooperative ruthenium pincer catalyst. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10647–10652.

196. Ver por ejemplo: (a) Oshiki, T.; Yamashita, H.; Sawada, K.; Utsunomiya, M.; Takahashi, K.; Takai, K. Dramatic Rate Acceleration by a Diphenyl-2-Pyridylphosphine Ligand in the Hydration of Nitriles Catalyzed by Ru(acac)₂ Complexes. *Organometallics* **2005**, *24*, 6287–6290. (b) Šmejkal, T.; Breit, B. Self-Assembled Bidentate Ligands for Ruthenium-Catalyzed Hydration of Nitriles. *Organometallics* **2007**, *26*, 2461–2464. (c) Kiyota, S.; Kobori, T.; Soeta, H.; Ichikawa, Y.-i.; Komine, N.; Komiya, S.; Hirano, M. Synthesis of and catalytic nitrile hydration by a cationic tris(μ -hydroxo)diruthenium(II) complex having PMe₃ ligands. *Polyhedron* **2016**, *120*, 3–10.

197. Ver por ejemplo: (a) Leung, C. W.; Zheng, W.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. Mechanism of Catalytic Hydration of Nitriles with Hydrotris(pyrazolyl)borato (Tp) Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2008**, *27*, 4957–4969. (b) Ramón, R. S.; Marion, N.; Nolan, S. P. Gold Activation of Nitriles: Catalytic Hydration to Amides. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 8695–8697. (c) Gómez-Suárez, A.; Oonishi, Y.; Meiries, S.; Nolan, S. P. [{Au(NHC)}₂(μ -OH)][BF₄]: Silver-Free and Acid-Free Catalysts for Water-Inclusive Gold-Mediated Organic Transformations. *Organometallics* **2013**, *32*, 1106–1111. (d) Borau-García, J.; Gutsulyak, D. V.; Burford, R. J.; Piers, W. E. Selective hydration of nitriles to amides catalysed by PCP pincer supported nickel(II) complexes. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12082–12085. (e) Yao, C.; Chakraborty, P.; Aresu, E.; Li, H.; Guan, C.; Zhou, C.; Liang, L. C.; Huang, K. W. Monomeric nickel hydroxide stabilized by a sterically demanding phosphorus-nitrogen PN³P-pincer ligand: synthesis, reactivity and catalysis. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16057–16065. (f) Czégéni, C. E.; De, S.; Udvardy, A.; Derzsi, N. J.; Papp, G.; Papp, G.; Joó, F. Selective Hydration of Nitriles to Corresponding Amides in Air with Rh(I)-N-Heterocyclic Complex Catalysts. *Catalysts* **2020**, *10*, 125.

198. Ma, X.; He, Y.; Lu, M. Efficient Mo(VI)-Catalyzed Hydration of Nitrile with Acetaldoxime. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 474–480.

199. (a) Stepanenko, I. N.; Cebrián-Losantos, B.; Arion, V. B.; Krokhin, A. A.; Nazarov, A. A.; Keppler, B. K. The Complexes [OsCl₂(azole)₂(dmsO)₂] and [OsCl₂(azole)(dmsO)₃]: Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties and Catalytic Hydration of Chloronitriles. *Eur. J. Inorg. Chem.*

2007, 2, 400–411. (b) Ashraf, S. M.; Kandioller, W.; Mendoza-Ferri, M.-G.; Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K. The Hydration of Chloroacetonitriles Catalyzed by Mono- and Dinuclear Ru^{II}- and Os^{II}-Arene Complexes. *Chem. Biodivers.* **2008**, 5, 2060–2066. (c) Crestani, M. G.; Steffen, A.; Kenwright, A. M.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. Oxidative Addition of X–H (X = C, N, O) Bonds to [Ir(PMe₃)₄]Cl and Catalytic Hydration of Acetonitrile Using Its Peroxo Derivative, [Ir(O₂)(PMe₃)₄]Cl, as Catalyst Precursor. *Organometallics* **2009**, 28, 2904–2914. (d) Ahmed, T. J.; Fox, B. R.; Knapp, S. M. M.; Yelle, R. B.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. Investigation of the Reactivity of Pt Phosphinito and Molybdocene Nitrile Hydration Catalysts with Cyanohydrins. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7828–7837. (e) Daw, P.; Sinha, A.; Rahaman, S. M. W.; Dinda, S.; Bera, J. K. Bifunctional Water Activation for Catalytic Hydration of Organonitriles. *Organometallics* **2012**, 31, 3790–3797. (f) Zhang, S.; Xu, H.; Lou, C.; Senan, A. M.; Chen, Z.; Yin, G. Efficient Bimetallic Catalysis of Nitrile Hydration to Amides with a Simple Pd(OAc)₂/Lewis Acid Catalyst at Ambient Temperature. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1870–1875.

