

Jefferson Guzmán Velasco

Complejos de iridio(III) con
ligandos de tipo κ^2 -NSi: Estudio
de su aplicación como
catalizadores en la de reducción
de CO₂

Director/es

Fernández Alvarez, Francisco José
Polo Ortíz, Victoriano

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

Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Tesis Doctoral

COMPLEJOS DE IRIDIO(III) CON LIGANDOS DE TIPO K2-NSI: ESTUDIO DE SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN LA DE REDUCCIÓN DE CO2

Autor

Jefferson Guzmán Velasco

Director/es

Fernández Alvarez, Francisco José
Polo Ortíz, Victoriano

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2022

Complejos de iridio(III) con ligandos de tipo κ^2 -NSi: Estudio de su aplicación como catalizadores en la de reducción de CO₂

Memoria presentada por Jefferson Guzmán Velasco, Graduado en Química y Máster en Química Molecular y Catálisis Homogénea por la Universidad de Zaragoza, para optar por el grado de Doctor en Ciencias, dentro del programa de doctorado en Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza.



Universidad
Zaragoza

Francisco José Fernández Álvarez, Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza

y

Víctor Polo Ortiz, Catedrático de Universidad en el Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICAN

Que el trabajo recogido en la presente Memoria «*Complejos de iridio(III) con ligandos de tipo κ^2 -NSi: Estudio de su aplicación como catalizadores en la reducción de CO₂*» ha sido desarrollado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza bajo su dirección, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificado como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 5 de abril del 2022

Fdo: Dr. Francisco J. Fernández Álvarez

Fdo: Dr. Víctor Polo Ortiz

Agradecimientos

Quiero aprovechar estas líneas para expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido en el desarrollo de esta tesis doctoral durante estos últimos años.

Quiero agradecer a mis directores Francisco J. Fernández y Víctor Polo por brindarme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral. Mis más sincero agradecimiento a Paco por su afabilidad, su optimismo y su empeño constante en fomentar mi formación y aprendizaje.

Quiero agradecer también a la Dra. Pilar García Orduña y al Dr. Fernando Lahoz por la realización de las medidas de rayos X, al Dr. Víctor Polo por haber realizado los cálculos teóricos y a los distintos miembros del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

También quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio en todos estos años, así como el resto de compañeros del Departamento. A Álex y Amaia, por su inmensa ayuda y el agradabilísimo trato desde que me incorporé al laboratorio; a Bea, Marco, María, Miguel, Pablo y Ramón por su amistad y su buen compañerismo; a mis compañeras de laboratorio: Ana, Ale, Belinda y Susana, con quienes compartí muy buenos momentos y a quienes les tengo un profundo cariño. También a todos aquellos que pasaron por el laboratorio: Ana María, Jorge, Marina, Marta, Óscar.

Por último, quiero agradecer a Rubén y Paloma, por la amistad y el aprecio que me han brindado. A mí madre, mis hermanas y hermano por su cariño, su comprensión y su incondicional apoyo durante todos estos años.

El trabajo recogido en la presente Memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones hasta el momento:

- J. Guzmán, A. M. Bernal, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. J. Fernández-Álvarez, Selective reduction of formamides to *O*-silylated hemiaminals or methylamines with HSiMe_2Ph catalyzed by iridium complexes, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 4255-4262.
- J. Guzmán, P. García-Orduña, V. Polo, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. J. Fernández-Álvarez, Ir-catalyzed selective reduction of CO_2 to the methoxy or formate level with $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 2858-2867.
- J. Guzmán, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, F. J. Fernández-Álvarez, Unprecedented formation of methylsilylcarbonates from iridium-catalyzed reduction of CO_2 with hydrosilanes, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 9582-9586.
- J. Guzmán, A. M. Bernal, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, V. Polo, F. J. Fernández-Álvarez, 2-Pyridone-stabilized iridium silylene/silyl complexes: structure and QTAIM analysis, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 17665-1763.
- J. Guzmán, A. Urriolabeitia, V. Polo, M. Fernández-Buenestado, M. Iglesias, F. J. Fernández-Álvarez, Dehydrogenation of Formic acid using iridium-NSi species as catalyst precursors, *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 4386-4393.

Otros Artículos no incluidos en esta Tesis:

- J. Guzmán, A. Torguet, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. J. Fernández-Álvarez, Rhodium-catalyzed formation of silylcarbamates from the reaction of secondary amines with CO_2 and hydrosilanes, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 897, 50-56.

*To be truly radical is to make hope possible
rather than despair convincing*

Raymond Williams

Abreviaturas

APT	<i>attached proton test</i>
br	<i>broad</i>
COA	ciclooctano
COD	ciclooctadieno
COE	cicloocteno
Cp*	pentametilciclopentadienilo
DFT	<i>density functional theory</i>
EDA	<i>energy decomposition analysis</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple-quantum correlation</i>
HMTS	1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloxano
HOESY	<i>heteronuclear overhauser effect spectroscopy</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
ⁱ Pr	isopropil
M	metal
Me	metil
NBO	natural bond orbitals
NSi ^R	(4-metilpiridín-2-iloxi)dialquilsililo
NSiN	bis(piridín-2-iloxi)metilsililo
ORTEP	Oak Ridge thermal ellipsoid plot
QTAIM	<i>quantum theory of atoms in molecules</i>
ppm	<i>parts per million</i> (partes por millón)
ppb	<i>parts per billion</i> (partes por mil millones)
RMN	resonancia magnética nuclear
^t Bu	terbutil
TFA	trifluoroacetato
TfO	triflato
THF	tetrahidrofurano
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>
u. a	unidades atómicas

Índice

1. Introducción y Objetivos	1
1.1. Introducción	3
1.2. Objetivos	10
1.3. Bibliografía	12
2. Complejos de iridio(III) con ligandos de tipo piridín-2-iloxisililo	17
2.1. Precursores de ligandos de tipo piridín-2-iloxisililo	19
2.2. Complejos de iridio con ligandos de piridín-2-iloxisililo	24
2.2.1. <i>Síntesis y caracterización de 2-Cl</i>	25
2.2.2. <i>Síntesis y caracterización de 3-Cl</i>	29
2.2.3. <i>Síntesis y caracterización de 4-Cl</i>	32
2.3. Reactividad de los complejos 2-Cl, 3-Cl y 4-Cl con sales de plata	37
2.3.1. <i>Síntesis y caracterización de 2-TFA</i>	38
2.3.2. <i>Síntesis y caracterización de 2-TfO</i>	40
2.3.3. <i>Síntesis y caracterización de 3-TFA</i>	41
2.3.4. <i>Síntesis y caracterización de 3-TfO</i>	43
2.3.5. <i>Síntesis y caracterización de 4-TFA y 4-TfO</i>	45
2.4. Carácter silil/silileno estabilizado por base de los complejos Ir-NSi ^R	48
2.5. Estudio QTAIM del enlace Iridio-Silicio	52
2.6. Conclusiones	56
2.7. Metodología	57
2.8. Bibliografía	66
3. Reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por especies de tipo Ir-NSi	75
3.1. Reducción de CO ₂ con hidrosilanos	77
3.2. Reducción de CO ₂ con hidrosilanos catalizada por complejos de tipo Ir-(NSi ^{Me}) ₂	79
3.2.1. <i>Reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por 2-TFA</i>	79
3.2.2. <i>Reducción de CO₂ a metoxsilano catalizada por 2-TFA</i>	80
3.2.3. <i>Estudios computación a nivel DFT</i>	84
3.3. Reducción de CO ₂ con hidrosilanos catalizada por 2-TfO	89
3.4. Reducción de CO ₂ con hidrosilanos catalizada por 2-TFA en presencia de B(C ₆ F ₅) ₃	94
3.4.1. <i>Estudios del mecanismo mediante espectroscopía de RMN</i>	98
3.5. Conclusiones	108
3.6. Metodología	110
3.7. Bibliografía	114
4. Deshidrogenación de HCOOH catalizada por complejos Ir-NSi	123
4.1. Descomposición de ácido fórmico	125

4.2. Estudios mediante RMN de la reactividad de complejos de tipo Ir-NSi ^R con ácido fórmico.....	127
4.3. Estudios catalíticos de la deshidrogenación de HCOOH en presencia de complejos de tipo Ir-NSi.....	129
4.3.1. Deshidrogenación de HCOOH con NaHCOO como base.....	129
4.3.2. Deshidrogenación de HCOOH con NEt ₃ como base.....	131
4.3.3. Descomposición del catalizador.....	134
4.4. Estudios cinéticos y mecanísticos.....	136
4.5. Conclusiones.....	140
4.6. Metodología.....	141
4.7. Bibliografía.....	143
5. Reducción de formamidas catalizada por complejos Ir-NSi^{tBu}.....	149
5.1. Hidrosililación de amidas.....	151
5.2. Reducción de formamidas con hidrosilanos catalizada por complejos Ir-NSi ^{tBu}	153
5.2.1. Reducción de formamidas en presencia de 4-Cl.....	155
5.2.2. Reducción de formamidas en presencia de 4-TfO.....	157
5.3. Conclusiones.....	159
5.4. Metodología.....	160
5.5. Bibliografía.....	162
6. Conclusiones y Perspectivas de Futuro.....	165
6.1. Conclusiones Generales.....	167
6.2. Perspectivas de Futuro.....	169
7. Anexos.....	171
7.1. Anexos Capítulo 2.....	173
7.2. Anexos Capítulo 3.....	205
7.3. Anexos Capítulo 4.....	237
7.4. Anexos Capítulo 5.....	242

RESUMEN

En la presente Memoria se describe la síntesis y caracterización de nuevos silanos funcionalizados que han sido empleados como precursores de ligandos monoaniónicos bidentados de tipo $\kappa^2\text{-NSi}^R$ ($\text{NSi} = (4\text{-metilpiridín-2-iloxi})\text{dialquilsililo}$; $R = \text{Me, }^i\text{Pr, }^t\text{Bu}$) en la obtención de complejos de iridio(III). Las especies resultantes poseen distintas propiedades estructurales y catalíticas según las demandas estéricas de los sustituyentes del átomo de silicio. Estudios teóricos indican que los enlaces Ir-Si presentes en estos complejos se describen mejor como una situación intermedia entre sililo/silileno estabilizado por base.

Estos complejos han demostrado ser precursores catalíticos efectivos en la reducción selectiva de CO_2 con silanos, de modo que, controlando las condiciones de reacción, ha sido posible obtener selectivamente cada uno de los distintos productos posibles de reducción (silylformato, bis(silyl)acetal, metoxsilano y metano). Estas especies también catalizan la descomposición selectiva de ácido fórmico en H_2 y CO_2 en ausencia de disolvente. Asimismo, la naturaleza del ligando auxiliar también tiene un efecto importante sobre la actividad y selectividad de los procesos catalíticos. En efecto, en la reducción de formamidas con silanos se puede obtener la especie O -silylhemiaminales o la metilaminas dependiendo del ligando presente en los complejos metálicos.

ABSTRACT

Herein, we describe the synthesis and characterization of new functionalized silanes that were employed as bidentate, monoanionic $\kappa^2\text{-NSi}^R$ -type ligand precursors ($\text{NSi} = (4\text{-methylpyridin-2-yloxy})\text{dialkylsilyl}$; $R = \text{Me, }^i\text{Pr, }^t\text{Bu}$) in the production of iridium(III) complexes. The resultant species possess different structural and catalytic properties depending on the steric demands of substituents groups at the silicon atom. Theoretical studies indicate that Ir-Si bonds in these complexes are best described as an intermediate situation between silyl/base-stabilised silylene bond.

These complexes have proven to be effective catalyst precursors in the selective reduction of CO_2 with silanes. Thus, it has been possible, by controlling the reaction conditions, to selectively obtain each one of the possible reduction products (silylformate, bis(silyl)acetal, methoxysilane, and methane). These species also catalyse the selective solvent-free decomposition of formic acid into H_2 and CO_2 . Additionally, the nature of the ancillary ligand has an important effect on the activity and selectivity of the catalytic processes. Indeed, reduction of formamides with silanes gives O -silylated hemiaminals or methylamines depending on the initial catalytic precursor.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

La concentración de gases de efecto de invernadero en la atmósfera es ahora superior a cualquier valor registrado en al menos los últimos 800.000 años y sigue incrementando debido a las continuadas emisiones antropogénicas, cuya influencia ha provocado un calentamiento de la atmósfera, el océano y la tierra (Figura 1.1).¹ De hecho, cada una de las cuatro últimas décadas han sido sucesivamente más cálidas que las décadas que le preceden desde el año 1850. Durante esta última década, las concentraciones de estos gases en la atmósfera se han visto incrementadas, alcanzando concentraciones medias de 410 ppm de CO₂, 1866 ppb de CH₄, y 332 ppb de N₂O en el año 2019.¹

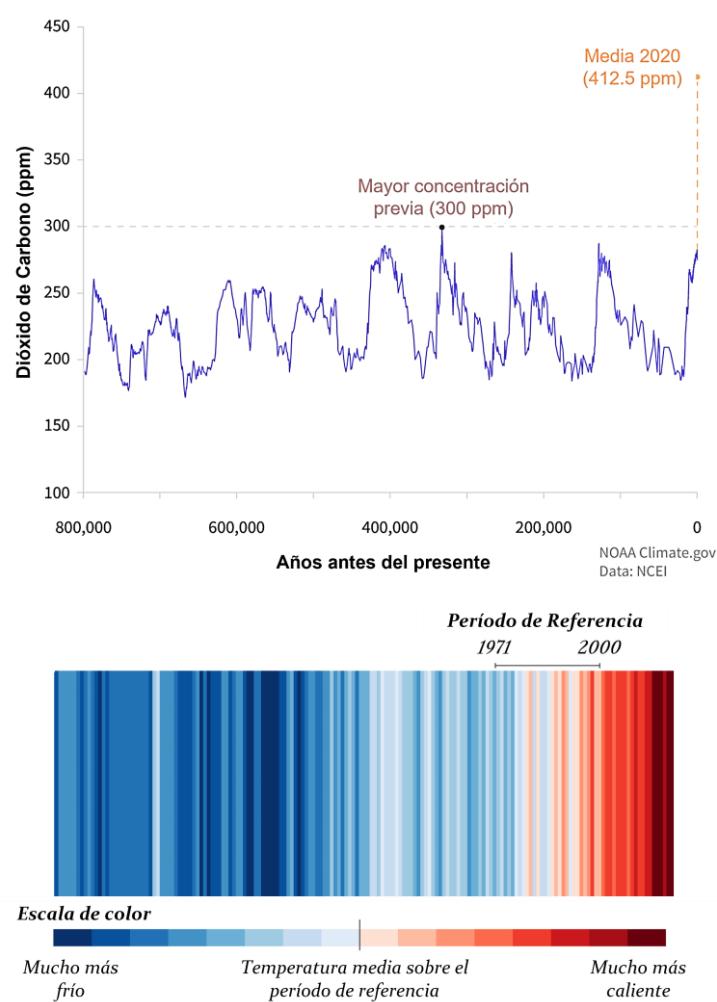


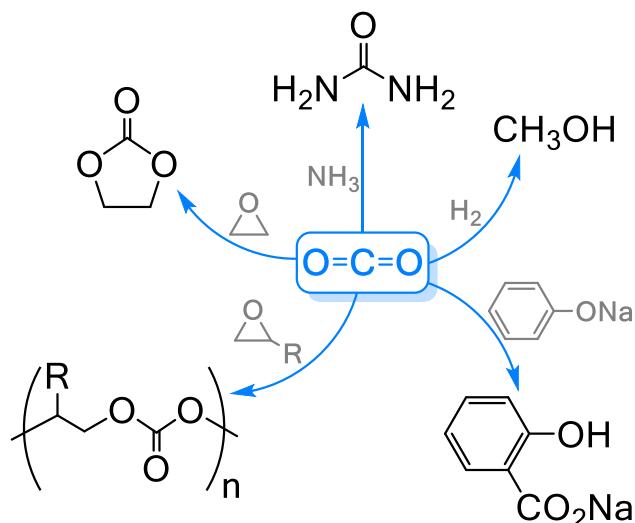
Figura 1.1. (Arriba) Concentración de CO₂ (ppm) en la atmósfera durante los últimos 800.000 años. (Abajo) Visualización en bandas (*warming stripes*) de la temperatura media global cada año en el período 1850-2020.²

En la actualidad, los esfuerzos tecnológicos en combatir este incremento parecen estar centrados en el desarrollo de estrategias que permitan la reducción de las emisiones antropogénicas de CO₂ y su concentración en la atmósfera. Entre las metodologías disponibles se encuentran la captura y almacenamiento de CO₂ (CCS, por sus siglas en inglés *carbon capture and storage*), y la captura y utilización de CO₂. Sin embargo, aun cuando la tecnología CCS puede contribuir tanto en la mitigación como en la eliminación de CO₂ presente en la atmósfera, ésta debe superar aún diversos factores que dificultan su aplicación generalizada: su elevado coste, la capacidad y durabilidad de los depósitos.³⁻⁵ Por otro lado, a pesar de que el impacto de la utilización de CO₂ en la reducción de las emisiones antropogénicas pueda ser limitado, el dióxido de carbono se puede considerar como una fuente de carbono Cl de gran interés por sí mismo, ya que es un gas abundante, inocuo y barato.^{6,7}

En este contexto, se estima que el consumo mundial de CO₂ es de unos 230 millones de toneladas al año, lo cual representa tan sólo una fracción muy pequeña (< 1 %) de las emisiones debidas al empleo de combustibles fósiles (36.7 GtCO₂ en el 2019).⁸ Este valor incluye tanto los usos que no implican la conversión de CO₂ como aquellos que sí suponen su transformación en otros productos químicos. En la actualidad, diversos procesos industriales emplean CO₂ como materia prima en la síntesis de otros productos químicos (Esquema 1.1).⁹⁻¹¹ Por ejemplo, la síntesis de urea a partir de CO₂ y amoníaco (proceso Bosch-Meischer) es uno de los procesos químicos a mayor escala en la industria. También figuran otros procesos como la carboxilación de fenolatos (Kolbe-Schmidt) en la síntesis de ácido salicílico o la reacción de CO₂ con epóxidos en la síntesis de carbonatos cíclicos o policarbonatos.

La gran mayoría de los procesos que utilizan CO₂ como materia prima necesitan de un aporte energético sustancial y/o del uso de sustratos muy reactivos, que limitan en gran medida su aplicación a nivel industrial, especialmente aquellas que implican la ruptura de la molécula o cambios en el estado de oxidación del átomo de carbono.¹² Esto es debido en gran parte a la gran estabilidad termodinámica de la molécula de CO₂, aunque también se debe al hecho de que muchas de estas

reacciones presentan energías de activación elevadas, y de ahí que requieran el empleo de catalizadores adecuados.¹³



Esquema 1.1. CO₂ como materia prima en distintos procesos industriales.

La estabilidad termodinámica y cinética, así como la reactividad de la molécula de CO₂ dependen de sus características estructurales y electrónicas. El CO₂ posee dos enlaces dobles C=O, donde la diferente electronegatividad de ambos átomos provoca una polarización de estos enlaces, que confiere una carga parcial positiva al átomo de carbono y negativa a los átomos de oxígeno; sin embargo, al poseer una geometría lineal, la molécula en su conjunto es apolar. En la Figura 1.2 se representa cualitativamente el diagrama de energía de los orbitales moleculares del CO₂.¹⁴

En este diagrama se observa que los orbitales $1\pi_g$ y $2\pi_u^*$ corresponden al orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y al orbital no ocupado de menor energía (LUMO), respectivamente. Así, mientras el orbital no enlazante $1\pi_g$ se encuentra localizado principalmente sobre los átomos de oxígeno, el orbital anti-enlazante $2\pi_u$ está centrado sobre el átomo de carbono. Esta situación se traduce en una naturaleza anfótera para la molécula de CO₂, de modo que puede comportarse como un ácido de Lewis a través del átomo de C y como una base de Lewis a través de los átomos de O. Ahora bien, el CO₂ es mejor aceptor que dador de electrones, de

modo que su reactividad se ve dominada por el débil carácter electrofílico del átomo de carbono.¹⁵

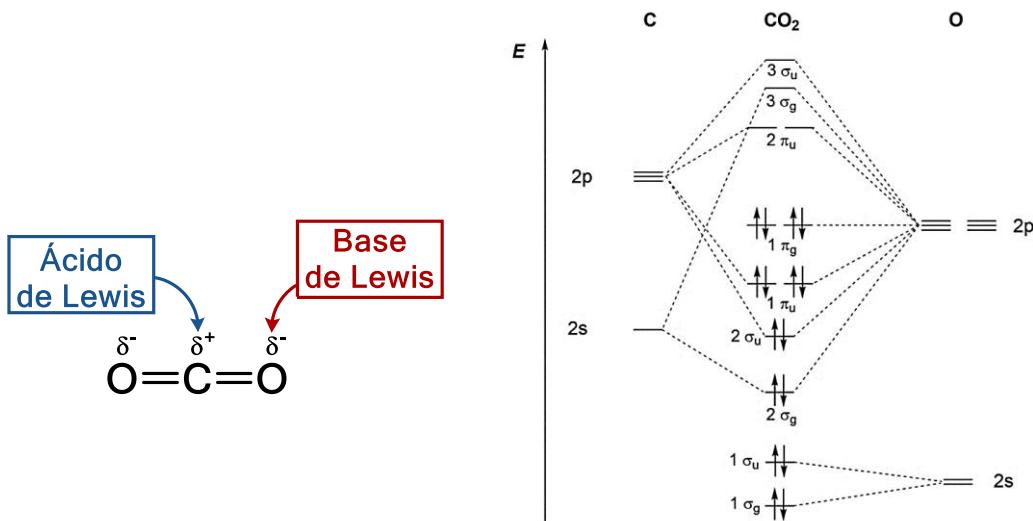


Figura 1.2. Carácter anfotérico de la molécula de CO_2 y su diagrama de orbitales moleculares.

En este sentido, la catálisis juega un papel fundamental en el desarrollo de sistemas efectivos en la transformación de CO_2 en otros compuestos de interés de una forma sostenible.^{16,17} Durante esta última década se han producido grandes avances en el empleo de diversas moléculas como agentes reductores en la conversión catalítica de CO_2 . Entre estas, la hidrogenación de CO_2 es considerada como la metodología más simple y directa para su transformación en otros productos de valor añadido, como son ácido fórmico, metanol, metano, etc.¹⁸⁻²² Sin embargo, la utilización de hidrógeno acarrea una serie de dificultades: la propia producción de hidrógeno y la desfavorable termodinámica del proceso, que hace requerir condiciones de temperatura y presión elevadas.

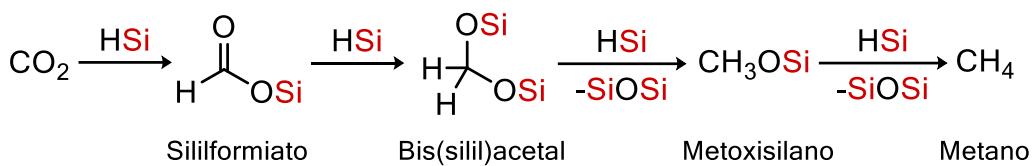
Algunas alternativas al uso de hidrógeno como reductor involucran boranos,^{23,24} borazanos ($\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$)²⁵ e hidrosilanos.²⁶⁻²⁸ A diferencia de la hidrogenación, la hidroboración y la hidrosililación de CO_2 son termodinámicamente favorables, dada la fortaleza de los enlaces B-O y Si-O formados, respectivamente.

En efecto, la reducción catalítica de CO₂ con hidroboranos se puede conseguir en condiciones de reacción relativamente suaves, con una gran variedad de sistemas catalíticos, basados tanto en metales de transición como en elementos representativos, que permiten obtener distintos productos de reducción, es decir, borilformiato (HCO₂BR₃), bis(boril)acetal (R₃BOCH₂OBR₃) o metoxiborano (CH₃ OBR₃). Los productos de la reducción catalítica de CO₂ dependen del borano, así, mientras que las reacciones con boranos como BH₃ o catecolborano avanzan hasta el nivel metanol; boranos menos reactivos como pinacolborano permiten controlar en cierta medida el grado de reducción de CO₂, favoreciendo la formación del producto formiato. Aunque la formación del derivado acetal es posible, existen pocos ejemplos de sistemas capaces de conseguir su formación selectiva. A su vez, la formación de CH₄ a partir de la hidroboración de CO₂ no ha sido descrita hasta la fecha. A pesar de la variedad de sistemas descritos, los detalles sobre el mecanismo operante en los mismos han sido escasamente descritos.²⁴

Por otro lado, aunque el proceso de hidrosililación de CO₂ se encuentra impedido cinéticamente, son muchos los catalizadores que favorecen la reducción de CO₂ con silanos. El empleo de silanos no conlleva los riesgos asociados al manejo y transporte del H₂; sin embargo, la formación estequiométrica de siloxanos como subproductos junto con el alto coste de los silanos limitan en gran medida la aplicación de este proceso a gran escala. En este sentido, se puede considerar a los hidrosiloxanos, residuos de la industria de las siliconas, como una alternativa barata y sostenible a los hidrosilanos.^{29,30} No obstante, esto no resuelve el problema de la formación de siloxanos como subproductos de reacción, y la regeneración de los hidrosiloxanos iniciales sigue siendo un reto.

A esto se añade la posibilidad de obtener una mezcla de los distintos productos de reducción de CO₂ (Esquema 1.2). La selectividad del proceso supone, pues, un desafío importante a superar a la hora de aplicar esta metodología de forma eficiente. En los últimos años se ha producido un gran avance en el desarrollo de sistemas catalíticos efectivos en la reducción selectiva de dióxido de carbono con silanos.²⁶ Aunque algunos de estos sistemas son altamente activos y permiten la obtención selectiva de uno de los posibles productos de reducción, sería de gran

interés el diseño de un catalizador que, mediante el correcto control de las condiciones de reacción, abarcase el abanico completo de los productos posibles de reacción.



Esquema 1.2. Productos en la reducción de CO_2 con silanos.

En este contexto, nuestro equipo de investigación desarrolló una familia de complejos de iridio con ligandos de tipo $\kappa^3\text{-NSiN}$ (NSiN = bis(piridín-2-iloxi)metilsililo) que demostraron ser catalizadores altamente activos en la hidrosililación de CO_2 , promocionando la formación selectiva de siliiformiato (Figura 1.3).³¹ Los estudios catalíticos demostraron que la sustitución del ligando triflato por trifluoroacetato produce un aumento notable de la actividad catalítica de dichos sistemas. Así mismo, la introducción de un sustituyente metilo en la posición 4 del anillo piridínico supone una mayor capacidad σ -dadora del mismo, lo cual incrementa en gran medida el carácter nucleofílico del ligando hidruro, y por consiguiente, su reactividad con el carbono electrofílico del CO_2 .³² Este efecto es mayor en el derivado trifluoroacetato que en el análogo triflato, seguramente debido a los distintos mecanismos que siguen ambos complejos en el proceso de catálisis (Figura 1.3). La activación de la molécula de CO_2 tiene lugar a través de un mecanismo de esfera interna en el derivado trifluoroacetato, y de esfera externa en el derivado triflato.^{33,34}

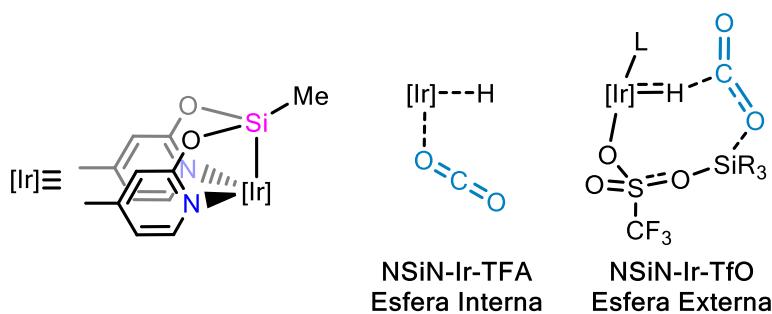


Figura 1.3. Complejos de Ir-($\kappa^3\text{-NSiN}$) y sus mecanismos en la activación de CO_2 .

No obstante, se observó que la reducción a especies más allá del nivel sililformiato era cinéticamente desfavorable, debido en gran parte a la rigidez del ligando NSiN y al impedimento estérico que este tipo de ligandos ejerce sobre las posiciones activas del complejo. Por ello, en esta tesis doctoral se optó por estudiar el efecto de utilizar ligandos bidentados análogos $\kappa^2\text{-NSi}^R$ en la actividad catalítica. Estos ligandos permitirían obtener complejos con un centro activo más accesible, manteniendo la versatilidad de los ligandos NSiN .³⁵ Además, las estructuras resultantes dispondrían de centros activos situados en posición *trans* a los ligandos sililo, cuya fuerte efecto *trans* beneficiaría la reactividad del complejo metálico (Figura 1.4).

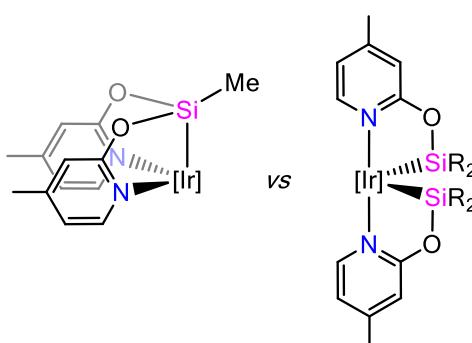


Figura 1.4. Coordinación de los ligandos $\kappa^3\text{-NSiN}$ y $\kappa^2\text{-NSi}^R$ ($R = \text{Me}, \text{iPr}$) sobre el átomo de iridio.

En esta tesis doctoral se describen la síntesis de nuevos complejos de iridio(III) con ligandos bidentados monoaniónicos de tipo $\kappa^2\text{-NSi}^R$ ($R = \text{Me}, \text{iPr}$ y tBu), y el efecto de los sustituyentes presentes en el átomo de silicio en sus propiedades químicas, así como el estudio de su actividad catalítica en la reducción de CO_2 con silanos, y otros procesos catalíticos como la reducción de formamidas o la deshidrogenación de ácido fórmico. Este último es de especial interés ya que el ácido fórmico ha sido propuesto como una alternativa viable para el almacenamiento y transporte de hidrógeno, pues posee una alta concentración volumétrica de H_2 ($53 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), y puede ser empleado en celdas de combustible. Por este motivo, la descomposición catalítica de ácido fórmico debe ser altamente selectiva hacia la deshidrogenación, pues la reacción competitiva de deshidratación produciría CO , que envenena los catalizadores de platino de las celdas de combustibles.³⁶

1.2. Objetivos

Esta tesis doctoral pretende desarrollar metodologías que permitan la valorización de CO₂, es decir, la utilización de este gas como materia prima en la producción catalítica de compuestos químicos de alto valor añadido. Esta materia es de especial importancia debido al papel que juega dicho gas en el cambio climático.

Tomando como punto de partida los conocimientos alcanzados en estudios previos de nuestro grupo de investigación, se tiene por objetivo el desarrollo de sistemas catalíticos eficientes en la reducción de CO₂ a sililformiato, metoxisilano, bis(silil)acetal o metano de forma selectiva, y que permitan, además, controlar las condiciones que determinan dicha selectividad.

Para ello, se estudiarán procesos de reducción de CO₂ con hidrosilanos utilizando nuevos complejos de iridio(III) con ligandos de tipo κ^2 -NSi como precursores catalíticos. Los objetivos específicos que se abordan en esta Memoria se resumen en los siguientes puntos: i) la síntesis de los precursores de los ligandos y de los precursores catalíticos (Capítulo 2), ii) el estudio de estos complejos como catalizadores en procesos de reducción de CO₂ con silanos (Capítulo 3), y iii) explorar la aplicación de estos catalizadores en otros procesos catalíticos (Capítulo 4 y 5).

En el Capítulo 2 se describe el diseño y síntesis de silanos funcionalizados del tipo NSi^R-H (NSi^R = 4-metilpiridín-2-iloxidialquilsililo), su utilización como precursores de ligando en la síntesis de nuevos complejos de Ir(III) y la caracterización de estos mediante espectroscopía RMN y difracción de rayos X. También se estudia la naturaleza del enlace Ir-Si en estos complejos mediante cálculos computacionales.

En el Capítulo 3 se presenta el estudio de la actividad y selectividad de dichos complejos de Ir(III) en la reducción de CO₂ con silanos, el efecto del precursor catalítico, de la naturaleza del agente reductor, así como el efecto de la presión y la temperatura en los resultados de las reacciones. También se propone un mecanismo de reacción a partir de estudios computacionales, cinéticos y estequiométricos.

En el Capítulo 4 se describe el estudio de la actividad de dichos precursores de iridio(III) como catalizadores en la reacción de descomposición de ácido fórmico en ausencia de disolvente. Además, se evalúa el efecto de añadir una base (NEt_3 o NaHCOO), la concentración de las bases y el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica. Se propone también un mecanismo de la reacción con ayuda de cálculos computacionales, junto con estudios a distinta temperatura (Arrhenius) y el estudio del efecto isotópico cinético.

En el Capítulo 5 se describe el estudio de la reducción de formamidas con hidrosilanos catalizada por complejos de $\text{Ir(III)}-(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{R}})$, así como el estudio del efecto del precursor catalítico utilizado en la selectividad del proceso.

Por último, en el Capítulo 6 se recogen las conclusiones generales y perspectivas de futuro de la Tesis. También se presentan los anexos con las imágenes de los espectros de RMN de las reacciones y productos obtenidos en los estudios de los anteriores capítulos.

1.3. Bibliografía

- (1) *IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change;* Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, B. Zhou, Eds.; Cambridge University Press, 2021.
- (2) Hawkins, E. 2018 visualisation update / Warming stripes for 1850–2018 using the WMO annual global temperature dataset | Climate Lab Book <http://www.climate-lab-book.ac.uk/2018/2018-visualisation-update/>.
- (3) Hepburn, C.; Adlen, E.; Beddington, J.; Carter, E. A.; Fuss, S.; Mac Dowell, N.; Minx, J. C.; Smith, P.; Williams, C. K. The Technological and Economic Prospects for CO₂ Utilization and Removal. *Nature* **2019**, *575*, 87–97. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>.
- (4) Gulzar, A.; Gulzar, A.; Ansari, M. B.; He, F.; Gai, S.; Yang, P. Carbon Dioxide Utilization: A Paradigm Shift with CO₂ Economy. *Chem. Eng. J. Adv.* **2020**, *3*, 100013. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100013>.
- (5) Rahman, F. A.; Aziz, M. M. A.; Saidur, R.; Bakar, W. A. W. A.; Hainin, M. R.; Putrajaya, R.; Hassan, N. A. Pollution to Solution: Capture and Sequestration of Carbon Dioxide (CO₂) and Its Utilization as a Renewable Energy Source for a Sustainable Future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.011>.
- (6) Das Neves Gomes, C.; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of CO₂. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201105516>.
- (7) 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.* **2017**, *118*, 434–504. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00435>.
- (8) International Energy Agency IEA. *Putting CO₂ to Use - Creating Value from Emissions*; París, 2019.
- (9) Calabrese, C.; Giacalone, F.; Aprile, C. Hybrid Catalysts for CO₂ Conversion into Cyclic Carbonates. *Catalysts* **2019**, *9*, 325. <https://doi.org/10.3390/catal9040325>.
- (10) Dabral, S.; Schaub, T. The Use of Carbon Dioxide (CO₂) as a Building Block in Organic Synthesis from an Industrial Perspective. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 223–246. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801215>.
- (11) Burkart, M. D.; Hazari, N.; Tway, C. L.; Zeitler, E. L. Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7937–7956. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02113>.
- (12) 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. <https://doi.org/10.1021/cr4002758>.
- (13) Kleij, A. W.; North, M.; Urakawa, A. CO₂ Catalysis. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1036–1038. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700218>.
- (14) Francke, R.; Schille, B.; Roemelt, M. Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide - Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4631–4701. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00459>.
- (15) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. The Carbon Dioxide Molecule. In *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2016; pp 1–34. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46831-9_1.
- (16) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.

- (17) Tappe, N. A.; Reich, R. M.; D'Elia, V.; Kühn, F. E. Current Advances in the Catalytic Conversion of Carbon Dioxide by Molecular Catalysts: An Update. *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 13281–13313. <https://doi.org/10.1039/c8dt02346h>.
- (18) Klankermayer, J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. CO₂ Utilization Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343. <https://doi.org/10.1002/ange.201507458>.
- (19) Chauvier, C.; Cantat, T. A Viewpoint on Chemical Reductions of Carbon–Oxygen Bonds in Renewable Feedstocks Including CO₂ and Biomass. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2107–2115. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B03581>.
- (20) Ye, R. P.; Ding, J.; Gong, W.; Argyle, M. D.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Russell, C. K.; Xu, Z.; Russell, A. G.; Li, Q.; Fan, M.; Yao, Y. G. CO₂ Hydrogenation to High-Value Products via Heterogeneous Catalysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>.
- (21) Ra, E. C.; Kim, K. Y.; Kim, E. H.; Lee, H.; An, K.; Lee, J. S. Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11318–11345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02930>.
- (22) Saeidi, S.; Najari, S.; Hessel, V.; Wilson, K.; Keil, F. J.; Concepción, P.; Suib, S. L.; Rodrigues, A. E. Recent Advances in CO₂ Hydrogenation to Value-Added Products — Current Challenges and Future Directions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *85*, 100905. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>.
- (23) Bontemps, S. Boron-Mediated Activation of Carbon Dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.003>.
- (24) Kostera, S.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. Recent Advances in Metal Catalyst Design for CO₂ Hydroboration to Cl Derivatives. *Catalysts* **2021**, *11*, 1–26. <https://doi.org/10.3390/catal11010058>.
- (25) Kumar, A.; Eyyathiyil, J.; Choudhury, J. Reduction of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane under Ambient Conditions: Maneuvering a Catalytic

- Way. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, ll684–ll692.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01803>.
- (26) Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. Homogeneous Catalytic Reduction of CO₂ with Silicon-Hydrides, State of the Art. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4783–4796. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800699>.
- (27) Chen, J.; McGraw, M.; Chen, E. Y.-X. Diverse Catalytic Systems and Mechanistic Pathways for Hydrosilylative Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4543–4569. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901764>.
- (28) Zhang, Y.; Zhang, T.; Das, S. Catalytic Transformation of CO₂ into Cl Chemicals Using Hydrosilanes as a Reducing Agent. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1800–1820. <https://doi.org/10.1039/c9gc04342j>.
- (29) Frogneux, X.; Pesesse, A.; Delacroix, S.; Ribot, F.; Carenco, S. Radical-Initiated Dismutation of Hydrosiloxanes by Catalytic Potassium-Graphite. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3781–3785. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900172>.
- (30) Hein, N. M.; Seo, Y.; Lee, S. J.; Gagné, M. R. Harnessing the Reactivity of Poly(methylhydrosiloxane) for the Reduction and Cyclization of Biomass to High-Value Products. *Green Chem.* **2019**, *21*, 2662–2669.
<https://doi.org/10.1039/c9gc00705a>.
- (31) Lalrempuia, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Effective Fixation of CO₂ by Iridium-Catalyzed Hydrosilylation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824–12827. <https://doi.org/10.1002/anie.201206165>.
- (32) Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Tuning the Activity and Selectivity of Iridium-NSiN Catalyzed CO₂ Hydrosilylation Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4410–4417. <https://doi.org/10.1039/c5cy02139a>.
- (33) Julián, A.; Guzmán, J.; Jaseer, E. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Mechanistic Insights on the Reduction of CO₂ to Silylformates Catalyzed by Ir-NSiN Species. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, ll898–ll907. <https://doi.org/10.1002/chem.201702246>.

- (34) Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. Non-Classical Hydrosilane Mediated Reductions Promoted by Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 240–266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.003>.
- (35) Fernández-Alvarez, F. J.; Lalrempua, R.; Oro, L. A. Monoanionic NSiN-Type Ligands in Transition Metal Coordination Chemistry and Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.011>.
- (36) Eppinger, J.; Huang, K. W. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 188–195. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574>.