200. (a) Fung, W. K.; Huang, X.; Man, M. L.; Ng, S. M.; Hung, M. Y.; Lin, Z.; Lau, C. P. Dihydrogen-Bond-Promoted Catalysis: Catalytic Hydration of Nitriles with the Indenylruthenium Hydride Complex (η^5 -C₉H₇)Ru(dppm)H (dppm = Bis(diphenylphosphino)methane). *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11539–11544. (b) Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J. Selective Ruthenium-Catalyzed Hydration of Nitriles to Amides in Pure Aqueous Medium under Neutral Conditions. *Chem. - Eur. J.* **2008**, 14, 6601–6605. (c) Martín, M.; Horváth, H.; Sola, E.; Kathó, A.; Joó, F. Water-Soluble Triisopropylphosphine Complexes of Ruthenium(II): Synthesis, Equilibria, and Acetonitrile Hydration. *Organometallics* **2009**, 28, 561–566. (d) García-Álvarez, R.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Arene-Ruthenium(II) Complexes Containing Amino-Phosphine Ligands as Catalysts for Nitrile Hydration Reactions. *Organometallics* **2010**, 29, 3955–3965. (e) Cadierno, V.; Díez, J.; Francos, J.; Gimeno, J. Bis(allyl)ruthenium(IV) Complexes Containing Water-Soluble Phosphane Ligands: Synthesis, Structure, and Application as Catalysts in the Selective Hydration of Organonitriles into Amides. *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16, 9808–9817. (f) Cavarzan, A.; Scarso, A.; Strukul, G. Efficient nitrile hydration mediated by Ru^{II} catalysts in micellar media. *Green Chem.* **2010**, 12, 790–794. (g) García-Álvarez, R.; Francos, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Ibuprofenamide: a convenient method of synthesis by catalytic hydration of 2-(4-isobutylphenyl)propionitrile in pure aqueous medium. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4218–4220. (h) Muranaka, M.; Hyodo, I.; Okumura, W.; Oshiki, T. 2-Diphenylphosphanyl-4-pyridyl(dimethyl)dmine as an effective ligand for the ruthenium(II) complex catalyzed homogeneous hydration of nitriles under neutral conditions. *Catal. Today* **2011**, 164, 552–555. (i) Lee, W.-C.; Frost, B. J. Aqueous and biphasic nitrile hydration catalyzed by a recyclable Ru(II) complex under atmospheric conditions. *Green Chem.* **2012**, 14, 62–66. (j) García-Álvarez, R.; García-Garrido, S. E.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Arene-Ruthenium(II) and Bis(allyl)-Ruthenium(IV) Complexes Containing 2-(Diphenylphosphanyl)Pyridine Ligands: Potential Catalysts for Nitrile Hydration

Reactions? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4218–4230. (k) Knapp, S. M. M.; Sherbow, T. J.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. Cyanohydrin Hydration with $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}_2\text{PR}_3]$ Complexes. *Organometallics* **2012**, *31*, 2941–2944. (l) Kumar, D.; Masitas, C. A.; Nguyen, T. N.; Grapperhaus, C. A. Bioinspired catalytic nitrile hydration by dithiolato, sulfinato/thiolato, and sulfenato/sulfinato ruthenium complexes. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 294–296. (m) García-Álvarez, R.; Zablocka, M.; Crochet, P.; Duhayon, C.; Majoral, J.-P.; Cadierno, V. Thiazolyl-phosphine hydrochloride salts: effective auxiliary ligands for ruthenium-catalyzed nitrile hydration reactions and related amide bond forming processes in water. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2447–2456. (n) Knapp, S. M. M.; Sherbow, T. J.; Yelle, R. B.; Zakharov, L. N.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. Mechanistic Investigations and Secondary Coordination Sphere Effects in the Hydration of Nitriles with $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2\text{PR}_3]$ Complexes. *Organometallics* **2013**, *32*, 824–834. (o) Knapp, S. M. M.; Sherbow, T. J.; Yelle, R. B.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. Catalytic Nitrile Hydration with $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}_2(\text{PR}_2\text{R}')]]$ Complexes: Secondary Coordination Sphere Effects with Phosphine Oxide and Phosphinite Ligands. *Organometallics* **2013**, *32*, 3744–3752. (p) Lee, W.-C.; Sears, J. M.; Enow, R. A.; Eads, K.; Krogstad, D. A.; Frost, B. J. Hemilabile β -Aminophosphine Ligands Derived from 1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane: Application in Aqueous Ruthenium Catalyzed Nitrile Hydration. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1737–1746. (q) Ferrer, I.; Rich, J.; Fontrodona, X.; Rodríguez, M.; Romero, I. Ru(II) complexes containing dmso and pyrazolyl ligands as catalysts for nitrile hydration in environmentally friendly media. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13461–13469. (r) Tomás-Mendivil, E.; Menéndez-Rodríguez, L.; Francos, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Investigation of binap-based hydroxyphosphine arene-ruthenium(II) complexes as catalysts for nitrile hydration. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 63466–63474. (s) Bolyog-Nagy, E.; Udvardy, A.; Joó, F.; Kathó, A. Efficient and selective hydration of nitriles to amides in aqueous systems with Ru(II)-phosphaurotropine catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3615–3617. (t) Sears, J. M.; Lee, W.-C.; Frost, B. J. Water soluble diphosphine ligands based on 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA-PR₂): Synthesis, coordination chemistry, and ruthenium catalyzed nitrile hydration. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 248–257. (u) Tomás-Mendivil, E.; Cadierno, V.; Menéndez, M. I.; López, R. Unmasking the Action of Phosphinous Acid Ligands in Nitrile Hydration Reactions Catalyzed by Arene-Ruthenium(II) Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 16874–16886. (v) González-Fernández, R.; González-Liste, P. J.; Borge, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Chlorophosphines as auxiliary ligands in ruthenium-catalyzed nitrile hydration reactions: application to the preparation of β -ketoamides. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4398–4409. (w) Tomás-Mendivil, E.; Francos, J.; González-Fernández, R.; González-Liste, P. J.; Borge, J.; Cadierno, V. Bis(allyl)-ruthenium(IV) complexes with phosphinous acid ligands as catalysts for nitrile hydration reactions. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13590–13603.

201. (a) Jensen, C. M.; Trogler, W. C. Kinetics and Mechanism of Nitrile Hydration Catalyzed by Unhindered Hydridobis(phosphine)platinum(II) Complexes. Regioselective Hydration of Acrylonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 723–729. (b) Kim, J. H.; Britten, J.; Chin, J. Kinetics and

Mechanism of a Co(III) Complex Catalyzed Hydration of Nitriles. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3618–3622. (c) Yi, C. S.; Zeczycki, T. N.; Lindeman, S. V. Kinetic, Spectroscopic, and X-Ray Crystallographic Evidence for the Cooperative Mechanism of the Hydration of Nitriles Catalyzed by a Tetranuclear Ruthenium- μ -Oxo- μ -Hydroxo Complex. *Organometallics* **2008**, *27*, 2030–2035. (d) Singh, K.; Sarbajna, A.; Dutta, I.; Pandey, P.; Bera, J. K. Hemilability-Driven Water Activation: A Ni^{II} Catalyst for Base-Free Hydration of Nitriles to Amides. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 7761–7771.

202. Swartz, R. D.; Coggins, M. K.; Kaminsky, W.; Kovacs, J. A. Nitrile Hydration by Thiolate- and Alkoxide-Ligated Co-NHase Analogues. Isolation of Co(III)-Amidate and Co(III)-Iminol Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3954–3963.

203. (a) Tílvez, E.; Menéndez, M. I.; López, R. On the Mechanism of the [Cp₂Mo(OH)(OH₂)]⁺-Catalyzed Nitrile Hydration to Amides: A Theoretical Study. *Organometallics* **2012**, *31*, 1618–1626. (b) Tílvez, E.; Menéndez, M. I.; López, R. Unraveling the Reaction Mechanism on Nitrile Hydration Catalyzed by [Pd(OH₂)₄]²⁺: Insights from Theory. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7541–7549.

204. (a) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. A New Homogeneous Platinum Containing Catalyst for the Hydrolysis of Nitriles. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8657–8660. (b) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. The catalytic hydration of nitriles to amides using a homogeneous platinum phosphinito catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 249–261. (c) Cadierno, V. Synthetic Applications of the Parkins Nitrile Hydration Catalyst [PtH{(PMe₂O)₂H}(PMe₂OH)]: A Review. *Appl. Sci.* **2015**, *5*, 380–401.

205. Xing, X.; Xu, C.; Chen, B.; Li, C.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H. Highly Active Platinum Catalysts for Nitrile and Cyanohydrin Hydration: Catalyst Design and Ligand Screening via High-Throughput Techniques. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17782–17789.

206. Fan, X.-N.; Deng, W.; Liu, Z.-J.; Yao, Z.-J. Half-Sandwich Iridium Complexes for the One-Pot Synthesis of Amides: Preparation, Structure, and Diverse Catalytic Activity. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16582–16590.

207. Valencia, M.; Merinero, A. D.; Lorenzo-Aparicio, C.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Onãte, E. Osmium-Promoted σ -Bond Activation Reactions on Nucleosides. *Organometallics* **2020**, *39*, 312–323.

208. Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Hydroxide complexes of the late transition metals: Organometallic chemistry and catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 278–294.

209. 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.

210. (a) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. The σ -CAM Mechanism: σ Complexes as the Basis of σ -Bond Metathesis at Late-Transition-Metal Centers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592. (b) Alcaraz, G.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. Bis σ -Bond Dihydrogen and Borane Ruthenium Complexes: Bonding Nature, Catalytic Applications, and Reversible Hydrogen Release. *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42*, 1640–1649. (c) Pandey, K. Transition metal– σ -borane complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 37–55.
211. (a) Hesp, K. D.; Kannemann, F. O.; Rankin, M. A.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. Probing Mesitylborane and Mesitylborate Ligation Within the Coordination Sphere of Cp*Ru(P^{*i*}Pr₃)⁺: A Combined Synthetic, X-ray Crystallographic, and Computational Study. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2431–2444. (b) Bénac-Lestrielle, G.; Helmstedt, U.; Vendier, L.; Alcaraz, G.; Clot, E.; Sabo-Etienne, S. Dimethylaminoborane (H₂BNMe₂) Coordination to Late Transition Metal Centers: Snapshots of the B–H Oxidative Addition Process. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11039–11045. (c) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E. Hydroboration and Hydrogenation of an Osmium–Carbon Triple Bond: Osmium Chemistry of a Bis- σ -Borane. *Organometallics* **2015**, *34*, 547–550.
212. Kumar, A.; Beattie, N. A.; Pike, S. D.; Macgregor, S. A.; Weller, A. S. The Simplest Amino-borane H₂B=NH₂ Trapped on a Rhodium Dimer: Pre-Catalysts for Amine-Borane Dehydropolymerization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6651–6656.
213. (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Borinium Cations as σ -B-H Ligands in Osmium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5600–5601. (b) 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. (c) Pandey, K. K. What is the best bonding model of the (σ -H-BR) species bound to a transition metal? Bonding analysis in complexes [(H)₂Cl(PMe₃)₂M(σ -H-BR)] (M = Fe, Ru, Os). *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3278–3286.
214. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Elongated σ -Borane versus σ -Borane in Pincer–POP–Osmium Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 2298–2307.
215. (a) Miyada, T.; Huang Kwan, E.; Yamashita, M. Synthesis, Structure, and Bonding Properties of Ruthenium Complexes Possessing a Boron-Based PBP Pincer Ligand and Their Application for Catalytic Hydrogenation. *Organometallics* **2014**, *33*, 6760–6770. (b) Drover, M. W.; Bowes, E. G.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S. Phosphoramidate-Supported Cp*Ir^{III} Aminoborane H₂B=NR₂ Complexes: Synthesis, Structure, and Solution Dynamics. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 6793–6797.
216. Cuando las trayectorias de enlace se disponen en un ciclo de átomos enlazados se localiza un punto crítico adicional (punto crítico de anillo, RCP) en el interior del anillo.

217. (a) Hebden, T. J.; Denney, M. C.; Pons, V.; Piccoli, P. M. B.; Koetzle, T. F.; Schultz, A. J.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. σ -Borane Complexes of Iridium: Synthesis and Structural Characterization. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10812–10820. (b) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. B–H activation and H–H formation: two consecutive heterolytic processes on an osmium-hydrogensulfide bond. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7543–7545.