Capítulo 2

Complejos de iridio(III) con ligandos de tipo piridín-2-iloxi-sililo

2.1. Precursores de ligandos de tipo piridín-2-iloxisililo

Una de las principales ventajas de la catálisis homogénea basada en complejos de metales de transición radica en la estrecha relación de las propiedades del centro activo —iguales en cada una de las moléculas de catalizador presentes en la disolución—, con la naturaleza de los ligandos presentes en el entorno de coordinación del metal. Esto permite modular la actividad y selectividad de este tipo de catalizadores mediante la selección adecuada de los ligandos en función de sus propiedades electrónicas (capacidad σ/π -dadora y/o σ/π -aceptora) y estéricas (forma y volumen).^{1,2}

En este contexto, nuestro grupo de investigación es pionero en el empleo de complejos de rodio e iridio con ligandos monoaniónicos del tipo piridín-2-iloxi-sililo bi- y tridentados como catalizadores en procesos de hidrosililación y sililación deshidrogenativa.³ Este tipo de aniones son ligandos de gran versatilidad electrónica y estérica. Además, en función del número de sustituyentes piridín-2-iloxi en torno al átomo de silicio podemos disponer de ligandos bidentados ($\kappa^2\text{-NSi}$), tridentados ($\kappa^3\text{-N}_2\text{Si}$) o tetridentados ($\kappa^4\text{-N}_3\text{Si}$) (Figura 2.1).^{3,4} La capacidad σ -dadora del átomo de nitrógeno se puede modificar introduciendo sustituyentes de diferente naturaleza dadora/aceptora en el carbono-4 del anillo piridínico. Así mismo, tanto la influencia *trans* del grupo sililo como la protección estérica del centro activo pueden modificarse mediante cambios en los sustituyentes del átomo de silicio.

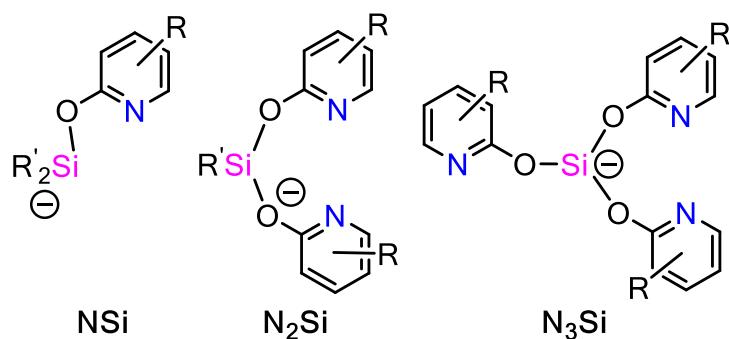
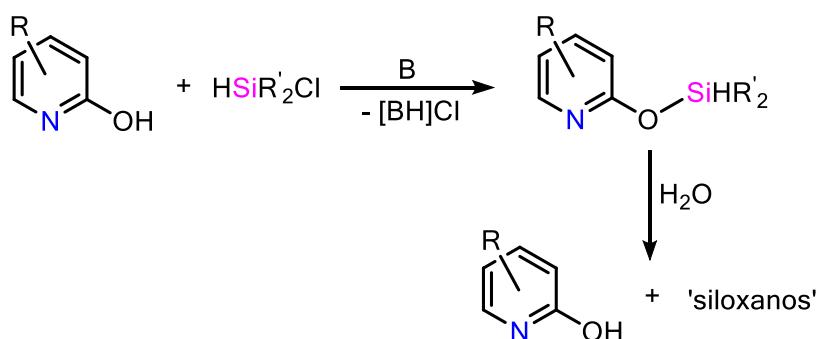


Figura 2.1. Ligandos aniónicos de tipo piridín-2-iloxi-sililo.

Los silanos funcionalizados de tipo piridín-2-iloxi-silano (NSi-H) se obtienen en buen rendimiento por reacción del correspondiente clorosilano con derivados de 2-hidroxipiridina en presencia de una base, que neutraliza la molécula de HCl que se genera en dicho proceso, favoreciendo la reacción (Esquema 2.1). No obstante, el enlace silicio-piridona se hidroliza con gran facilidad, incluso en presencia de trazas de humedad, generando siloxanos y el correspondiente derivado de 2-hidroxipiridina inicial. Por esta razón, es aconsejable que una vez preparados se utilicen lo antes posible.



Esquema 2.1. Síntesis de piridín-2-iloxisilanos y su hidrólisis (B = Base).

Inicialmente, la síntesis de nuestros precursores de ligando de tipo NSi-H se realizaba mediante la reacción del litiado de la piridona, generado *in situ* por reacción con $^n\text{BuLi}$, con el correspondiente clorosilano. Este procedimiento conduce a la formación los productos deseados, pero con bajo rendimiento.

Por ello, puesto que el grupo OH de la hidroxipiridina puede ser fácilmente desprotonado, se decidió explorar el uso de otras bases, como trietilamina o imidazol. La trietilamina, sin embargo, conlleva la formación de una suspensión densa de $[\text{Et}_3\text{NH}]^+\text{Cl}^-$, que resulta difícil de separar de la mezcla de reacción. Esto no ocurre cuando se emplea imidazol como base, ya que el cloruro de imidazolio precipita bien, permitiendo obtener mejores resultados.

Así pues, una vez optimizado el método de síntesis, los compuestos **1a**, **1b** y **1c** empleados como precursores de ligando en esta tesis doctoral se han obtenido por adición de una disolución del correspondiente clorosilano (HSiMe_2Cl ; HSi^iPr_2

Cl; $\text{HSi}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$) en THF sobre una disolución de 2-hidroxi-4-metilpiridina e imidazol en THF a 0 °C. Mediante esta metodología, los compuestos **1a**, **1b**, **1c** (Figura 2.2) se obtienen en buen rendimiento, 72, 86 y 92 %, respectivamente, como líquidos de color amarillo pálido.

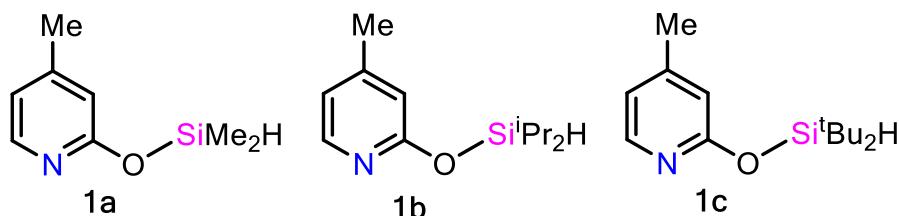


Figura 2.2. Precursores de ligandos **1a**, **1b** y **1c**.

Los compuestos **1a**, **1b** y **1c** han sido caracterizados mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C y HMBC ^1H - ^{29}Si . En sus espectros de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 son características las señales correspondientes al protón enlazado al átomo de silicio; así, aparece un septuplete a δ 4.99 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz) para el compuesto **1a**; un triplete a δ 4.55 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz) para el **1b** y un singlete para **1c** a δ 4.50 ppm. También se observan los satélites de estas señales, debidos al acoplamiento del protón con el isótopo ^{29}Si (4.67 %, $I = \frac{1}{2}$), con constantes de acoplamiento $^1J_{\text{H-Si}}$ de 214, 206 y 205 Hz, para **1a**, **1b** y **1c** respectivamente (Figura 2.3).

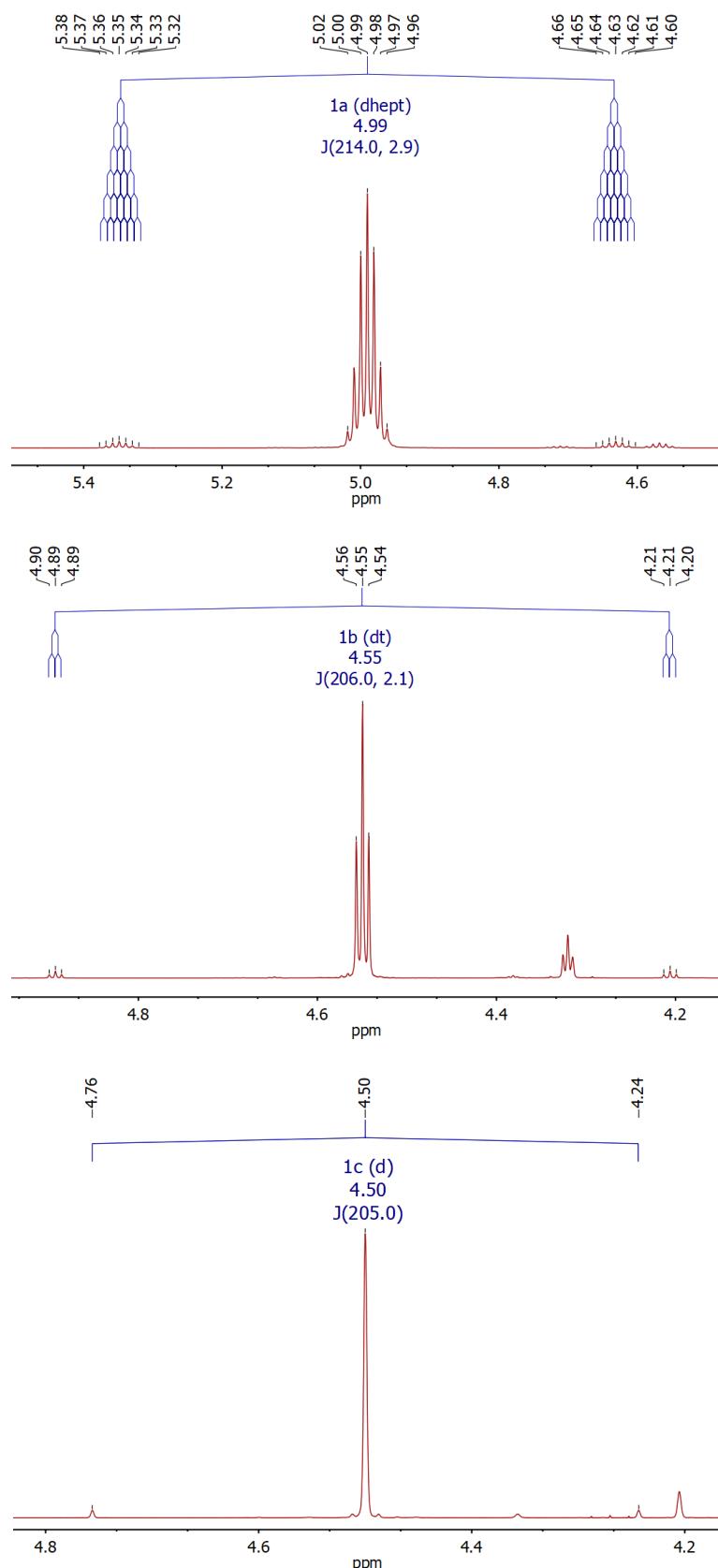
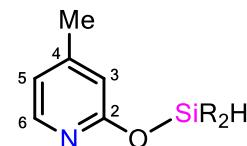


Figura 2.3. Resonancias del protón Si-H en los espectros de RMN de ^1H donde se indican las constantes de acoplamiento $^1\text{J}(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ de los compuestos **1a** (arriba), **1b** (medio) y **1c** (abajo).

En los espectros de HMBC ^{29}Si - ^1H se observan las correlaciones de los átomos de silicio, a un desplazamiento químico de δ 1.1 (**1a**), 12.4 (**1b**), y 12.0 ppm (**1c**), con los protones de los correspondientes grupos sustituyentes, esto es, con los CH_3 en **1a**; los CH_3 de los isopropilos en **1b**, y con los CH_3 de los terbutilos en **1c**. El resto de señales observadas en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C son las que cabría esperar para las estructuras propuestas y se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Comparación de datos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **1a**, **1b** y **1c**. En paréntesis, multiplicidad y constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}}$.



^1H -RMN						
	$C_6\text{-H}$	$C_5\text{-H}$	$C_3\text{-H}$	$Si\text{-H}$	$py\text{-CH}_3$	$Si\text{-R}$
1a	7.97 (d, 5.2 Hz)	6.73 (d, 5.2 Hz)	6.54 (s)	4.99 (sp, 2.9 Hz)	2.28 (s)	0.42 (d, 2.9 Hz)
1b	7.96 (d, 5.2 Hz)	6.73 (d, 5.2 Hz)	6.58 (s)	4.54 (t, 2.1 Hz)	2.30 (s)	1.31 (m, CH) 1.11 (d, 6.2 Hz, CH_3)
1c	7.95 (d, 5.2 Hz)	6.72 (d, 5.2 Hz)	6.57 (s)	4.50 (s)	2.28 (s)	1.06 (s)

^{13}C -RMN							
	C_2	C_4	C_6	C_5	C_3	$py\text{-CH}_3$	$Si\text{-R}$
1a	163.5	150.4	147.2	118.6	112.9	20.5	-1.0
1b	163.3	151.1	147.2	119.0	112.9	21.1	17.8, 17.7 (CH_3) 12.8 (CH)
1c	163.3	151.0	147.3	119.0	113.2	21.0	27.5 (CH_3) 20.2 (CH)

2.2. Complejos de iridio con ligandos de tipo piridín-2-iloxisililo

Estudios previos realizados por nuestro equipo de investigación han demostrado que el efecto *trans* que ejerce el grupo sililo en especies de iridio con ligandos monoaniónicos tridentados de tipo *fac*- κ^3 -NSiN (Figura 2.4) influye positivamente en la actividad catalítica de dichos compuestos. Sin embargo, la rigidez y la protección estérica de estos ligandos sobre las posiciones activas dificultan la aplicación de estas especies en procesos que impliquen la modificación de sustratos voluminosos.

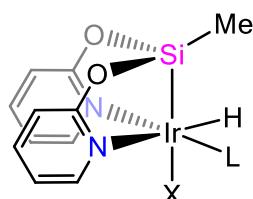


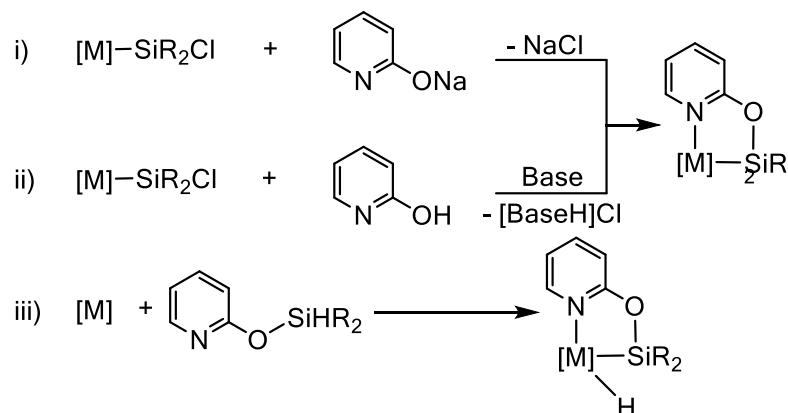
Figura 2.4. Coordinación *fac* del ligando κ^3 -NSiN en complejos de iridio (L = ligando neutro; X = ligando aniónico).

Por ello, en esta tesis doctoral se optó por investigar el efecto de los ligandos bidentados de tipo piridín-2-iloxi-sililo (κ^2 -NSi) sobre las propiedades catalíticas de complejos de iridio, y preparar así complejos que dispongan tanto de posiciones activas situadas en disposición *trans* a los grupos sililo, como de un centro activo mucho más accesible desde el punto de vista estérico.

En el momento en el que comenzó este trabajo de investigación no se conocían complejos de iridio con ligandos de tipo κ^2 -NSi, aunque sí se habían descrito algunas especies de Fe,⁵ W,⁶ Mo,⁶ Ru⁷ y Co⁸ con este tipo de ligandos. No obstante, en ninguno de estos trabajos se habían realizado estudios sobre el efecto de estos ligandos en catálisis.

Hasta el momento, se han descrito tres metodologías para la preparación de complejos de metales de transición con ligandos monoaniónicos de tipo κ^2 -NSi: i) la reacción de complejos metal-clorosililo con sales de 2-piridona,^{5,9-11} ii) la reacción de complejos metal-clorosililo con 2-hidroxipiridina en presencia de una base

de Lewis,⁶ y iii) la adición oxidante del enlace Si-H de piridín-2-iloxisilanos a complejos metálicos en bajo estado de oxidación (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Distintas metodologías empleadas para la síntesis de complejos de metales de transición con ligandos bidentados monoaniónicos de tipo NSi.

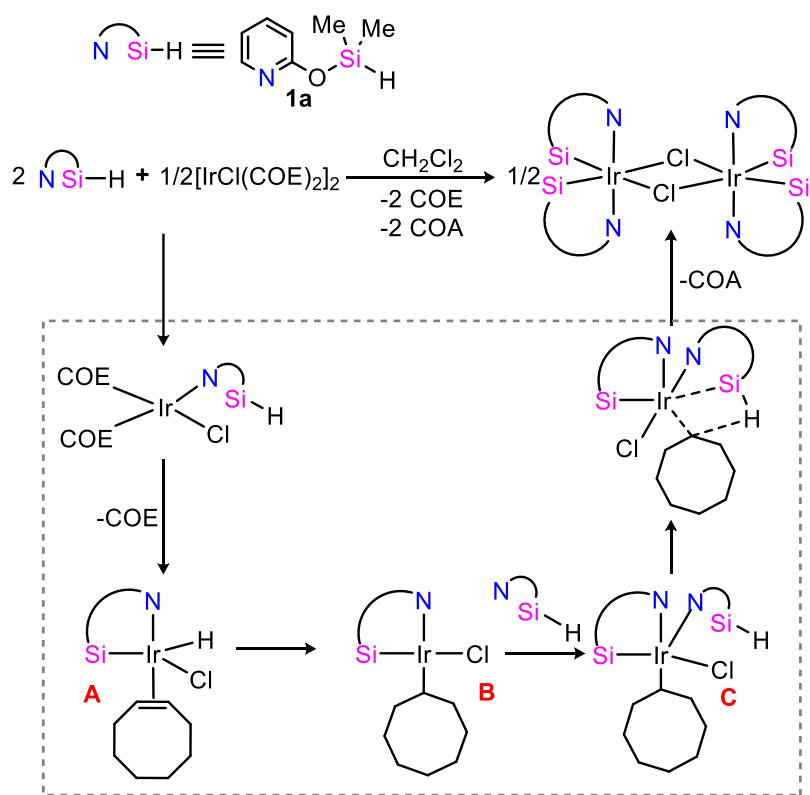
Es esta última metodología iii la que ha sido empleada en la síntesis de los complejos con ligandos de tipo piridín-2-iloxi-sililo, descritos en esta tesis doctoral.¹²⁻¹⁴

2.2.1. Síntesis y caracterización de 2-Cl

La reacción de cuatro equivalentes del compuesto **1a** con el complejo dinuclear de iridio (I) $[Ir(\mu-Cl)(coe)_2]_2$ en diclorometano a temperatura ambiente permite obtener, con un rendimiento del 77%, un sólido blanco que ha sido caracterizado como el dímero de iridio(III) $[Ir(\kappa^2-NSi^{Me})_2(\mu-Cl)]_2$ (**2-Cl**).

El estudio de esta reacción mediante espectroscopía de RMN de 1H confirma que durante el proceso de formación de **2-Cl** se generan cicloocteno (coe) y ciclooctano (coa). Además, se observan intermedios con enlaces de tipo Ir-H que no han podido ser caracterizados. El Esquema 2.3 presenta una propuesta de mecanismo de reacción para explicar la formación de **2-Cl**. En primer lugar, la ruptura del dímero $[Ir(\mu-Cl)(coe)_2]_2$ y la coordinación del átomo de nitrógeno de **1a** al átomo de iridio. A continuación, la adición oxidante del enlace Si-H y la liberación de una molécula de cicloocteno da lugar a la formación de una especie intermedia Ir-

hidruro-sililo (**A**), que no ha sido posible aislar. La reacción continúa con la inserción de la olefina en el enlace Ir-H, para formar una especie Ir-ciclooctilo (**B**). En este sentido, cabe mencionar que un trabajo reciente de nuestro equipo de investigación demostró experimentalmente, incluyendo su caracterización mediante difracción de rayos X, la formación de especies Ir-ciclooctilo por inserción de coe en el enlace iridio-H de la molécula $[\text{IrH}_2(\kappa^3\text{-}N,N',N''\text{-MeTpm})(\text{COE})]\text{OTf}$.¹⁵ Seguidamente, se produce la coordinación de otra molécula de **1a**, generando un intermedio (**C**) que evolucionaría mediante una reacción de metátesis del enlace Ir-C y el Si-H para dar lugar a la eliminación de una molécula de COA y el fragmento insaturado $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}})_2\text{Cl}]$ que se estabiliza por dimerización para dar el complejo **2-Cl**.



Esquema 2.3. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de **2-Cl**.

El complejo **2-Cl** ha sido caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si y difracción de rayos X. La estructura cristalina de este complejo demuestra que en estado sólido **2-Cl** es una especie dinuclear. Los dos centros metálicos poseen una geometría octaédrica distorsionada, con los ligandos cloruro actuando de puente entre los átomos de

iridio y en el mismo plano ecuatorial que los ligandos sililo, mientras que los átomos de nitrógeno ocupan las posiciones apicales (Figura 2.5).

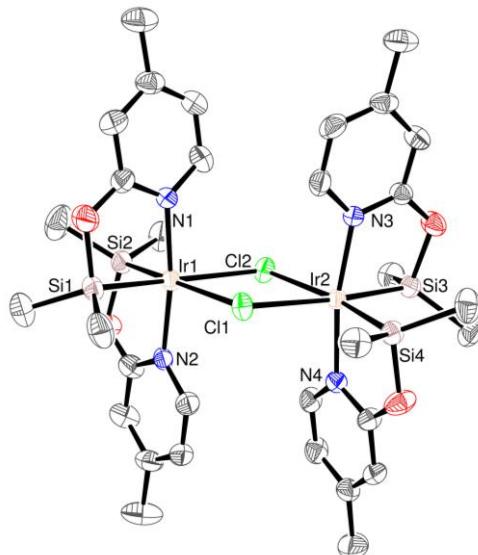


Figura 2.5. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo 2-Cl. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$): Ir(1)-Cl(1), 2.6090(12); Ir(1)-Cl(2), 2.6283(12); Ir(1)-Si(1), 2.2634(14); Ir(1)-Si(2), 2.2695(14); Ir(1)-N(1), 2.078(4); Ir(1)-N(2), 2.074(4); Ir(2)-Cl(1), 2.6216(12); Ir(2)-Cl(2), 2.6118(12); Ir(2)-Si(3), 2.2552(14); Ir(2)-Si(4), 2.2747(14); Ir(2)-N(3), 2.069(4); Ir(2)-N(4), 2.073(4); Cl(1)-Ir(1)-Cl(2), 77.82(4); Cl(1)-Ir(2)-Cl(2), 77.89(4); Cl(1)-Ir(1)-Si(1), 94.74(5); Cl(1)-Ir(2)-Si(3), 173.70(5); Cl(1)-Ir(1)-Si(2), 172.07(5); Cl(1)-Ir(2)-Si(4), 93.04(5); Cl(1)-Ir(1)-N(1), 91.50(12); Cl(1)-Ir(2)-N(3), 95.84(12); Cl(1)-Ir(1)-N(2), 95.65(11); Cl(1)-Ir(2)-N(4), 93.70(11); N(1)-Ir(1)-N(2), 171.68(15); N(3)-Ir(2)-N(4), 169.51(15).

Las distancias de enlace iridio-silicio en este complejo se hallan en el rango 2.2552(14)-2.2747(14) \AA , valores inferiores al intervalo en el que comúnmente se encuentran los enlaces de tipo iridio-sililo $\approx 2.29\text{--}2.41 \text{\AA}$.^{16,17} Los átomo de silicio de cada fragmento metálico del dímero se hallan en posición relativa *cis* con un ángulo Si-Ir-Si de 92.73(5) y 92.84(5) $^\circ$. Los anillos piridínicos se encuentran en disposición *trans*, con una distancia de enlace Ir-N similar (2.069(4)-2.078(4) \AA), y con los ángulos N-Ir-N desviados del valor ideal de 180 $^\circ$ (N(1)-Ir(1)-N(2), 171.68(15) $^\circ$; N(3)-Ir(2)-N(4), 169.51(15) $^\circ$). Esta desviación puede ser debida a la coor-

dinación bidentada de los ligandos monoaniónicos $\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}$ que da lugar a la formación de cuatro metalacírculos de cinco miembros, Ir-Si-O-C-N, con parámetros de plegamiento típicos de conformaciones $^5\text{T}_1/{}^5\text{E}$, ^2E y $^2\text{T}_1$.¹⁸

Las conformaciones de tipo T (*twist*), que siempre se denotan con un superíndice y un subíndice, indican que los átomos enumerados se encuentran por encima y por debajo del plano medio del anillo, respectivamente; mientras que las de tipo E (*envelope*), acompañado de un superíndice o de un subíndice, indican que el átomo enumerado se encuentra por encima o por debajo del plano medio.

Los espectros de RMN de **2-Cl** en CD_2Cl_2 corroboran que se trata de una especie con alta simetría (Figura 2.6). El espectro de RMN de ^1H presenta tres señales en la región de protones aromáticos: un singlete a δ 6.67 ppm y dos dobletes a δ 8.61 y 6.09 ppm acoplados entre sí con una $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, mayor que el valor de $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz observado en **1a**, lo que implica una mayor deslocalización de carga en el anillo de la 2-piridona coordinada al átomo de iridio. Esto evidencia que los cuatro anillos piridínicos son equivalentes en disolución.

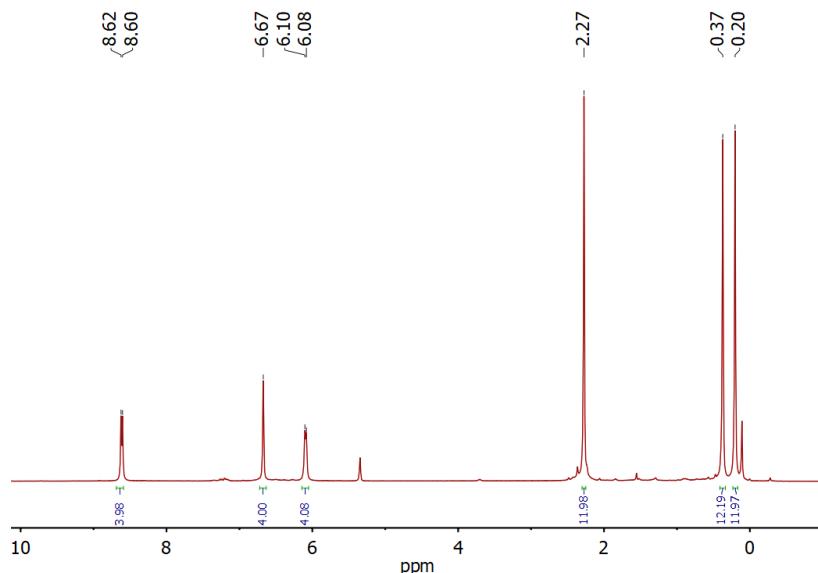


Figura 2.6. Espectro de RMN de ^1H de **2-Cl** en CD_2Cl_2 .

Además, sólo se observan dos señales para los ocho sustituyentes metilo de los átomos de silicio. Asimismo, en el espectro de RMN de ^{29}Si de **2-Cl** se observa

una única señal para los cuatro átomos de silicio a δ 40.6 ppm, un valor muy desplazado hacia campo bajo en comparación con el observado en el RMN de ^{29}Si del precursor **1a**, δ 1.1 ppm.

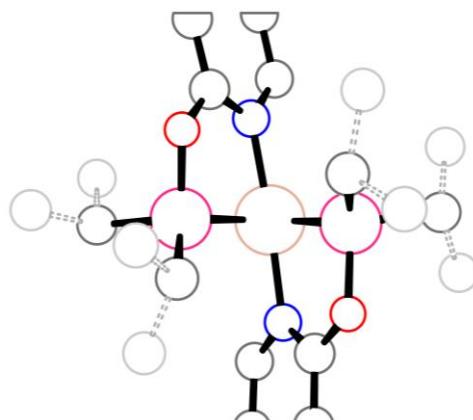
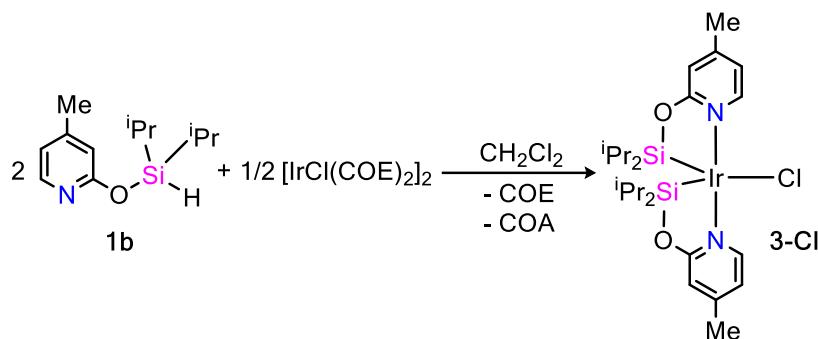


Figura 2.7. Detalle de la simetría en los complejos Ir-(κ^2 -NSi^R) ($R = \text{Me, }^i\text{Pr}$). Los ligandos están relacionados por un eje de simetría axial (C_2) que bisecta el ángulo Si-Ir-Si.

Finalmente, en el espectro de masas de alta resolución se observan los picos correspondientes a los fragmentos generados tras la ruptura del dímero y la perdida del ion cloruro, esto es, el fragmento $[\text{Ir}(\text{NSi}^{\text{Me}})^2]^+$: HRMS (ESI⁺): m/z calculada = 525.1006; m/z encontrada = 525.1041 (1/2 M⁺-Cl).

2.2.2. Síntesis y caracterización de **3-Cl**

Utilizando una metodología similar a la descrita en el anterior apartado, la reacción de cuatro equivalentes del derivado isopropilo **1b** con el precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en diclorometano permite aislar un sólido blanco con un rendimiento del 70%. Este sólido ha sido caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si y difracción de rayos X como el complejo mononuclear $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})^2\text{Cl}]$ (**3-Cl**), diferenciándose así del complejo dinuclear **2-Cl** (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Reacción de formación de **3-Cl**.

La formación del complejo **3-Cl** se puede explicar mediante un proceso análogo al propuesto anteriormente para **2-Cl**, excepto que en este caso la dimerización no ocurre, probablemente, debido al impedimento estérico que ejercen los sustituyentes isopropilos de los átomos de silicio.

La estructura del complejo **3-Cl** en estado sólido ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. El complejo **3-Cl** cristaliza con dos moléculas cristalográficamente independientes, pero químicamente idénticas en la celdilla unidad. En ambas moléculas el centro metálico exhibe una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada. El plano ecuatorial está definido por los átomos de silicio y el ligando cloruro, y las posiciones apicales se encuentran ocupadas por los nitrógenos de los anillos piridínicos (Figura 2.8).

La estructura de **3-Cl** en estado sólido indica que los nitrógenos piridínicos se desvían ligeramente de una disposición *trans* ideal, con unos ángulos N-Ir-N de 175.56(8) and 175.28(8)°. En el plano ecuatorial, los ángulos entre los dos átomos de silicio son bastante estrechos (87.96(2)° y 87.31(2)°), siendo inferiores incluso a los ángulos encontrados en el complejo octaédrico **2-Cl**.

Las dos distancias de enlace Ir-Si son similares en sólo una de las dos moléculas de la celdilla unidad (2.2515(7) y 2.2579(7) Å), observándose una diferencia considerable en las de la otra molécula, donde una de las distancias Ir-Si es mayor (2.2700(7) Å frente a 2.2499(7) Å) y, además, presenta una marcada diferencia entre los ángulos Si-Ir-Cl: 125.97(2) frente a 146.07(2)°.

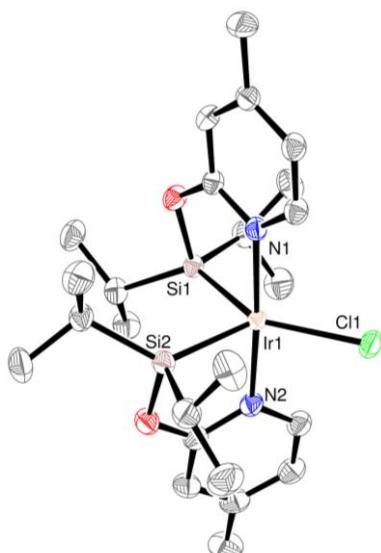


Figura 2.8. Diagrama ORTEP del compuesto 3-Cl. La otra molécula y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad. Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°): Ir1-Si1(1), 2.2700(7); Ir1-Si2(2), 2.2499(7); Ir1-Cl1(1), 2.4335(6); Ir1-N1(1), 2.065(2); Ir1-N2(2), 2.057(2); Si1-Ir1-Si2(2), 87.96(2); Si1-Ir1-N1(1), 81.17(6); Si1-Ir1-N2(2), 94.56(6); Si2-Ir1-N1(1), 97.88(6); Si2-Ir1-N2(2), 80.69(6); Cl1-Ir1-Si1(1), 146.07(2); Cl1-Ir1-Si2(2), 125.97(2).

El origen de esta asimetría probablemente se deba a la presencia de interacciones C-H…Cl intermoleculares entre el cloruro de la molécula 1 con los protones Csp-H y Csp³-H de un anillo piridínico de la molécula 2. Dicha interacción provoca también un alargamiento de la distancia Ir-Cl de dicha molécula: 2.4335(6) Å, respecto a los 2.4151(7) Å de la molécula en la que no se produce esta interacción (Figura 2.9).

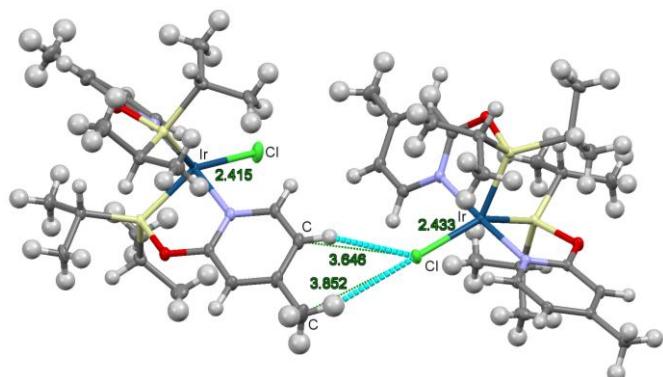


Figura 2.9. Interacciones C-H…Cl intermoleculares en el complejo 3-Cl (Csp…Cl: 3.646 Å; Csp³…Cl: 3.852 Å; Csp-H…Cl: 159.05°; Csp³-H…Cl: 159.21°).

Los espectros de RMN de **3-Cl** son relativamente simples dada la simetría del complejo, por lo que se observa un único grupo de señales para los protones de los anillos piridínicos en el espectro de RMN de ^1H , que resuenan a δ 8.81 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz), 6.71 y 6.63 ppm (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) y un singlete a δ 2.27 ppm asignado a los protones del metilo del anillo. Los grupos isopropilo del mismo átomo de silicio son magnéticamente inequivalentes entre sí, pero están relacionados a través de un eje de simetría con los del otro silicio (Figura 2.10). De esta forma, los grupos ^iPr orientados hacia el interior y los orientados hacia el exterior de la molécula dan un grupo de señales para cada brazo (Figura 2.7). Asimismo, en el espectro de RMN de ^{29}Si , se observa una única señal para ambos átomos de silicio a δ 50.5 ppm.

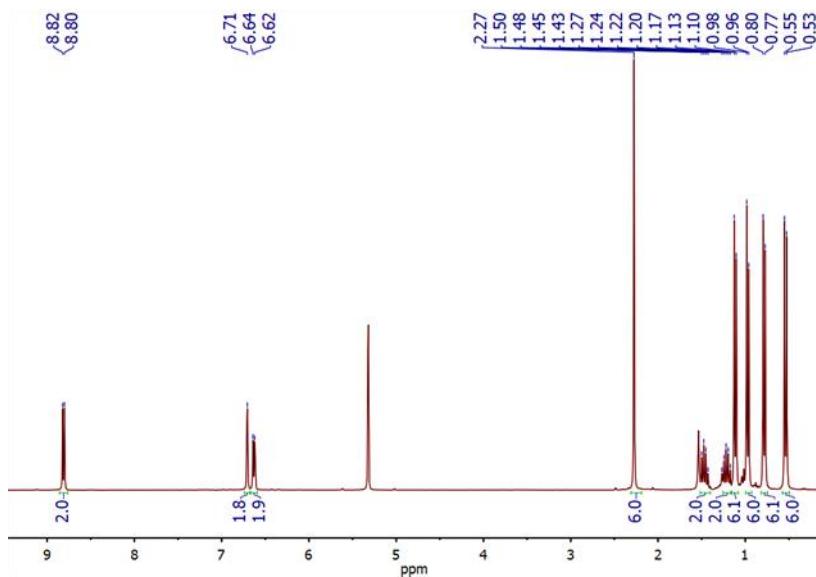


Figura 2.10. Espectro de RMN de ^1H de **3-Cl** mostrando la simetría del complejo.

2.2.3. Síntesis y caracterización del complejo **4-Cl**

A diferencia de lo observado en las reacciones de **1a** y **1b**, la reacción de cuatro equivalentes del derivado terbutilo **1c** con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ no da a lugar a un complejo de iridio con dos ligandos NSi^{tBu} coordinados al centro metálico. De hecho, sólo una molécula de **1c** se incorpora al entorno metálico, y dificulta la adición de una segunda molécula debido al gran impedimento estérico de los grupos terbutilo presentes en el átomo de silicio.

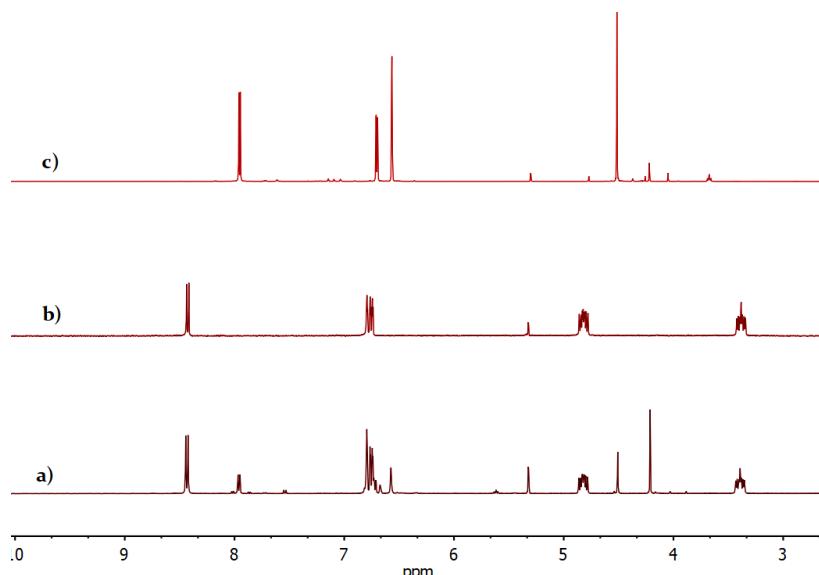
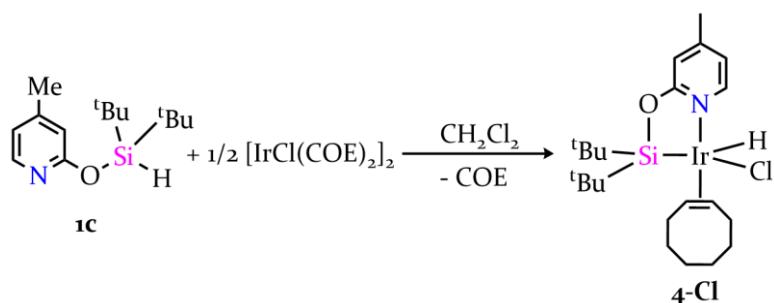


Figura 2.11. Sección del espectro de RMN de a) la reacción de 4 equivalentes de **1c** con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$; b) **4-Cl**; y c) **1c**.

De esta forma la reacción de dos equivalentes de **1c** con el precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en diclorometano da lugar a la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}})(\text{coe})]$ (**4-Cl**), que ha sido aislado como un sólido amarillo con un rendimiento del 73% (Esquema 2.5).



Esquema 2.5. Reacción de formación de **4-Cl**.

Cabe señalar que esta especie es análoga al intermedio A propuesto en el Esquema 2.3. La estabilidad del complejo **4-Cl** contrasta con lo observado anteriormente en las reacciones de **1a** y **1b** con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$, donde el correspondiente intermedio Ir-hidruro-cicloocteno análogo no ha podido ser aislado. El complejo **4-Cl** ha sido completamente caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN y técnicas de difracción de rayos X.

La estructura cristalina del complejo **4-Cl** demuestra una geometría de bipiramíde trigonal para el centro metálico, con los átomos de nitrógenos y el centroide del enlace olefínico del COE ocupando las posiciones apicales; mientras que los átomos de silicio, cloro e hidrógeno estarían ocupando las posiciones ecuatoriales (Figura 2.12).

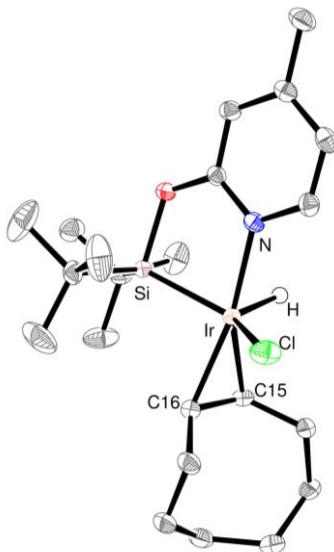


Figura 2.12. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo **4-Cl**. Los átomos de hidrógeno, excepto el hidruro, se han omitido para mayor claridad. Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace (°): Ir-Cl, 2.3950(6); Ir-Si, 2.2853(6); Ir-N, 2.0947(18); Ir-Ct, 2.0612(15); Ir-H, 1.61; Cl-Ir-Si, 131.76(2); Cl-Ir-N, 88.47(5); Cl-Ir-Ct, 97.44(4); Cl-Ir-H, 123.8; Si-Ir-N, 81.72(6); Si-Ir-Ct, 98.42(5); Si-Ir-H, 100.0; N-Ir-Ct, 171.74(5); N-Ir-H, 77.8; Ct-Ir-H, 94.1. Ct es el centroide del enlace olefínico del ligando COE.

Los átomos de hidrógeno poseen una densidad electrónica muy pequeña, lo cual dificulta la determinación de su posición en la estructura cristalina, especialmente cuando se encuentran cerca de metales de transición —con una densidad electrónica mucho mayor—. Así pues, en el refinamiento del ligando hidruro se evaluaron diversas estrategias. El refinamiento libre a partir de su posición observada condujo a parámetros geométricos poco plausibles (Si-Ir-H: 64.1°), además en los espectros de RMN no hay evidencias de interacciones agósticas Ir-(Si-H). Por ello, la posición del ligando hidruro se determinó considerando la geometría y el cálculo de minimización de la energía potencial mediante el programa HYDEX.¹⁹

La coordinación bidentada del ligando $\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}$ exhibe ciertas similitudes con los parámetros geométricos descritos para los fragmentos tridentados NSiN. De hecho, la principal diferencia entre los fragmentos Ir($\kappa^2\text{-NSi}$) e Ir($\kappa^3\text{-NSiN}$) consiste en la distancia del enlace Ir-Si, siendo mayor para el complejo **4-Cl** (2.2853(6) Å) respecto a los valores encontrados entre 2.2196(14) y 2.2356(12) Å para los derivados Ir($\kappa^3\text{-NSiN}$).²⁰⁻²² Esto puede estar relacionado con una menor restricción ejercida por la presencia de sólo un iridacírculo Ir-Si-O-C-N en **4-Cl**, respecto a los dos que poseen los complejos de tipo Ir($\kappa^3\text{-NSiN}$). Aun así, los parámetros de pleoamamiento del iridacírculo en **4-Cl**, típicos de una conformación $^2\text{T}_1$, son muy similares a los de estos complejos NSiN. Cabe mencionar que las distancias de los enlaces Ir-Si en derivados de tipo Ir-($\kappa^3\text{-NSiN}$) se encuentran entre las más cortas de las publicadas en la bibliografía hasta la fecha.²³

Los espectros de RMN de **4-Cl** en CD_2Cl_2 concuerdan con su estructura en estado sólido. En el espectro de RMN de ^1H se observa la señal correspondiente al hidruro coordinado al átomo metálico, como un singlete que resuena a δ -20.68 ppm. También son evidentes las señales correspondientes a los protones CH olefínicos de la molécula de coe coordinada al iridio, que aparecen a δ 4.82 y 3.39 ppm. De acuerdo con la estructura cristalina de **4-Cl**, los grupos terbutilo no son equivalentes y resuenan a δ 1.11 y 1.00 ppm cada uno (Figura 2.13).

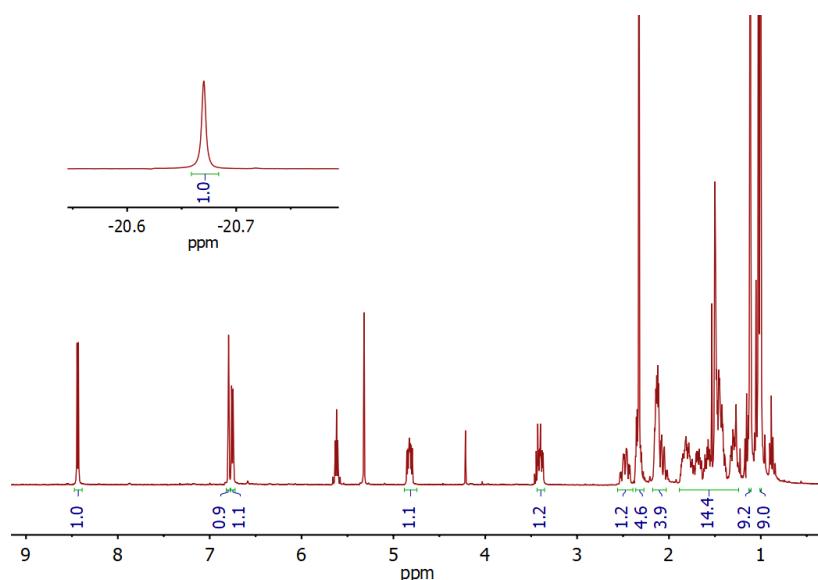


Figura 2.13. Espectro de RMN de ^1H del complejo **4-Cl**.

Por último, en el espectro de RMN $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ se observa una señal singlete que resuena a δ 41.9 ppm, un valor desplazado a un campo más bajo que el silano libre **1c** (12.0 ppm).

Tabla 2.2. Comparación datos de RMN de ^1H y ^{13}C del fragmento 4-metil-2-piridona en los derivados **2-Cl**, **3-Cl** y **4-Cl**. (Se omiten las constantes de acoplamiento para mayor claridad).

	^1H -RMN				^{13}C -RMN					
	$C_6\text{-H}$	$C_3\text{-H}$	$C_5\text{-H}$	$py\text{-Me}$	C_2	C_4	C_6	C_5	C_3	$py\text{-Me}$
2-Cl	8.61	6.67	6.13	2.26	169.3	151.0	150.1	117.9	111.6	21.2
3-Cl	8.81	6.71	6.63	2.27	169.8	152.8	150.6	118.1	111.4	21.5
4-Cl	8.43	6.79	6.75	2.32	169.0	154.3	147.6	117.5	111.0	21.0

En resumen, podemos concluir que la naturaleza del producto obtenido en las reacciones de las especies **1a**, **1b** y **1c** con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ depende de los sustituyentes presente en el átomo de silicio. Así, con el precursor **1a** se obtiene el complejo **2-Cl** cuya estructura cristalina demuestra que se trata de una especie dinuclear en estado sólido, y que posee dos ligandos NSi^{Me} en cada metal. Utilizando **1b**, con sustituyentes ^iPr de mayor tamaño que los grupos metilo de **1a**, como precursor del ligando esta dimerización no es posible, obteniéndose el complejo mononuclear **3-Cl**, con una geometría de bipirámide trigonal (bpt). Por último, cuando se emplea el precursor **1c** con sustituyentes ^tBu , más voluminosos, la adición de una segunda molécula de **1c** al entorno metálico se encuentra impedida estéricamente, y da como resultado el complejo mononuclear de iridio con geometría bpt (**4-Cl**). Este comportamiento puede justificarse en cierta medida en función del volumen de los sustituyentes: $^t\text{Bu} > ^i\text{Pr} > \text{Me}$.

2.3. Reactividad de los complejos 2-Cl, 3-Cl y 4-Cl con sales de plata

Estudios previos de nuestro equipo de investigación demostraron que la actividad catalítica de la serie de complejos de tipo $[\text{IrX}(\kappa^3\text{-NSiN})\text{L}]$ ($\text{X} = \text{Cl, TfO, TFA}$; $\text{L} = \text{coe, PR}_3, \text{NCMe}$) en procesos de hidrosililación depende en gran medida de la naturaleza del ligando auxiliar, encontrándose el siguiente orden de actividad: $\text{TFA} > \text{TfO} > \text{Cl}$.²⁴ Además, estudios computacionales y cinéticos sobre el mecanismo de este tipo de sistemas catalíticos muestran que los aniones trifluoroacetato y triflato desempeñan un papel clave en dichas reacciones: el triflato asiste en la activación del enlace Si-H y la transferencia del grupo sililo, mientras que el trifluoroacetato se reduce, facilitando la formación de especies de mayor actividad (Figura 2.14).^{22,24}

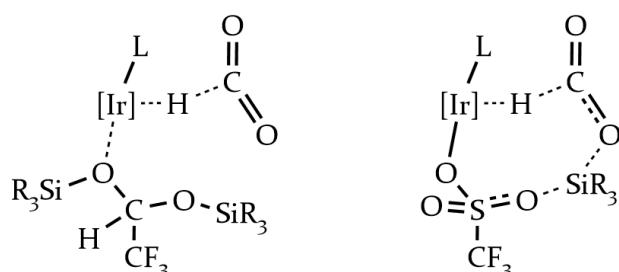
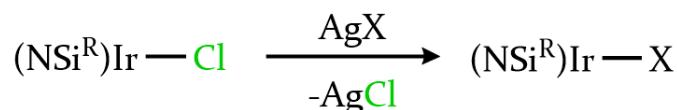


Figura 2.14. (Izquierda) Reducción del ligando trifluoroacetato y formación de hidruro, en la hidrosililación de CO_2 . (Derecha) Transferencia de sililo desde el ligando triflato, en la hidrosililación de CO_2 .

Por ello, dado que la principal aplicación que se pretende estudiar en esta Tesis es la hidrosililación catalítica de grupos carbonilo, se decidió preparar los derivados trifluoroacetato y triflato de los complejos 2-Cl, 3-Cl y 4-Cl, mediante la reacción de transmetalación con sales de plata (Esquema 2.6).



Esquema 2.6. Reacción de transmetalación con sales de plata.

2.3.1. Síntesis y caracterización de 2-TFA

La reacción del dímero $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}_2)_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (**2-Cl**) con dos equivalentes de trifluoroacetato de plata en diclorometano en ausencia de luz conduce a la formación de un sólido de color amarillo claro, con un rendimiento del 88%, que ha sido caracterizado como el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}_2)_2(\kappa^2\text{-CF}_3\text{CO}_2)]$ (**2-TFA**) mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y ^{19}F y difracción de rayos X (Figura 2.15).

Los estudios de difracción de rayos X de **2-TFA** muestran que la celdilla unidad contiene dos moléculas cristalográficamente independientes, pero químicamente idénticas. La disposición espacial relativa de los anillos piridínicos es similar a la observada en el complejo **2-Cl**, con los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos situados en posición relativa *trans*, aunque con una menor desviación de una disposición *trans* ideal de 180° (N(1)-Ir(1)-N(2), $178.76(12)^\circ$; N(3)-Ir(2)-N(4), $176.46(11)^\circ$).

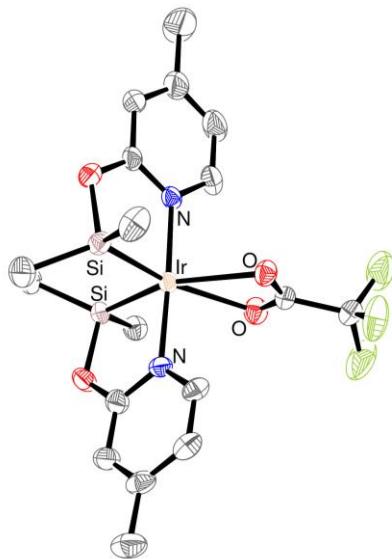


Figura 2.15. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo **2-TFA**. Los H y la segunda molécula se han omitido para mayor claridad. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$). Ir(1)-Si(1), 2.2645(10); Ir(1)-Si(2), 2.2505(11); Ir(1)-O(3), 2.363(3); Ir(1)-O(4), 2.418(3); Ir(1)-N(1), 2.052(3); Ir(1)-N(2), 2.056(3); Si(1)-Ir(1)-Si(2), 95.84(4); Si(1)-Ir(1)-O(3), 159.28(7); Si(1)-Ir(1)-O(4), 104.53(7); Si(1)-Ir(1)-N(1), 82.22(8); Si(1)-Ir(1)-N(2), 99.02(9); Si(2)-Ir(1)-O(3), 104.47(7); Si(2)-Ir(1)-O(4), 159.54(7); Si(2)-Ir(1)-N(1), 97.71(9); Si(2)-Ir(1)-N(2), 82.24(9).

La coordinación bidentada de los dos ligandos NSi^{Me} da lugar a dos iridaciclos Ir-Si-O-C-N en cada molécula con amplitudes de plegamiento menores que las observadas en el complejo **2-Cl**, dándose conformaciones $^1\text{T}_2$ y ^2E , ^2E y $^2\text{T}_1$ en cada molécula.

Las distancias Ir-silicio en ambas moléculas se encuentran en el rango de 2.2505(11)-2.2645(10) Å —distancias similares a las encontradas en el precursor **2-Cl**. Los átomos de silicio se encuentran en disposición *cis* con ángulos de 95.84(4) para Si(1)-Ir(1)-Si(2) y de 92.14(4)° para Si(3)-Ir(2)-Si(4). Esta diferencia puede ser debida a las distintas situaciones en las que se hallan los ligandos trifluoroacetato en las dos moléculas. Si bien la coordinación del ligando TFA es $\kappa^2\text{-O},\text{O}'$ en ambas moléculas, las distancias Ir-O en una de ellas difieren en 0.055 Å (Ir(1)-O(1), 2.363(3); Ir(1)-O(2), 2.418(3) Å); mientras que en la otra la coordinación de dicho anión es prácticamente simétrica (Ir(2)-O(3), 2.414(3); Ir(2)-O(4), 2.407(3) Å). Estas distancias Ir-O son, además, más largas que las comúnmente encontradas en derivados Ir-acetato, por ejemplo, alrededor de 2.30 Å en el complejo [(Phebox)Ir(mesitil)(OCOCF₃)] (Phebox = 3,5-dimetilfenil-2,6-bis-(oxazolinil)).²⁵ Esta elongación se explica por la fuerte influencia *trans* que ejercen ambos átomos de silicio, cuyo efecto es la labilización del enlace iridio con los oxígenos del fragmento trifluoroacetato.²⁶

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C del complejo **2-TFA** en CD₂Cl₂ concuerdan bien con la estructura en estado sólido determinada mediante difracción de rayos X. El espectro de RMN de ¹H presenta tres señales en la región de aromáticos: dos dobletes a δ 8.04 y 6.64 ppm acoplados entre sí con una $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, y un singlete a δ 6.71 ppm que corresponden a los CH de los anillos piridínicos. Además, se observan dos señales a δ 0.42 y 0.38 ppm que corresponden a los protones de los cuatro grupos metilo unidos a los átomos de silicio. El espectro de HMBC ²⁹Si-¹H exhibe una única señal que correlaciona los protones de los metilos con el átomo de silicio, que aparece a un desplazamiento de δ 39.7 ppm. Además, el espectro de RMN de ¹⁹F presenta un singlete a δ -75.6 ppm correspondiente al grupo CF₃ del ligando trifluoroacetato.

2.3.2. Síntesis y caracterización de 2-TfO

La reacción del complejo **2-Cl** con AgTfO ($\text{TfO} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) en diclorometano permite obtener el complejo dinuclear $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}_2)_2(\kappa^2\text{-CF}_3\text{SO}_3)]_2$ (**2-TfO**), que ha sido aislado como un sólido blanco con un rendimiento del 89%. Este complejo ha sido caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y ^{19}F y difracción de rayos X.

El estudio mediante difracción de rayos X de monocristales de **2-TfO** evidencia la naturaleza dinuclear de esta especie, siendo el primer ejemplo conocido de un complejo de iridio con ligandos triflato actuando como puentes (Figura 2.16).²⁷

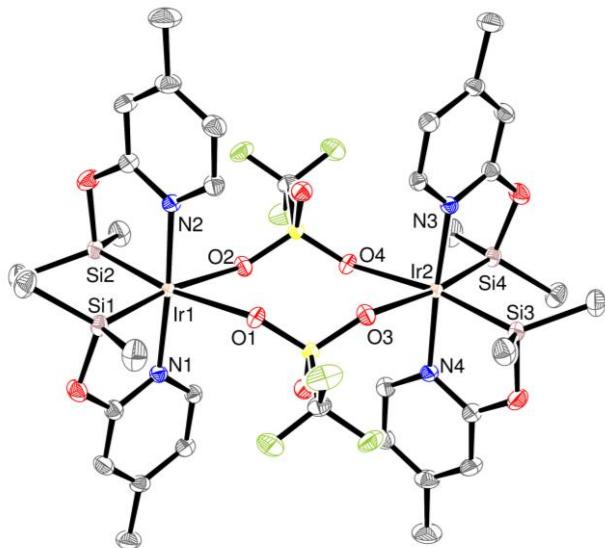


Figura 2.16. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo **2-TfO**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$): Ir-Si(1) , 2.2570(5); Ir-Si(2) , 2.2615(5); Ir-O(1) , 2.3653(12); Ir-O(2) , 2.4331(13); Ir-N(1) , 2.0590(15); Ir-N(2) , 2.0583(15); Si(1)-Ir-Si(2) , 91.68(5); Si(1)-Ir-O(1) , 95.18(3); Si(1)-Ir-O(2) , 172.22(3); Si(1)-Ir-N(1) , 81.57(4); Si(1)-Ir-N(2) , 94.94(4); Si(2)-Ir-O(1) , 170.27(3); Si(2)-Ir-O(2) , 93.26(3); Si(2)-Ir-N(1) , 95.76(4); Si(2)-Ir-N(2) , 82.22(4); O(1)-Ir-O(2) , 80.67(4); O(1)-Ir-N(1) , 92.06(5); O(1)-Ir-N(2) , 90.32(5); O(2)-Ir-N(1) , 91.95(5); O(2)-Ir-N(2) , 91.94(6). Los átomos de cada unidad están relacionados mediante la siguiente operación de simetría $l-x$, $l-y$, $-z$.

Cada centro metálico posee una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, similar a la observada en el complejo **2-Cl**, y están relacionados entre sí a

través de un centro de inversión, con una distancia Ir···Ir de 6.0870(2) Å. En cada átomo de iridio los anillos piridínicos se encuentran en posición relativa *trans* con un ángulo N-Ir-N de 175.94(6)°; y los átomos de silicio, en disposición *cis*, con un ángulo Si-Ir-Si de 91.685(15)°. Las distancias Ir-Si encontradas son de 2.2570(5) y 2.2615(5) Å, valores comparables a los observados en los complejos **2-Cl** y **2-TFA**.

La coordinación bidentada de los ligandos NSi^{Me} conduce a la formación de cuatro metalaciclos de cinco miembros Ir-Si-O-C-N con parámetros de plegamiento típicos de conformaciones $^1\text{T}_2/\text{E}_2$ y $^1\text{T}_2$.

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C de **2-TfO** son los esperados para una molécula de alta simetría, donde sólo se observan dos señales para los metilos de los grupos sililo que resuenan a δ 0.72 y 0.41 ppm. Estas dos señales correlacionan en el espectro de HMBC de ^{29}Si - ^1H con una única señal que corresponde a los átomos de silicio y que resuena a δ 39.7 ppm, por tanto, los cuatro átomos de Si son equivalentes. Por último, en el espectro de RMN de ^{19}F se observa una señal correspondiente a los átomos de flúor del grupo CF_3 del ligando triflato a δ -77.0 ppm.

2.3.3. Síntesis y caracterización de **3-TFA**

La reacción del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2\text{Cl}]$ (**3-Cl**) con un equivalente de trifluoroacetato de plata, AgCF_3CO_2 , en tolueno y ausencia de luz da lugar a la formación de una suspensión marrón de la que se aísla el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (**3-TFA**), como un sólido blanco con un rendimiento del 76%. El complejo **3-TFA** ha sido caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN y difracción de rayos X.

La estructura de **3-TFA** en estado sólido presenta una geometría octaédrica distorsionada para el centro metálico, con los átomos de oxígeno y los de silicio en el plano ecuatorial, y con los nitrógenos de los anillos ocupando las posiciones apicales (Figura 2.17).

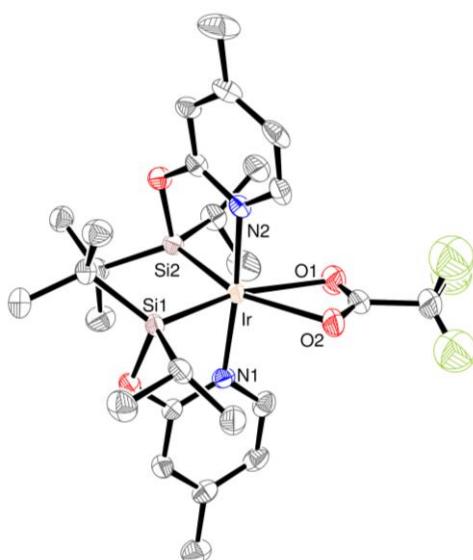


Figura 2.17. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo 3-TFA. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$): Ir(1)-O(1), 2.413(3); Ir(1)-O(2), 2.421(3); Ir(1)-Si(1), 2.2702(10); Ir(1)-Si(2), 2.2668(11); Ir(1)-N(1), 2.068(3); Ir(1)-N(2), 2.065(3); O(1)-Ir(1)-Si(1), 163.77(8); O(1)-Ir(1)-Si(2), 104.86(8); O(2)-Ir(1)-Si(2), 158.33(8); O(2)-Ir(1)-N(1), 94.37(12); O(1)-Ir(1)-N(2), 91.48(12); Si(1)-Ir(1)-Si(2), 91.13(4); Si(1)-Ir(1)-N(1), 80.54(10); Si(1)-Ir(1)-N(2), 93.81(9); Si(2)-Ir(1)-N(1), 97.40(10); Si(2)-Ir(1)-N(2), 81.12(9); N(1)-Ir(1)-N(2), 174.15(13); O(1)-Ir(1)-O(2), 54.85(11).

Los átomos de nitrógeno se desvían de una disposición *trans* ideal de 180° (N-Ir-N: 174.15(13) $^{\circ}$) como consecuencia de la formación de dos iridacírculos de cinco miembros Ir-Si-O-C-N tras la coordinación bidentada del ligando NSi^{iPr} . Estos dos iridacírculos poseen parámetros de plegamiento típicos de conformaciones E₂ y ¹T₂/¹E.

Las distancias Ir-Si encontradas en 3-TFA (2.2668(11) y 2.2702(10) \AA) son comparables a las encontradas en el complejo 3-Cl. El ángulo de enlace entre los dos átomos de silicio situados en disposición *cis* es de 91.13(4) $^{\circ}$, menor que el observado en el complejo análogo 2-TFA. El ligando trifluoroacetato se coordina de modo quelato con unas distancias Ir-O de 2.413(3) y 2.421(3) \AA , similares a las de 2-TFA, y especialmente largas debido a la fuerte influencia *trans* ejercida por los ligandos sililos.

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C son los que cabría esperar para una especie con alta simetría. Así, en el espectro de RMN de ¹H se observa un único grupo de

señales para ambos anillos piridínicos, que aparecen como dos dobletes a δ 8.41, 5.82 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) y un singlete a δ 6.40 y en la región aromática, junto con un singlete a δ 1.51 ppm correspondiente al sustituyente metilo del anillo. Además, en el espectro HMBC ^{29}Si - ^1H se observan las correlaciones de los protones de los grupos isopropilo con una única señal en el espectro de silicio que resuena a δ 42.2 ppm. Finalmente, en el espectro de RMN de ^{19}F se observa un singlete correspondiente a los átomos de flúor del grupo trifluoroacetato a δ -74.62 ppm.

2.3.4. Síntesis y caracterización de 3-TfO

La reacción de **3-Cl** con un equivalente de triflato de plata en diclorometano da lugar a la formación del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}}_2)_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (**3-TfO**), que ha sido aislado como un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 85%. Este complejo ha sido caracterizado mediante análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y ^{19}F y difracción de rayos X.

A diferencia de la estructura dinuclear descrita para **2-TfO**, los estudios de difracción de rayos X de **3-TfO** confirman que se trata de un complejo pentacoordinado mononuclear de iridio(III), con el ligando triflato coordinado monodentado al centro metálico (Figura 2.18). El carácter monomérico observado para **3-TfO** se podría justificar por la presencia de los grupos isopropilo que debido a su requerimiento estérico dificultan la dimerización.

Este complejo posee una geometría de bipirámide trigonal donde los anillos piridínicos ocupan las posiciones apicales (N-Ir-N: 176.03(9) $^\circ$) y los átomos de silicio junto con un oxígeno del triflato conforman el plano ecuatorial. Los átomos de silicio se encuentran en posición relativa *cis* con un ángulo de 89.67(3) $^\circ$, muy estrecho para una geometría bpt (120 $^\circ$). Las distancias de enlace Ir-Si (2.2573(8) y 2.2498(8) Å) son más cortas que las del complejo **3-TFA**.

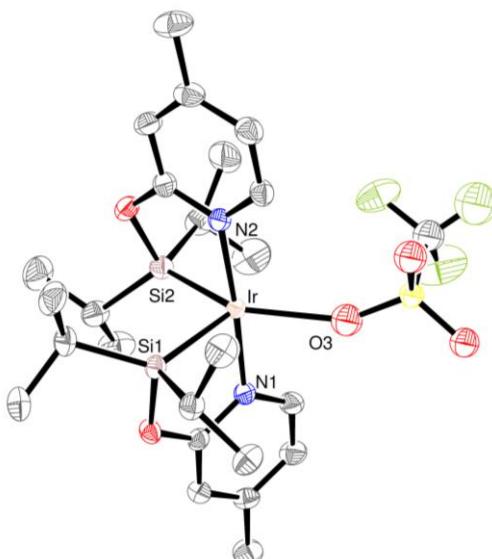


Figura 2.18. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo **3-TfO**. Los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$): Ir(1)-O(3), 2.299(3); Ir(1)-Si(1), 2.2573(8); Ir(1)-Si(2), 2.2573(8); Ir(1)-N(1), 2.048(2); Ir(1)-N(2), 2.052(2); O(3)-Ir(1)-Si(1), 124.38(9); O(3)-Ir(1)-Si(2), 145.40(9); O(3)-Ir(1)-N(1), 84.54(10); O(3)-Ir(1)-N(2), 99.41(10); Si(1)-Ir(1)-Si(2), 89.67(3); Si(1)-Ir(1)-N(1), 81.26(7); Si(1)-Ir(1)-N(2), 96.77(7); Si(2)-Ir(1)-N(1), 96.09(7); Si(2)-Ir(1)-N(2), 80.41(7); N(1)-Ir(1)-N(2), 176.03(9).

Los parámetros geométricos de los fragmentos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Pr}})]$ en **3-TfO** son similares a los del precursor de cloro **3-Cl**. Los dos iridaciclos Ir-Si-O-C-N presentes tienen parámetros típicos de conformaciones $^1\text{T}_2$ y $^1\text{T}_2/\text{E}_2$, similares a los de su análogo **2-TfO**, aunque la distancia Ir-O es más corta en **3-TfO** (2.299(3) \AA) que en esta última (2.3653(12) \AA).

El espectro de RMN de ^1H presenta tres señales en la región de protones aromáticos: dos dobletes a δ 8.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) y 6.01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz) ppm, acoplados entre sí, y un singlete a δ 6.33 ppm. También se observa un singlete a δ 1.48 ppm correspondiente a los sustituyentes metilo de los anillos piridínicos. Además, en el espectro de HMBC ^{29}Si - ^1H se observa la correlación de los protones de los grupos isopropilo con el átomo de silicio al que están estos grupos enlazados y que aparece a δ 44.5 ppm en el espectro de RMN de ^{29}Si . Por último, en el espectro de RMN de ^{19}F se observa la señal debida a los átomos de flúor del ligando trifluorato a δ -77.10 ppm, desplazamiento químico similar al encontrado para el complejo **2-TfO**.

2.3.5. Síntesis y caracterización de 4-TFA y 4-TfO

Las reacciones del derivado **4-Cl** con un equivalente de trifluoroacetato de plata y triflato de plata en diclorometano en ausencia de luz permiten obtener los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}})(\text{H})(\text{X})(\text{COE})]$, X = CF_3CO_2 , (**4-TFA**) y CF_3SO_3 (**4-TfO**), con un rendimiento del 85 y 75%, respectivamente. Ambos complejos han sido caracterizados mediante análisis elemental, espectrometría de masas y espectroscopía de RMN.

Los espectros de RMN de estas especies son los que cabría esperar para unos compuestos con las estructuras propuestas (Figura 2.19), esto es, análogas a la especie **4-Cl** descrita más arriba.

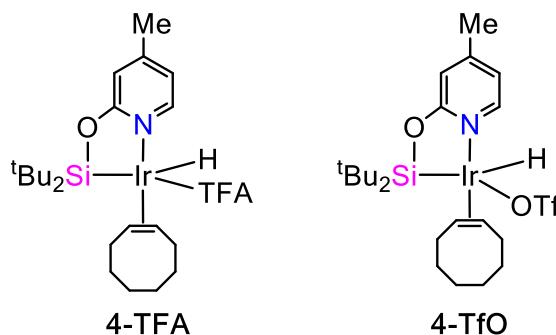


Figura 2.19. Estructura propuesta para los complejos **4-TFA** y **4-TfO**.

En los espectros de RMN de ^1H de estos complejos en CD_2Cl_2 se observa la señal debida al hidruro en cada una de las especies, y aparecen como singletes a δ -22.61 y -27.46 ppm para **4-TFA** y **4-TfO**, respectivamente. El resto de señales son muy similares para ambos complejos. Lo mismo ocurre en los espectros de RMN de ^{13}C , donde las señales siguen un mismo patrón, aunque se observan diferencias en los carbonos olefínicos del ligando cicloocteno: δ 69.6 y 61.9 ppm (**4-TFA**) frente a δ 76.3 y 68.5 ppm (**4-TfO**), lo cual está de acuerdo con un mayor carácter σ -dador del ligando trifluoroacetato en comparación con el ligando triflato.

En los espectros de HMBC ^{29}Si - ^1H se observa la correlación de los protones de los sustituyentes terbutilo con una señal correspondiente al silicio que resuena a δ 40.8 ppm para **4-TFA** y δ 45.8 ppm en el caso de **4-TfO**.

En nuestros esfuerzos por obtener cristales del complejo **4-TfO** para su caracterización mediante difracción de rayos X, se obtuvieron, en cambio, cristales de color rojo que, al ser resueltos, resultaron corresponder al complejo de iridio(III) $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}})(\text{COE})(\text{OH}_2)]$ (**5**), que posee una molécula de agua coordinada al centro metálico.

El átomo de iridio en esta molécula se encuentra en una geometría octaédrica ligeramente distorsionada con el silicio, el hidruro, el oxígeno del agua y uno de los oxígenos del ligando triflato ocupando el plano ecuatorial; mientras que el átomo de nitrógeno y el centroide de la olefina ocupan las posiciones apicales. El átomo de oxígeno de la molécula de agua y el hidruro se encuentran en posición relativa *trans*, al igual que el silicio y el oxígeno del ligando triflato (Figura 2.20). Cabe destacar que la molécula de agua se encuentra en disposición *cis* al átomo de silicio, lo cual indicaría la propia robustez del ligando NSi y la relativa inercia del enlace Ir-Si a la reacción de hidrólisis. Esta situación es bastante infrecuente, y sólo ha sido publicado otro caso de un complejo con un ligando aquo en disposición *cis* a un átomo de silicio, la especie de iridio $[\text{IrH}\{\kappa^3\text{-P}_2\text{P}_2\text{S-Si}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2\}(\text{OH}_2)_2](\text{TfO})$.²⁸ Curiosamente, la molécula de agua en dicho complejo también se encuentra en disposición *trans* a un ligando hidruro. La distancia de enlace entre el iridio y el átomo de oxígeno de la molécula de agua situada *trans* al hidruro es de 2.25 Å, un valor mayor que el encontrado en nuestra molécula **5**, 2.22 Å.

La coordinación bidentada del ligando NSi^{tBu} conduce a la formación de un iridacílico de cinco miembros Ir-Si-O-C-N con parámetros de plegamiento típicos de una conformación $^2\text{T}_1/{}^2\text{E}$. La distancia Si-O en este iridacílico es más larga que la distancia media para este enlace (1.729(2) frente a 1.64 Å). Además, la distancia del enlace Ir-Si (2.2915(6) Å) es más larga que la encontrada en el complejo **4-Cl** (2.2853(6) Å) y considerablemente más larga que los derivados triflato **2-TfO** y **3-TfO**.

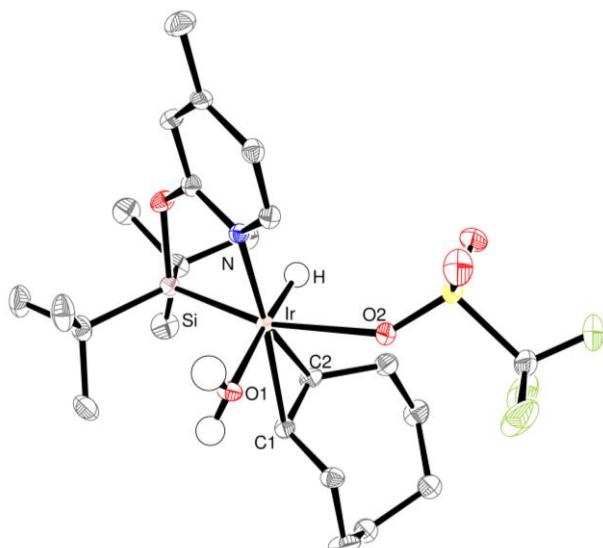


Figura 2.20. Diagrama ORTEP de la estructura cristalina del complejo 5. Los átomos de hidrógeno, excepto los de hidruro y los del agua, se han omitido para mayor claridad. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$): Ir-O(1), 2.2218(15); Ir-Si, 2.2915(6); Ir-N, 2.0797(17); Ir-O(2), 2.6073(1); Ir-H, 1.464(16); Ir-Ct, 2.0709(15); O(1)-Ir-Si, 109.60(4); O(1)-Ir(1)-N(1), 85.74(6); Si-Ir-N, 80.82(5); Si-Ir-H, 78.6(10); O(1)-Ir-H, 168.1(10); Si-Ir-O(2), 165.3(1). Ct es el centroide del enlace olefinico.

La fuerte influencia *trans* que ejerce el ligando sililo se traduce en una distancia de enlace Ir-O(2) de 2.6073(1) \AA , mucho mayor que las distancias iridio-triflato observadas en los complejos 2-TfO y 3-TfO. Esta elongación puede ser debida a la presencia de puentes de hidrógeno entre la molécula de agua y los ligandos triflato a lo largo de toda la red cristalina.

Cabe mencionar que, hasta el momento de presentación de esta Memoria, no hemos conseguido una metodología de síntesis que permita la obtención del compuesto 5.

2.4. Carácter silil/silileno estabilizado por base de los complejos Ir- NSi^R

El término «silileno» se utiliza normalmente para denominar a un centro de silicio ($\text{R}_2\text{Si}^{\cdot\cdot}$), con un estado de oxidación de Si^{II} . A diferencia del carbono, en sus derivados divalentes el silicio opta por una configuración $(3s)^2(3p)^2$ debido a su baja tendencia a someterse a una hibridación de sus orbitales s y p. En consecuencia, el átomo de silicio mantiene un orbital p vacante fuera del plano y un par de electrones no compartidos alojados en un orbital en el plano con un alto carácter 3s (Figura 2.21).²⁹ A través de este par de electrones, un silileno puede interaccionar con un centro metálico, dando lugar a la formación de un complejo metal-silileno puro que, siguiendo la nomenclatura de Petz, se denominaría sililenos de Tipo I (Figura 2.21).³⁰

Los complejos metal-silileno se suelen representar con un doble enlace metal-silicio, en donde el orbital 3p vacante del silicio es estabilizado por interacción con los sustituyentes de dicho átomo (introduciendo heteroátomos como P, Si, o en el caso de los NHSi_s , N)^{31,32} o por retrodonación de densidad electrónica desde orbitales d del metal de transición; sin embargo, esta estabilización por interacción π es débil.³³ Por ello, es posible que una base de Lewis ceda sus electrones al orbital p vacante y estabilice así el enlace metal-silileno. Los complejos así formados se denominan «metal-silileno estabilizados por base» (Tipo II) (Figura 2.21).³⁴ Estas especies metal-silileno son de gran interés, ya que han sido propuestas como intermedios en diversos procesos de hidrosililación de cetonas³⁵⁻³⁷ y olefinas.^{16,38,39}

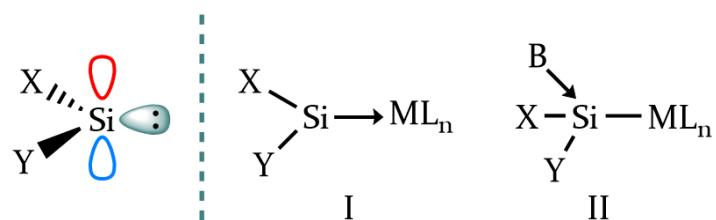


Figura 2.21. (Izquierda) Silileno libre con el orbital p vacante fuera del plano y par de electrones no compartidos. (Derecha) Metal-silileno puro (Tipo I) y metal-silileno estabilizado por base (Tipo II). (X, Y: sustituyentes; B: base de Lewis).

Si bien los primeros ejemplos de complejos metal-silílico estabilizados por base $[\text{RuCp}^*(\text{PMe}_3)_2\{\text{SiPh}_2(\text{NCMe})\}]^{40}$ y $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{tBuO})_2(\text{HMPT})\}]^{41}$ (HMPT = hexametilfosforamida) fueron publicados en 1987 por los grupos de Tilley y Zybill, respectivamente, fue necesario esperar hasta el año 1996 para conocer la estructura en estado sólido de un complejo iridio-silílico estabilizado por una base $[\text{IrH}_2\{\text{SiPh}_2(\text{TfO})\}(\text{TFB})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{42}$ (TFB = tetrafluorobenzobarrelo). Desde entonces se han descrito varios ejemplos de complejos Ir-silílico estabilizados por una base de Lewis.⁴³⁻⁴⁵

Cabe mencionar que los complejos metálicos con ligandos monoaniónicos de tipo $\kappa^2\text{-NSi}$ —análogos a los complejos de iridio descritos en este Capítulo— han sido propuestos como ejemplos de especies metal-silílico/silílico estabilizadas por base.⁵⁻⁷ No obstante, estas propuestas se fundamentan únicamente sobre ángulos y distancias de enlace y espectroscopía de RMN.

La distancia de enlace Ir-Si en silílicos estabilizados por base se halla comúnmente en el rango de $\approx 2.26 - 2.32$ Å; y las distancias de enlace Ir-silílico, en el rango de $\approx 2.29 - 2.41$ Å.^{16,17} Las distancias Ir-silicio encontradas para los complejos Ir-(NSi^R) (R = Me,¹² iPr,⁴⁶ tBu¹³) descritos en esta tesis se encuentran en el rango de 2.25 – 2.29 Å (Tabla 2.3).

A pesar de encontrarse por debajo del límite inferior de las distancias típicas para el enlace Ir-silílico, no se puede descartar que el acortamiento de la distancia metal-silicio en estos complejos pueda ser consecuencia de la restricción geométrica que ejerce el fragmento 2-piridona, que actúa como puente entre el átomo metálico y el silicio, de tal forma que el carácter silílico de estos enlaces no puede ser excluido (**I** en Figura 2.22). Teniendo en consideración estos datos, podemos concluir que la distancia de enlace Ir-Si no es un criterio preciso para distinguir entre un enlace Ir-silílico estabilizado por base y un enlace Ir-silílico.