218. (a) Alcaraz, G.; Clot, E.; Helmstedt, U.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Mesitylborane as a Bis(σ -B-H) Ligand: An Unprecedented Bonding Mode to a Metal Center. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8704–8705. (b) Gloaguen, Y.; Alcaraz, G.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. Tert-butylborane: A bis (σ -B–H) ligand in ruthenium hydride chemistry. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2839–2841. (c) Douglas, T. M.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S.; Yang, X.; Hall, M. B. Monomeric and Oligomeric Amine-Borane σ -Complexes of Rhodium. Intermediates in the Catalytic Dehydrogenation of Amine-Boranes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440–15456. (d) Alcaraz, G.; Vendier, L.; Clot, E.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium Bis(σ -B-H) aminoborane complexes from dehydrogenation of amine-boranes: trapping of H₂B-NH₂. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 918–920. (e) Alcaraz, G.; Chaplin, A. B.; Stevens, C. J.; Clot, E.; Vendier, L.; Weller, A. S.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium, Rhodium, and Iridium Bis(σ -B–H) Diisopropylaminoborane Complexes. *Organometallics* **2010**, *29*, 5591–5595. (f) Tang, C. Y.; Thompson, A. L.; Aldridge, S. Dehydrogenation of Saturated CC and BN Bonds at Cationic N-Heterocyclic Carbene Stabilized M(III) Centers (M = Rh, Ir). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10578–10591. (g) Stevens, C. J.; Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S.; Macgregor, S. A.; Ward, B.; McKay, D.; Alcaraz, G.; Sabo-Etienne, S. [Ir(PCy₃)₂(H)₂(H₂B-NMe₂)]⁺ as a Latent Source of Aminoborane: Probing the Role of Metal in the Dehydrocoupling of H₃BNMe₂H and Retrodimerisation of [H₂BNMe₂]₂. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 3011–3020. (h) Tang, C. Y.; Phillips, N.; Bates, J. I.; Thompson, A. L.; Gutmann, M. J.; Aldridge, S. Dimethylamine borane dehydrogenation chemistry: syntheses, X-ray and neutron diffraction studies of 18-electron aminoborane and 14-electron aminoboryl complexes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8096–8098. (i) Gloaguen, Y.; Bénac-Lestrelle, G.; Vendier, L.; Helmstedt, U.; Clot, E.; Alcaraz, G.; Sabo-Etienne, S. Monosubstituted Borane Ruthenium Complexes RuH₂(η^2 : η^2 -H₂BR)(PR'₃)₂: A General Approach to the Geminal Bis(σ -B–H) Coordination Mode. *Organometallics* **2013**, *32*, 4868–4877. (j) Phillips, N.; Tang, C. Y.; Tirfoin, R.; Kelly, M. J.; Thompson, A. L.; Gutmann, M. J.; Aldridge, S. Modulating reactivity in iridium bis(N-heterocyclic carbene) complexes: influence of ring size on E–H bond activation chemistry. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12288–12298.

219. (a) 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 [Nb(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂(η^2 -H₂BR₂)] (R₂ = O₂C₆H₄, C₈H₁₄, H₂) Complexes. A Combined Experimental and Theoretical Study. *Organometallics* **2000**, *10*, 3654–3663. (b) Montiel-Palma, V.; Lumbierres, M.; Donnadiou, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. σ -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 Rh₂B₃ metallaborane cluster, an L₂Rh(η^2 -H₂BR₂) complex and a mixed valence Rh dimer containing a semi-bridging Bcat (cat =1,2-O₂C₆H₄) 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: σ -Borane versus Dihydridoborate. *Organometallics* **2005**, *24*, 2935–2943. (e) 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. (f) 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. (g) 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. (h) Arnold, N.; Mozo, S.; Paul, U.; Radius, U.; Braunschweig, H. Aryldihydroborane Coordination to Iridium and Osmium Hydrido Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 5709–5715. (i) Kumar, A.; Ishibashi, J. S.; 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.

220. Brugos, J.; Cabeza, J. A.; García-Alvarez, P.; Kennedy, A. R.; Pérez-Carreno, E.; Van der Maelen, J. F. 2-(Methylamido)pyridine-Borane: A Tripod κ^3 -N,H,H Ligand in Trigonal Bipyramidal Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes with an Asymmetric Coordination of Its BH₃ Group. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8905–8912.

221. Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Wrackmeyer, B. (η^2 -Tetrahydroborato)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe mit fluktuierender Struktur. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 11–15.

222. (a) Frost, P. W.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L. An Osmium Tetrahydroborate Complex with Unusual Dynamic Behaviour: X-Ray Crystal Structure of [Os(BH₄)H₃{P(c-C₅H₉)₃}₂] (c-C₅H₉ = cyclo-C₅H₉). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1362–1363. (b) Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Volatron, F. Preparation and Spectroscopic and Theoretical Characterization of the Tetrahydroborate Complex OsH₃(η^2 -H₂BH₂)(P-*i*-Pr₃)₂. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3609–3611. (c) Demachy, I.; Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oro, L. A.; Valero, C.; Volatron, F. o. Hydride Exchange Processes in the Coordination Sphere of Transition Metal Complexes: The OsH₃(BH₄)(PR₃)₂ System. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8388–8394.

223. (a) Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Triple C–H Activation of a Cycloalkyl Ketone Using an Osmium-Hexahydride Complex. *Organometallics* **2001**, *20*, 2635–2638.

(b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Activation of C(sp²)-H and Reduction of C=E (E = CH, N) Bonds with an Osmium-Hexahydride Complex: Influence of E on the Behavior of RCH=E-py Substrates. *Organometallics* **2004**, *23*, 3627–3639. (c) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Coordination and Rupture of Methyl C(sp³)-H Bonds in Osmium-Polyhydride Complexes with δ Agostic Interaction. *Organometallics* **2007**, *26*, 5140–5152.

224. (a) Duckett, S. B.; Lowe, J. C.; Lowe, J. P.; Mawby, R. J. Roles of a tetrahydroborate ligand in a facile route to ruthenium(II) ethyl hydride complexes, and a kinetic study of ethane reductive elimination. *Dalton Trans.* **2004**, 3788–3797. (b) Duckett, S. B.; Lowe, J. P.; Mawby, R. J. Use of the tetrahydroborate ligand as "gate-keeper" and protected hydride ligand: preparation and study of alkyl hydride and acyl hydride complexes of ruthenium(II). *Dalton Trans.* **2006**, 2661–2670.

225. Aldridge, S.; Calder, R. J.; Rossin, A.; Dickinson, A. A.; Willock, D. J.; Jones, C.; Evans, D. J.; Steed, J. W.; Light, M. E.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B. Linking of metal centres through boryl ligands: synthesis, spectroscopic and structural characterisation of symmetrically bridged boryl complexes. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2002**, 2020–2026.

226. 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.

227. (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Reactions of Osmium-Pinacolboryl Complexes: Preparation of the First Vinylideneboronate Esters. *Organometallics* **2012**, *31*, 2965–2970. (b) 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.

228. (a) Suginome, M.; Uehlin, L.; Murakami, M. Aminoboranes as "Compatible" Iminium Ion Generators in Aminative C–C Bond Formations. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13196–13197. (b) Khalimon, A. Y.; Farhaa, P. M.; Nikonov, G. I. Imido-hydrido complexes of Mo(IV): catalysis and mechanistic aspects of hydroboration reactions. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18945–18956. (c) Chong, E.; Blum, S. A. Aminoboration: Addition of B–N σ Bonds across C–C π Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10144–10147. (d) Junor, G. P.; Romero, E. A.; Chen, X.; Jazzar, R.; Bertrand, G. Readily Available Primary Aminoboranes as Powerful Reagents for Aldimine Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2875–2878. (e) Kitano, T.; Komuro, T.; Tobita, H. Double and Single Hydroboration of Nitriles Catalyzed by a Ruthenium-Bis(silyl)xanthene Complex: Application to One-Pot Synthesis of Diarylamines and *N*-Arylimines. *Organometallics* **2019**, *38*, 1417–1420. (f) Ghosh, C.; Kim, S.; Mena, M. R.; Kim, J.-H.; Pal, R.; Rock, C. L.; Groy, T. L.; Baik, M.-H.; Trovitch, R. J. Efficient Cobalt Catalyst for Ambient-Temperature Nitrile Dihydroboration, the Elucidation of a Chelate-Assisted Borylation Mechanism, and a New Synthetic Route to Amides. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*,

15327–15337. (g) Gudun, K. A.; Slamova, A.; Hayrapetyan, D.; Khalimon, A. Y. Efficient Co-Catalyzed Double Hydroboration of Nitriles: Application to One-Pot Conversion of Nitriles to Aldimines. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4963–4968.

229. Chong, C. C.; Kinjo, R. Catalytic Hydroboration of Carbonyl Derivatives, Imines, and Carbon Dioxide. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259.

230. Hayrapetyan, D.; Khalimon, A. Y. Catalytic Nitrile Hydroboration: A Route to N,N-Diborylamines and Uses Thereof. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2575–2587.

231. (a) Weetman, C.; Anker, M. D.; Arrowsmith, M.; Hill, M. S.; Kociok-Köhn, G.; Liptrot, D. J.; Mahon, M. F. Magnesium-catalysed nitrile hydroboration. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 628–641. (b) Li, J.; Luo, M.; Sheng, X.; Hua, H.; Yao, W.; Pullarkat, S. A.; Xu, L.; Ma, M. Unsymmetrical β -diketiminato magnesium(I) complexes: syntheses and application in catalytic hydroboration of alkyne, nitrile and carbonyl compounds. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3538–3547. (c) Harinath, A.; Bhattacharjee, J.; Panda, T. K. Catalytic Hydroboration of Organic Nitriles Promoted by Aluminum Complex. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 850–857. (d) Y.; Ding, Ma, X.; Liu, Y.; Liu, W.; Yang, Z.; Roesky, H. W. Alkylaluminum Complexes as Precatalysts in Hydroboration of Nitriles and Carbodiimides. *Organometallics* **2019**, *38*, 3092–3097. (e) Liu, W.; Ding, Y.; Jin, D.; Shen, Q.; Yan, B.; Ma, X.; Yang, Z. Organic aluminum hydrides catalyze nitrile hydroboration. *Green Chem.* **2019**, *21*, 3812–3815. (f) Sarkar, N.; Bera, S.; Nembenna, S. Aluminum-Catalyzed Selective Hydroboration of Nitriles and Alkynes: A Multifunctional Catalyst. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4999–5009. (g) Bedi, D.; Brar, A.; Findlater, M. Transition metal- and solvent-free double hydroboration of nitriles. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1125–1128.

232. (a) Huang, Z.; Wang, S.; Zhu, X.; Yuan, Q.; Wei, Y.; Zhou, S.; Mu, X. Well-Defined Amidate-Functionalized N-Heterocyclic Carbene-Supported Rare-Earth Metal Complexes as Catalysts for Efficient Hydroboration of Unactivated Imines and Nitriles. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 15069–15078. (b) Saha S.; Eisen, M. S. Catalytic Recycling of a Th–H Bond via single or Double Hydroboration of Inactivated Imines or Nitriles. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5947–5956.

233. Nguyen, T. T.; Kim, J.-H.; Kim, S.; Oh, C.; Flores, M.; Groy, T. L.; Baik, M.-H.; Trovitch, R. J. Scope and mechanism of nitrile dihydroboration mediated by a β -diketiminato manganese hydride catalyst. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3959–3962.