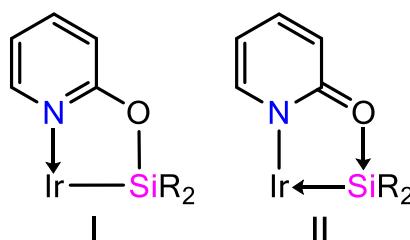


Figura 2.22. Ir-sililo (I) frente a Ir-silileno estabilizado por base (II).

Tabla 2.3. Distancias Ir-Si y Si-O (Å) y suma de ángulos, Σ ($^\circ$) alrededor del Si omitiendo el átomo dador en especies Ir-(κ^2 -NSi). Se indican todos los datos del dímero **2-Cl** y de cada molécula cristalográficamente independiente en **2-TFA** y **3-Cl**.

	Ir(1)-Si(1)	Ir(1)-Si(2)	Si(1)-O(1)	Si(2)-O(1)	Σ
2-Cl	2.2634(14)	2.2695(14)	1.723(4)	1.721(4)	344.9
	2.2552(14)	2.2747(14)	1.728(4)	1.731(14)	343.3
2-TFA	2.2645(10)	2.2505(11)	1.734(3)	1.729(3)	346.5
	2.2505(10)	2.2570(10)	1.719(3)	1.732(3)	344.7
2-TfO	2.2570(5)	2.2615(5)	1.7281(14)	1.7330(15)	344.0
					344.3
3-Cl	2.2700(7)	2.2499(7)	1.7282(18)	1.7338(18)	346.4
	2.2515(7)	2.2579(7)	1.7333(19)	1.7320(19)	343.9
3-TFA	2.2702(10)	2.2668(11)	1.733(3)	1.742(3)	343.9
					346.8
3-TfO	2.2573(8)	2.2498(8)	1.727(2)	1.733(2)	344.9
					344.1
4-Cl	2.2853(6)		1.7285(16)		349.4

Las distancias Si-O en los complejos descritos en este Capítulo se encuentran en el rango de 1.719 – 1.742 Å, valores claramente mayores que la distancia típica de un enlace simple Si-O (1.64 Å).²⁷ Además, la suma de los ángulos alrededor del átomo del silicio, excluyendo el átomo dador, es un parámetro que puede ser utilizado como una medida del grado de piramidalización de la geometría entorno al silicio, atribuyendo un valor intermedio entre los valores ideales 329° (tetraédrico,

adscrito a una situación sililo) y 360° (trigonal, silileno puro) para un silileno estabilizado por base.^{6,7,42,47-50} Los valores de este parámetro en los complejos aquí descritos oscilan entre 343.8 y 349.4° (Tabla 2.3), es decir, muy cercanos a la media aritmética (344.5°). Así pues, la elongación del enlace Si-O y los valores obtenidos de la suma de los ángulos alrededor del silicio en estos complejos apuntan a una contribución importante de la forma canónica II en dicho enlace.

2.5. Estudio QTAIM del enlace Iridio-Silicio

Con el objetivo de aclarar la naturaleza del enlace Ir-Si presente en los compuestos descritos en este Capítulo, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la topología de la densidad electrónica del enlace Ir-Si en una serie de complejos que presentan distintas situaciones de enlace iridio-silicio, incluyendo el complejo **3-Cl**. Como ejemplo representativo de iridio-silileno se ha considerado el complejo catiónico $[(\text{PNP})(\text{H})\text{Ir}=\text{SiPh}_2]^+$ (**B**).¹⁶ Los complejos $[\text{IrH}_2\{\text{Si}(\text{OTf})\text{Ph}_2\}(\text{TFB})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ (**C**)⁴² e $[\text{IrCp}^*(\text{Me})\{\text{SiMe}_2(\text{pyridine})\}(\text{PMe}_3)]^+$ (**D**)⁴⁴ se han tomado como ejemplos de silileno estabilizado por base, aniónica y neutra, respectivamente. Finalmente, como ejemplo de una situación iridio-sililo se ha estudiado la especie $[\text{IrH}_2(\text{SiEt}_3)(\text{COD})(\text{AsPh}_3)]$ (**E**)⁵¹ (Figura 2.23).

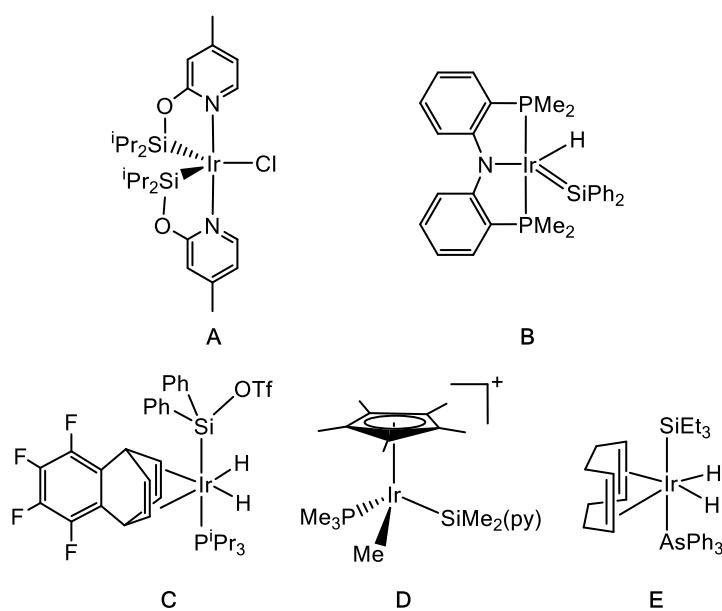


Figura 2.23. Estructura de los compuestos A-E utilizados para este estudio.

En la Tabla 2.4 se presentan las distancias de equilibrio optimizadas por cálculos computacionales a nivel DFT entre los átomos de iridio y silicio de los complejos A-E, así como otras propiedades derivadas, tales como las cargas NBO y los análisis topológicos de QTAIM.

Tabla 2.4. Propiedades del enlace Ir-Si en A-E calculadas por DFT: distancias de equilibrio Ir-Si (Å), cargas atómicas en el Ir y Si (análisis NBO), WBI (*Wiberg bond indices*) y resultados del análisis topológico de la distribución de la densidad electrónica: densidad, $\rho(r_c)$; Laplaciano, $\nabla^2\rho(r_c)$; elipticidad, ε_c ; densidad de energía total, $H(r_c)$; y posición del bcp respecto al Si, $dr_c(\text{Si}) = (r_c\text{-Si})/(\text{Si-Ir})$. ^a u.a.

	$d(\text{Ir-Si})$	$q(\text{Ir})$	$q(\text{Si})$	WBI	$\rho(r_c)$ ^a	$\nabla^2\rho(r_c)$ ^a	ε_c	$H(r_c)$ ^a	$dr_c(\text{Si})$
A	2.277	-0.572	1.773	0.756	0.1037	0.0483	0.0963	-0.0690	0.341
B	2.207	-0.800	1.554	0.990	0.1108	0.0845	0.1736	-0.0750	0.347
C	2.368	-0.776	1.713	0.589	0.0961	-0.1020	0.0506	-0.0666	0.358
D	2.316	-0.451	1.470	0.739	0.1040	-0.0717	0.0450	-0.0733	0.352
E	2.438	-0.703	1.461	0.608	0.0836	-0.0711	0.0057	-0.0541	0.351

Los resultados de este estudio muestran que el complejo **B** (iridio-silileno) presenta el valor de distancia de enlace Ir-Si más corto (2.207 Å), mientras que la distancia Ir-Si más larga (2.438 Å) corresponde al complejo **E** (Ir-sililo). Las cargas atómicas en el metal son sistemáticamente negativas (entre -0.572 y -0.800 e), lo cual es consistente con su carácter rico en electrones; en cambio, el átomo de silicio presenta valores de carga altos y de signo positivo (entre +1.461 y +1.773 e), estando esto de acuerdo con su pobre capacidad electroatractora.

Los valores calculados de WBI (*Wiberg bond index*) son menores que los valores de orden de enlace esperados, 0.990 y 0.608 para un enlace doble formal (**B**) y un enlace simple (**E**), respectivamente. Además, en el caso del complejo **C**, el enlace Ir-silileno estabilizado por base presenta un valor de WBI de 0.589, incluso menor que el del enlace Ir-sililo. Por tanto, estos valores WBI son inconsistentes y no pueden ser utilizados para caracterizar el orden de enlace en las especies tratadas.

El análisis topológico de la densidad electrónica nos permite realizar un estudio pertinente de los cinco complejos bajo consideración (A-E). Para todos los complejos se encuentra un punto crítico de enlace (3, -1) (bcp) conectando las cuencas de los átomos de Ir y Si a través de un camino de enlace. Este punto crítico

está localizado más cerca del átomo de silicio que del átomo de iridio, con unos valores $dr_c(\text{Si})$ entre 0.34 y 0.36. Los valores de densidad electrónica, $\rho(r_c)$, en el bcp disminuyen al pasar de la situación silileno (0.1108, **B**), al silileno estabilizado por base (0.0961 y 0.1040 para **C** y **D**, respectivamente) y luego al sililo (0.0836, **E**). Cabe señalar que el complejo **A** (**3-Cl**) presenta un valor de $\rho(r_c)$ de 1.037, muy similar al obtenido para el silileno estabilizado por una base neutra, **D** (0.1040).

Valores positivos del Laplaciano de la densidad electrónica en el bcp corresponden a interacciones denominadas «*closed-shell*» o de capa cerrada (interacciones dador-aceptor, iónicas o de van der Waals); mientras que valores negativos reflejan una acumulación local de carga, situación característica de interacciones covalentes. En este estudio se han encontrado valores positivos del Laplaciano para los complejos **A** (0.0483) y **B** (0.0845), sugiriendo una interacción de tipo capa cerrada, esto es, dador-aceptor o con una importante contribución iónica, como ha sido demostrado en complejos de tipo Ir-(κ^3 -NSiN)²³; y valores negativos para los complejos **C** (-0.1020), **D** (-0.717) y **E** (-0.0711) indicando una naturaleza más covalente para los enlaces Ir-Si en los complejos **C** y **D** (sililenos estabilizados por base) y **E** (sililo). Los valores de densidad de energía total $H(r_c)$ en el bcp obtenida para cada uno de los complejos son muy similares y presentan un valor de signo negativo (típico de interacciones con compartición de electrones), aunque con magnitudes muy pequeñas (característico de interacciones de capa cerrada).^{52,53}

La elipticidad en el bcp, $\varepsilon_c = |\lambda_1|/|\lambda_2| - 1$, es una función del cociente de las tasas de descenso de la densidad electrónica en las dos direcciones perpendiculares al camino de enlace en el bcp, y puede considerarse como una medida de la anisotropía de la densidad electrónica en el bcp, con un valor cero indicando la ausencia de anisotropía. El valor mayor de elipticidad (0.1736) se encuentra para el Ir-silileno (**B**); y el menor, muy cercano a cero (0.0057), corresponde al enlace Ir-silicio (**E**). En cambio, para los Ir-silileno estabilizados por base en **C** y **D**, la elipticidad es de 0.0506 y 0.0450, respectivamente, y aumenta a 0.0963 para nuestro complejo **A** (**3-Cl**). Ahora bien, estos valores son pequeños en comparación al valor de elipticidad obtenido para un enlace altamente anisotrópico como es el C=C de la molécula de etileno ($\varepsilon_c = 0.7023$, al mismo nivel computacional).

Por tanto, los resultados de este estudio, si bien no nos permiten asegurar el carácter silileno del enlace Ir-Si en este tipo de compuestos, sí que confirman que no se trata de un enlace Ir-sililo tradicional, acercándose en realidad a un carácter intermedio entre ambos. De este modo, proponemos que en el complejo estudiado **3-Cl** y, por analogía, en los demás complejos expuestos en este Capítulo, el enlace Ir-Si puede ser descrito como un enlace Ir-sililo/silileno estabilizado por base.

2.6. Conclusiones

En este Capítulo se han descrito conjuntamente la síntesis y caracterización de los precursores de ligando y la mayor parte de los complejos de iridio que aparecen a lo largo de esta Tesis Doctoral. Hemos visto que las reacciones de los tres precursores de ligando NSi^{Me} (**1a**), NSi^{iPr} (**1b**) y NSi^{tBu} (**1c**) con el dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ siguen un comportamiento distinto. Así, el ligando con los sustituyentes metilo, poco voluminosos, favorece la formación de complejos de iridio con estructuras dinucleares, como es el caso de los complejos **2-Cl** y **2-TfO**, siendo este último el primer ejemplo conocido de un complejo dinuclear de iridio con ligandos triflato actuando de puente; mientras que el ligando con sustituyentes terbutilo dificulta la coordinación de una segunda molécula de ese mismo ligando, obteniéndose un complejo con una estructura muy distinta (**4-Cl**).

Las distancias Ir-Si en estos complejos son más cortas que las distancias de enlace Ir-sililo; sin embargo, este hecho podría ser consecuencia de la restricción geométrica que ejerce la 2-piridona actuando de puente entre el metal y el átomo de silicio, o bien podría deberse a la participación de una forma canónica tipo silileno estabilizado por base. Se han realizado cálculos teóricos a nivel DFT con el objetivo de esclarecer la naturaleza del enlace iridio-silicio en los complejos descritos. Los resultados de este estudio, si bien no permitieron confirmar el carácter silileno del enlace Ir-Si en **2-Cl**, al menos sí esclarecer que la situación del enlace Ir-Si en este complejo se aleja de un Ir-sililo, siendo mejor descrito como un enlace Ir-sililo/silileno estabilizado por base.

2.7. Metodología

Todas las reacciones y manipulaciones descritas en este Capítulo se han realizado bajo atmósfera inerte de argón utilizando técnicas de tipo Schlenk o en caja seca MBraun Unilab. Los disolventes orgánicos se han secado siguiendo los procedimientos estándares y destilados bajo argón antes de su uso u obtenidos libres de agua y oxígeno de un sistema de purificación de disolventes (Innovative Technologies).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{29}Si han sido obtenidos en espectrómetros Bruker AV 500, AV 400, AV 300 o ARX 300. Los desplazamientos químicos (δ), expresados en partes por millón, se encuentran referenciados respecto a TMS utilizando la señal residual del correspondiente disolvente deuterado. Las constantes de acoplamiento (J), expresadas en Hz, se toman de la multiplicidad aparente de los picos.

Los monocrstales empleados para los estudios por difracción de rayos x han sido obtenidos principalmente mediante la evaporación lenta de disoluciones saturadas del correspondiente producto a -30 °C. Las estructuras cristalinas se representan como diagramas ORTEP con las elipses al 50% de probabilidad. Los datos de difracción de rayos X de monocrstal se han obtenido a baja temperatura (100 K) con radiación $\text{K}\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71072 \text{ \AA}$) monocromada a través de grafito en un difractómetro Bruker Smart APEX (2-TFA, 2-TfO, 3-TfO, 4-Cl) o APEX DUO (2-Cl, 3-Cl, 3-TFA). En todos los casos, las imágenes se han recopilado utilizando pequeñas variaciones en el barrido ($\Delta\omega = 0.3^\circ$). Los programas SAINT⁵⁴ y SADABS⁵⁵ incluidos en el paquete APEX2, han sido utilizados para integrar y corregir los efectos de absorción en las intensidades. Las estructuras han sido resueltas por métodos directos utilizando SHELXS-2013⁵⁶ y refinadas mediante el método de mínimos cuadrados con el programa SHELXL-2018⁵⁷ incluidos en el paquete WinGX.⁵⁸ Los datos cristalográficos suplementarios se encuentran recogidos en la base de datos CCDC, con sus respectivos códigos: 2-Cl (1858450), 2-TFA (1858451), 2-TfO (1972218), 3-Cl (1989980), 3-TFA (1989981), 3-TfO (1989982) y 4-Cl (1857508). La

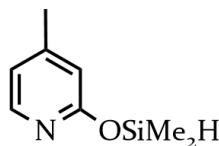
posición del hidruro en **4-Cl** ha sido fijada y el parámetro de desplazamiento isotrópico del átomo ha sido restringido a 1.5 veces el U_{eq} del átomo metálico.

Los cálculos computacionales a nivel DFT se realizaron utilizando el software Gaussian09, Revision D.01.⁵⁹ Las energías y gradientes de energía se calcularon mediante el funcional híbrido B3LYP,⁶⁰ junto con la corrección de dispersión D3BJ desarrollada por Grimme *et al.*^{61,62} Se utilizó el conjunto de bases def2-SVP para todos los átomos en el cálculo de las energías y las optimizaciones geométricas.⁶³ Además, se empleó el grid ‘ultrafino’ en todos los cálculos. Los estudios QTAIM se realizaron con el programa AIMPAC.⁶⁴

Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) de cada complejo se registraron en un espectrómetro Bruker micrOTOF-q, que utiliza la técnica de ionización por electrospray.

Los análisis elementales de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre de cada muestra se realizaron en un microanalizador elemental CHNS PerkinElmer EA-2400 series II.

Síntesis de 4-metil-piridín-2-iloxydimetsiloxano (1a). Sobre una disolución de

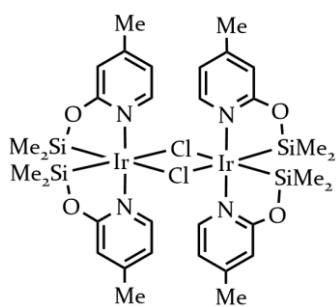


en THF (10 mL) de HSiMe_2Cl (2.25 mL , 20.2 mmol) a 273 K . La mezcla se mantiene en agitación y se deja llegar a temperatura ambiente, tras lo cual se calienta a 333 K durante 20 h . El precipitado blanco se filtra y se lava con hexano ($3 \times 10\text{ mL}$). El filtrado y las aguas de lavado se mezclan, y se secan a vacío, para dar lugar a un aceite amarillo pálido. Rendimiento: 2.51 g (81%). ^1H RMN (300 MHz , 298 K , C_6D_6): δ 7.93 (d, 1H , $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.2\text{ Hz}$, py), 6.47 (s, 1H , py), 6.30 (d, 1H , $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.2\text{ Hz}$, py), 5.38 (sp, 1H , $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 2.9\text{ Hz}$, Si-H), 1.77 (s, 3H , py- CH_3), 0.44 (d, 6H , $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 2.9\text{ Hz}$, Si- CH_3). ^{13}C APT más ^1H - ^{13}C HSQC (75 MHz , 298 K , C_6D_6): δ 163.5 (s, C_2), 150.4 (s, C_4), 147.2 (s, C_6), 118.6 (s, C_5), 112.9 (s, C_3), 20.5 (s, py- CH_3), -1.0 (s, Si- CH_3). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz , 298 K , C_6D_6): δ 2.9 (s, Si-H).

Síntesis de 4-metil-piridín-2-iloxidiisopropilsilano (1b). Sobre una disolución de 2-hidroxi-4-metilpiridina (1.00 g, 9.16 mmol) e imidazol (3.80 mL, 11.4 mmol) en THF (10 mL) se añade lentamente otra disolución de THF (10 mL) que contiene $\text{HSiCl}^i\text{Pr}_2$ (1.46 mL, 8.70 mmol) a 273 K. La mezcla se mantiene en agitación, se deja llegar a temperatura ambiente y se continúa la reacción por otras 20 h. A continuación, se elimina el disolvente a vacío y el producto se extrae con hexano (3×15 mL). Las fracciones de hexano se mezclan y, tras la eliminación del disolvente a vacío, se obtiene un aceite amarillo. Rendimiento: 1.76 mg (86%). ^1H NMR (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 7.96 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, py), 6.73 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, py), 6.58 (m, 1H, py), 4.55 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz, Si-H), 2.30 (s, 3H, py-CH₃), 1.31 (m, 2H, CH- $i\text{Pr}$), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, CH₃- $i\text{Pr}$), 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, CH₃- $i\text{Pr}$). ^{13}C APT más HSQC ^1H - ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 163.3 (s, C₂), 151.1 (s, C₄), 147.2 (s, C₆), 119.0 (s, C₅), 112.9 (s, C₃), 21.1 (s, py-CH₃), 17.8 (s, CH₃- $i\text{Pr}$), 17.7 (s, CH₃- $i\text{Pr}$), 12.8 (s, CH- $i\text{Pr}$). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 12.4 ppm (s, Si-H). HRMS (ESI $^+$): calc. m/z = 222.1392; encontrado m/z = 222.1327 (M $^+ - \text{H}$).

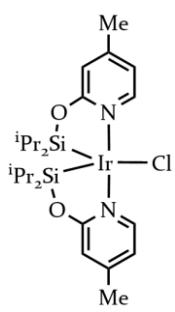
Síntesis de 4-metil-piridín-2-iloxiditerbilsilano (1c). Sobre una disolución en THF (10 mL) que contiene 2-hidroxi-4-metilpiridina (0.80 g, 7.33 mmol) e imidazol (0.58 g, 8.52 mmol) se añade lentamente una disolución de $\text{HSi}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (1.50 mL, 7.42 mmol) en THF (10 mL) a temperatura ambiente. Esta mezcla se agita vigorosamente durante 5 horas. A continuación, el disolvente es llevado a vacío. El producto se extrae con pentano (3×5 mL), estas fracciones se mezclan y el disolvente se evapora a vacío para obtener un aceite amarillo pálido. Rendimiento: 1.69 g (92%). ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 7.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, py), 6.72 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, py), 6.57 (m, 1H, py), 4.50 (s, 1H, Si-H), 2.28 (s, 3H, py-CH₃), 1.06 (s, 18H, Si- $t\text{Bu}$). ^{13}C APT (75 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 163.3 (s, C₂), 151.0 (s, C₄), 147.3 (s, C₆), 119.0 (s, C₅), 113.2 (s, C₃), 27.5 (s, CH₃- $t\text{Bu}$), 21.0 (s, py-CH₃), 20.2 (s, Si-C). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 12.0 (s, Si-H). HRMS (ESI $^+$): calc. m/z = 252.1778; encontrado m/z = 252.1782 (M $^+$).

Síntesis de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}})^2(\mu\text{-Cl})_2](2\text{-Cl})$. Sobre una suspensión en CH_2Cl_2 (15 mL)



del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (0.760 g, 0.848 mmol) se añade lentamente el compuesto **1a** (0.56 mL, 3.39 mmol) y la mezcla resultante se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 6 h. A continuación, se evapora el disolvente a vacío y el residuo se lava con pentano frío (3×10 mL), obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0.736 g (77%). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{IrN}_4\text{O}_4\text{Si}_4$: C, 34.30; H, 4.32; N, 5.00. Encontrado: C, 34.79; H, 4.57; N, 4.71. ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 8.61 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, py-6), 6.67 (s, 4H, py-3), 6.09 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, py-5), 2.26 (s, 12H, py- CH_3), 0.37 (s, 12H, Si- CH_3), 0.20 (s, 12H, Si- CH_3). ^{13}C APT más ^1H - ^{13}C HSQC (75 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 169.3 (s, C_2), 151.0 (s, C_4), 150.1 (s, C_6), 117.9 (s, C_5), 111.6 (s, C_3), 21.2 (s, py- CH_3), 4.7 (s, Si- CH_3), 3.3 (s, Si- CH_3). ^{29}Si - ^1H HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 40.6 (s, Ir-Si). HRMS (ESI $^+$): calc. m/z = 525.1006; encontrado m/z = 525.1041 [1/2 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$)].

Síntesis de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})^2\text{Cl}]$ (3-Cl). Sobre una suspensión en CH_2Cl_2 (15 mL) de



$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (0.490 g, 0.558 mmol) se añade lentamente el compuesto **1b** (0.50 mL, 2.232 mmol) a 0 °C y la mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Tras ese tiempo, el disolvente se evapora a vacío y el residuo se lava con hexano frío (3×10 mL) para dar un sólido blanco. Rendimiento: 0.526 g (70%). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{ClIrN}_2\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 42.87; H, 6.00; N, 4.17. Encontrado: C, 43.20; H, 5.99; N, 4.24. ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 8.81 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, py), 6.71 (m, 2H, py), 6.63 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$, py), 2.27 (s, 6H, py- CH_3), 1.45 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, CH-^{iPr}), 1.22 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, CH-^{iPr}), 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 0.97 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 0.78 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 0.54 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$). ^{13}C APT más ^1H - ^{13}C HSQC (75 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 169.8 (s, C_2), 152.8 (s, C_4), 150.6 (s, C_6), 118.1 (s, C_5), 111.4 (s, C_3), 21.5 (s, py- CH_3), 20.0 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 19.2 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 17.9 (s, CH-^{iPr}), 17.3 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 17.2 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 16.9

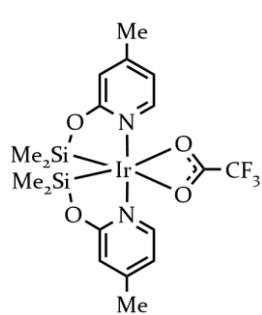
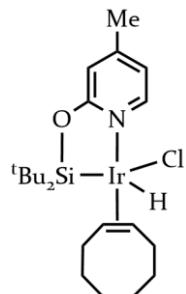
(s, $\text{CH}-\text{iPr}$). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 50.5 ppm (s, Ir-Si). HRMS (ESI $^+$): calc. m/z = 637.2258; encontrado m/z = 637.2260 (M^+-Cl).

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}})(\text{coe})]$ (4-Cl). A una suspensión de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (0.890 g, 0.993 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) se añade lentamente el compuesto **1c** (0.50 mL, 1.988 mmol) a 0 °C. La mezcla se mantiene agitando durante 16 h a temperatura ambiente. A continuación, el disolvente se elimina a vacío y el residuo se extrae con pentano frío (3×5 mL) a -78 °C. Tras juntar las tres fracciones y evaporar el disolvente se obtiene un sólido de color amarillo intenso. Rendimiento: 0.860 g (73%).

Analisis calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{ClIrNOSi}$: C, 44.84; H 6.67; N 2.38. Encontrada: C 44.85; H 6.70; N 2.62. ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 8.43 (m, 1H, py), 6.79 (s, 1H, py), 6.75 (m, 1H, py), 4.82 (m, 1H, CH-coe), 3.39 (m, 1H, CH-coe), 2.47 (m, 2H, CH_2 -coe), 2.32 (m, 3H, py- CH_3), 2.19-1.97 (m, 2H, CH_2 -coe), 1.89-1.20 (m, 8H, CH_2 -coe), 1.11 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{tBu}}$), 1.00 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{tBu}}$), -20.68 (s, 1H, Ir-H). ^{13}C APT (75 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 169.0 (s, C_2), 154.7 (s, C_4), 148.0 (s, C_6), 117.9 (s, C_5), 111.4 (s, C_3), 71.6 (s, CH-coe), 62.4 (s, CH-coe), 31.6 (s, CH_2 -coe), 30.9 (br, 2C, CH_2 -coe), 29.8 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{tBu}}$), 28.8 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{tBu}}$), 27.5 (s, CH_2 -coe), 26.8 (s, CH_2 -coe), 26.5 (s, CH_2 -coe), 25.2 (s, Si-C), 24.6 (s, Si-C), 21.5 (s, py- CH_3). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 41.9 (s, Ir-Si). HRMS (ESI $^+$): calculado m/z = 552.2268; encontrado m/z = 552.2258 ($\text{M}^+-2\text{H}-\text{CF}_3\text{CO}_2$).

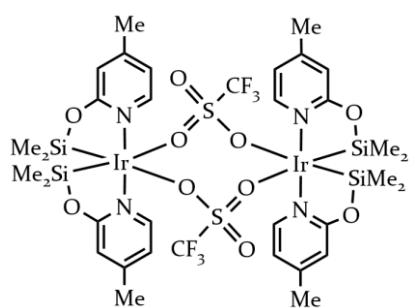
Síntesis de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (2-TFA). En un Schlenk protegido de la luz

que contiene una mezcla del complejo **2-Cl** (0.400 g, 0.357 mmol) y trifluoroacetato de plata (0.165 g, 0.724 mmol) se añaden 15 mL de diclorometano. La mezcla resultante se mantiene agitando durante 6 horas a temperatura ambiente. A continuación, se filtra la disolución a través de celite y el disolvente de la disolución resultante se elimina a vacío. El residuo se extrae con pentano (3×10 mL) para dar un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 0.403 g (88%). Analisis calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 33.90; H,



3.79; N, 4.39. Encontrado: C, 33.24; H, 3.81; N, 4.26. ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 8.04 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, py), 6.71 (s, 2H, py), 6.64 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, py), 2.28 (s, 6H, py-CH₃), 0.42 (s, 6H, Si-CH₃), 0.38 (s, 6H, Si-CH₃). ^{13}C APT más ^1H - ^{13}C HSQC (75 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 168.9 (s, C₂), 152.6 (s, C₄), 147.5 (s, C₆), 118.8 (s, C₅), 112.2 (s, C₃), 21.3 (s, py-CH₃), 3.5 (s, Si-CH₃), 2.4 (s, Si-CH₃). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 39.7 (s, Ir-Si). ^{19}F RMN (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ -75.6 (s, CF₃CO₂). HRMS (ESI $^+$): calc. m/z = 525.1006; encontrado m/z = 525.1041 (M $^+$ -CF₃CO₂).

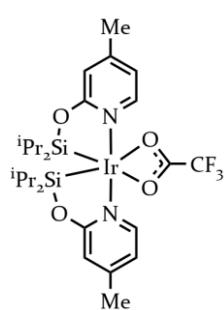
Síntesis de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}_2)_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)]_2$ (2-TfO). En un Schlenk protegido de la luz



que contiene $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}_2)_2]_2$ (2-Cl) (300 mg, 0.268 mmol) y triflato de plata (151 mg, 0.590 mmol) se añade 10 mL de tolueno. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 5 horas y luego se filtra a través de celite. El disolvente de la disolución resultante se elimina a vacío

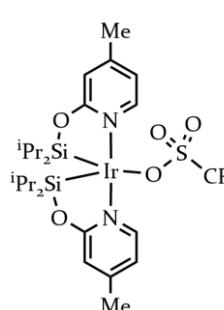
y el residuo obtenido se lava con pentano (3 \times 8 mL) para dar un sólido blanco. Rendimiento: 320 mg (89%). ^1H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 8.73 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, py), 6.32 (s, 4H, py), 6.02 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, py), 1.51 (s, 12H, py-CH₃), 0.72 (s, 12H, Si-CH₃), 0.41 (s, 12H, Si-CH₃). ^{13}C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 168.7 (s, C₂), 152.6 (s, C₄), 148.7 (s, C₆), 118.4 (s, C₅), 111.9 (s, C₃), 20.6 (s, py-CH₃), 3.8 (s, Si-CH₃), 2.4 (s, Si-CH₃). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 38.2 (s, Ir-Si). ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -76.97 (s, CF₃SO₃). HRMS (ESI $^+$): calc. m/z = 525.1006; encontrado m/z = 525.1025 (M $^+$ -CF₃SO₃).

Síntesis de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (3-TFA).



Sobre un Schlenk protegido de la luz que contiene una mezcla del complejo **3-Cl** (0.125 g, 0.186 mmol) y trifluoroacetato de plata (0.045 g, 0.204 mmol) se añade tolueno (15 mL). La mezcla obtenida se agita a temperatura ambiente durante 24 h y se filtra a través de celite. El disolvente de la disolución resultante se elimina a vacío y el residuo sólido se extrae en pentano (3×5 mL) para dar lugar a la formación de un sólido blanco. Rendimiento: 0.106 g (76%). Análisis calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 41.64; H, 5.38; N, 3.74. Encontrado: C, 42.01; H, 5.71; N, 3.78. ^1H RMN (300 MHz, 298 K, C_6D_6): δ 8.41 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, py), 6.40 (s, 2H, py), 5.82 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, py), 1.82 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, CH-^{iPr}), 1.52 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, CH-^{iPr}), 1.51 (s, 6H, py- CH_3), 1.33 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 1.29 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 1.14 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 0.72 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$). ^{13}C APT (75 MHz, 298 K, C_6D_6): δ 169.7 (s, C_2), 152.0 (s, C_4), 147.8 (s, C_6), 118.2 (s, C_5), 111.6 (s, C_3), 20.5 (s, py- CH_3), 19.5, 18.5, 17.7 y 17.6 (s, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 17.0 y 16.7 (s, CH-^{iPr}). $^1\text{H-}^{29}\text{Si}$ HMBC (60 MHz, 298 K, C_6D_6): δ 42.2 (s, Ir-Si). ^{19}F NMR (282 MHz, 298 K, C_6D_6): δ -74.62 (s, CF_3CO_2). HRMS (ESI $^+$): calc. $m/z = 637.2258$; encontrado $m/z = 637.2250$ ($\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{CO}_2$).

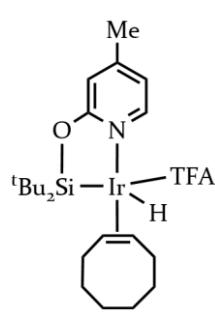
Síntesis de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (3-TfO).



En un Schlenk protegido de la luz se añade el complejo **3-Cl** (0.200 g, 0.297 mmol) y la sal de plata AgTfO (0.092 g, 0.358 mmol) y se disuelven en CH_2Cl_2 (15 mL). La mezcla resultante se agita durante 14 horas a temperatura ambiente y se filtra a través de celite. El disolvente resultante se elimina a vacío y el residuo obtenido se lava con pentano frío (0 °C) (3×5 mL), para dar un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 0.190 g (85%). ^1H RMN (300 MHz, 298 K, C_6D_6): δ 8.95 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, py), 6.33 (s, 2H, py), 6.01 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, py), 1.66 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, CH-^{iPr}), 1.48 (s, 6H, py- CH_3), 1.38 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CH-^{iPr}), 1.24 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 1.08 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$), 0.54 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $\text{CH}_3\text{-}^{\text{iPr}}$); ^{13}C APT (75 MHz, 298 K, C_6D_6): δ 169.0 (s, C_2), 153.2 (s, C_4), 149.5 (s, C_6), 118.5

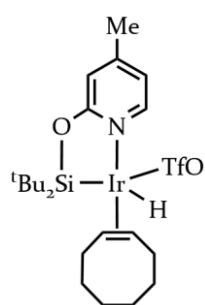
(s, C₅), 111.4 (s, C₃), 20.6 (s, py-CH₃), 19.7 (s, CH₃-ⁱPr), 18.8 (s, CH₃-ⁱPr), 17.6 (s, CH₃-ⁱPr), 17.1 (s, CH-ⁱPr), 17.0 (s, CH₃-ⁱPr), 16.7 (s, CH-ⁱPr). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 44.5 (s, Ir-Si). ¹⁹F RMN (282 MHz, 298 K, C₆D₆) δ -77.10 (s, CF₃SO₃). HRMS (ESI⁺): calculado *m/z* = 637.2258; encontrado *m/z* = 637.2245 (M⁺ - CF₃SO₃).

Síntesis de [Ir(CF₃CO₂)(H)(κ^2 -NSi^tBu)(coe)] (4-TFA). En un Schlenck protegido



de la luz se mezcla el complejo **4-Cl** (0.200 g, 0.339 mmol) y trifluoroacetato de plata (0.090 mg, 0.407 mmol) y se disuelven en diclorometano (20 mL). La mezcla se mantiene en agitación durante ocho horas y, a continuación, la disolución resultante se filtra a través de celite. La disolución obtenida se seca a vacío y el residuo se lava con pentano frío (273 K) (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido marrón claro. Rendimiento: 140 mg (87%). Análisis calculado para C₂₄H₃₉F₃IrNO₃Si: C 43.23%; H 5.89%; N 2.10%. Encontrado: C 42.96%; H 6.10%; N 1.92%. ¹H RMN (300 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ 8.03 (d, 1H, 3 J_{H-H} = 6.3 Hz, py), 6.84 (s, 1H, py), 6.72 (d, 1H, 3 J_{H-H} = 6.3 Hz, py), 4.85 (m, 1H, CH-coe), 3.50 (m, 1H, CH-coe), 2.33 (s, 3H, py-CH₃), 2.16 - 1.15 (m, 19H, CH₂-coe), 1.05 (s, 9H, CH₃-^tBu), 0.98 (s, 9H, CH₃-^tBu), -22.61 (s, 1H, Ir-H). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ 167.4 (s, C₂), 155.1 (s, C₄), 147.1 (s, C₆), 118.8 (s, C₅), 112.2 (s, C₃) 70.1 (s, CH-coe), 62.4 (s, CH-coe), 31.7 (s, CH₂-coe), 30.3 (s, CH₂-coe), 29.5 (s, CH₃-^tBu), 29.4 (s, CH₂-Coe), 28.7 (s, CH₃-^tBu), 26.6 (s, CH₂-coe), 26.5 (s, CH₂-coe), 25.1 (s, Si-C), 24.1 (s, Si-C), 23.5 (s, CH₂-coe), 21.5 (s, py-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ 40.8 (s, Ir-Si). ¹⁹F RMN (282 MHz, 298 K, CD₂Cl₂): δ -75.82 (s, CF₃CO₂). HRMS (ESI⁺): calculado *m/z* = 552.2268; encontrado *m/z* = 552.2260 (M⁺ - 2H - CF₃CO₂).

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}})(\text{coe})] (4\text{-TfO})$. Sobre un Schlenk protegido



de la luz que contiene el complejo **4-Cl** (0.300 g, 0.510 mmol) y triflato de plata (0.150 g, 0.583 mmol) se añade diclorometano (10 mL). La mezcla resultante se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. La disolución se filtra a través de celite y se seca a vacío, el residuo obtenido se lava con pentano (3 x 5 mL) para dar un sólido amarillo. Rendimiento: 0.270 g (75%). Análisis calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{IrNO}_4\text{SSi}$: C 39.3%; H 5.59%; N 1.99%. Encontrado: C 39.01%; H 5.76%; N 1.88%. ^1H RMN (300 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 8.17 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, py), 6.87 (s, 1H, py), 6.82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$, py), 4.93 (m, 1H, CH-coe), 3.58 (m, 1H, CH-coe), 2.37 (s, 3H, py-CH₃), 2.30 – 1.25 (m, 12H, CH₂-coe), 1.20 (s, 9H, Si-^tBu), 0.96 (s, 9H, Si-^tBu), -27.46 (s, 1H, Ir-H). ^{13}C APT (75 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 156.4 (s, C₄), 147.9 (s, C₆), 118.5 (s, C₅), 112.1 (s, C₃), 76.3 (s, CH-coe), 68.5 (s, CH-coe), 31.6 (s, CH₂-coe), 30.4 (s, CH₂-coe), 29.8 (s, CH₃-^tBu + CH₂-coe), 28.4 (s, Si-C), 26.8 (s, CH₂-coe), 26.5 (s, CH₂-coe), 26.2 (s, CH₂-coe), 24.8 (Si-C), 21.9 (s, py-CH₃). ^1H - ^{29}Si HMBC (60 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ 45.8 (s, Ir-Si). ^{19}F RNM (282 MHz, 298 K, CD_2Cl_2): δ -78.55 (s, CF_3SO_3). HRMS (ESI⁺): calculado $m/z = 552.2268$; encontrado $m/z = 552.2060$ ($\text{M}^+ - 2\text{H} - \text{CF}_3\text{SO}_3$).

2.8. Referencias

- (1) Steinborn, D. *Fundamentals of Organometallic Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- (2) Hanefeld, U.; Lefferts, L. *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*; Wiley: Weinheim, 2018.
- (3) Fernández-Alvarez, F. J.; Lalrempuia, R.; Oro, L. A. Monoanionic NSiN-Type Ligands in Transition Metal Coordination Chemistry and Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.011>.
- (4) Ehrlich, L.; Gericke, R.; Brendler, E.; Wagler, J. (2-Pyridyloxy)Silanes as Ligands in Transition Metal Coordination Chemistry. *Inorganics* **2018**, *6*, 119. <https://doi.org/10.3390/inorganics6040119>.
- (5) Sato, T.; Okazaki, M.; Tobita, H.; Ogino, H. Synthesis, Structure, and Reactivity of Novel Iron(II) Complexes with a Five-Membered Chelate Ligand κ^2 -(Si,N)-SiMe₂O(2-C₅H₄N). *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 189–199. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00043-3).
- (6) Kanno, Y.; Komuro, T.; Tobita, H. Direct Conversion of a Si-C(Aryl) Bond to Si-Heteroatom Bonds in the Reactions of η^3 - α -Silabenzyl Molybdenum and Tungsten Complexes with 2-Substituted Pyridines. *Organometallics* **2015**, *34*, 3699–3705. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00335>.
- (7) Kwok, W. H.; Lu, G. L.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Wright, L. J. Tethered Silyl Complexes from Nucleophilic Substitution Reactions at the Si-Cl Bond of the Chloro(Diphenyl)Silyl Ligand in Ru(SiClPh₂)(κ^2 -S₂CNMe₂)(CO)(PPh₃)₂. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2979–2987. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2004.06.031>.
- (8) Sun, J.; Ou, C.; Wang, C.; Uchiyama, M.; Deng, L. Silane-Functionalized N-Heterocyclic Carbene-Cobalt Complexes Containing a Five-Coordinate Silicon with a Covalent Co-Si Bond. *Organometallics* **2015**, *34*, 1546–1551. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00114>.

- (9) Sato, T.; Okazaki, M.; Tobita, H. Alkoxyhydrosilanes as Sources of Silylene Ligands: Novel Approaches to Transition Metal-Silylene Complexes. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 868–869. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.868>.
- (10) Sato, T.; Tobita, H.; Ogino, H. Effective Control of Two Elimination Processes from a Hydridobis(Silyl)Iron(IV) Complex. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 854–855. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.854>.
- (11) Tobita, H.; Sato, T.; Okazaki, M.; Ogino, H. Synthesis and Structures of Bis(Silylene)Iron Complexes Containing New Six-Membered Chelate Rings. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 314–322. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00494-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00494-0).
- (12) Guzmán, J.; García-Orduña, P.; Polo, V.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Fernández-Alvarez, F. J. Ir-Catalyzed Selective Reduction of CO₂ to the Methoxy or Formate Level with HSiMe(OSiMe₃)₂. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2858–2867.
- (13) Guzmán, J.; Bernal, A. M.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Fernández-Alvarez, F. J. Selective Reduction of Formamides to O-Silylated Hemiaminals or Methylamines with HSiMe₂Ph Catalyzed by Iridium Complexes. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 4255–4262. <https://doi.org/10.1039/c8dt05070h>.
- (14) Guzmán, J.; Torguet, A.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Fernández-Alvarez, F. J. Rhodium-Catalyzed Formation of Silylcarbamates from the Reaction of Secondary Amines with CO₂ and Hydrosilanes. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *897*, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2019.06.010>.
- (15) Fernández-Alvarez, F. J.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Lalrempuia, R. Synthesis and Reactivity at the Ir-MeTpm Platform: From κ^1 -N Coordination to κ^3 -N-Based Organometallic Chemistry. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 6455–6463. <https://doi.org/10.1039/c9dt00703b>.
- (16) Calimano, E.; Tilley, T. D. Synthesis and Structure of PNP-Supported

- Iridium Silyl and Silylene Complexes: Catalytic Hydrosilation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, III61–III73. <https://doi.org/10.1021/ja903737j>.
- (17) Calimano, E.; Tilley, T. D. Synthesis and Reactivity of Rhodium and Iridium Alkene, Alkyl and Silyl Complexes Supported by a Phenyl-Substituted PNP Pincer Ligand. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9250–9263.
<https://doi.org/10.1039/b925856f>.
- (18) Cremer, D.; Pople, J. A. A General Definition of Ring Puckering Coordinates. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358. <https://doi.org/10.1021/ja00839a011>.
- (19) Orpen, A. G. Indirect Location of Hydride Ligands in Metal Cluster Complexes. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1980**, No. 12, 2509–2516.
<https://doi.org/10.1039/DT9800002509>.
- (20) Julián, A.; Guzmán, J.; Jaseer, E. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Mechanistic Insights on the Reduction of CO₂ to Silylformates Catalyzed by Ir-NSiN Species. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 11898–11907. <https://doi.org/10.1002/chem.201702246>.
- (21) Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Tuning the Activity and Selectivity of Iridium-NSiN Catalyzed CO₂ Hydrosilylation Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4410–4417. <https://doi.org/10.1039/c5cy02139a>.
- (22) Lalrempuia, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Effective Fixation of CO₂ by Iridium-Catalyzed Hydrosilylation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824–12827.
<https://doi.org/10.1002/anie.201206165>.
- (23) García-Orduña, P.; Fernández, I.; Oro, L. A.; Fernández-Alvarez, F. J. Origin of the Ir-Si Bond Shortening in Ir-NSiN Complexes. *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 5951–5959. <https://doi.org/10.1039/dldt00473e>.
- (24) Ojeda-Amador, A. I.; Munarriz, J.; Alamán-Valtierra, P.; Polo, V.; Puerta-Oteo, R.; Jiménez, M. V.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J. Mechanistic Insights on the Functionalization of CO₂ with Amines and Hydrosilanes Catalyzed by a Zwitterionic Iridium Carboxylate-

- Functionalized Bis-NHC Catalyst. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5524–5535.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901687>.
- (25) Zhou, M.; Johnson, S. I.; Gao, Y.; Emge, T. J.; Nielsen, R. J.; Goddard, W. A.; Goldman, A. S. Activation and Oxidation of Mesitylene C–H Bonds by (Phebox)Iridium(III) Complexes. *Organometallics* **2015**, *29*, 10.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00200>.
- (26) Zhu, J.; Lin, Z.; Marder, T. B. Trans Influence of Boryl Ligands and Comparison with C, Si, and Sn Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
<https://doi.org/10.1021/ic051364l>.
- (27) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, i71–i79. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- (28) Suárez, E.; Plou, P.; Gusev, D. G.; Martín, M.; Sola, E. Cationic, Neutral, and Anionic Hydrides of Iridium with PSiP Pincers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7190–7199. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00833>.
- (29) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. Stable Heavier Carbene Analogues. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511. <https://doi.org/10.1021/cr900093s>.
- (30) Petz, W. Transition-Metal Complexes with Derivatives of Divalent Silicon, Germanium, Tin, and Lead as Ligands. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019–1047.
<https://doi.org/10.1021/cr00076a004>.
- (31) Shan, C.; Yao, S.; Driess, M. Where Silylene-Silicon Centres Matter in the Activation of Small Molecules. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6733–6754.
<https://doi.org/10.1039/d0cs00815j>.
- (32) Blom, B.; Gallego, D.; Driess, M. N-Heterocyclic Silylene Complexes in Catalysis: New Frontiers in an Emerging Field. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 134–148. <https://doi.org/10.1039/c3qi00079f>.
- (33) Krahfuss, M. J.; Radius, U. N-Heterocyclic Silylenes as Ambiphilic Activators and Ligands. *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 6752–6765.
<https://doi.org/10.1039/d1dt00617g>.

- (34) Whited, M. T.; Taylor, B. L. H. Metal/Organosilicon Complexes: Structure, Reactivity, and Considerations for Catalysis. *Comments Inorg. Chem.* **2020**, *40*, 217–276. <https://doi.org/10.1080/02603594.2020.1737026>.
- (35) Riener, K.; Högerl, M. P.; Gigler, P.; Kühn, F. E. Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones: Catalyst Development and Mechanistic Insights. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 613–621. <https://doi.org/10.1021/cs200571v>.
- (36) Muraoka, T.; Shimizu, Y.; Kobayashi, H.; Ueno, K.; Ogino, H. Hydrosilylation of Carbonyl Compounds with Hydrosilyliron Complexes Catalyzed by Cationic Silyleneiron Complexes. *Organometallics* **2010**, *29*, 5423–5426. <https://doi.org/10.1021/om100398u>.
- (37) Schneider, N.; Finger, M.; Haferkemper, C.; Bellemin-Laponnaz, S.; Hofmann, P.; Gade, L. H. Multiple Reaction Pathways in Rhodium-Catalyzed Hydrosilylations of Ketones. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 11515–11529. <https://doi.org/10.1002/chem.200901594>.
- (38) Glaser, P. B.; Tilley, T. D. Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by a Ruthenium Silylene Complex. Evidence for a New Hydrosilylation Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640–13641. <https://doi.org/10.1021/ja037620v>.
- (39) Calimano, E.; Tilley, T. D. Alkene Hydrosilation by a Cationic Hydrogen-Substituted Iridium Silylene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9226–9227. <https://doi.org/10.1021/ja803332h>.
- (40) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. Preparation, Characterization, and X-Ray Crystal Structure of an Acetonitrile-Complexed Ruthenium Silylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872–5873. <https://doi.org/10.1021/ja00253a062>.
- (41) Zybill, C.; Müller, G. Synthesis and Structure of $[(OC)_4Fe=Si(O^tBu)_2\cdot HMPT]$, a Donor-Stabilized Silanediyl (“Silylene”) Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1987**, *26*, 669–670. <https://doi.org/10.1002/anie.198706691>.
- (42) Chen, W.; Edwards, A. J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oliván, M.; Oro, L. A. Synthesis and Characterization of $IrH_2\{Si(OTf)Ph_2\}(TFB)(PR_3)$ ($PR_3 =$

- PⁱPr₃, PCy₃): First Base-Stabilized Silylene Complexes of Iridium. *Organometallics* **1996**, *15*, 2185–2188. <https://doi.org/10.1021/om9508896>.
- (43) Calimano, E.; Tilley, T. D. Reactions of Cationic PNP-Supported Iridium Silylene Complexes with Polar Organic Substrates. *Organometallics* **2010**, *29*, 1680–1692. <https://doi.org/10.1021/om901078d>.
- (44) Klei, S. R.; Tilley, T. D.; Bergman, R. G. An Observable Silene/Silylene Rearrangement in a Cationic Iridium Complex. *Organometallics* **2001**, *20*, 3220–3222. <https://doi.org/10.1021/om010435a>.
- (45) Binh, D. H.; Hamdaoui, M.; Fischer-Krauser, D.; Karmazin, L.; Bailly, C.; Djukic, J. P. Entrapment of THF-Stabilized Iridacyclic Ir^{III} Silylenes from Double H–Si Bond Activation and H₂ Elimination. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 17577–17589. <https://doi.org/10.1002/chem.201804048>.
- (46) Guzmán, J.; Bernal, A. M.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Fernández-Alvarez, F. J. 2-Pyridone-Stabilized Iridium Silylene/Silyl Complexes: Structure and QTAIM Analysis. *Dalt. Trans.* **2020**, *49*, 17665–17673. <https://doi.org/10.1039/d0dt03326j>.
- (47) Leis, C.; Wilkinson, D. L.; Handwerker, H.; Zybll, C.; Muller, G. Structure and Photochemistry of New Base-Stabilized Silylene (Silanediyl) Complexes R₂(HMPA)Si=M(CO)ⁿ of Iron, Chromium, and Tungsten (R = t-BuO, t-BuS, MesO, 1-AdaO, 2-AdaO, NeopO, TritO, Me, Cl; M = Fe, n = 4; M = Cr, W, n = 5): Sila-Wittig Reaction Of. *Organometallics* **1992**, *11*, 514–529.
- (48) Grumbine, S. D.; Straus, D. A.; Don Tilley, T.; Rheingold, A. L. Synthesis, Structure and Dynamic Studies on Base-Stabilized Silylene Complexes. *Polyhedron* **1995**, *14*, 127–148. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)00367-N](https://doi.org/10.1016/0277-5387(94)00367-N).
- (49) Reiter, D.; Holzner, R.; Porzelt, A.; Altmann, P. J.; Frisch, P.; Inoue, S. Disilene-Silylene Interconversion: A Synthetically Accessible Acyclic Bis(Silyl)Silylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13536–13546. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05318>.
- (50) Holzner, R.; Reiter, D.; Frisch, P.; Inoue, S. DMAP-Stabilized

- Bis(Silyl)Silylenes as Versatile Synthons for Organosilicon Compounds. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 3402–3406. <https://doi.org/10.1039/c9ra10628f>.
- (51) Fernandez, M. J.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Apreda, M. C.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. Preparation, Properties, and Reactivity of Dihydridosilyl(η -4-Cycloocta-1,5-Diene)Iridium(III) Complexes: X-Ray Crystal Structures of The Dihydrido Silyl Complex $\text{IrH}_2(\text{SiEt}_3)(\eta\text{-4-C}_8\text{H}_{12})(\text{AsPh}_3)$ and the Cyclooctenyl Derivative $\text{Ir}(\text{l-}\sigma\text{-4,5-}\eta\text{-2-C}_8\text{H}_{12})(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)$. *Organometallics* **1987**, *6*, 1751–1756. <https://doi.org/10.1021/om00151a022>.
- (52) Cremer, D.; Kraka, E. Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angew. Chemie Int. Ed.* **1984**, *23*, 627–628. <https://doi.org/10.1002/anie.198406271>.
- (53) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. From Weak to Strong Interactions: A Comprehensive Analysis of the Topological and Energetic Properties of the Electron Density Distribution Involving X-H...F-Y Systems. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529–5542. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>.
- (54) *SAINT+, Version 6.01: Area-Detector Integration Software, Bruker AXS, Madison, 2001.*
- (55) *SADABS, Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, 1996.*
- (56) Sheldrick, G. M. Phase Annealing in SHELX-90: Direct Methods for Larger Structures. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473. <https://doi.org/10.1107/S0108767390000277>.
- (57) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, *64*, 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.
- (58) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854. <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>.
- (59) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.;

- Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.
- (60) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
<https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- (61) 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.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (62) Johnson, E. R.; Becke, A. D. A Post-Hartree-Fock Model of Intermolecular Interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
<https://doi.org/10.1063/1.1949201>.
- (63) 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.
<https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- (64) Biegler-könig, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. -H. Calculation of the Average Properties of Atoms in Molecules. II. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317–328.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030306>.

Capítulo 3

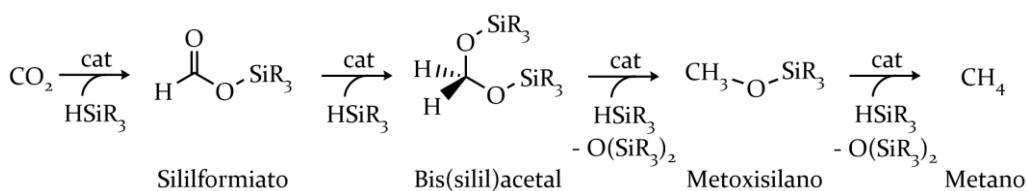
Reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por especies de tipo Ir-NSi

3.1. Reducción de CO₂ con hidrosilanos

La hidrogenación catalítica de dióxido de carbono puede ser considerada como la metodología más simple y directa para la síntesis de ácido fórmico y metanol, así como de otros productos de alto valor añadido. Sin embargo, la utilización de hidrógeno como reductor conlleva ciertas dificultades, como lo son la propia generación del H₂ y los parámetros cinéticos y termodinámicos involucrados en el proceso de hidrogenación de CO₂.¹⁻⁵

En la última década, se ha explorado el potencial de diversas moléculas como, por ejemplo, boranos,⁶⁻⁸ borazanos⁹ y silanos^{10,11} como agentes reductores en el proceso de reducción catalítica de CO₂. Entre ellas, los hidrosilanos han emergido como una alternativa a la hidrogenación catalítica de CO₂. El proceso de reducción de CO₂ con hidrosilanos presenta la ventaja de ser termodinámicamente favorable, dadas la menor energía de disociación del enlace Si-H frente al enlace H-H y la fortaleza del nuevo enlace Si-O formado.^{11,12} No obstante, el alto coste de los organosilanos junto con la pobre economía atómica del proceso dificultan su aplicación a gran escala. En este sentido, el uso de hidrosiloxanos —obtenidos como subproductos de la industria de las siliconas— se presenta como una alternativa barata y sostenible al empleo de los hidrosilanos.^{13,14} Entre los hidrosiloxanos, el polimetilhidrosiloxano (PMHS), 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (HMTS) y 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (TMDS) destacan como reactivos fáciles de manipular y almacenar. De ahí que el desarrollo de sistemas catalíticos que promuevan la reducción selectiva de CO₂ con hidrosiloxanos sea de especial importancia.

Uno de los mayores retos en la reducción catalítica de CO₂ con silanos es la selectividad. Esto se debe a que en las condiciones de reacción el producto de la hidrosililación, el siliiformiato, puede reaccionar a su vez con una molécula de silano y dar el correspondiente bis(silil)acetal. El bis(silil)acetal reacciona fácilmente con silanos en presencia de un catalizador de hidrosililación y, por tanto, su transformación en metoxisilano y siloxano es posible. Además, se conocen algunos catalizadores que promueven la conversión de metoxisilano en metano por su reacción con silanos (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Posibles productos de reacción en la reducción de CO₂ con silanos.

Todas estas especies pueden obtenerse durante el proceso catalítico en mayor o menor medida, dificultando así su aplicación metodológica. Por ello, el diseño de sistemas catalíticos que promuevan la reducción selectiva de CO₂ con hidrosilanos es de gran interés. A pesar de esta dificultad, se han publicado diversos sistemas catalíticos selectivos en la formación de sililformiato,¹⁵⁻²² bis(silil)acetal,²³⁻²⁹ metoxisilano^{25,30-35} y metano^{28,36-43} a lo largo de esta última década. Sin embargo, un número reducido de estos sistemas emplean hidrosiloxanos como agentes reductores.

En este sentido, cabe mencionar que, previamente al inicio de esta tesis doctoral, nuestro equipo de investigación demostró que complejos de iridio(III) de tipo Ir-(κ^3 -NSiN) son catalizadores efectivos en la hidrosililación de CO₂ en ausencia de disolvente (Figura 2.4).^{44,45} Estas especies catalizan la reducción de CO₂ con hidrosilanos para dar selectivamente sililformiato. De hecho, incluso en condiciones de reacción que puedan facilitar la posterior reducción del sililformiato, los productos bis(silil)acetal y metoxisilano sólo se forman en cantidades muy minoritarias. Este comportamiento concuerda con la baja actividad catalítica de estos complejos Ir-(κ^3 -NSiN) en procesos de reducción de sililésteres —incluyendo sililformiato— con hidrosilanos.⁴⁶ Con el objetivo de conseguir catalizadores que promoviesen la reducción de CO₂ más allá de sililformiato, decidimos explorar la actividad de complejos de iridio con un centro activo mucho más accesible. De esta forma, diseñamos las especies de iridio con ligandos de tipo κ^2 -NSi descritas anteriormente, y encontramos que algunas de ellas no sólo presentan una alta actividad, sino que, además, son capaces de catalizar la reducción selectiva de CO₂ al correspondiente sililformiato, bis(silil)acetal, metoxisilano y metano, empleando HMTS como reductor.

3.2. Reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por complejos de tipo Ir-(NSi^{Me})₂

En vista de los resultados obtenidos previamente mediante el empleo de complejos de tipo Ir-(κ^3 -NSiN), cuyos derivados con trifluoroacetato como ligando auxiliar demostraron ser las especies con mayor actividad, decidimos realizar el estudio de la actividad catalítica del complejo [Ir(CF₃CO₂)(κ^2 -NSi)₂] (2-TFA) en procesos de reducción de CO₂ con hidrosilanos. Para ello, se estudió la influencia de diferentes parámetros como la naturaleza del silano, la presión de CO₂ y la temperatura en la actividad y selectividad del proceso. También se llevaron a cabo estudios cinéticos y teóricos a nivel DFT para aclarar el mecanismo molecular a través del cual transcurren los diferentes procesos implicados.

3.2.1. Reducción de CO₂ a sililformiato catalizada por 2-TFA

La espectroscopía de RMN de ¹H es una técnica muy eficaz para determinar la selectividad de los procesos de reducción catalítica de CO₂ con silanos. Esto es debido a que los desplazamientos químicos de las distintas especies se distinguen fácilmente (sililformiato, $\sim\delta$ 8.0 ppm; bis(silil)acetal, $\sim\delta$ 5.0 ppm; metoxisilano $\sim\delta$ 3.0 ppm).

Los estudios preliminares mediante espectroscopía de RMN de ¹H de la reacción de CO₂ (4 bar) con HSiMe₂Ph, HSiMePh₂ o HMTS en C₆D₆ a temperatura ambiente en presencia del complejo 2-TFA (5.0 mol %) han demostrado que, en estas condiciones, la reacción transcurre de forma selectiva hacia la formación del correspondiente sililformiato.

Además, se observa una clara dependencia de la actividad con la naturaleza del silano. En efecto, la reacción con HMTS es más rápida que con los silanos HSiMe₂Ph y HSiMePh₂. Este hecho pone de manifiesto que son los factores electrónicos, como la mayor polaridad del enlace Si-H, más que los factores estéricos los que determinan la efectividad del HMTS como reductor. Asimismo, el silano

HSiMe₂Ph, con un enlace Si-H menos impedido estéricamente, presenta una mayor reactividad que HSiMePh₂ (Figura 3.1). Esta tendencia había sido ya observada previamente en procesos de hidrosililación de CO₂ catalizados por complejos de tipo Ir-(κ^3 -NSiN).⁴⁴

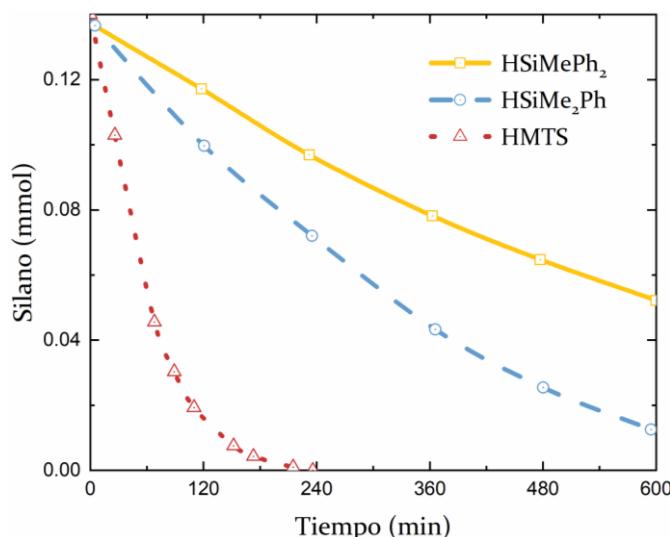


Figura 3.1. Consumo del silano inicial durante la reducción de CO₂ (4 bar) con distintos silanos en C₆D₆ a 298 K en presencia de 2-TFA (5 mol %).

Análogamente a lo observado en estudios con catalizadores de tipo Ir-(κ^3 -NSiN), el ligando auxiliar presente tiene una influencia importante en la actividad del proceso. Así, cuando se utiliza el derivado 2-Cl en lugar de 2-TFA, en las mismas condiciones de reacción, sólo se observan trazas del producto sililformiato, incluso tras un día de reacción.

3.2.2. Reducción de CO₂ a metoxisilano catalizada por 2-TFA

La selectividad en los procesos de reducción de CO₂ con silanos catalizados por el complejo 2-TFA depende de la presión de CO₂ y de la naturaleza del agente reductor. Así pues, disminuyendo la presión de CO₂ de 4 a 3 bar se observa que la selectividad hacia la formación de sililformiato se mantiene cuando se emplean los silanos HSiMe₂Ph y HSiMePh₂ como reductores; sin embargo, cuando se emplea el siloxano HMTS se produce un cambio en la selectividad del proceso, obteniéndose una mayor cantidad de metoxisilano (45%), junto con sililformiato (55%).

Asimismo, la disminución de la carga de catalizador de 5.0 al 1.0 mol % con una presión de CO₂ de 3 bar supone una disminución de la actividad catalítica, requiriéndose un mayor tiempo para conseguir la conversión completa, esto es, 30, 48 y 10 h con HSiMe₂Ph, HSiMePh₂ y HMTS, respectivamente. Ahora bien, en estas mismas condiciones, cuando se utiliza HMTS como agente reductor, la reacción avanza preferentemente hacia la formación de metoxisilano (85%); si se utiliza, en cambio, HSiMe₂Ph y HSiMePh₂, se obtiene selectivamente sililformiato (Tabla 3.1).

La monitorización mediante RMN de ¹H de la reacción de CO₂ (3 bar) con HMTS en presencia de 2-TFA (1.0 mol %) demuestra que, durante las primeras etapas de reacción, es decir, cuando la concentración de CO₂ en la disolución es elevada, se forma rápidamente el correspondiente sililformiato que, a su vez, se transforma metoxisilano.

Tabla 3.1. Resultados de los estudios por RMN de ¹H (C₆D₆) de la reacción de CO₂ con hidrosilanos a 298 K en presencia de 2-TFA. ^a % relativo al Si-H. ^b Valor determinado por su integral utilizando hexametilbenceno como patrón interno. ^c Tiempo requerido para la conversión total del silano inicial.

Silano	2-TFA (mol %) ^a	CO ₂ (bar)	SF (%) ^b	MS (%) ^b	t (h) ^c
HMTS	5	4	93	7	3.5
HSiMe ₂ Ph	5	4	>99	<1	14
HSiMePh ₂	5	4	>99	<1	20
HMTS	5	3	55	45	4.5
HSiMe ₂ Ph	5	3	>99	<1	22
HSiMePh ₂	5	3	99	1	36
HMTS	1	3	15	85	10
HSiMe ₂ Ph	1	3	>99	<1	30
HSiMePh ₂	1	3	98	2	48

Estos resultados sugieren que utilizando HMTS una reducción de la presión de CO₂, en presencia de 1 mol % de **2-TFA**, debería traducirse en una mayor selectividad hacia la formación del correspondiente metoxisilano. En efecto, cuando se realiza la reacción de CO₂ (1 bar) con HMTS en C₆D₆ a 298 K en presencia de cantidades catalíticas del complejo **2-TFA** (1.0 mol %) se produce la formación selectiva de CH₃OSiMe(OSiMe₃)₂ (99%). Dicha especie se observa como un singlete a δ 3.40 ppm en el espectro de RMN de ¹H correspondiente a los protones del grupo metóxido. Cuando el experimento se realiza con ¹³CO₂, dicha señal se observa como un doblete centrado a δ 3.40 ppm con una J_{H-C} = 141.8 Hz, y correlaciona en el espectro de HMBC de ¹H-¹³C con un singlete que aparece a δ 49.3 ppm en el espectro de APT de ¹³C (Figura 3.2).

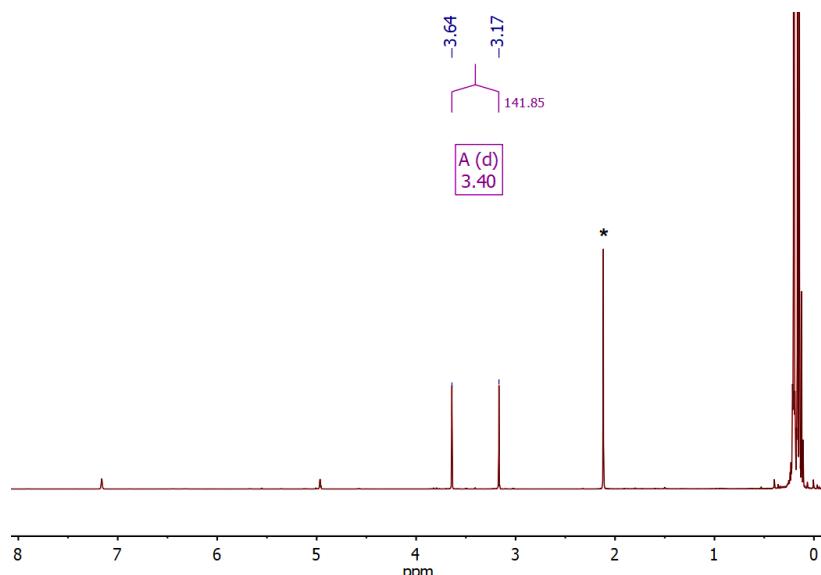
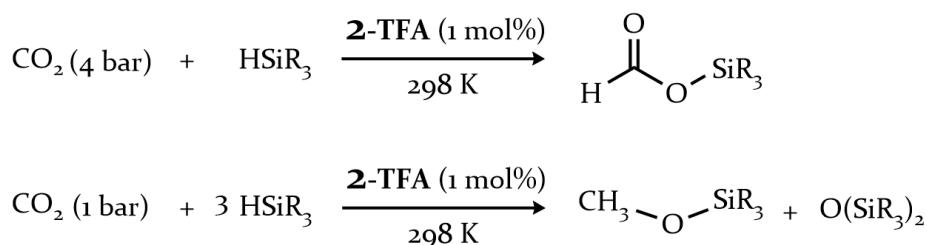


Figura 3.2. Espectro de RMN de ¹H de ¹³CH₃OSiMe(OSiMe₃)₂ (* C₆Me₆).

Por tanto, en las reacciones con HMTS se observa una clara influencia de la presión de CO₂ sobre la selectividad del proceso catalítico. De esta forma, mientras que la reacción con CO₂ (4 bar) produce el correspondiente sililformiato y la reacción con CO₂ (3 bar) genera una mezcla de ambos; la reacción con CO₂ (1 bar) produce selectivamente el correspondiente metoxisilano (Esquema 3.2). Este comportamiento contrasta con los sistemas basados en complejos de tipo Ir-NSiN, cuya selectividad hacia la formación de sililformiato es independiente de la presión de CO₂.⁴⁷



Esquema 3.2. Distinta selectividad según la presión de CO₂ utilizado.

La actividad de **2-TFA** como precursor catalítico en la reducción de CO₂ a metoxisilano se encuentra en el rango de actividades publicadas para catalizadores basados en complejos de renio³² y zinc.³³ Cabe mencionar que en condiciones de baja presión (1 bar de CO₂) y empleando HSiMe₂Ph y HSiMePh₂ como reductores, la selectividad hacia la formación del correspondiente sililformiato se mantiene.

En las condiciones de catálisis, se observa la transformación del complejo **2-TFA** en otras especies junto con la aparición de resonancias debidas a la reducción del fragmento trifluoroacetato. Además, en los espectros de RMN de ¹⁹F de los experimentos catalíticos se detecta el compuesto CF₃CH₂OSiMe(OSiMe₃)₂ (δ -76.5 ppm, t, $^3J_{\text{H-F}} = 8.7$ Hz)⁴⁴ como la especie mayoritaria, acompañado del otro producto de reducción parcial, CF₃CH{OSiMe(OSiMe₃)₂}₂ (δ -84.6 ppm, d, $^3J_{\text{H-F}} = 3.5$ Hz). Estas dos especies se observan en el espectro de RMN de ¹H como dos cuartetos a δ 3.82 ($^3J_{\text{H-F}} = 8.7$ Hz) y 5.66 ($^3J_{\text{H-F}} = 3.5$ Hz) ppm, respectivamente. Asimismo, se observa también la formación de una señal muy característica que resuena a δ 10.39 ppm en los espectros de RMN de ¹H. Esta señal correlaciona en el espectro de HSQC ¹H-¹³C con una señal que aparece a δ 174.5 ppm en el RMN de ¹³C. Cuando se realiza la catálisis con dióxido de carbono marcado isotópicamente (¹³CO₂), esta señal aparece como un doblete centrado a δ 10.39 ppm ($^1J_{\text{C-H}} = 143.1$ Hz). Estos resultados respaldan, por tanto, la formación de una especie iridio-formiato,⁴⁸ que puede tratarse de uno de los intermedios del proceso de hidrosililación de CO₂ catalizado por **2-TFA**.

3.2.3. Estudios computacionales a nivel DFT

Teniendo en cuenta los anteriores resultados, decidimos llevar a cabo cálculos teóricos a nivel DFT con el fin de aclarar el mecanismo de reacción a través del cual tiene lugar el proceso de reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizado por **2-TFA**. Los correspondientes perfiles de energía libre de Gibbs para la reacción del complejo **2-TFA (A)** con HSiMe₃ (como aproximación a los silanos empleados) y CO₂ se describen en las Figuras 3.3 y 3.4.

Los perfiles de energía libre de Gibbs indican que la coordinación de una molécula de silano al complejo **A** para dar un intermedio iridio- σ -silano **B** está favorecida termodinámicamente. Existen publicaciones previas que observan experimentalmente ejemplos de este tipo de intermedio metal- σ -silano.^{49,50} El enlace Si-H en **B** puede romperse a través de una cooperación metal-ligando, como se observa en la estructura de transición **TSBC**. La barrera calculada para este paso es de 18.9 kcal·mol⁻¹, y da lugar al intermedio Ir-hidruro **C**. La sustitución del ligando sililtrifluoroacetato por una molécula de CO₂ conduce a la formación del intermedio **D**.

Como hemos indicado más arriba, en los espectros de RMN de ¹H y ¹⁹F es evidente la formación de CF₃CH₂OSiMe(OSiMe₃)₂ y, por tanto, el CF₃CO₂SiMe(OSiMe₃)₂ se consume en la reacción, desplazando así el equilibrio **C/D** hacia la formación de **D**. A continuación, el intermedio **D** evoluciona por inserción migratoria del enlace C=O en el enlace Ir-hidruro para formar el derivado Ir-formiato **E** a través de un estado de transición **TSDE**, con una energía relativa de 9.7 kcal·mol⁻¹. La formación de **E** se encuentra termodinámicamente favorecida, siendo exergónica por 14.3 kcal·mol⁻¹. Además, la estabilidad de **E** está de acuerdo con la detección por espectroscopía de RMN de un intermedio iridio-formiato en el proceso catalítico. A continuación, se produce la coordinación de una molécula adicional de silano al derivado **E** para formar el intermedio **F** que, de la misma forma que en **TSBC**, evoluciona para dar siliformiato coordinado en el intermedio Ir-hidruro **G** a través de un estado de transición **TSFG**. Llegados a este punto, el mecanismo se bifurca y la reacción puede ocurrir por dos vías distintas (Figura 3.3).

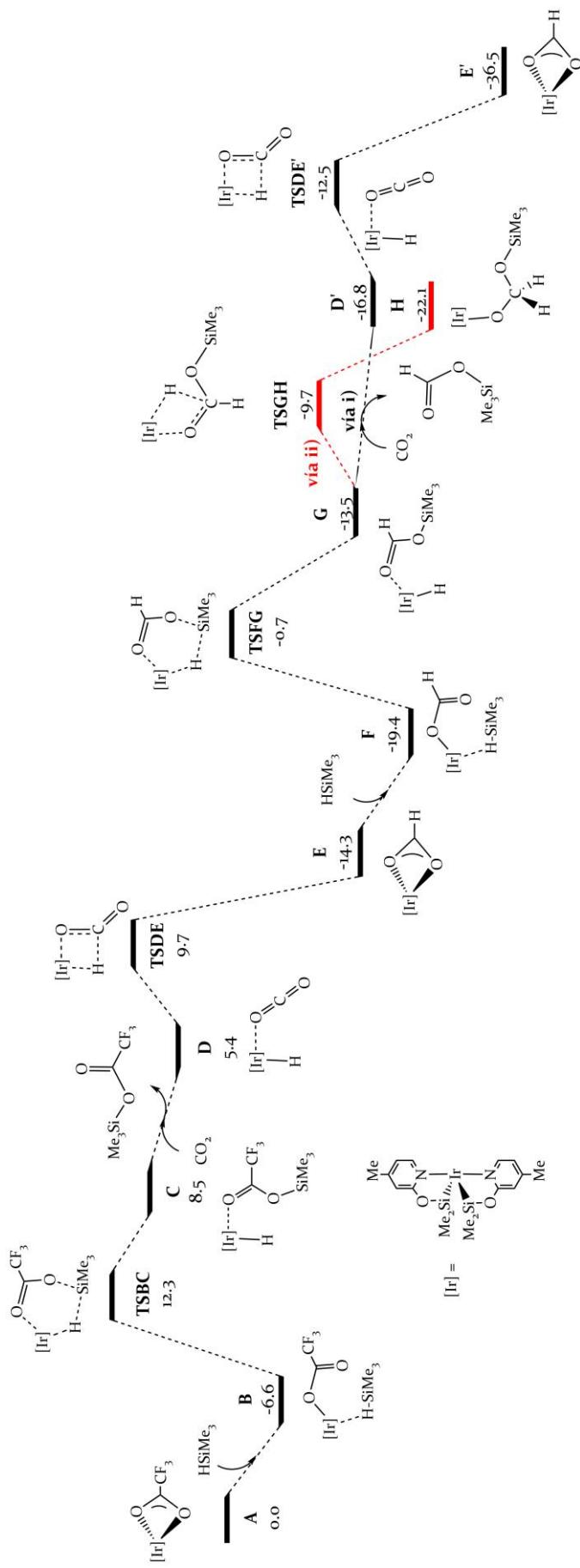


Figura 3.3. Perfil de la energía libre de Gibbs (kcal mol⁻¹) respecto a A y moléculas aisladas para la activación del catalizador y la formación de siliformato.

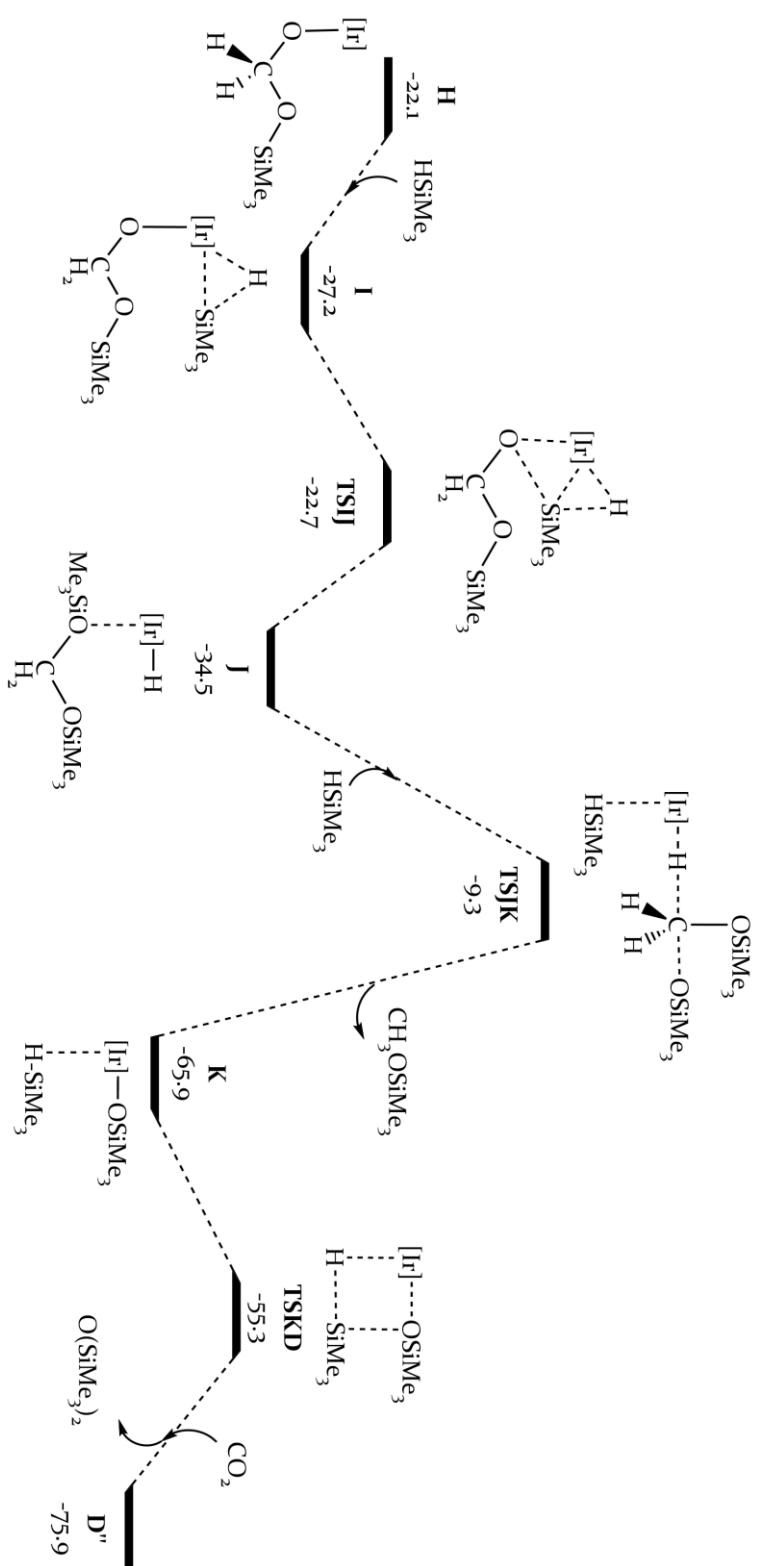


Figura 3.4. Perfil de la energía libre de Gibbs (kcal mol⁻¹) respecto a A y moléculas aisladas para la formación de metoxisilano.