234. Ibrahim, A. D.; Entsminger, S. W.; Fout, A. R. Insights into a Chemoselective Cobalt Catalyst for the Hydroboration of Alkenes and Nitriles. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3730–3734.

235. Nakamura, G.; Nakajima, Y.; Matsumoto, K.; Srinivas, V.; Shimada, S. Nitrile hydroboration reactions catalysed by simple nickel salts, bis(acetylacetonato)nickel(II) and its derivatives. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3196–3199.

236. Geri, J. B.; Szymczak, N. K. A Proton-Switchable Bifunctional Ruthenium Complex That Catalyzes Nitrile Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12808–12814.
237. Kaithal, A.; Chatterjee, B.; Gunanathan, C. Ruthenium-Catalyzed Selective Hydroboration of Nitriles and Imines. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11153–11161.
238. Ito, M.; Itazaki, M.; Nakazawa, H. Selective Double Hydroboration and Dihydroborylsilylation of Organonitriles by an Iron-indium Cooperative Catalytic System. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13709–13714.
239. Connors, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*; Wiley-VCH, 1990.
240. (a) Esteruelas, M.A.; Lledós, Maseras, F.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tajada, M. A.; Tomàs, J. Preparation and Characterization of Osmium-Stannyl Polyhydrides: d^4 – d^2 Oxidative Addition of Neutral Molecules in a Late Transition Metal. *Organometallics* **2003**, *22*, 2087–2096. (b) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M. Abnormal and Normal N-Heterocyclic Carbene Osmium Polyhydride Complexes Obtained by Direct Metalation of Imidazolium Salts. *Organometallics* **2008**, *27*, 445–450.
241. *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st ed.; Morales Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018.
242. Albrecht, M.; Van Koten, G. Platinum Group Organometallics Based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 3750–3781.
243. (a) Albrecht, M.; Rodríguez, G.; Schoenmaker, J.; Van Koten, G. New Peptide Labels Containing Covalently Bonded Platinum(II) Centers as Diagnostic Biomarkers and Biosensors. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3461–3464. (b) Ni, W. X.; Man, W. L.; Cheung, M. T. W.; Sun, R. W. Y.; Shu, Y. L.; Lam, Y. W.; Che, C. M.; Lau, T. C. Osmium(VI) Complexes as a new class of potential anti-cancer agents. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2140–2142. (c) Boff, B.; Gaidon, C.; Pfeffer, M. Cancer Cell Cytotoxicity of Cyclometalated Compounds Obtained with Osmium(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2705–2715. (d) Menéndez-Pedregal, E.; Manteca, Á.; Sánchez, J.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. Antimicrobial and Antitumor Activity of Enantiopure Pybox-Osmium Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1424–1432.
244. (a) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. Light-emitting iridium complexes with tridentate ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 2081–2099. (b) Chi, Y.; Chang, T.-K.; Ganesan, P.; Rajakannu, P. Emissive bis-tridentate Ir(III) metal complexes: Tactics, photophysics and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 91–100.
245. Ver por ejemplo: (a) Sen, R.; Goeppert, A.; Kar, S.; Prakash, G. K. S. Hydroxide Based Integrated CO₂ Capture from Air and Conversion to Methanol. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4544–

4549. (b) Tang, S.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Oxidation of Alkenes by Water with H₂ Liberation. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5980–5984. (c) Kumar, A.; von Wolff, N.; Rauch, M.; Zou, Y.-Q.; Shmul, G.; Ben-David, Y.; Leitun, G.; Avram, L.; Milstein, D. Hydrogenative Depolymerization of Nylons. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14267–14275.

246. Ver por ejemplo: (a) Hsu, L.-Y.; Liang, Q.; Wang, Z.; Kuo, H.-H.; Tai, W.-S.; Su, S.-J.; Zhou, X.; Yuan, Y.; Chi, Y. Bis-Tridentate Ir^{III} Phosphors Bearing Two Fused Five-Six-Membered Metallacycles: A Strategy to Improved Photostability of Blue Emitters. *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 15375–15386. (b) Gnanasekaran, P.; Yuan, Y.; Lee, C.-S.; Zhou, X.; Jen, A. K.-Y.; Chi, Y. Realization of Highly Efficient Red Phosphorescence from Bis-Tridentate Iridium(III) Phosphors. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 10944–10954. (c) Adamovich, V.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Preparation via a NHC Dimer Complex, Photophysical Properties, and Device Performance of Heteroleptic Bis(Tridentate) Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2019**, *38*, 2738–2747.

247. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Iridium-Promoted B–B Bond Activation: Preparation and X-Ray Diffraction Analysis of a Mer - Tris(Boryl) Complex. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4712–4717.

248. Zhu, Q.; Lin, L.; Qiu, R.; Zhu, J. Are Hetero-metallapentalenes Aromatic or Not? A DFT Investigation. *Chem. - Eur. J.* **2020**, *26*, 5381–5387.

249. Zhu, C.; Xia, H. Carbolong Chemistry: A Story of Carbon Chain Ligands and Transition Metals. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1691–1700.

250. (a) Shao, J.-Y.; Zhong, Y.-W. Monometallic Osmium(II) Complexes with Bis(*N*-Methylbenzimidazolyl)Benzene or -pyridine: A Comparison Study with Ruthenium(II) Analogues. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6464–6472. (b) Chung, L.-H.; Cho, K.-S.; England, J.; Chan, S.-C.; Wieghardt, K.; Wong, C.-Y. Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bearing Bipyridine and the *N*-Heterocyclic Carbene-Based C^NC Pincer Ligand: An Experimental and Density Functional Theory Study. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9885–9896. (c) 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. (d) Shen, J.-J.; Shao, J.-Y.; Gong, Z.-L.; Zhong, Y.-W. Cyclometalated Osmium–Amine Electronic Communication through the *p*-Oligophenylene Wire. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10776–10784. (e) 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. (f) 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. (g)

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.