La vía i) implica la sustitución del sililformiato por CO_2 para dar el intermedio **D'**, cerrándose el ciclo catalítico. **D** y **D'** son la misma estructura, aunque las energías difieren ya que se ha completado una vuelta del ciclo catalítico. Otra posibilidad, siguiendo la vía ii), es la inserción migratoria del enlace $\text{C}=\text{O}$ del sililformiato en el Ir-H, como se indica en **TSGH**, para formar el intermedio sililacetal **H**.

Cuando la concentración de CO_2 es baja, el intermedio **H** puede continuar reaccionando con más moléculas de silano que se encuentran presentes en el medio de reacción (Figura 3.4). En ese caso, la coordinación de silano al metal conduce al intermedio **I** que, mediante un mecanismo de metátesis de enlace σ a través de **TSIJ**, puede evolucionar al intermedio Ir-bis(silil)acetal **J**. Tras la coordinación de una molécula de silano, el metoxisilano obtenido experimentalmente puede formarse a través de un ataque nucleofílico $\text{S}_{\text{N}}2$ del hidruro al carbono, con el silíxido $-\text{OSiMe}_3$ actuando como grupo saliente, como se indica en **TSJK**. La barrera energética para este proceso es $25.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El metoxisilano se libera, mientras que el silíxido se coordina al centro metálico conduciendo a la formación del intermedio σ -silano **K**, que presenta una energía relativa de $-65.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El ciclo catalítico se cierra tras la formación del sililéter mediante una metátesis de enlace σ entre el silano y el fragmento Ir- OSiMe_3 , y la consiguiente coordinación de una molécula de CO_2 , que regenera la especie activa **D''**. El estado de oxidación del metal permanece invariable a lo largo del proceso catalítico, esto es, Ir(III), como también sucede en los sistemas Ir- NSiN .⁴⁴

No obstante, cabe señalar que la barrera de activación hacia el metoxisilano —calculada como la diferencia de energías entre las estructuras **J** y **TSJK**— es un valor excesivamente alto ($25.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) considerando las condiciones experimentales en los que se realiza el proceso y que, por tanto, no debería observarse el producto metoxisilano cuando se emplea el silano HSiMe_3 como reductor. Ahora bien, **TSJK** corresponde a un ataque nucleofílico $\text{S}_{\text{N}}2$ del hidruro al átomo de carbono de un bis(silil)acetal, donde los grupos sililo se encuentran directamente involucrados en la reorganización electrónica. Por consiguiente, la naturaleza de los grupos sustituyentes del átomo de silicio desempeñaría un papel importante en la energía de activación de este paso. En efecto, al realizar los cálculos teóricos de las

estructuras **J** y **TSJK** utilizando $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ como modelo de HMTS, se observa una reducción notable en la energía de activación para la formación de metoxisisilano, de 25.2 a 17.4 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 3.5).

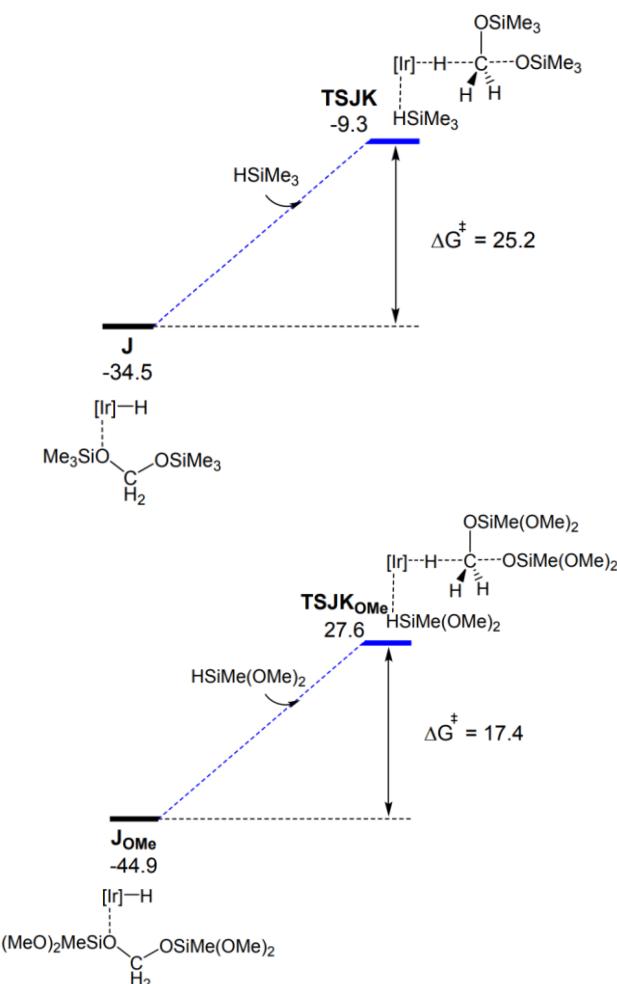
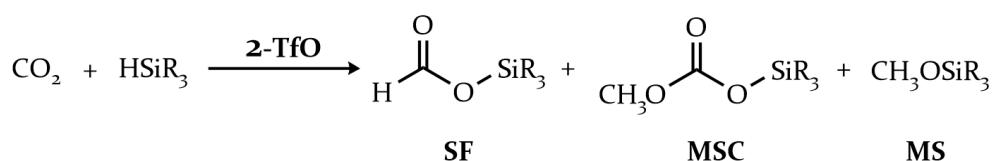


Figura 3.5. Comparación de los perfiles de la energía libre de Gibbs ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto a A) usando HSiMe_3 (arriba) y $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ (abajo) en TSJK.

Esta reducción de la energía de activación hace posible la formación del producto metoxisisilano en las condiciones de reacción cuando se emplea el hidrosiloxano $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$, modelado como $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ en los cálculos computacionales; y explica la diferente selectividad obtenida frente a HSiMe_2Ph y HSiMePh_2 .

3.3. Reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por 2-TfO

Por otro lado, cuando en su lugar se emplea el complejo **2-TfO** como precursor catalítico, se requiere un mayor tiempo de reacción para conseguir la conversión total del HMTS inicial en las mismas condiciones de reacción. Además, esta disminución de la actividad viene acompañada de una pérdida de la selectividad, obteniéndose una mezcla de sililformiato (**SF**, 53.0%), metoxisilano (**MS**, 21.4%) y una nueva especie que ha sido caracterizada mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ²⁹Si como el compuesto metilsililcarbonato (**MSC**, 25.6%) (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Reacción de reducción de CO₂ con silanos catalizada por 2-TfO.

La naturaleza de este nuevo producto (**MSC**) ha sido determinada inequívocamente a través de la reacción de ¹³CO₂ (2.7 bar, 323 K, C₆D₆) con HMTS. La señal característica del metilsililcarbonato en el espectro de RMN de ¹H aparece como un doblete de dobletes centrado a δ 3.33 ppm ($^1J_{\text{C}-\text{H}} = 146.9$ Hz, $^3J_{\text{C}-\text{H}} = 4.1$ Hz), correspondiente a los protones del grupo ¹³CH₃O (Figura 3.6). Esta señal presenta una correlación directa en el espectro de HSCQ ¹H-¹³C con un doblete que resuena a δ 54.1 ppm ($^3J_{\text{C}-\text{C}} = 1.7$ Hz), asignado al carbono ¹³CH₃O en el espectro de APT de ¹³C. También correlaciona en el espectro de HMBC ¹H-¹³C con un doblete que aparece centrado a δ 153.0 ppm ($^3J_{\text{C}-\text{C}} = 1.7$ Hz), correspondiente al carbono ¹³CO₃ en el espectro APT de ¹³C.

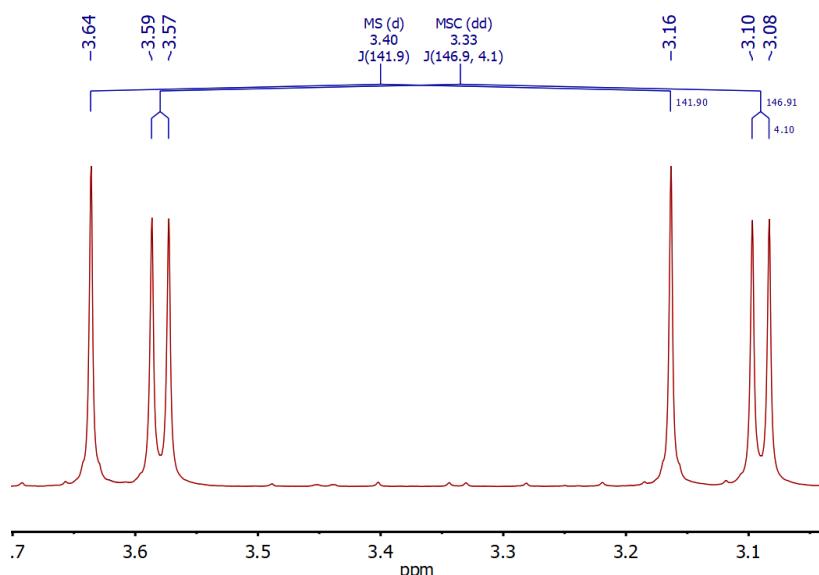


Figura 3.6. Región de los grupos CH₃O- del espectro de RMN de ¹H de la reacción de ¹³CO₂ (2.7 bar) con HMTS catalizada por **2-TfO** en C₆D₆.

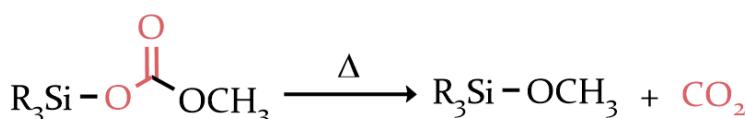
La reacción de ¹³CO₂ (2.7 bar) con HMTS en presencia de **2-TfO** (1.0 mol %) en C₆D₆ a 323 K da lugar a la formación de una mezcla de productos desde las primeras etapas de reacción, compuesta por H¹³C(O)OSiMe(OSiMe₃)₂ (**SF**), ¹³CH₃-OSiMe(OSiMe₃)₂ (**MS**) y ¹³CH₃O-¹³C(O)OSiMe(OSiMe₃)₂ (**MSC**) (Tabla 3.1).

Tabla 3.2. Evolución de la mezcla obtenida en la reacción de ¹³CO₂ (2.7 bar) con HMTS. Condiciones: **2-TfO** (1.0 mol %) en 0.5 mL de C₆D₆. ^a mol % calculado mediante integración de las señales de RMN de ¹H; ^b Despues de 24 h a 323 K.

Entrada	T (K)	SF ^a	MSC ^a	MS ^a	Conversión ^a	t (h)
1	323	65.2	26.7	8.1	70	3
2	323	70.0	18.8	11.2	98	12
3	323	70.0	19.0	11.0	98	24
4^b	358	68.7	11.7	19.6	100	24
5^b	358	68.0	8.5	23.5	100	48

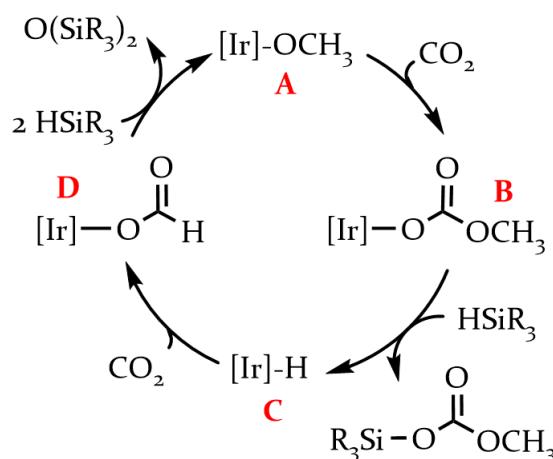
Esta mezcla evoluciona lentamente, y tras doce horas de reacción, los espectros de RMN de ¹³C evidencian el consumo total del ¹³CO₂ inicial y se observa una

mezcla de **SF** (70.0 mol %), **MSC** (18.8 mol %) y **MS** (11.2 mol %), y HMTS sin reaccionar. Mantener dicha mezcla otras doce horas a 323 K no produce ningún cambio en la composición de esta. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 358 K, se observa la lenta transformación de la especie **MSC** en **MS**, acompañada de la formación de $^{13}\text{CO}_2$ (Tabla 3.1). Este hecho está de acuerdo con el comportamiento descrito para alquilsililcarbonatos, que se descomponen térmicamente para dar el correspondiente metoxisilano y CO_2 (Esquema 3.4),⁵¹ y supone un nuevo camino por el cual puede ser explicada la formación de metoxisilano, tradicionalmente atribuida a la reducción catalítica de bis(silil)acetales con silanos. Un comportamiento similar ocurre cuando se emplean los silanos HSiMe_2Ph y HSiMePh_2 como agentes reductores.



Esquema 3.4. Descomposición térmica de metilsililcarbonatos.

La formación de metilsililcarbonato se podría explicar a través del mecanismo propuesto en el Esquema 3.5. La formación de alquilcarbonatos ha sido explicada a través de la inserción de CO_2 en el enlace M-O de especies metal-alcóxido,⁵² y, por ello, hemos propuesto que la reacción del intermedio iridio-metóxido **A** con CO_2 daría lugar a la especie iridio-metil-carbonato **B**.



Esquema 3.5. Posible mecanismo en la formación de metilsililcarbonato en la reducción de CO_2 con silanos catalizada por **2-TfO**.

Esta especie **B** reaccionaría con el silano HSiR₃ para liberar el metilsililcarbonato y generar el intermedio iridio-hidruro **C**. Por la inserción de CO₂ en el enlace Ir-H de **C** se formaría la especie Ir-formiato **D**, cuya reacción con silano regenera el intermedio Ir-metóxido **A**, cerrando el ciclo catalítico.

En definitiva, aunque el complejo **2-TfO** dé lugar a la formación de un compuesto que no había sido observado previamente en esta reacción, su obtención no es selectiva, por lo que podemos concluir que el complejo **2-TFA** es un catalizador más efectivo en la reducción selectiva de CO₂ a sililformiato. Además, cabe mencionar que, como reductor, **2-TFA** presenta una actividad notablemente mayor que la encontrada para el complejo $[\text{IrH}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\kappa^3\text{-NSiN})(\text{coe})]$ (Figura 3.7). La mayor actividad hallada para el complejo **2-TFA** puede estar relacionada con una mayor accesibilidad del centro activo y con el hecho de que éste se encuentre situado en posición relativa *trans* a los grupos sililo.

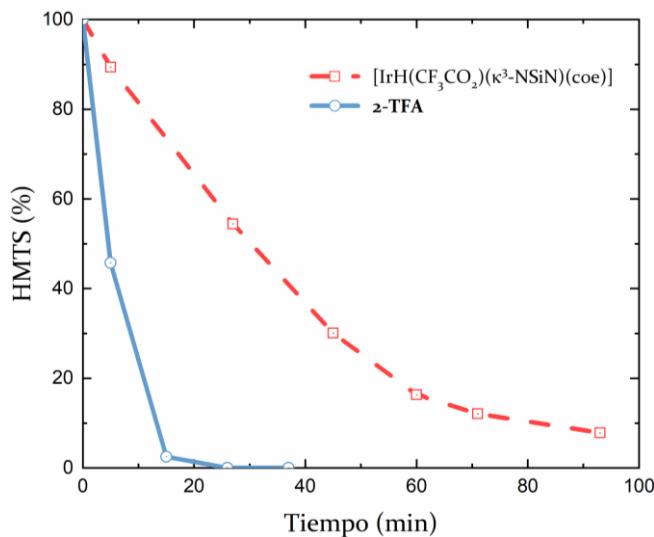


Figura 3.7. Consumo de silano en la reacción de CO₂ (3 bar) con HMTS en C₆D₆ a 328 K en presencia de **2-TFA** o $[\text{IrH}(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\kappa^3\text{-NSiN})(\text{coe})]$ (10 mol %).

Cabe mencionar que el derivado **3-TFA**, que presenta sustituyentes isopropilo en el átomo de silicio del ligando, posee una actividad catalítica mucho menor. En efecto, cuando se realiza la reacción de CO₂ (4 bar) con HMTS en presencia de 5 mol % de precursor catalítico a 298 K, se observa una conversión del 4 % si el

precursor empleado es el complejo **3-TFA**; mientras que cuando se emplea el complejo **2-TFA** la reacción finaliza al cabo de cuatro horas (Figura 3.1). Por otro lado, los derivados **4-TFA** y **4-TfO** no son complejos activos en la reducción catalítica de CO_2 con hidrosilanos en las condiciones estudiadas.

3.4. Reducción de CO₂ con hidrosilanos catalizada por 2-TFA en presencia de B(C₆F₅)₃

Durante los últimos años, la obtención selectiva de bis(silil)acetales mediante la reducción catalítica de CO₂ con hidrosilanos ha sido objeto de varios estudios debido a su potencial como precursores en la síntesis de formaldehído, cuya gran demanda anual hace este proceso de especial interés,^{53,54} o incluso como su sustituto, actuando como un sintón CH₂ en un variado número de reacciones.^{27,55} En este sentido, aunque la hidrogenación catalítica de CO₂ para obtener formaldehído ha sido escasamente descrita en la bibliografía,¹ podemos encontrar un número creciente de sistemas catalíticos selectivos en la reducción de CO₂ con hidrosilanos hacia el derivado bis(silil)acetal.

Cabe destacar que todos estos sistemas catalíticos requieren el uso de un ácido de Lewis, B(C₆F₅)₃, para conseguir la formación selectiva de la especie bis(silil)acetal.^{23,24,26-29} Además, en muchos casos el producto obtenido en estos procesos depende de la relación metal/B(C₆F₅)₃, de modo que utilizando exceso de borano se facilita la formación de metano.^{24,36,43}

Si bien la capacidad de B(C₆F₅)₃ de actuar como catalizador en procesos de hidrosililación es bien conocida, dicho borano por sí solo no puede catalizar la reacción de hidrosililación de CO₂; no obstante, la formación del par de Lewis frustrado [R₃Si^{δ+}HB^{δ-}(C₆F₅)₃] facilita la reacción de hidrosililación de los correspondientes sililformiato, bis(silil)acetal y metoxisilano.^{36,56} Estudios computacionales sobre el sistema B(C₆F₅)₃/silano permiten concluir que la hidrosililación de la especie bis(silil)acetal es el paso más lento en la secuencia de reducciones desde sililformiato hasta metano; sin embargo, en presencia de una mayor cantidad de borano, la reacción puede continuar sin dificultad hacia metano.^{41,57} Por ello, para evitar una posterior reducción hacia el metano, y obtener selectivamente bis(silil)acetal, es necesario secuestrar el borano del medio de reacción.²⁴

En este contexto, un complejo metal-hidruro puede ser considerado como un análogo isolobal a una base de Lewis, especialmente en metales ricos en electrones,

y participar así en un par de Lewis frustrado al activar el CO₂ para formar una especie metal-formiato que se estabiliza por interacción con B(C₆F₅)₃ (Figura 3.8). La formación del aducto metal-formiato-borano puede considerarse como una forma de *atrapar* este borano y evitar la subsiguiente reducción del bis(silil)acetal.^{23,42}

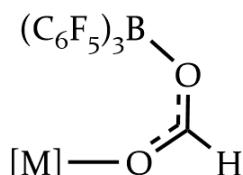


Figura 3.8. Especie metal-formiato-borano como una forma de atrapar B(C₆F₅)₃.

Como continuación de nuestros estudios, decidimos estudiar el efecto de añadir B(C₆F₅)₃ al sistema 2-TFA/silano en la reducción de CO₂. Estos estudios demuestran que mediante esta metodología es posible conseguir la reducción selectiva de CO₂ hacia el nivel de formaldehído con hidrosilanos. Cabe señalar que durante la reacción de CO₂ con silanos catalizada por este mismo complejo —descrita en el anterior apartado—, se detectó la presencia de un intermedio de tipo iridio-formiato, cuya formación puede ser un paso importante para explicar la selectividad del proceso en presencia del ácido de Lewis.

La monitorización mediante RMN de ¹H de la reacción de CO₂ (1 bar) con HSiMe₂Ph en presencia del complejo 2-TFA (1.0 mol %) y B(C₆F₅)₃ (1.0 mol %) en C₆D₆ a 298 K evidencia la aparición de un singlete que resuena a δ 5.06 ppm, y que correlaciona en el espectro de HSQC ¹H-¹³C con CH₂, cuya señal aparece a un desplazamiento químico de δ 84.9 ppm en el espectro APT de ¹³C (Figura 3.9).

La intensidad de esta resonancia incrementa lentamente, y viene acompañada de una disminución de las intensidades de las señales correspondientes al silano inicial. Además, durante el transcurso de la reacción, no se detecta ninguna de las señales debidas a las especies sililformiato o metoxisilano. Estos resultados evidencian que, bajo estas condiciones de reacción, se produce la reducción selectiva de CO₂ hacia el derivado bis(silil)acetal, CH₂(OSiMe₂Ph)₂. Sin embargo, a dicha temperatura la reacción es más bien lenta y es necesario calentar a 323 K para incrementar la actividad.

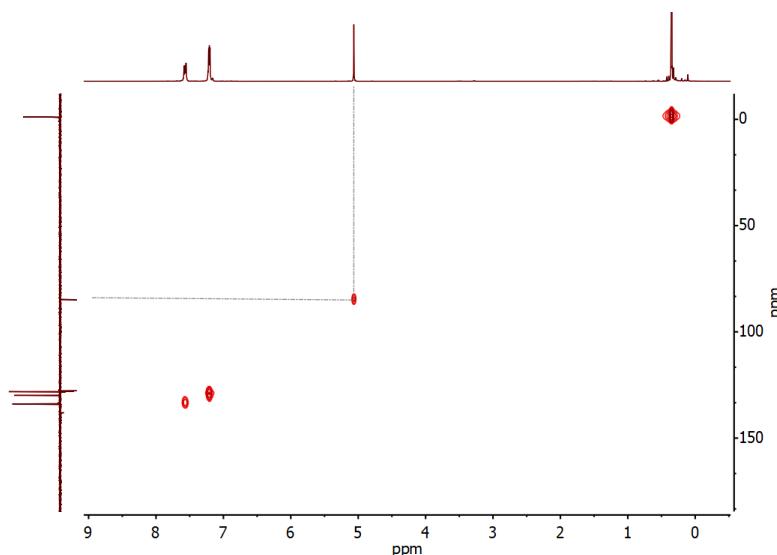


Figura 3.9. Espectro de HSQC ¹H-¹³C del producto CH₂(OSiMe₂Ph)₂ en C₆D₆.

Así, el seguimiento mediante RMN de ¹H de la reacción a 323 K demuestra la formación selectiva de CH₂(OSiMe₂Ph)₂ (93%) tras 16 horas, sin que se llegue a observar ningún otro producto de las subsiguientes reducciones. A continuación, también se estudió el proceso de reacción de reducción de CO₂ (1 bar) con distintos silanos (HSiMe₂Ph, HSiMePh₂, HSiEt₃ y HMTS) en presencia de 2-TFA/B(C₆F₅)₃ (1:1) a 323 K en C₆D₆. Los resultados de estos estudios han demostrado que en todos los casos las reacciones transcurren con una alta selectividad hacia la formación de los correspondientes bis(silil)acetales, CH₂(OSiR₃)₂ (SiR₃ = SiMe₂Ph, **a**; SiMePh₂, **b**; SiEt₃, **c**; SiMe(OSiMe₃)₂, **d**), con una notoria influencia del efecto estérico en la velocidad del proceso (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Resultados de la reacción de CO₂ con silanos a 323 K en presencia de 2-TFA/B(C₆F₅)₃ (1:1). ^a Obtenidos por integración en RMN de ¹H. ^b En paréntesis, a las 40 h. ^c Selectividad hacia la formación de bis(silil)acetal.

Silano	t (h)	Conversión (%) ^{a,b}	Selectividad (%) ^{a,c}
HSiMe ₂ Ph	16	93 (>99)	>99
HSiMePh ₂	16	78 (>99)	>99
HSiEt ₃	16	10 (30)	>99
HSiMe(OSiMe ₃) ₂	16	28 (74)	>99

Las especies bis(silil)acetal han sido caracterizadas mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . Su señal más característica en el espectro de RMN de ^1H es un singlete que resuena a δ 5.06 (**a**), 5.23 (**b**), 5.05 (**c**) y 5.28 (**d**) ppm, y que corresponde a los protones metilénicos CH_2 . Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de las distintas reacciones presentan la señal correspondiente al carbono metilénico a δ 84.9 (**a**), 85.4 (**b**), 84.6 (**c**) y 82.8 ppm (**d**). Por último, en los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ se observan las resonancias de los átomos de silicio de los bis(silil)acetales **a**, **b** y **c** a un desplazamiento de δ 7.0, -2.6 y 18.6 ppm, respectivamente. El derivado **d** posee dos átomos de silicio distintos que han sido asignados mediante HMBC de ^{29}Si - ^1H , donde aparecen dos señales a δ 8.2 y -57.6 ppm correspondientes a los átomos de silicio de los grupos $-\text{OSiMe}_3$ y $-\text{OSiMe}$, respectivamente.

Una mayor temperatura de reacción (353 K, C_6D_6) produce la posterior reducción de la especie bis(silil); sin embargo, a esta temperatura también empieza a producirse la reacción de redistribución del silano, esto es, la reorganización de los grupos sustituyentes del átomo de silicio, y el silano inicial HSiMe_2Ph se transforma en HSiMePh_2 y HSiMe_3 . Estos productos de la redistribución del silano inicial también intervienen en la reducción catalítica de CO_2 . A pesar de ello, al final de la reacción únicamente se observan como productos una mezcla de siloxanos $\text{R}_3\text{SiOSiR}'_3$, infiriéndose la formación de metano en el proceso de reacción.

El disolvente influye significativamente en el proceso catalítico. Así, la reacción de CO_2 (1 bar) con HSiMe_2Ph en presencia de 2-TFA/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1:1) a 323 K en CD_3CN conduce selectivamente a la formación de sililformiato, que se obtiene de forma cuantitativa al cabo de tres horas. Esto se debe a que el borano rápidamente reacciona con el acetonitrilo para formar el aducto $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{NCMe}$.^{58,59} Cuando se emplea CDCl_3 como disolvente, el proceso no es selectivo, obteniéndose una mezcla de productos provenientes de la redistribución de silano, junto con bis(silil)acetales y metoxisilanos.

3.4.1. Estudio del mecanismo mediante espectroscopía de RMN

Durante las reacciones catalíticas se observa la transformación de **2-TFA** en una única especie que se mantiene a lo largo del proceso. Por ello, con el fin de identificar esta especie y estudiar la activación del precursor **2-TFA** en las condiciones de catálisis, se han llevado a cabo estudios de la reactividad de este complejo con borano y silano mediante RMN (Figura 3.10).

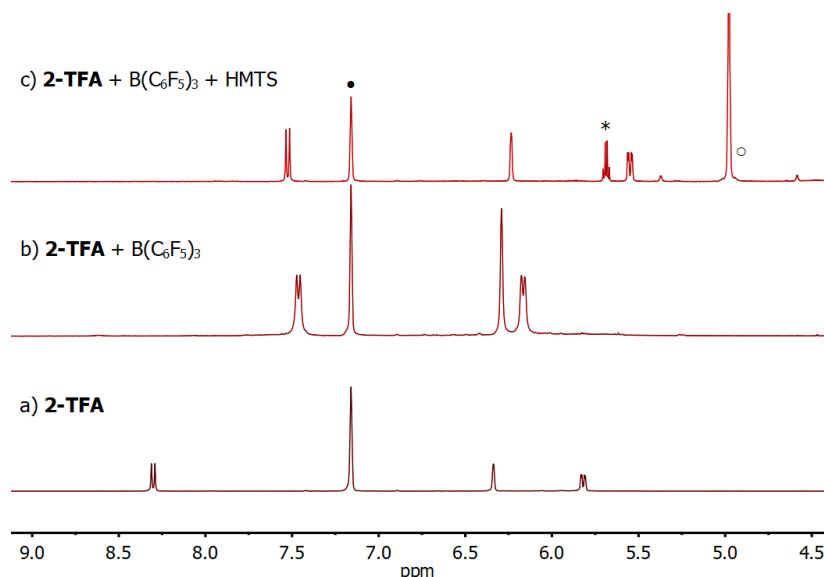
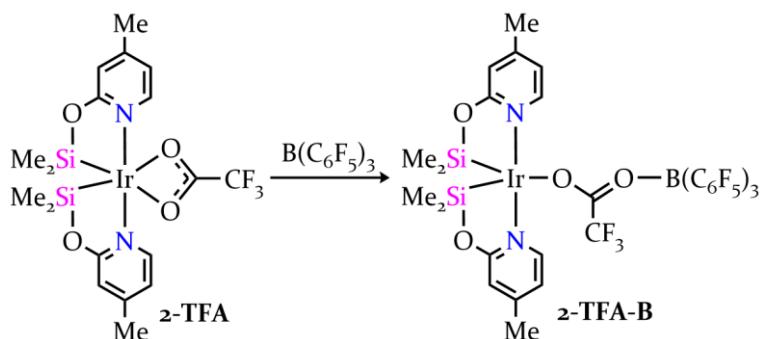


Figura 3.10. Región seleccionada del espectro de RMN de ¹H de a) 2-TFA; b) 2-TFA con un equivalente de B(C₆F₅)₃; c) 2-TFA con exceso de HMTS y un eq. de B(C₆F₅)₃. (• C₆D₆, * CF₃CH{OSiMe(OSiMe₃)₂}₂, ○ Si-H).

Así, los espectros de RMN de ¹H de la reacción del complejo **2-TFA** con un equivalente de B(C₆F₅)₃ a temperatura ambiente evidencian la inmediata transformación del derivado inicial en una nueva especie, atribuida a la formación del complejo Ir-trifluoroacetato-borano, **2-TFA-B**, análogo a la especie descrita en la Figura 3.8, con el borano enlazado al átomo de oxígeno del grupo C=O del ligando TFA (Esquema 3.6).



Esquema 3.6. Reacción de 2-TFA con B(C₆F₅)₃ ([Ir] = [Ir(κ^2 -NSi^{Me})₂]).

El complejo **2-TFA-B** ha podido ser completamente caracterizado mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F y ²⁹Si. El espectro de RMN de ¹¹B indica la presencia de un único átomo de boro, que aparece como un singlete ancho a δ -1.7 ppm, a un campo más alto respecto al borano libre (δ 15 ppm) y típico de un entorno tetracoordinado. Esta interacción también se observa en el espectro de RMN de ¹⁹F, que presenta una serie de tres señales para los átomos de F de los grupos C₆F₅: un doblete a δ -134.2 ppm ($^3J_{F-F} = 21.1$ Hz) para los átomos de F en posición *ortho* del grupo C₆F₅, un triplete a δ -158.3 ppm ($^3J_{F-F} = 20.1$ Hz) para los átomos en posición *para*, y un triplete centrado a δ -164.6 ($^3J_{F-F} = 19.0$ Hz) de los átomos en posición *meta* (Figura 3.11). Cabe mencionar que el desplazamiento químico del átomo de flúor en posición *para* es muy susceptible al entorno químico del átomo de boro, de modo que, mientras que en derivados de pentafluorofenilborano, neutros y tricoordinados, la diferencia en el desplazamiento químico de los átomos de flúor *para* y *meta* es >15 ppm, esta diferencia se reduce con el paso a entornos tetracoordinados, y aún más en tetracoordinados aniónicos, a medida que la resonancia del átomo de F en *para* se desplaza a campo más altos.⁶⁰ Así pues, en el complejo **2-TFA-B** esta diferencia $\Delta(\delta_{m,p})$ se reduce hasta ~ 6 ppm, un valor que se encuentra descrito para aductos formiato-borano.

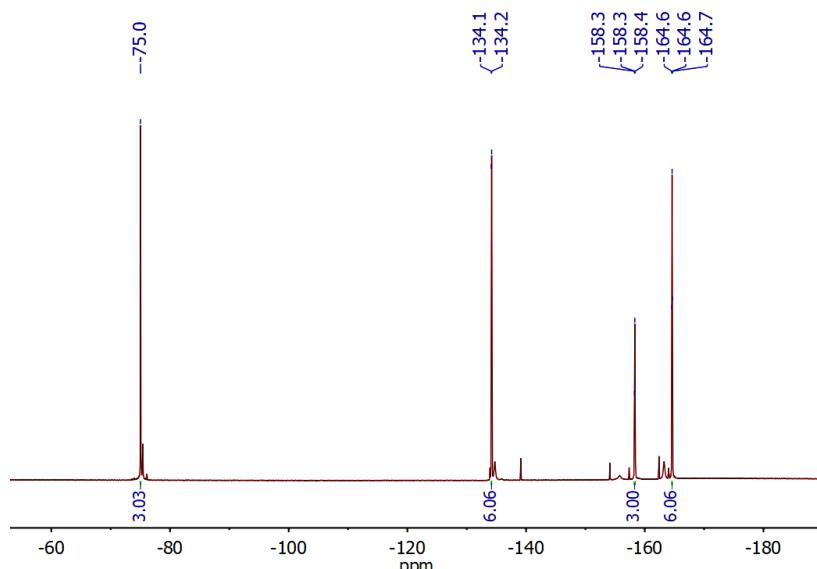


Figura 3.11. Espectro de RMN de ¹⁹F del complejo **2-TFA-B** ($\Delta(\delta m, p) = 6.3$ ppm).

Tras la adición de un equivalente de HSiMe(OSiMe₃)₂ al complejo **2-TFA-B**, se produce la liberación del ligando TFA en forma de silitrifluoroacetato, CF₃CO₂SiMe(OSiMe₃)₂ —cuya presencia se confirma por comparación con datos bibliográficos—,⁴⁶ y la conversión inmediata de **2-TFA-B** en una nueva especie que ha sido caracterizada como el par iónico [Ir(NSiMe^{Me})₂][HB(C₆F₅)₃] (**2-HB**) mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F y ²⁹Si (Esquema 3.7). Así, el espectro de RMN de ¹¹B presenta una única señal que aparece como un doblete a δ -15.1 ppm ($^1J_{B-H} = 57$ Hz), y que corresponde al anión hidroborato [HB(C₆F₅)₃]⁻ (Figura 3.12).

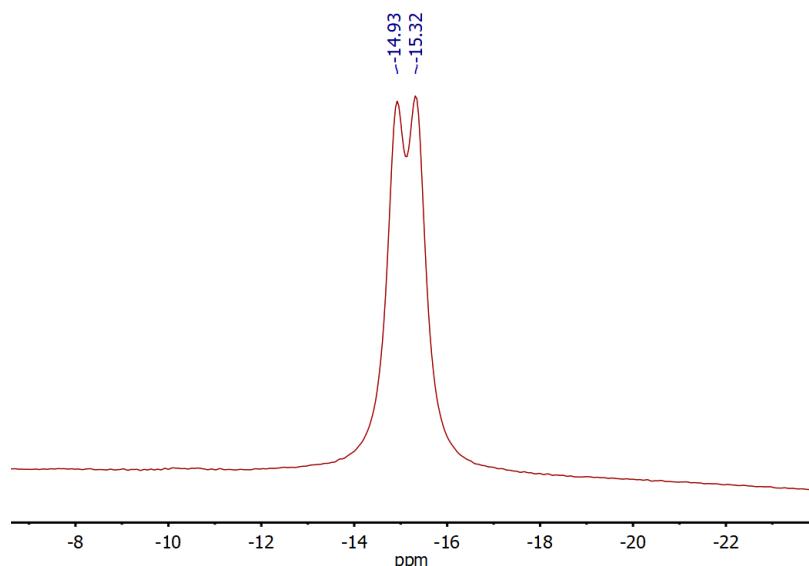


Figura 3.12. Espectro de RMN de ¹¹B del complejo **2-HB**.

Este doblete correlaciona en el espectro de HMQC ^{11}B - ^1H con una señal que aparece como un pseudo-cuartete ancho (^{11}B , $I = 3/2$) centrado a δ 4.22 ppm, en el espectro de RMN de ^1H . En el espectro de RMN de ^{19}F , se observa un grupo de tres señales para los distintos átomos de flúor del anión borato, un doblete a δ -132.5 ppm ($^3J_{\text{F-F}} = 21.6$ Hz) para los átomos que se encuentran en posición *orto* y dos señales anchas a δ -159.2, -164.1 ($\Delta(\delta_{m,p}) = 4.9$ ppm), asignadas a los F en posición *para* y *meta*, respectivamente (Figura 3.13). El valor de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{B-H}}$ observado para el anión $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ relativamente pequeño ($^1J_{\text{B-H}} = 57$ Hz) y un $\Delta(\delta_{m,p}) > 3$ ppm. Ambos datos sugieren cierto grado de interacción entre el átomo de iridio y el enlace B-H del anión hidroborato.^{40,61,62} En efecto, el espectro HOESY ^1H - ^{19}F revela un acoplamiento dipolar, es decir, acoplamiento a través del espacio, de la señal de flúor en posición *orto* con el protón *orto* del anillo piridínico del ligando NSi y también con los protones del grupo metilo del átomo de silicio. Esto indicaría una interacción $\kappa^1\text{-F}$ del anión $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ con el centro de iridio.

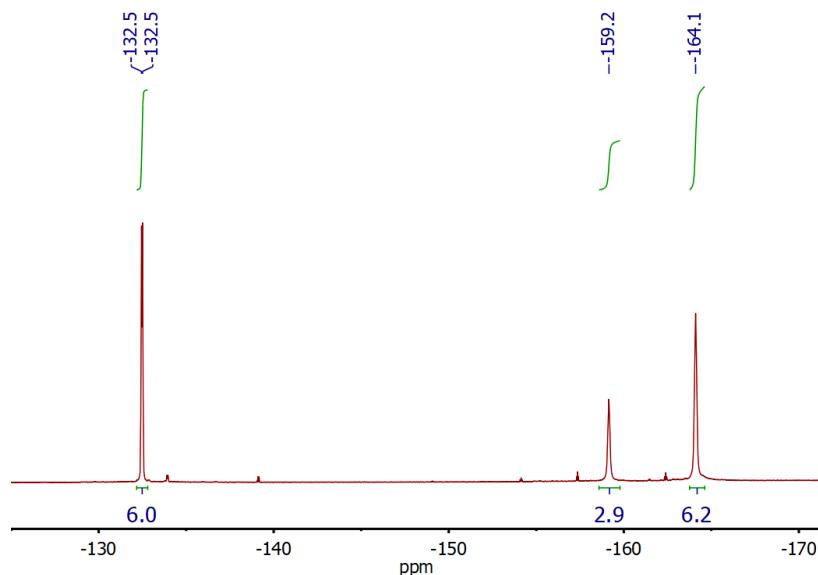


Figura 3.13. Espectro de RMN de ^{19}F del complejo 2-HB, $\Delta(\delta_{m,p}) = 4.9$ ppm.

La presencia de una única señal para todos los átomos de flúor en posición *orto* indica que en disolución se produce una rotación rápida alrededor de los enlaces C-B y B-O. Esto también apunta a que la interacción Ir...F es más bien débil.

Las señales correspondientes al complejo **2-HB** coinciden con las señales que se observan en el transcurso de las reacciones catalíticas (Figura 3.14).