251. (a) Wen, T. Bin; Zhou, Z. Y.; Jia, G. Osmium-Mediated Hexamerization of Phenylacetylene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5842–5846. (b) Kuznetsov, V. F.; Gusev, D. G. Chiral Hydride and Dihydrogen Pincer-Type Complexes of Osmium. *Organometallics* **2007**, *26*, 5661–5666. (c) Tsvetkov, N.; Fan, H.; Caulton, K. G. An Evaluation of Monovalent Osmium Supported by the PNP Ligand Environment. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1105–1110. (d) Gruver, B. C.; Adams, J. J.; Arulsamy, N.; Roddick, D. M. Acceptor Pincer Chemistry of Osmium: Catalytic Alkane Dehydrogenation by (^{CF₃}PCP)Os(cod)(H). *Organometallics* **2013**, *32*, 6468–6475.

252. (a) Li, Z.-Y.; Yu, W.-Y.; Che, C.-M.; Poon, C.-K.; Wang, R.-J.; Mak, T. C. W. Oxo-, Nitrido- and Imido-Osmium(VI) Complexes with a Sterically Bulky Chelating Alkoxide Ligand. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1657–1661. (b) Xiang, J.; Man, W.-L.; Yiu, S.-M.; Peng, S.-M.; Lau, T.-C. Reaction of an Osmium(VI) Nitrido Complex with Cyanide: Formation and Reactivity of an Osmium(III) Hydrogen Cyanamide Complex. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 13044–13051.

253. Outeiral, C.; Vincent, M. A.; Martín Pendás, Á.; Popelier, P. L. A. Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5517–5529.

254. Srimani, D.; Diskin-Posner, Y.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Iron Pincer Complex Catalyzed, Environmentally Benign, *E*-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14131–14134.

255. Hillier, A. C.; Fox, T.; Schmalke, H. W.; Berke, H. Borohydride reduction of a rhenium-bound acetonitrile: an example of a chelating iminoborane ligand at a low valent metal center. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 14–24.

256. Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker-AXS, Madison, WI, 1996.

257. SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

258. 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., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; 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, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

259. (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.

260. 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.

261. 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.

262. (a) Foster, J. P.; Weinhold, F. Natural Hybrid Orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218. (b) Reed, A. E.; Weinhold, F. Natural Localized Molecular Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740. (c) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural Population Analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746. (d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

263. (a) Huzinaga, S.; Miguel, B. A comparison of the geometrical sequence formula and the well-tempered formulas for generating GTO basis orbital exponents. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 289–291. (b) Huzinaga, S.; Klobukowski, M. Well-Tempered Gaussian Basis Sets for the Calculation of Matrix Hartree—Fock Wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 260–264.

264. Cabeza, J. A.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. Topological Analysis of the Electron Density in the N-Heterocyclic Carbene Triruthenium Cluster $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeImCH})(\text{CO})_9]$ ($\text{Me}_2\text{Im} = 1,3\text{-dimethylimidazol-2-ylidene}$). *Organometallics* **2009**, *28*, 3666–3672 and references therein.

265. Keith, T. A. AIMAll, 2010, <http://tkgristmill.com>.

266. (a) Mitoraj, M. P.; Michalak, A. Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 347–355. (b) 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. (c) Para una revision reciente ver: von Hopffgarten, M.; Frenking, G. Energy decomposition analysis. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43–62.

267. Ver por ejemplo: (a) Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and β -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV). *Organometallics* **2009**, *28*, 3727–3733. (b) Thi, A. N. N.; Frenking, G. Transition-Metal Complexes of Tetrylones [(CO)₅W-E(PPh₃)₂] and Tetrylenes [(CO)₅W-NHE] (E=C–Pb): A Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12733–12748. (c) Parafiniuk, M.; Mitoraj, M. P. Origin of Binding of Ammonia–Borane to Transition-Metal-Based Catalysts: An Insight from the Charge and Energy Decomposition Method ETS-NOCV. *Organometallics* **2013**, *32*, 4103–4113.
268. ADF program: www.scm.com.
269. Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Vernoojs, P. Roothaan-Hartree-Fock-Slater atomic wave functions: Single-zeta, double-zeta, and extended Slater-type basis sets for ⁸⁷Fr–¹⁰³Lr. *At. Data. Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483–509.
270. Krijn, A.; Baerends, E. J.; Fit Functions in the HFS-Method, Internal Report (in Dutch), Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, **1984**.
271. (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.
272. 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.
273. 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 pseudopotential basis sets of the transition metals SC-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
274. (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. Selfconsistent molecular orbital methods. XXIII. A polarizationtype basis set for secondrow elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
275. 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.

276. McIver Jr., J. W.; Komornicki, A. K. Structure of Transition States in Organic reactions. General Theory and an Application to the Cyclobutene-Butadiene Isomerization Using a Semiempirical Molecular Orbital Method. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2625–2633.
277. Sandström, J. *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press: Londres, **1982**.
278. AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. (Data were obtained from the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan)). (a) <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgibin/landingpage?sdbno=10120>. (b) <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgibin/landingpage?sdbno=4739>
279. Ghosh, C.; Konai, M. M.; Sarkar, P.; Samaddar, S.; Haldar, J. Designing Simple Lipidated Lysines: Bifurcation Imparts Selective Antibacterial Activity. *ChemMedChem* **2016**, *11*, 2367–2371.
280. Miriyala, B.; Bhattacharyya, S.; Williamson, J. S. Chemoselective reductive alkylation of ammonia with carbonyl compounds: synthesis of primary and symmetrical secondary amines. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 1463–1471.
281. Brinkmann, C.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. Heavier Alkaline Earth Catalysts for the Intermolecular Hydroamination of Vinylarenes, Dienes, and Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2193–2207.
282. Squiller, E. P.; Pajerski, A. D.; Whittle, R. R.; Richey, H. G. Jr. Preparation and Properties of RMgN< Compounds Having Coordinating Oxygen Atoms in the Amino Component. *Organometallics* **2006**, *25*, 2465–2469.
283. (a) Orito, K; Horibata, A.; Nakamura, T.; Ushito, H.; Nagasaki, H.; Yuguchi, M.; Yamashita, S.; Tokuda, M. Preparation of Benzolactams by Pd(OAc)₂-Catalyzed Direct Aromatic Carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14342–14343. (b) Montgomery, S. L.; Mangas-Sanchez, J.; Thompson, M. P.; Aleku, G. A.; Dominguez, B.; Turner, N. J. Direct Alkylation of Amines with Primary and Secondary Alcohols through Biocatalytic Hydrogen Borrowing. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10491–10494.
284. Nacario, R.; Kotakonda, S.; Fouchard, D. M. D.; Tillekeratne, L. M. V.; Hudson, R. A. Reductive Monoalkylation of Aromatic and Aliphatic Nitro compounds and the Corresponding Amines with Nitriles. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 471–474.
285. Largeron, M.; Fleury, M.-B. A Biomimetic Electrocatalytic System for the Atom-Economical Chemoselective Synthesis of Secondary Amines. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 883–886.
286. Wiese, S.; Badiei, Y. M.; Gephart, R. T.; Mossin, S.; Varonka, M. S.; Melzer, M. M.; Meyer, K.; Cundari, T. R.; Warren, T. H. Catalytic C-H Amination with Unactivated Amines through Copper(II) Amides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8850–8855.

287. Candeias, N. R.; Gois, P. M. P.; Afonso, C. A. M. Rh(II)-Catalyzed Intramolecular C-H Insertion of Diazo Substrates in Water: Scope and Limitations. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5489–5497.
288. Ali, M. A.; Punniyamurthy, T. Palladium-Catalyzed One-Pot Conversion of Aldehydes to Amides. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 288–292.
289. Kuzma, P. C.; Brown, L. E.; Harris, T. M. Generation of the Dianion of *N*-(Trimethylsilyl)acetamide and Reaction of the Dianion with Electrophilic Reagents. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2015–2018.
290. Page, P. C. B.; Rosenthal, S.; Williams, R. V. A New, One-Pot Synthesis of Primary 2-Alkynamides. *Synthesis* **1988**, 621–623.
291. Coxon, B.; Fatiadi, A. J.; Sniegoski, L. T.; Hertz, H. S.; Schaffer, R. A Novel Acylative Degradation of Uric Acid. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Uric Acid and Its Degradation Products. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3132–3140.
292. Bonne, D.; Dekhane, M.; Zhu, J. Mild Oxidative One-Carbon Homologation of Aldehyde to Amide. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6926–6927.
293. Kaufmann, D.; Bialer, M.; Shimshoni, J. A.; Devor, M.; Yagen, B. Synthesis and Evaluation of Antiallodynic and Anticonvulsant Activity of Novel Amide and Urea Derivatives of Valproic Acid Analogues. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 7236–7248.
294. Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Tyler, D. R. Organometallic Chemistry in Aqueous Solution. Hydration of Nitriles to Amides Catalyzed by a Water-Soluble Molybdocene, (MeCp)₂Mo(OH)(H₂O)⁺. *Organometallics* **2003**, *22*, 1203–1211.
295. Kouser, F.; Sharma, V. K.; Rizvi, M.; Sultan, S.; Chalotra, N.; Gupta, V. K.; Nandi, U.; Shah, B. A. Stereoselective synthesis of 3,4-di-substituted mercaptolactones viaphotoredox-catalyzed radical addition of thiophenols. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2161–2166.
296. Brinchi, L.; Chiavini, L.; Goracci, L.; Di Profio, P.; Germani, R. Efficient Hydrolysis of Nitriles to Amides with Hydroperoxide Anion in Aqueous Surfactant Solutions as Reaction Medium. *Lett. Org. Chem.* **2009**, *6*, 175–179.
297. BIORAD: <https://spectrabase.com/spectrum/7S7BfqYTYpz>.
298. Chen, H.; Dai, W.; Chen, Y.; Xu, Q.; Chen, J.; Yu, L.; Zao, Y.; Ye, M.; Pan, Y. Efficient and selective nitrile hydration reactions in water catalyzed by an unexpected dimethylsulfinyl anion generated in situ from CsOH and DMSO. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2136–2141.
299. Yoshimura, A.; Middleton, K. R.; Luedtke, M. W.; Zhu, C.; Zhdankin, V. V. Hypervalent Iodine Catalyzed Hofmann Rearrangement of Carboxamides Using Oxone as Terminal Oxidant. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11399–11404.
300. Shen, W.; Kunzer, A. A Facile One-Carbon Homologation of Aryl Aldehydes to Amides. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1315–1317.
301. Veisi, H.; Maleki, B.; Hamelian, M.; Ashrafi, S. S. Chemoselective hydration of nitriles

to amides using hydrated ionic liquid (IL) tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) as a green catalyst. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 6365–6371.

302. Liu, C.; He, C.; Shi, W.; Chen, M.; Lei, A. Ni-Catalyzed Mild Arylation of α -Halocarbonyl Compounds with Arylboronic Acids. *Org. Lett.* **2007**, *26*, 5601–5604.

303. CAS: 59512-16-2

304. Kitamura, M.; Miyagawa, S.; Okauchi, T. Synthesis of α,α -diarylacetamides from benzyl aryl ketones using 2-azido-1,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3158–3161.