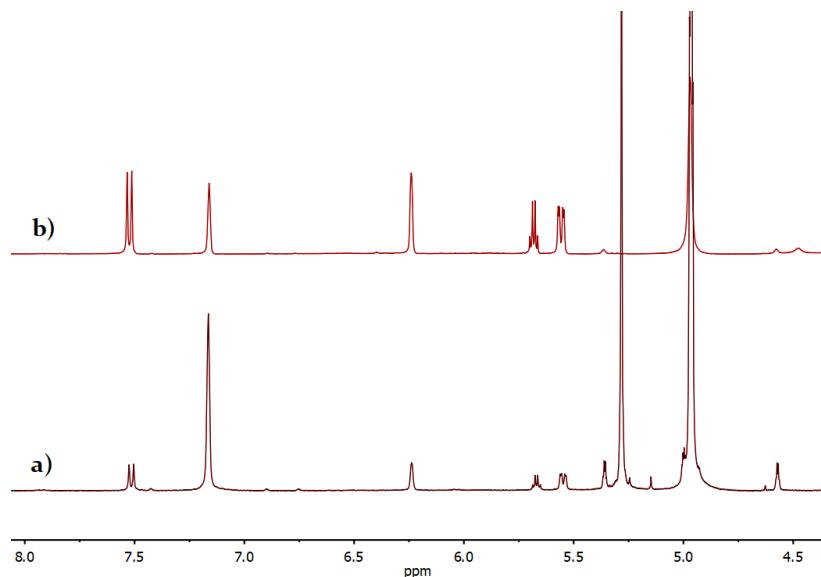
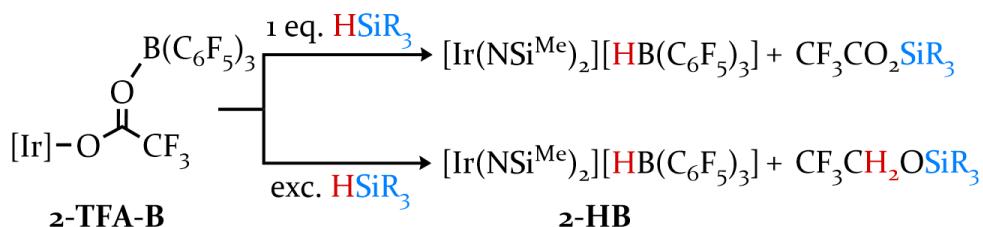


Figura 3.14. Región del espectro RMN de ¹H en C₆D₆ de a) complejo observado durante la reducción de CO₂ con HMTS en presencia de **2-TFA**/B(C₆F₅)₃, y b) complejo **2-HB**.

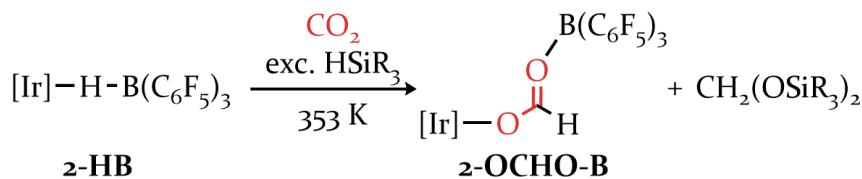
Sin embargo, durante las reacciones catalíticas se observa la reducción del ligando trifluoroacetato y no se observa el silitrifluoroacetato libre. En efecto, la adición de un exceso de silano al complejo **2-TFA-B** da lugar a la formación inmediata del par iónico **2-HB** y la reducción del anión trifluoroacetato a CF₃CH{OSiMe(O*SiMe*₃)₂}, que ha sido identificado mediante RMN (Esquema 3.7). La señal característica es un cuartete a δ 5.68 ppm ($^3J_{H-F} = 3.5$ Hz) en el espectro de RMN de ¹H y un doblete a δ -84.6 ppm ($^3J_{H-F} = 3.5$ Hz) en el espectro de RMN de ¹⁹F.



Esquema 3.7. Reacción de **2-TFA-B** con HSiR₃ a temperatura ambiente ([Ir] = [Ir(κ^2 -NSi^{Me})₂]).

Cabe destacar que esta reacción conlleva la formación del derivado acetal, $\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{OSiR}_3)_2$, y no del subsiguiente producto de reducción $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSiR}_3$, en sintonía con la selectividad hacia la formación del correspondiente bis(silil)acetal encontrada en la reducción de CO_2 con silanos catalizada por el sistema **2-TFA**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Este hecho es de gran importancia, pues demuestra dos cosas: i) el ácido de Lewis se encuentra atrapado eficazmente por el complejo metálico, en forma del anión hidroborato, ya que la presencia de borano libre activaría el enlace Si-H del silano en exceso facilitando la reducción de $\text{CF}_3\text{CH}\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$ hacia $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSiR}_3$, y ii) la participación del complejo **2-HB** en el proceso, ya que no sólo promueve la hidrosililación de CO_2 sino que también cataliza la hidrosililación de especies $\text{R}'\text{-COOSiR}_3$ ($\text{R}' = \text{H, CF}_3$) al correspondiente bis(silil)acetal.

Tras la adición de CO_2 (1 bar) a temperatura ambiente, la mezcla que contiene el complejo **2-HB** y exceso de silano es estable incluso con mayores presiones de CO_2 (3 bar). Sin embargo, al calentar durante un día a 323 K, se observa la desaparición de las señales correspondientes a **2-HB** y las del silano libre en el espectro de RMN de ^1H , y en su lugar se detecta un nuevo complejo que ha sido caracterizado como el aducto de iridio-formiato-borano, $[\text{Ir}(\text{NSi}^{\text{Me}})_2(\eta^1\text{-OCH}=\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$ (**2-OCHO-B**) (Esquema 3.8).



Esquema 3.8. Reacción de **2-HB** con CO_2 en presencia de HSiR_3 a 353 K ($[\text{Ir}] = [\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi})_2]$).

En estas condiciones se produce también la formación del correspondiente bis(silil)acetal $\text{CH}_2\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$, producto de la reducción del CO_2 con el silano presente en el medio de reacción en exceso (Figura 3.15).

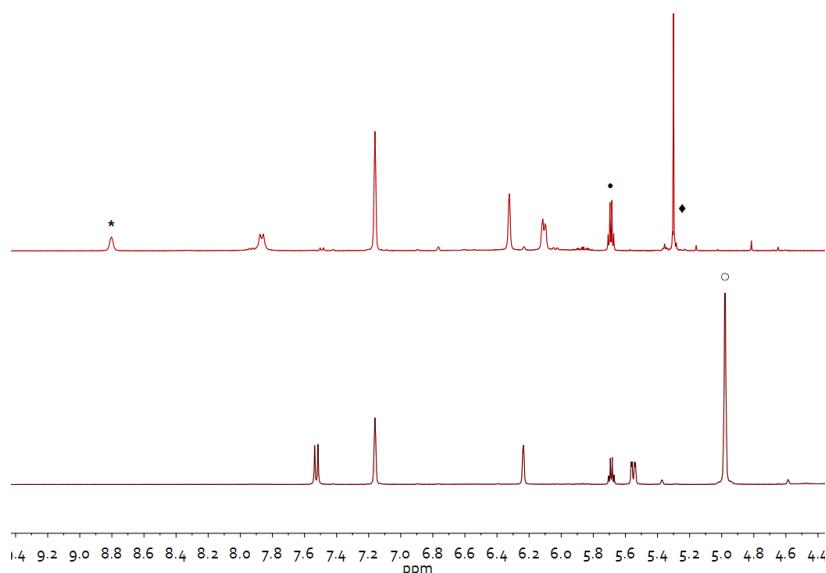
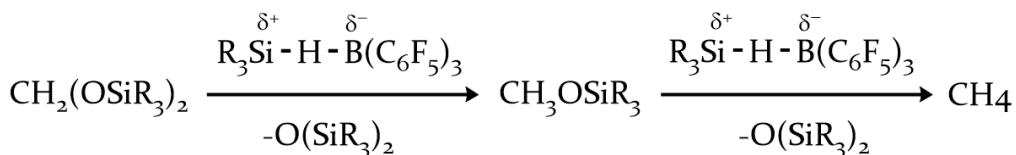


Figura 3.15. Parte del espectro de RMN de ¹H de 2-HB con exceso de silano (abajo) y tras añadir CO₂ y calentar a 323 K durante un día en C₆D₆ (arriba). * Ir-OCHO-B, ○ HMTS, • CF₃CH{OSiMe(OSiMe₃)₂}₂, ♦ CH₂{OSiMe(OSiMe₃)₂}₂.

El complejo **2-OCHO-B** ha sido caracterizado mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F y ²⁹Si. La presencia del grupo formiato se demuestra por la presencia de una nueva señal a δ 8.80 ppm en el espectro de RMN de ¹H, que muestra una correlación directa en el espectro de HSQC ¹H-¹³C con una resonancia a δ 173.1 ppm en el espectro de APT de ¹³C. El espectro de RMN de ¹¹B indica la presencia de una señal a δ -1.2 ppm, un desplazamiento similar al complejo análogo **2-TFA-B**, y típico de entornos O-BR₃. El espectro de RMN de ¹⁹F está de acuerdo con una interacción de este tipo, con tres señales para los átomos de F de los tres grupos C₆F₅: un doblete a δ -133.6 ppm ($^3J_{F-F} = 23.6$ Hz) para *ortho*-C₆F₅, un triplete a δ -157.9 ppm ($^3J_{F-F} = 20.6$ Hz) para *para*-C₆F₅ y un multiplete a δ -164.0 debidos a los átomos de F en posición *meta* ($\Delta(\delta_{m,p}) = 6.1$ ppm).

Por tanto, la alta selectividad del proceso de reducción catalítica de CO₂ con silanos hacia el nivel formaldehído se debe a que el borano no se encuentra libre, sino que se encuentra *secuestrado*, ya sea en forma de hidroborato [HB(C₆F₅)₃]⁻ o en la especie Ir-formiato-borano y, por ello, las sucesivas reducciones a metoxisilano y metano no ocurren en estas condiciones. Para conseguir reducir el CO₂ más allá del nivel formaldehído es necesario emplear condiciones que permitan la presencia de B(C₆F₅)₃ libre, de modo que pueda interactuar con el silano, activando el

enlace Si-H y permitir así la reducción de la especie bis(silil)acetal, a través de procesos ya descritos en la literatura (Esquema 3.9).^{37,41}



Esquema 3.9. Reacciones subsiguientes de reducción de bis(silil)acetal promovidas por la formación del par de Lewis frustrado [$\text{R}_3\text{SiHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$].

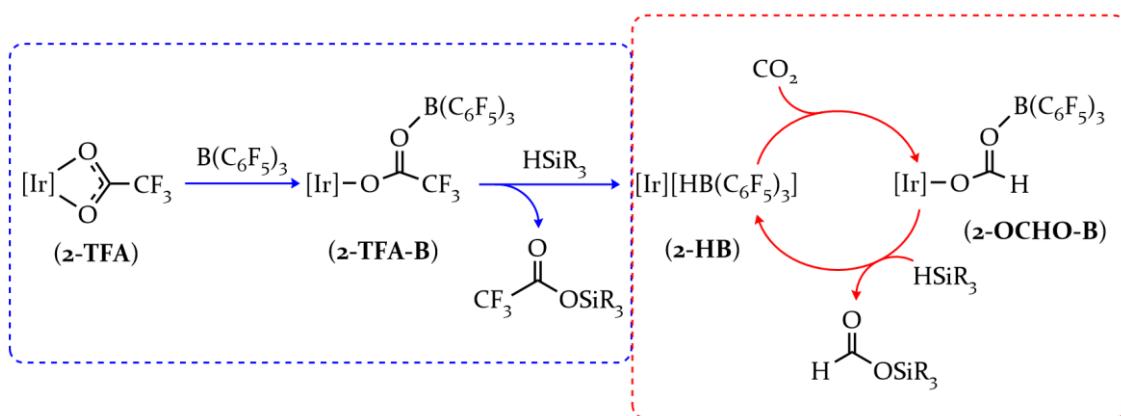
Esto puede ser conseguido con una mayor temperatura que favorezca la dissociación del borano o bien con una mayor cantidad del mismo en relación con el centro metálico. En efecto, al igual que con otros sistemas catalíticos, el incremento de la ratio borano/metal produce un cambio en la selectividad de la reacción de reducción de CO_2 con silanos catalizada por 2-TFA. En efecto, el seguimiento mediante RMN de ^1H de la reacción de CO_2 (1 bar) con HSiMe_2Ph en presencia de 2-TFA (1 mol %) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2 mol %) (relación 1:2) a 323 K demuestra la lenta transformación del silano inicial en siloxano, $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$, que junto con la ausencia de metoxisilano indica indirectamente la formación de metano.

A pesar de que la señal correspondiente a los protones del CH_4 no ha sido observada directamente en el espectro de RMN de ^1H pues la ocultan las señales de los grupos CH_3 de los silanos, la utilización de dióxido de carbono marcado isotópicamente ($^{13}\text{CO}_2$) ha permitido detectar la presencia de metano en el medio de reacción. El producto $^{13}\text{CH}_4$ ha sido identificado por su señal característica en el espectro de RMN de ^{13}C : un singlete que resuena a δ -4.27 ppm. Así pues, se puede concluir que es posible obtener metano a partir de la reducción de CO_2 con hidrosilanos en presencia del sistema 2-TFA/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ en una relación 1:2, siendo el correspondiente siloxano el único subproducto. Además, durante el transcurso de la reacción catalítica, no se observa ninguno de los otros posibles productos de reacción: sililformiato, bis(silil)acetal, metoxisilano o metilsililcarbonato.

La reducción del derivado bis(silil)acetal a metoxisilano y de éste a metano seguramente se produzca por la activación del enlace Si-H por parte del exceso de

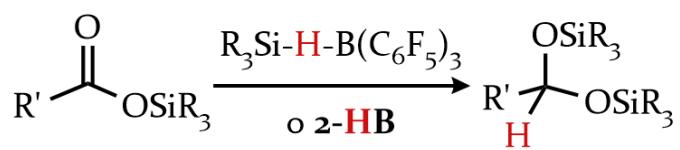
borano presente en el medio de reacción, en forma del par de Lewis frustrado $[\text{R}_3\text{Si}-\text{H}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. No obstante, la participación del complejo metálico no puede ser descartada.

En base a estos resultados proponemos el siguiente mecanismo de reacción: el complejo **2-TFA** reacciona rápidamente con silano en presencia de un equivalente de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dando lugar al par iónico **2-HB**, pasando por la formación del intermedio **2-TFA-B**. El proceso de inserción de CO_2 en el complejo **2-HB** es muy lento e irreversible: a 353 K requiere un día para su finalización, y forma el complejo **2-OCHO-B**. El cambio de la atmósfera de CO_2 por una de $^{13}\text{CO}_2$ no se traduce en una sustitución parcial por el derivado **2-O¹³CHO-B**, indicando que la reacción de inserción es irreversible en las condiciones de reacción. Finalmente, la adición de silano al complejo **2-OCHO-B** produce la formación de bis(silil)acetal y la regeneración del complejo **2-HB** al cabo de unas horas a temperatura ambiente (Esquema 3.10).



Esquema 3.10. Proceso de activación y catálisis en la reducción de CO_2 con silanos por el sistema **2-TFA/B(C₆F₅)₃**. (en azul, proceso de activación; en rojo, catálisis).

Durante este proceso se libera $\text{CF}_3\text{COOSiR}_3$ y HCOOSiR_3 , que son reducidos inmediatamente a $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OSiR}_3)_2$ y $\text{CH}_2(\text{OSiR}_3)_2$ por su reacción con el exceso de silano presente en el medio de reacción, siendo este el caso en las catálisis. No obstante, no ha sido posible identificar si el proceso de reducción a la especie bis(silil)acetal es facilitado por el complejo **2-HB** o por $[\text{R}_3\text{Si}-\text{H}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (Esquema 3.11).



Esquema 3.11. Reducción de $\text{R}'\text{COOSiR}_3$ al correspondiente bis(silil)acetal
($\text{R}' = \text{H, CF}_3$).

3.5. Conclusiones

El complejo **2-TFA** ha demostrado ser un catalizador versátil, siendo efectivo en la obtención selectiva de cada uno de los distintos productos posibles en la reducción de CO₂ con hidrosilanos.

Así, en presencia de cantidades catalíticas de **2-TFA** y utilizando HMTS como reductor, no sólo la actividad es mayor que con hidrosilanos, sino que también es posible obtener selectivamente los correspondientes sililformiato o metoxisilano mediante el control de la presión de CO₂ en el reactor, de modo que a presiones mayores de 3 bar se obtiene selectivamente sililformiato, mientras que a 1 bar se forma selectivamente el metoxisilano. Los experimentos realizados con dióxido de carbono marcado isotópicamente ¹³CO₂ demostraron la formación de un intermedio iridio-formiato en el proceso de catálisis. Estudios computacionales permitieron explicar el mecanismo de la reacción y, con ello, la diferente selectividad encontrada para HSiMe₂Ph y HSiMePh₂ frente al siloxano HMTS. En definitiva, la mayor reactividad para el silano HMTS indica que los efectos electrónicos predominan en los resultados de las catálisis.

La presencia del ligando trifluoroacetato es crucial para la selectividad del proceso. De hecho, las reacciones con el derivado **2-TfO** conducen, en todas las condiciones estudiadas, a mezclas de sililformiato, metoxisilano y metilsililcarbonato. Cabe destacar que esta es la primera vez que se observa la formación de metilsililcarbonato en la reducción catalítica de CO₂ con silanos. Su obtención implica la participación de intermedios de tipo Ir-OMe en el proceso y abre la puerta a la posibilidad de nuevos mecanismos.

Además, se ha demostrado que el sistema **2-TFA/B(C₆F₅)₃** (1:1) es altamente selectivo hacia la formación del derivado bis(silil)acetal en la reacción de reducción de CO₂ con silanos. La obtención selectiva de metano también es posible, ya sea incrementando la temperatura de reacción (353 K) o, más efectivamente, aumentando la cantidad de B(C₆F₅)₃. En este sistema, se observa una mayor velocidad de

reacción cuando se utiliza HSiMe_2Ph ; y la menor, empleando HMTS , lo que apunta al predominio de los efectos estéricos en los resultados de la reacción.

En cuanto al mecanismo de activación del complejo, ha sido posible caracterizar algunos intermedios del proceso catalítico mediante espectroscopía de RMN. Así pues, se ha observado que la reacción de **2-TFA** con borano da lugar al complejo **2-TFA-B**, donde el borano se encuentra interaccionando con el grupo carbonilo del ligando trifluoroacetato. Este derivado reacciona rápidamente con un equivalente de $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ y da lugar a la formación de una nueva especie, caracterizada como el par iónico $[\text{Ir}(\text{NSi}^{\text{Me}}_3)_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, junto con $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$. Asimismo, en presencia de una mayor cantidad de silano, se observa la reducción del ligando TFA a $\text{CF}_3\text{CH}\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$. Cabe destacar que dicho par iónico es el complejo que se observa durante la catálisis, siendo el único derivado de iridio que se detecta en este proceso. La reacción de este complejo con CO_2 no ocurre a temperatura ambiente, y es necesario calentar durante un día, de modo que se obtiene el aducto de iridio-formiato-borano, que en presencia de exceso de silano da lugar a la formación del correspondiente bis(silil)acetal.

Los resultados de estos experimentos demuestran que el borano $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se encuentra secuestrado en forma del complejo **2-HB**, como un par iónico o en forma de **2-OCHO-B**, como un aducto formiato-borano. La capacidad del metal para atrapar dicho borano permite obtener selectivamente el derivado bis(silil)acetal, encontrándose imposibilitadas las subsiguientes reducciones hasta metano, que ocurren por reacción del correspondiente bis(silil)acetal con el par de Lewis $[\text{R}_3\text{SiH B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$.

3.6. Metodología

Todas las reacciones y manipulaciones se han realizado bajo atmósfera inerte utilizando técnicas de tipo Schlenk o en caja seca MBraun Unilab. Los disolventes orgánicos se han secado siguiendo los procedimientos estándar y han sido destilados bajo argón antes de ser utilizados u obtenidos libres de agua y oxígeno de un sistema de purificación de disolventes (Innovative Technologies). Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ²⁹Si han sido obtenidos en espectrómetros Bruker AV 500, AV 400, AV 300 o ARX 300. Los desplazamientos químicos (δ), expresados en partes por millón, se encuentran referenciados respecto a la señal residual del disolvente deuterado utilizado. Las constantes de acoplamiento (J), expresadas en Hz, se toman de la multiplicidad aparente de los picos. La caracterización de los sililformiatos HCOOSiR₃ (SiR₃ = SiMe₂Ph, SiMePh₂, SiMe(OSiMe₃)₂) se realizó por comparación con datos bibliográficos.⁴⁴

Reacciones catalíticas con 5.0 mol % de 2-TFA: En un tubo Young se adiciona el precursor catalítico **2-TFA** (4.46 mg, 0.007 mmol), hexametilbenceno (3.00 mg, 0.018 mmol), 0.14 mmol del correspondiente silano (HSiMe₂Ph, 21.5 μ L; HSiMePh₂, 28.0 μ L; HSiMe(OSiMe₃)₂, 38.0 μ L) y 0.5 mL de C₆D₆. A continuación, la disolución se congela y el argón se elimina a vacío. El tubo es después presurizado con CO₂ (4 bar).

Reacciones catalíticas con 1.0 mol % de 2-TFA: En un tubo Young se adiciona el precursor catalítico **2-TFA** (2.68 mg, 0.042 mmol), hexametilbenceno (3.00 mg, 0.018 mmol), 0.42 mmol del correspondiente silano (HSiMe₂Ph, 64.0 μ L; HSiMePh₂, 84.0 μ L; HSiMe(OSiMe₃)₂, 114.0 μ L) y 0.5 mL de C₆D₆. A continuación, la disolución se congela y el argón se elimina a vacío. El tubo es después presurizado con CO₂ (1 o 3 bar). La muestra se calienta a la temperatura deseada, cuando se requiere.

Datos seleccionados para CH₃OSiMe(OSiMe₃)₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 3.40 (s, 3H, CH₃OSi), 0.16 (s, 18H, Si-(CH₃)₃), 0.12 (s, 3H, Si-CH₃). ¹³C APT más ¹H-¹³C HSQC (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 49.3 (s, CH₃OSi), 1.6 (s, OSi-(CH₃)₃),

–4.0 (s, Si-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.9 (s, CH₃OSiMe-(OSiMe₃)₂), –55.9 (s, CH₃OSiMe(OSiMe₃)₂).

Datos seleccionados para O{SiMe(OSiMe₃)₂}: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 0.20 (br, SiMe y OSiMe₃). ¹³C APT más ¹H-¹³C HSQC (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 1.7 (s, OSiMe₃), –2.4 (s, SiMe). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.5 (s, OSiMe(OSiMe₃)₂), –65.5 (s, OSiMe(OSiMe₃)₂).

Reacciones catalíticas con 1.0 mol % de 2-TfO: En un tubo Young se adiciona el precursor catalítico **2-TfO** (2.83 mg, 0.0021 mmol), 0.42 mmol del correspondiente silano (HSiMe(OSiMe₃)₂, 114 μL; HSiMe₂Ph, 64.4 μL; HSiMePh₂, 83.7 μL) y 0.5 mL de C₆D₆. A continuación, la disolución se congela y el argón se elimina a vacío. El tubo es después presurizado con ¹³CO₂ (2.7 bar), calentado a 323 K y monitorizado por RMN.

Datos seleccionados para ¹³CH₃O¹³C(O)OSiMe(OSiMe₃)₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 3.33 (dd, ¹J_{H-C} = 146.9 Hz, ³J_{H-C} = 4.1 Hz, 3H, CH₃OCO₂). ¹³C APT más ¹H-¹³C HSQC y HMBC (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 153.0 (d, ²J_{C-C} = 1.7 Hz, CO₃), 54.1 (d, ²J_{C-C} = 1.7 Hz, CH₃O).

Datos seleccionados para ¹³CH₃O¹³C(O)OSiMe₂Ph: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 3.30 (dd, ¹J_{H-C} = 147.1 Hz, ³J_{H-C} = 4.1 Hz, 3H, CH₃OCO₂). ¹³C APT más ¹H-¹³C HSQC y HMBC (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 154.1 (d, ²J_{C-C} = 1.7 Hz, CO₃), 54.2 (d, ²J_{C-C} = 1.7 Hz, CH₃O).

Datos seleccionados para ¹³CH₃O¹³C(O)OSiMePh₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 3.23 (dd, ¹J_{H-C} = 147.1 Hz, ³J_{H-C} = 4.1 Hz, 3H, CH₃OCO₂). ¹³C APT más ¹H-¹³C HSQC y HMBC (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 153.9 (d, ²J_{C-C} = 1.8 Hz, CO₃), 54.3 (d, ²J_{C-C} = 1.8 Hz, CH₃O).

Reacciones catalíticas con 1.0 mol % de 2-TFA y cantidades catalíticas de B(C₆F₅)₃: En un tubo Young se adiciona el precursor catalítico **2-TFA** (2.83 mg, 0.0042 mmol), junto con 1 mol % (2.15 mg, 0.0042 mmol) o 2 mol % (4.30 mg, 0.0084 mmol) de B(C₆F₅)₃, y se disuelven en 0.4 mL de C₆D₆. A esta disolución se añaden 0.42 mmol de silano (HSiMe(OSiMe₃)₂, 114 μL; HSiEt₃, 67.0 μL; HSiMe₂Ph, 64.4

μL; HSiMePh₂, 83.7 μL). A continuación, la disolución se congela y el argón se elimina a vacío. El tubo es después presurizado con CO₂ (1 bar) y calentado a la temperatura deseada.

CH₂(OSiMe₂Ph)₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.59-7.54 (m, 4H, Ph), 7.24-7.17 (m, 6H, Ph), 5.06 (s, 2H, CH₂), 0.35 (s, 12H, SiCH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 138.0 (s, C_{ipso}), 133.9 (s, Ph), 129.9 (s, Ph), 128.2 (s, Ph), 84.9 (s, CH₂), -1.1 (s, SiCH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.0 (s, SiOCH₂).

CH₂{OSiMe(OSiMe₃)₂}₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 5.28 (s, 2H, CH₂), 0.23 (s, 6H, SiCH₃), 0.19 (s, 36H, Si(CH₃)₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 82.8 (s, CH₂), 1.8 (s, Si(CH₃)₃), -2.6 (s, SiCH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 8.2 (s, Si(CH₃)₃), -57.6 (s, SiOCH₂).

CH₂(OSiEt₃)₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 5.05 (s, 2H, OCH₂), 1.02 (t, 18H, CH₃), 0.64 (q, 12H, SiCH₂). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 84.6 (s, OCH₂), 7.0 (s, CH₃), 5.3 (s, SiCH₂). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 18.6 (s, SiOCH₂).

CH₂(OSiMePh₂)₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.64-7.60 (m, 8H, Ph), 7.20-7.17 (m, 12H, Ph), 5.23 (s, 2H, CH₂), 0.61 (s, 6H, SiCH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 136.3 (s, C_{ipso}), 134.9 (s, Ph), 130.1 (s, Ph), 128.2 (s, Ph), 85.4 (s, CH₂), -2.2 (s, SiCH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -2.6 (s, SiOCH₂).

Reacciones estequiométricas de 2-TFA con un equivalente de B(C₆F₅)₃, HMTS y CO₂:
En un tubo Young se disuelve el complejo 2-TFA (20 mg, 0.031 mmol) y B(C₆F₅)₃ (16.1 mg, 0.031 mmol) en 0.4 mL de C₆D₆. A continuación, se añade HMTS (8.5 μL, 0.031 mmol o 85 μL, 0.31 mmol). Posteriormente, se elimina la atmósfera de argón mediante ciclos de congelación-vacío, y luego se presuriza con CO₂ (1 o 3 bar). Tras lo cual, se calienta a 323 K.

2-TFA-B: ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.46 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, py), 6.29 (s, 2H, py), 6.17 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.9 Hz, py), 1.62 (s, 6H, py-CH₃), 0.46 (s, 6H, Si-CH₃), 0.22 (s, 6H, Si-CH₃). ¹¹B RMN (128 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -1.7 (br s, C=O-B(C₆F₅)). ¹³C APT (100 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 168.0 (s, py-C_{ipso}), 163.2 (q, ²J_{C-F} = 39.6 Hz, CF₃CO₂), 154.6 (s, py-C_{ipso}), 148.6 (dm, ²J_{C-F} = 241 Hz, orto-C₆F₅), 145.9 (s, py), 140.1 (dm, ²J_{C-F} = 248 Hz, para-C₆F₅), 137.4 (dm, ²J_{C-F} = 248 Hz, meta-C₆F₅), 119.2 (s,

py), 115.6 (q, $^2J_{C-F} = 287.6$ Hz, CF_3CO_2), 112.6 (s, py), 20.7 (s, py-CH₃), 3.7 (s, Si-CH₃), 2.0 (s, Si-CH₃). ¹⁹F RMN (376 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -75.0 (s, 1F, CF_3CO_2), -134.2 (d, 6F, $^3J_{F-F} = 21.1$ Hz, *ortho*-C₆F₅), -158.3 (t, 3F, $^3J_{F-F} = 20.1$ Hz, *para*-C₆F₅), -164.6 (t, 6F, $^3J_{F-F} = 19.0$ Hz, *meta*-C₆F₅). ¹H-²⁹Si HMBC (80 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 40.4 (s, Ir-Si).

2-HB: ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.52 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 6.3$ Hz, py), 6.24 (s, 2H, py), 5.55 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 6.3$ Hz, py), 4.22 (ps q, 1H, $^1J_{H-B} = 57$ Hz, HB(C₆F₅)₃), 1.53 (s, 6H, py-CH₃), 0.62 (s, 6H, Si-CH₃), 0.27 (s, 6H, Si-CH₃). ¹¹B RMN (128 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -15.1 (d, $^1J_{B-H} = 57$ Hz, HB(C₆F₅)₃). ¹³C APT (101 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 168.1 (s, py-C_{ipso}), 153.8 (s, py-C_{ipso}), 148.9 (dm, $^2J_{C-F} = 244$ Hz, *ortho*-C₆F₅), 148.1 (s, py), 139.9 (dm, $^2J_{C-F} = 241$ Hz, *para*-C₆F₅), 137.6 (dm, $^2J_{C-F} = 239$ Hz, *meta*-C₆F₅), 117.9 (s, py), 112.3 (s, py), 20.5 (s, py-CH₃), 3.8 (s, Si-CH₃), 2.1 (s, Si-CH₃). ¹⁹F RMN (376 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -132.5 (d, 6F, $^3J_{F-F} = 21.6$ Hz, *ortho*-C₆F₅), -159.2 (br s, 3F, *para*-C₆F₅), -164.1 (br s, 6F, *meta*-C₆F₅). ¹H-²⁹Si HMBC (79 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 40.0 (s, Ir-Si).

2-OCHO-B: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 8.80 (s, 1H, Ir-OCHO), 7.87 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 5.9$ Hz, py), 6.32 (s, 2H, py), 6.11 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 5.9$ Hz, py), 1.59 (s, 6H, py-CH₃), 0.57 (s, 6H, Si-CH₃), 0.37 (s, 6H, Si-CH₃). ¹¹B RMN (96 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -1.2 (br s, C=O...B(C₆F₅)). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 173.1 (s, Ir-OCHO), 168.3 (s, py-C_{ipso}), 153.7 (s, py-C_{ipso}), 148.6 (dm, $^2J_{C-F} = 237$ Hz, *ortho*-C₆F₅), 147.2 (s, py), 140.1 (dm, $^2J_{C-F} = 243$ Hz, *para*-C₆F₅), 137.5 (dm, $^2J_{C-F} = 240$ Hz, *meta*-C₆F₅), 118.7 (s, py), 112.3 (s, py), 20.6 (s, py-CH₃), 4.0 (s, Si-CH₃), 2.1 (s, Si-CH₃). ¹⁹F RMN (282 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -133.6 (d, 6F, $^3J_{F-F} = 23.3$ Hz, *ortho*-C₆F₅), -157.9 (t, 3F, $^3J_{F-F} = 20.6$ Hz, *para*-C₆F₅), -164.0 (m, 6F, *meta*-C₆F₅). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 42.1 (s, Ir-Si).

CF₃CH{OSiMe(OSiMe₃)₂}₂: ¹H RMN (400 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 5.69 (q, 1H, $^3J_{H-F} = 3.5$ Hz, CF₃CH). ¹³C APT (101 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 126.6 (q, $^1J_{C-F} = 286$ Hz, CF₃), 86.8 (q, $^2J_{C-F} = 38.0$ Hz, CH). ¹⁹F RMN (376 MHz, 298 K, C₆D₆): δ -84.6 (d, $^3J_{H-F} = 3.5$ Hz, CF₃CH). ¹H-²⁹Si HMBC (79 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 9.86 (d, $J_{Si-F} = 7.9$ Hz, OSiMe₃), -58.5 (s, CF₃CH-OSi).

3.7. Bibliografía

- (1) Klankermayer, J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. CO₂ Utilization 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.
<https://doi.org/10.1002/ange.201507458>.
- (2) Chauvier, C.; Cantat, T. A Viewpoint on Chemical Reductions of Carbon–Oxygen Bonds in Renewable Feedstocks Including CO₂ and Biomass. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2107–2115. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B03581>.
- (3) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Lrenczy, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372–433.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>.
- (4) Ra, E. C.; Kim, K. Y.; Kim, E. H.; Lee, H.; An, K.; Lee, J. S. Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11318–11345.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02930>.
- (5) Bai, S. T.; de Smet, G.; Liao, Y.; Sun, R.; Zhou, C.; Beller, M.; Maes, B. U. W.; Sels, B. F. Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Hydrogenation of CO₂ to Methanol under Mild Conditions. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4259–4298. <https://doi.org/10.1039/d0cs01331e>.
- (6) Chong, C. C.; Kinjo, R. Catalytic Hydroboration of Carbonyl Derivatives, Imines, and Carbon Dioxide. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00428>.
- (7) Bontemps, S. Boron-Mediated Activation of Carbon Dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.003>.
- (8) Kostera, S.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. Recent Advances in Metal Catalyst Design for CO₂ Hydroboration to Cl Derivatives. *Catalysts* **2021**, *11*, 1–26.
<https://doi.org/10.3390/catal11010058>.

- (9) Kumar, A.; Eyyathiyil, J.; Choudhury, J. Reduction of Carbon Dioxide with Ammonia-Borane under Ambient Conditions: Maneuvering a Catalytic Way. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11684–11692. <https://doi.org/10.1021/acs.inorg-chem.1c01803>.
- (10) Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. Homogeneous Catalytic Reduction of CO₂ with Silicon-Hydrides, State of the Art. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4783–4796. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800699>.
- (11) Zhang, Y.; Zhang, T.; Das, S. Catalytic Transformation of CO₂ into Cl Chemicals Using Hydrosilanes as a Reducing Agent. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1800–1820. <https://doi.org/10.1039/c9gc04342j>.
- (12) Pramudita, R. A.; Motokura, K. Heterogeneous Organocatalysts for the Reduction of Carbon Dioxide with Silanes. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 281–292. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002300>.
- (13) Lawrence, N. J.; Drew, M. D.; Bushell, S. M. Polymethylhydrosiloxane: A Versatile Reducing Agent for Organic Synthesis. *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. I* **1999**, No. 23, 3381–3391. <https://doi.org/10.1039/a903662h>.
- (14) Hein, N. M.; Seo, Y.; Lee, S. J.; Gagné, M. R. Harnessing the Reactivity of Poly(Methylhydrosiloxane) for the Reduction and Cyclization of Biomass to High-Value Products. *Green Chem.* **2019**, *21*, 2662–2669. <https://doi.org/10.1039/c9gc00705a>.
- (15) Lalrempuria, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. Effective Fixation of CO₂ by Iridium-Catalyzed Hydrosilylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824–12827. <https://doi.org/10.1002/anie.201206165>.
- (16) Motokura, K.; Kashiwame, D.; Miyaji, A.; Baba, T. Copper-Catalyzed Formic Acid Synthesis from CO₂ with Hydrosilanes and H₂O. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642–2645. <https://doi.org/10.1021/o1301034j>.
- (17) Zhang, L.; Cheng, J.; Hou, Z. Highly Efficient Catalytic Hydrosilylation of Carbon Dioxide by an N-Heterocyclic Carbene Copper Catalyst. *Chem. Comm.* **2013**, *49* (42), 4782–4784. <https://doi.org/10.1039/C3CC41838C>.

- (18) Scheuermann, M. L.; Semproni, S. P.; Pappas, I.; Chirik, P. J. Carbon Dioxide Hydrosilylation Promoted by Cobalt Pincer Complexes. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9463–9465. <https://doi.org/10.1021/ic501901n>.
- (19) Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Tuning the Activity and Selectivity of Iridium-NSiN Catalyzed CO₂ Hydrosilylation Processes. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4410–4417. <https://doi.org/10.1039/c5cy02139a>.
- (20) Ríos, P.; Díez, J.; López-Serrano, J.; Rodríguez, A.; Conejero, S. Cationic Platinum(II) σ -SiH Complexes in Carbon Dioxide Hydrosilation. *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22*, 16791–16795. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201603524>.
- (21) Takaya, J.; Iwasawa, N. Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13 Metalloligand: Remarkable Effect of an Aluminum-Metalloligand in Hydrosilylation of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6074–6077. <https://doi.org/10.1021/JACS.7B02553>.
- (22) Motokura, K.; Nakagawa, C.; Pramudita, R. A.; Manaka, Y. Formate-Catalyzed Selective Reduction of Carbon Dioxide to Formate Products Using Hydrosilanes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11056–11061.
- (23) Jiang, Y.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H. Catalytic CO₂ Activation Assisted by Rhenium Hydride/B(C₆F₅)₃ Frustrated Lewis Pairs - Metal Hydrides Functioning as FLP Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751–7760. <https://doi.org/10.1021/ja402381d>.
- (24) Leblanc, F. A.; Piers, W. E.; Parvez, M. Selective Hydrosilation of CO₂ to a Bis(Silylacetal) Using an Anilido Bipyridyl-Ligated Organoscandium Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 789–792. <https://doi.org/10.1002/anie.201309094>.
- (25) Metsänen, T. T.; Oestreich, M. Temperature-Dependent Chemoselective Hydrosilylation of Carbon Dioxide to Formaldehyde or Methanol Oxidation State. *Organometallics* **2015**, *34*, 543–546. <https://doi.org/10.1021/om501279a>.

- (26) Ríos, P.; Rodríguez, A.; López-Serrano, J. Mechanistic Studies on the Selective Reduction of CO₂ to the Aldehyde Level by a Bis(Phosphino)Boryl (PBP)-Supported Nickel Complex. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5715–5723. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01715>.
- (27) Rauch, M.; Strater, Z.; Parkin, G. Selective Conversion of Carbon Dioxide to Formaldehyde via a Bis(Silyl)Acetal: Incorporation of Isotopically Labeled Cl Moieties Derived from Carbon Dioxide into Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17754–17762.
- (28) Chang, K.; del Rosal, I.; Zheng, X.; Maron, L.; Xu, X. Hydrosilylative Reduction of Carbon Dioxide by a Homoleptic Lanthanum Aryloxide Catalyst with High Activity and Selectivity. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7804–7809. <https://doi.org/10.1039/dldt01074c>.
- (29) Caise, A.; Hicks, J.; Ángeles Fuentes, M.; Goicoechea, J. M.; Aldridge, S. Partnering a Three-Coordinate Gallium Cation with a Hydroborate Counter-Ion for the Catalytic Hydrosilylation of CO₂. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 2138–2148. <https://doi.org/10.1002/chem.202004408>.
- (30) Eisenschmid, T. C.; Eisenberg, R. The Iridium Complex Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Methoxide by Alkylsilanes. *Organometallics* **1989**, *8*, 1822–1824. <https://doi.org/10.1021/om00109a041>.
- (31) Riduan, S. N.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. Conversion of Carbon Dioxide into Methanol with Silanes over N-Heterocyclic Carbene Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200806058>.
- (32) Morris, D. S.; Weetman, C.; Wennmacher, J. T. C.; Cokoja, M.; Drees, M.; Kühn, F. E.; Love, J. B. Reduction of Carbon Dioxide and Organic Carbonyls by Hydrosilanes Catalysed by the Perrhenate Anion. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2838–2845. <https://doi.org/10.1039/c7cy00772h>.
- (33) Specklin, D.; Hild, F.; Fliedel, C.; Gourlaouen, C.; Veiros, L. F.; Dagorne, S. Accessing Two-Coordinate ZnII Organocations by NHC Coordination: Syn-

- thesis, Structure, and Use as π -Lewis Acids in Alkene, Alkyne, and CO₂ Hydrosilylation. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 15908–15912. <https://doi.org/10.1002/chem.201704382>.
- (34) Li, H.; Gonçalves, T. P.; Zhao, Q.; Gong, D.; Lai, Z.; Wang, Z.; Zheng, J.; Huang, K.-W. Diverse Catalytic Reactivity of a Dearomatized PN₃P*–Nickel Hydride Pincer Complex towards CO₂ Reduction. *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 11395–11398. <https://doi.org/10.1039/C8CC05948A>.
- (35) Bertini, F.; Glatz, M.; Stöger, B.; Peruzzini, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L. Carbon Dioxide Reduction to Methanol Catalyzed by Mn(I) PNP Pincer Complexes under Mild Reaction Conditions. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 632–639. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04106>.
- (36) Matsuo, T.; Kawaguchi, H. From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363. <https://doi.org/10.1021/ja0647250>.
- (37) Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M. Tandem Frustrated Lewis Pair/Tris(Pentafluorophenyl)Borane-Catalyzed Deoxygenative Hydrosilylation of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660–10661. <https://doi.org/10.1021/ja105320c>.
- (38) Park, S.; Bézier, D.; Brookhart, M. An Efficient Iridium Catalyst for Reduction of Carbon Dioxide to Methane with Trialkylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404–11407. <https://doi.org/10.1021/ja305318c>.
- (39) Mitton, S. J.; Turculet, L. Mild Reduction of Carbon Dioxide to Methane with Tertiary Silanes Catalyzed by Platinum and Palladium Silyl Pincer Complexes. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 15258–15262. <https://doi.org/10.1002/chem.201203226>.
- (40) Berkefeld, A.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Castro, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. Decamethylscandocinium-Hydrido-(Perfluorophenyl)Borate: Fixation and

- Tandem Tris(Perfluorophenyl)Borane Catalysed Deoxygenative Hydrosilation of Carbon Dioxide. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2152–2162.
<https://doi.org/10.1039/c3sc50145k>.
- (41) Chen, J.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y.-X. Selective Reduction of CO₂ to CH₄ by Tandem Hydrosilylation with Mixed Al/B Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5321–5333.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b01497>.
- (42) Rauch, M.; Parkin, G. Zinc and Magnesium Catalysts for the Hydrosilylation of Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18162–18165.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b10776>.
- (43) Luconi, L.; Rossin, A.; Tuci, G.; Gafurov, Z.; Lyubov, D. M.; Trifonov, A. A.; Cicchi, S.; Ba, H.; Pham-Huu, C.; Yakhvarov, D.; Giambastiani, G. Benzoimidazole-Pyridylamido Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes as Homogeneous Catalysts for Tandem Carbon Dioxide Hydrosilylation to Methane. *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 495–510.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201800077>.
- (44) Julián, A.; Guzmán, J.; Jaseer, E. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Mechanistic Insights on the Reduction of CO₂ to Silylformates Catalyzed by Ir-NSiN Species. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 11898–11907. <https://doi.org/10.1002/chem.201702246>.
- (45) Fernández-Alvarez, F. J.; Lalrempuia, R.; Oro, L. A. Monoanionic NSiN-Type Ligands in Transition Metal Coordination Chemistry and Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *350*, 49–60.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.011>.
- (46) Julián, A.; Garcés, K.; Lalrempuia, R.; Jaseer, E. A.; García-Orduña, P.; Fernández-Alvarez, F. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. Reactivity of Ir-NSiN Complexes: Ir-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Carboxylic Acids. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1027–1034. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701488>.

- (47) Oladipo, H. B.; Jaseer, E. A.; Julián, A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Al-Khattaf, S.; Oro, L. A. Effect of the CO₂-Pressure on the Hydrosilylation of CO₂ Catalyzed by [Ir(NSiN)] Species. *J. CO₂ Util.* **2015**, *12*, 21–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.10.001>.
- (48) Kang, P.; Cheng, C.; Chen, Z.; Schauer, C. K.; Meyer, T. J.; Brookhart, M. Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Formate by Water-Stable Iridium Dihydride Pincer Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5500–5503.
<https://doi.org/10.1021/ja300543s>.
- (49) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
<https://doi.org/10.1021/cr900359c>.
- (50) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00559>.
- (51) Yildirimyan, H.; Gattow, G. Über Chalkogenolate. 146. Asymmetrische Derivate Der Kohlensäure Mit Elementen Der IV. Hauptgruppe. Notiz Über Silbermonomethylcarbonat. *Z. anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 135–144.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19855210216>.
- (52) 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.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00039>.
- (53) Heim, L. E.; Konnerth, H.; Prechtl, M. H. G. Future Perspectives for Formaldehyde: Pathways for Reductive Synthesis and Energy Storage. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2347–2355. <https://doi.org/10.1039/c6gc03093a>.
- (54) Desmons, S.; Fauré, R.; Bontemps, S. Formaldehyde as a Promising Cl Source: The Instrumental Role of Biocatalysis for Stereocontrolled Reactions. *ACS Cat.* **2019**, *9*, 9575–9588.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03128>.

- (55) Zhang, Z.; Sun, Q.; Xia, C.; Sun, W. CO₂ as a Cl Source: B(C₆F₅)₃-Catalyzed Cyclization of o-Phenylene-Diamines to Construct Benzimidazoles in the Presence of Hydrosilane. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6316–6319. <https://doi.org/10.1021/ACS.ORGLETT.6B03030>.
- (56) Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(Pentafluorophenyl)Boron-Catalyzed Hydrosilation of Aromatic Aldehydes, Ketones, and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441. <https://doi.org/10.1021/ja961536g>.
- (57) Chen, J.; McGraw, M.; Chen, E. Y.-X. Diverse Catalytic Systems and Mechanistic Pathways for Hydrosilylative Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4543–4569. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901764>.
- (58) Jacobsen, H.; Berke, H.; Döring, S.; Kehr, G.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Meyer, O. Lewis Acid Properties of Tris(Pentafluorophenyl)Borane. Structure and Bonding in L-B(C₆F₅)₃ Complexes. *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1734. <https://doi.org/10.1021/om981033e>.
- (59) Bergquist, C.; Bridgewater, B. M.; Harlan, C. J.; Norton, J. R.; Friesner, R. A.; Parkin, G. Aqua, Alcohol, and Acetonitrile Adducts of Tris(perfluorophenyl)Borane: Evaluation of Bronsted Acidity and Ligand Lability with Experimental and Computational Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10581–10590. <https://doi.org/10.1021/ja001915g>.
- (60) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. Studies on the Mechanism of B(C₆F₅)₃-Catalyzed Hydrosilation of Carbonyl Functions. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098. <https://doi.org/10.1021/jo991828a>.
- (61) Horton, A. D. Direct Observation of β -Methyl Elimination in Cationic Neopentyl Complexes: Ligand Effects on the Reversible Elimination of Isobutene. *Organometallics* **1996**, *15*, 2675–2677. <https://doi.org/10.1021/om960089a>.
- (62) Hayes, P. G.; Xu, Z.; Beddie, C.; Keith, J. M.; Hall, M. B.; Tilley, T. D. The Osmium-Silicon Triple Bond: Synthesis, Characterization, and Reactivity of an Osmium Silylyne Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11780–11783. <https://doi.org/10.1021/ja406799y>

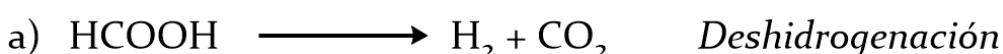
Capítulo 4

Deshidrogenación de HCOOH por complejos de tipo Ir-NSi

4.1. Descomposición de ácido fórmico

El futuro potencial del hidrógeno como vector energético a escala global depende sustancialmente del desarrollo de tecnologías que permitan superar las dificultades relacionadas con su producción, almacenamiento y transporte.¹ Los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs, por sus siglas en inglés) son considerados una alternativa viable para el almacenamiento y transporte de H₂ de una manera segura y sencilla.² Entre ellos, el ácido fórmico destaca debido a la relativa facilidad con la que puede ser preparado, almacenado y transportado, poseyendo, además, una alta concentración volumétrica de H₂, alcanzando los 53 g·L⁻¹.

La descomposición de ácido fórmico puede ocurrir a través de dos procesos diferentes, ambos termodinámicamente viables y que pueden competir entre sí: la reacción de deshidrogenación (o descarboxilación) para producir H₂ y CO₂ ($\Delta G^\circ = -32.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y la de deshidratación (o descarbonilación) para dar H₂O y CO ($\Delta G^\circ = -32.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Esquema 4.1).^{3,4} Puesto que el monóxido de carbono es un veneno catalítico para las celdas de combustible, es de gran interés que la descomposición de ácido fórmico transcurra selectivamente a través del primer camino, e inhibir al máximo la generación de CO a través del segundo.⁵



Esquema 4.1. Posibles caminos para la descomposición de ácido fórmico.

El primer ejemplo de deshidrogenación de ácido fórmico fue descrito por Coffey *et al* en 1967 mediante el empleo de catalizadores homogéneos de Pt, Rh, Ru e Ir con ligandos fosfano en ácido acético;⁶ no obstante, sólo recientemente, y a partir de las investigaciones de los grupos de Beller y Laurenczy en el año 2008, se empezó a estudiar intensivamente el potencial del ácido fórmico como un portador de hidrógeno.^{7,8}

Desde entonces se han producido grandes avances en este campo, y son numerosos los ejemplos de catalizadores activos en disolución acuosa que han sido descritos durante los últimos años. Entre ellos se encuentran el complejo dinuclear de iridio-bipiridina descrito por Fujita e Himeda (TOF = 228000 h⁻¹);⁹ la especie catiónica [IrClCp*(2,2'-bi-2-imidazolina)]Cl (TOF = 487500 h⁻¹);¹⁰ el complejo de iridio [IrCp*(H₂O)(DHBP)]²⁺ (DHBP = 4,4'-dihidroxi-2,2'-bipiridina) (TOF = 14000 h⁻¹);¹¹ la especie catiónica [Ru(*p*-cimeno)(2,2'-bi-2-imidazolín)Cl]Cl (TOF = 12000 h⁻¹)¹² y los compuestos de iridio de fórmula [IrClCp*(L)] (L = difeniletleno-diamina y derivados) (TOF = 4990 h⁻¹ – 11100 h⁻¹).^{13,14}

Sin embargo, se conocen pocos ejemplos de sistemas catalíticos efectivos en la deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente. El desarrollo de sistemas que sean activos en estas condiciones es de gran interés, ya que permitiría reducir el volumen de reacción y evitar el uso de disolventes orgánicos que podrían dañar la celda de combustible. El primer ejemplo de deshidrogenación catalítica de ácido fórmico en ausencia de disolvente fue publicado por Williams *et al* en el año 2016. En dicho estudio se encontró que en presencia de cantidades catalíticas (0.005 mol %) del complejo de iridio(I) [Ir(cod)(κ^2 -NP^{tBu2})][TfO] (NP^{tBu2} = 2-((di-terbutilfosfino)metil)piridina) y 5 mol % de base como cocatalizador era posible conseguir la deshidrogenación de ácido fórmico con un valor máximo de TOF de 13320 h⁻¹.¹⁵ Más recientemente, también han sido descritos ejemplos de complejos de iridio altamente activos en la descomposición selectiva de ácido fórmico en ausencia de disolvente.¹⁶⁻¹⁸

En este Capítulo, como continuación de nuestros estudios sobre el potencial de complejos de iridio con ligandos de tipo NSi como precursores catalíticos en diversos procesos, se describen los resultados obtenidos del estudio de la deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente en presencia de **2-TfO** y **3-TfO**. La presencia de una base (triethylamina o formiato de sodio) es necesaria para el transcurso de la reacción. Asimismo, los sustituyentes del átomo de silicio influyen significativamente en la actividad catalítica, obteniéndose mejores resultados cuando se emplea el precursor catalítico con los sustituyentes metilo (**2-TfO**) que con el precursor con sustituyentes isopropilo (**3-TfO**).

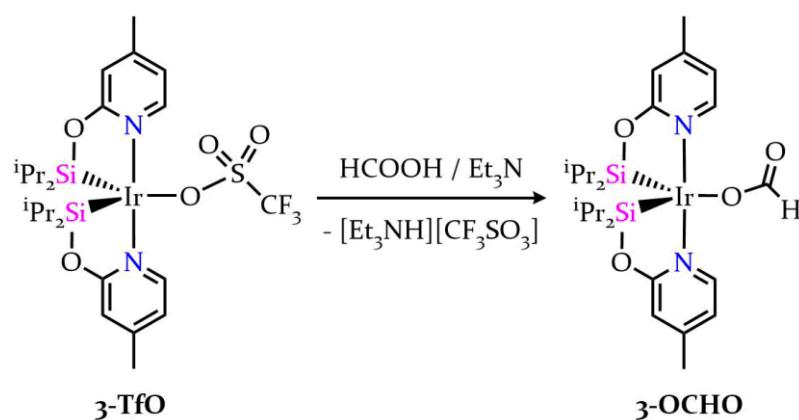
4.2. Estudios mediante RMN de la reactividad de complejos de tipo Ir-NSi^R con ácido fórmico

Con el objetivo de explorar el potencial de especies Ir-NSi^R como precursores catalíticos en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico, se han llevado a cabo estudios mediante espectroscopía de RMN de ¹H y ²⁹Si del comportamiento de los complejos de iridio $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}})_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)]_2$ (**2-TfO**) e $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (**3-TfO**) frente a un exceso de HCOOH, y en presencia de una base.

Los resultados de estos estudios demuestran que las disoluciones de ambos complejos en C₆D₆ y THF-d₈ son estables en presencia de un exceso de HCOOH (~20 equivalentes por centro metálico), incluso calentando a 323 K durante varias horas. En estas condiciones, sólo se detectaron trazas de hidrógeno en el espectro de RMN de ¹H (δ 4.55 ppm).

La adición de NEt₃ (40 mol %) a temperatura ambiente a una disolución de **2-TfO** y 20 equivalentes de HCOOH en THF-d₈ produce la inmediata transformación de **2-TfO** en un nuevo derivado de Ir-($\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}}$) sin identificar y un aumento de la intensidad de la resonancia debida al H₂ en el espectro de RMN de ¹H, procedente de la deshidrogenación de HCOOH. Así, mientras que a 298 K son necesarias ocho horas para la total conversión de ácido fórmico; a 323 K, la reacción finaliza a los treinta minutos. Los espectros de RMN de ¹H de estas disoluciones muestran la transformación de **2-TfO** en una mezcla de complejos, siendo los mayores componentes de la mezcla especies del tipo Ir-OCHO (δ 10.25 ppm) e Ir-H (δ -24.88 ppm).

Por otro lado, no se observan cambios aparentes en las disoluciones de **3-TfO** y 20 equivalentes de HCOOH en THF-d₈ tras la adición de NEt₃ (40 mol %) a temperatura ambiente. De hecho, es necesario calentar a 323 K para que comience la reacción. Así, tras media hora, se observa la transformación cuantitativa de **3-TfO** en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2(\text{OCHO})]$ (**3-OCHO**), acompañada de la formación de H₂ y CO₂, identificado mediante espectroscopía de RMN de ¹³C{¹H} (Esquema 4.2). Y aunque no ha sido posible aislarlo hasta el momento, el complejo **3-OCHO** ha sido caracterizado en disolución mediante espectroscopía RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si.



Esquema 4.2. Reacción de **3-TfO** con ácido fórmico en THF-d₈ a 50 °C.

La señal más característica en el espectro de RMN de ¹H de **3-OCHO** es un singlete que resuena a δ 10.11 ppm, que correlaciona en el espectro de HSQC ¹H-¹³C con un singlete que aparece a δ 175.7 ppm en el espectro de APT de ¹³C. El espectro de RMN de ²⁹Si{¹H} presenta una única señal a δ 41.4 ppm, un desplazamiento químico similar a los encontrados para los análogos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2(\text{X})]$ (X = Cl, TFA, TfO). Debido al exceso de HCOOH presente, el equilibrio se halla desplazado hacia la formación de la sal de formiato de amonio $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{HCO}_2]$ siendo esta la especie observada en el espectro de RMN de ¹H al final de la reacción (Figura 4.1).

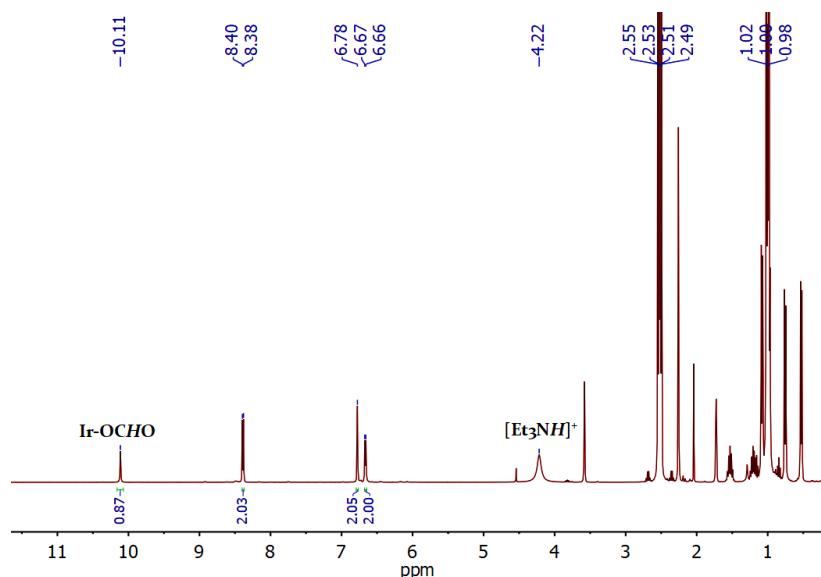


Figura 4.1. Espectro de RMN de ¹H en THF-d₈ al final de la reacción de deshidrogenación de HCOOH catalizada por **3-TfO** (5 mol %) en presencia de NEt₃ (40 mol %). Se observa la especie **3-OCHO** y el catión $[\text{NEt}_3\text{H}]^+$.

4.3. Estudios catalíticos de la deshidrogenación de HCOOH en presencia de complejos de tipo Ir-NSi

Los complejos **2-TfO** y **3-TfO** han demostrado ser precursores catalíticos efectivos en la deshidrogenación de HCOOH en ausencia de disolvente. En este apartado se analiza el efecto de la base en la reacción, así como la posible descomposición del catalizador. Si bien el papel de la base en la deshidrogenación de ácido fórmico no se encuentra completamente definido en estos estudios, su presencia es necesaria para que transcurra la reacción. Esto podría ser consecuencia de dos efectos principales: i) desprotonar el ácido, aumentando así la concentración de $[\text{HCOO}^-]$, y ii) dificultar la formación de la especie dimérica en ácido fórmico.

4.3.1. Deshidrogenación de HCOOH con NaHCOO como base

Inicialmente, se estudió la deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente utilizando una carga de 0.025 mol % del precursor **3-TfO** y diferentes concentraciones de NaHCOO (2.5, 5.0 y 10 mol %) a 80 °C. En estas condiciones de reacción, se consigue una mejor actividad empleando una concentración de base de 5.0 mol % (Figura 4.2).

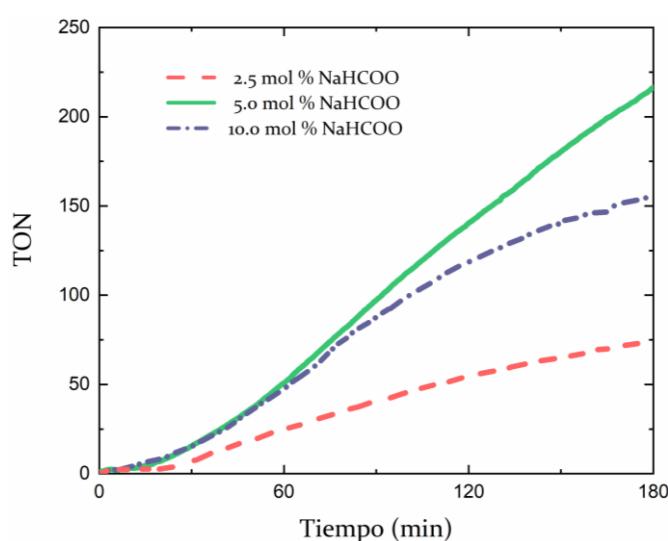


Figura 4.2. Gráfica TON vs tiempo de la deshidrogenación de HCOOH en ausencia de disolvente catalizada por **3-TfO** (0.025 mol %) y NaHCOO a 80 °C.

Si bien durante los primeros 60 minutos el comportamiento observado en las reacciones con concentraciones de 5 mol % y 10 mol % de base es similar, transcurrido ese tiempo se produce una disminución de la actividad catalítica en este último caso. Esta disminución en la actividad puede ser debida a la baja solubilidad del formiato de sodio en ácido fórmico, de modo que una vez que parte del ácido fórmico ha sido consumido, la suspensión es más densa, y se dificulta la difusión de los reactivos.

Se ha observado que cuando se utiliza NaHCOO (5.0 mol %) el aumento de la carga del precursor catalítico se traduce en un incremento significativo de la actividad catalítica (Figura 4.3). Así, la actividad catalítica del sistema con una carga del 0.10 mol % de precursor es mayor durante todo el proceso de deshidrogenación. Por tanto, en ausencia de disolvente y a 80 °C, una concentración de 0.10 mol % de **3-TfO** y 5.0 mol % de NaHCOO son las condiciones óptimas para alcanzar una actividad aceptable.

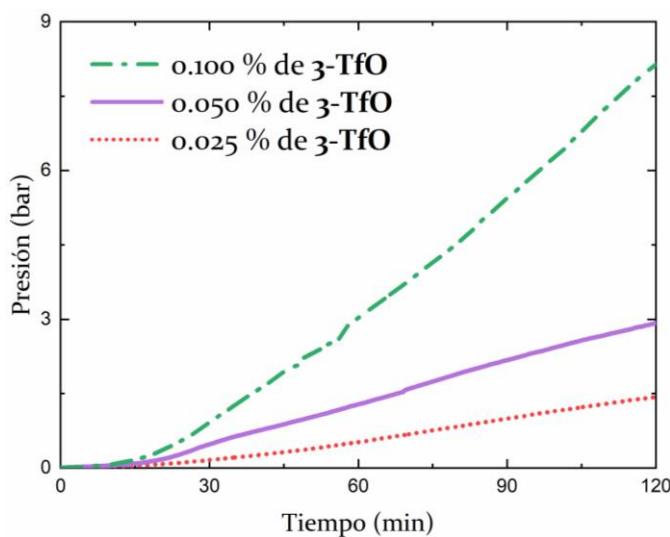


Figura 4.3. Gráfica presión vs tiempo de la deshidrogenación de HCOOH en ausencia de disolvente catalizada por **3-TfO** y NaHCOO (5.0 mol %) a 80 °C.

La comparación de la actividad catalítica de los complejos **2-TfO** y **3-TfO** en las condiciones optimizadas (80 °C, 0.10 mol % de precursor catalítico y 5.0 mol % de formiato de sodio) evidencia que el derivado con los sustituyentes metilo en el sililo no sólo es más activo ($TOF_{30\text{min}} = 110.9 \text{ h}^{-1}$, **2-TfO**; $TOF_{30\text{min}} = 10.3 \text{ h}^{-1}$, **3-TfO**)

TfO) sino que, además, posee un período de activación visiblemente menor (Figura 4.4).

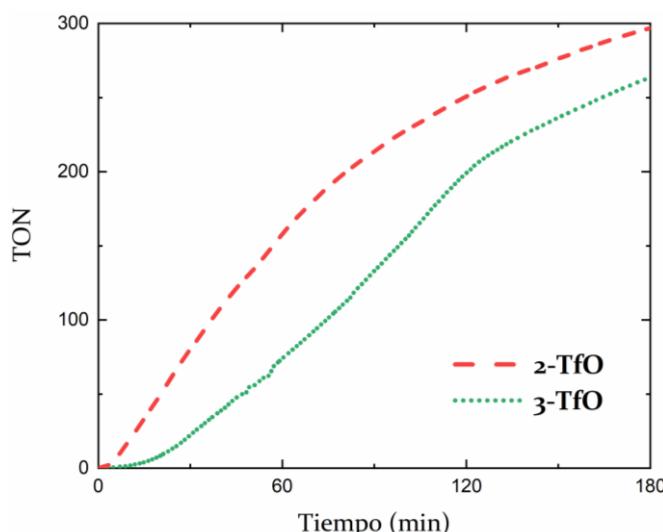


Figura 4.4. Gráfica TON vs tiempo de la deshidrogenación de HCOOH en ausencia de disolvente y NaHCOO (5.0 mol %) a 80 °C en presencia de 3-TfO o 2-TfO.

4.3.2. Deshidrogenación de HCOOH con NEt_3 como base

La baja solubilidad del formiato de sodio en ácido fórmico supone una dificultad para la deshidrogenación de HCOOH en ausencia de disolvente. Por ello, se decidió utilizar cantidades catalíticas de trietilamina como base. Los primeros ejemplos de catalizadores para la generación de H_2 a partir de aductos de HCOOH-amina fueron descritos por Beller *et al.* en el 2008.⁸ Desde entonces, se han descrito varios ejemplos de sistemas catalíticos efectivos en la generación de H_2 a partir de la mezcla HCOOH/amina, incluyendo complejos de Ir,¹⁹ Ru,^{20,21} Fe,²²⁻²⁴ Mn,²⁵ Al²⁶ y organocatalizadores.²⁷ Estos catalizadores suelen operar con cantidades considerables de amina, donde la naturaleza influye de manera significativa en la actividad de dichos sistemas, con trietilamina como la base que ofrece los mejores resultados.

El estudio de las actividades de los complejos 2-TfO y 3-TfO como precursores catalíticos en la deshidrogenación de HCOOH, en presencia de 10 mol % de NEt_3 y a una temperatura de 80 °C, demuestra que, al igual que cuando se emplea

formiato de sodio, el complejo **2-TfO** ($\text{TOF}_{10\text{min}} = 186.6 \text{ h}^{-1}$) es un precursor mucho más eficiente que **3-TfO** ($\text{TOF}_{10\text{min}} = 6.2 \text{ h}^{-1}$).

La reacción de deshidrogenación de HCOOH catalizada por **2-TfO** a 80 °C se realizó variando la concentración de trietilamina en un rango del 1.0 al 40 mol % (Figura 4.5).

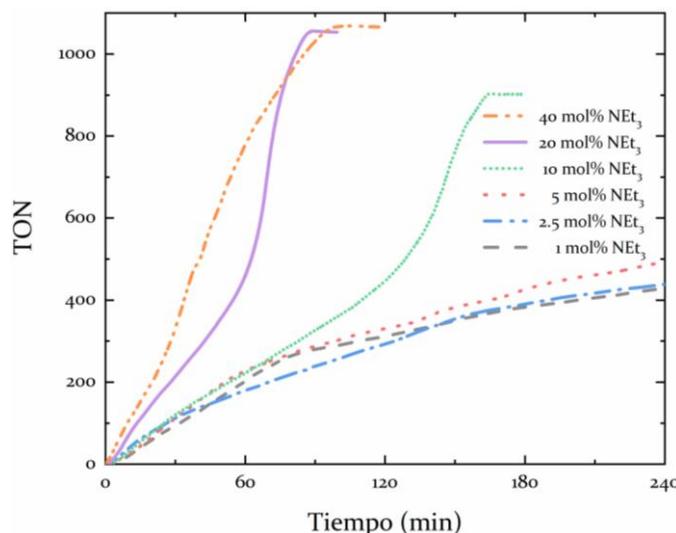


Figura 4.5. Gráfica TON vs tiempo en la deshidrogenación de HCOOH sin disolvente en presencia de **2-TfO** y distintas concentraciones de NEt₃ a 80 °C.

Los resultados de estos experimentos reflejan que la amina, en baja concentración (1.0 al 5.0 mol %), tiene poca influencia en la actividad; sin embargo, una concentración mayor de amina ($\geq 10 \text{ mol \%}$) se traduce en un incremento notable en la actividad catalítica. Las reacciones con una concentración del 10 y 20 mol % de NEt₃ muestran un aumento en la velocidad de reacción a partir de cierto momento de la catálisis. Esto es debido al incremento de la relación NEt₃/HCOOH debido al consumo gradual del ácido fórmico. Asimismo, la mayor actividad se encuentra cuando se emplea un 40 mol % de NEt₃. Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía que demuestran que mezclas 5:2 de HCOOH/NEt₃ favorecen la reactividad de [NEt₃H][HCO₂] con sales metálicas.²⁸

Así, la mayor actividad se encontró utilizando **2-TfO** (0.10 mol %) y NEt₃ (40 mol %) a 100 °C, obteniéndose un valor de TOF de 2940 h⁻¹ a los cinco minutos de

reacción. En estas condiciones, la actividad de **2-TfO** está en el rango de actividades descritas en la bibliografía para catalizadores de la deshidrogenación de HCOOH/ NEt₃ (5.2) sin disolvente (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Comparación de la actividad de **2-TfO** como precursor frente a otros catalizadores en la deshidrogenación de ácido fórmico en HCOOH/NEt₃ 5:2.

Catalizador	T (°C)	TOF (h ⁻¹)	Referencia
2-TfO	100	2940	-
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	40	238	8
[IrCp [*] Cl(N [^] C)]	25	2570	19
[Ru(CO) ₂ (μ -HCOO)(PPh ₃)] ₂	120	18000	21
[Mn(CO) ₂ (^t BuPNNOP)]Br	80	8500	25

El empleo de ácido fórmico como vector energético requiere que el proceso de descomposición sea selectivo hacia la deshidrogenación, minimizando la formación de CO, proveniente de la reacción de deshidratación del ácido fórmico. La presencia de CO en la mezcla de gases obtenida de la reacción impediría la utilización de estos sistemas en celdas de combustible, ya que envenenan los electrodos de platino al ligarse fuertemente a su superficie.²⁹ El análisis por cromatografía de gases de la fase gaseosa de la reacción de descomposición de HCOOH en presencia de **2-TfO** permitió demostrar la ausencia de monóxido de carbono en la mezcla (Figura 4.6).

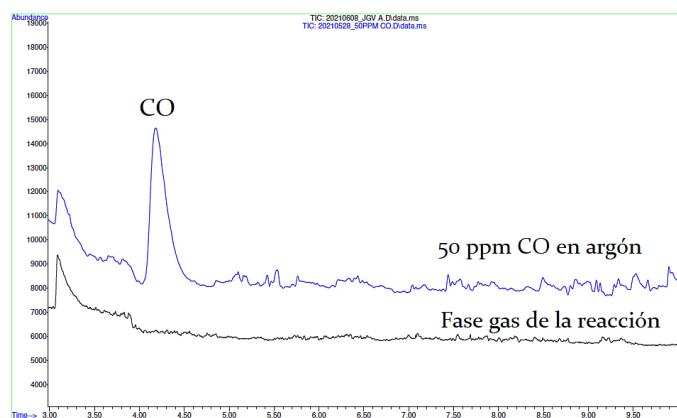


Figura 4.6. GC de una mezcla preparada de CO (50 ppm) en Ar (en azul) y de la fase gaseosa de la reacción de deshidrogenación de HCOOH en presencia de **2-TfO** con NEt_3 (40 mol %) a 80 °C sin disolvente (en negro).

4.3.3. Descomposición del catalizador

En todos los procesos catalíticos se observa la formación de un precipitado negro durante el transcurso de la reacción. El estudio de estos precipitados mediante TEM (microscopio electrónico de transmisión) y EDX (espectroscopía de rayos X por energía dispersiva) ha permitido caracterizar este sólido como nanopartículas cristalinas de iridio (Figura 4.7). La presencia de este sólido en el medio de reacción indica que el catalizador homogéneo inicial se descompone lentamente en las condiciones estudiadas.

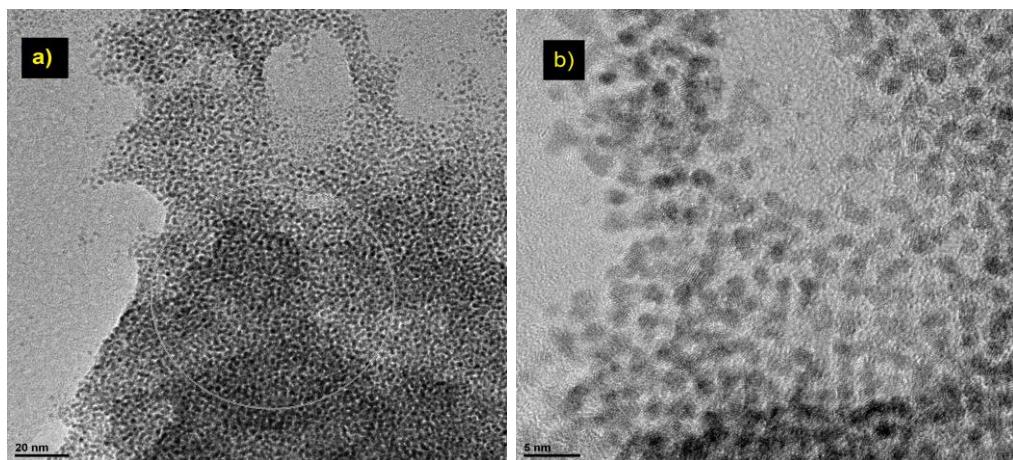


Figura 4.7. Imágenes de TEM de las nanopartículas de iridio. *a)* Imagen TEM (20 nm). *b)* Imagen más cercana donde se pueden observar franjas reticulares (5 nm).

Estas nanopartículas no presentan actividad catalítica en la deshidrogenación de HCOOH con NEt_3 como base. Ante la posibilidad de que la catálisis sea en realidad consecuencia de un proceso heterogéneo, se ha realizado una prueba de envenenamiento por mercurio.³⁰ Así pues, la adición de gotas de mercurio en el sistema no produce cambios en la actividad catalítica de 2-TfO (0.1 mol %) en la deshidrogenación de ácido fórmico en presencia de NEt_3 (10 mol %) (Figura 4.8).

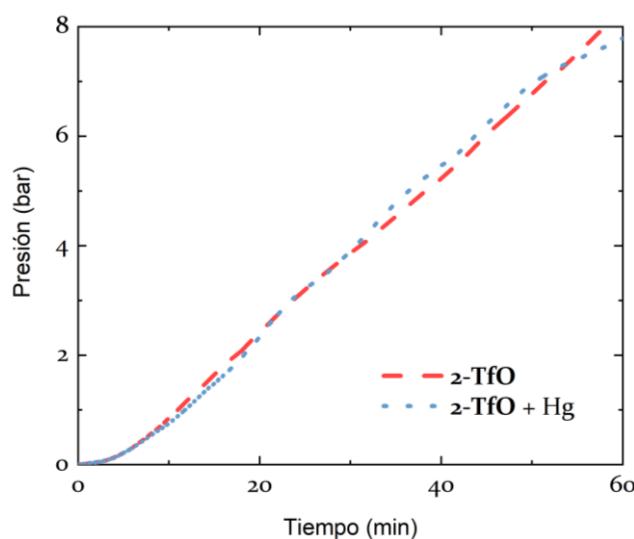


Figura 4.8. Gráfica presión vs tiempo en la deshidrogenación de ácido fórmico sin disolvente, en presencia de 2-TfO y NEt_3 (10 mol %) a 80 °C, con y sin la adición de mercurio.

Por tanto, en condiciones catalíticas, es decir, en presencia de presión de H_2 y CO_2 , el catalizador se descompone para dar nanopartículas de iridio. Para comprobar si la descomposición es consecuencia de la presión de hidrógeno, se realizó la catálisis en un sistema abierto, acoplándolo a un borboteador. Sin embargo, en estas condiciones también se observó la formación de un precipitado negro, por lo que se puede concluir que la descomposición del catalizador no está relacionada con el aumento de la presión de H_2 .

4.4. Estudios cinéticos y mecanísticos

El estudio cinético de la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en presencia de 2-TfO (0.10 mol %) y de un 10 mol % de NEt_3 a diferentes temperaturas permitió determinar las velocidades iniciales de reacción a 40, 60, 80, 90 y 100 °C, obteniéndose valores de $\text{TOF}_{5\text{min}}$ de 1, 27, 186, 700 y 1758 h^{-1} , respectivamente. La curva de Arrhenius para estos datos arroja una energía aparente de activación de $27.50 \pm 0.88 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 4.9).

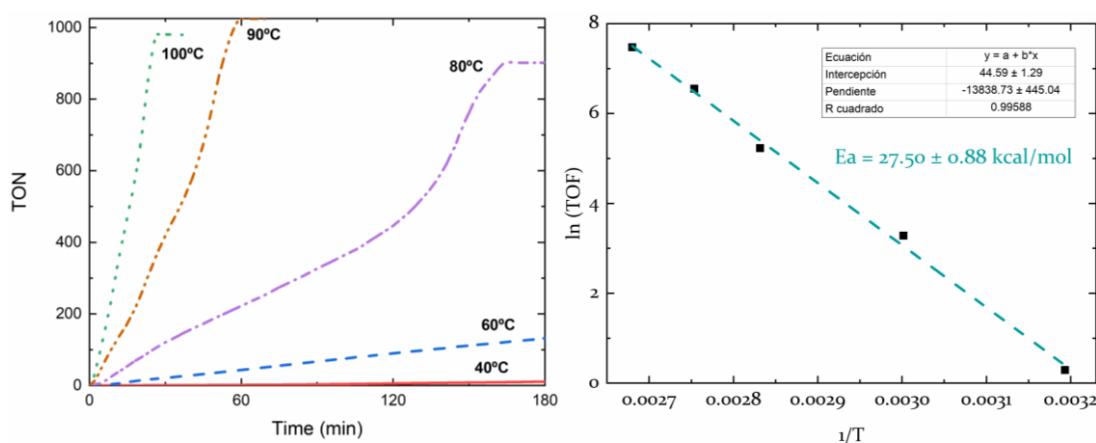


Figura 4.9. Deshidrogenación de HCOOH sin disolvente en presencia de 2-TfO (0.10 mol %) y NEt_3 (10 mol %) a varias temperaturas: (Izquierda) Gráfica TON vs tiempo. (Derecha) Gráfica de Arrhenius ($\ln \text{TOF}$ vs $1/T$).

Con el objetivo de identificar el paso limitante en el proceso de deshidrogenación, se ha llevado a cabo un estudio sobre el efecto isotópico cinético (KIE) a 80 °C utilizando NEt_3 (10 mol %) como base. Los resultados de estos estudios muestran que los valores de TOF disminuyeron de 414 a 306 y 136 h^{-1} cuando el HCOOH era sustituido por HCOOD y DCOOH, y corresponden con un KIE de 1.35 y 3.03, respectivamente (Tabla 4.2). Además, un alto efecto isotópico se observa al emplear DCOOD (KIE = 3.35). Todo esto apunta a que la activación del enlace C-H del ácido fórmico es el paso limitante del proceso catalítico.

Tabla 4.2. Efecto isotópico cinético en la deshidrogenación de ácido fórmico utilizando 10 mol % de NEt_3 como base a 80 °C. ^a Calculado a los 5 min; ^b relación entre el TOF del sustrato sin deuterar y del deuterado.

Entrada	Sustrato	TOF (h ⁻¹) ^a	KIE ^b
1	HCOOH	414	-
2	HCOOD	306	1.35
3	DCOOH	136	3.03
4	DCOOD	123	3.35

La activación del enlace C-H es comúnmente el paso limitante en la reacción de deshidrogenación de HCOOH, si bien el proceso puede seguir distintos mecanismos (eliminación β , activación asistida por el disolvente, etc.).³¹ Por ello, se han llevado a cabo cálculos teóricos a nivel DFT para obtener una mejor comprensión del camino por el que transcurre la catálisis.

Así pues, en estos estudios computacionales se ha considerado como especie activa el monómero que resulta de sustituir el ligando triflato por el anión formiato en el complejo **2-TfO**. La formación de este tipo de intermedio ha sido observada en los estudios de RMN descritos anteriormente. De esta forma se obtiene el perfil energético para este ciclo catalítico descrito en la Figura 4.10.

El ciclo catalítico comienza con **A** en donde el anión formiato se encuentra coordinado en modo quelato, ocupando las dos vacantes del metal. La adición de una molécula de ácido fórmico en **A** conduce a la formación de **A+FA**, que es 9.8 kcal·mol⁻¹ más bajo en energía. Seguidamente esta molécula de ácido fórmico se coordina al centro metálico, y deriva en el intermedio **B**, estabilizado por un enlace de hidrógeno intramolecular entre el ácido y el formiato, con una energía relativa de -8.7 kcal·mol⁻¹. Después, el formiato cambia su modo de coordinación, y permite así la interacción entre el átomo de iridio y el átomo de hidrógeno del formiato.

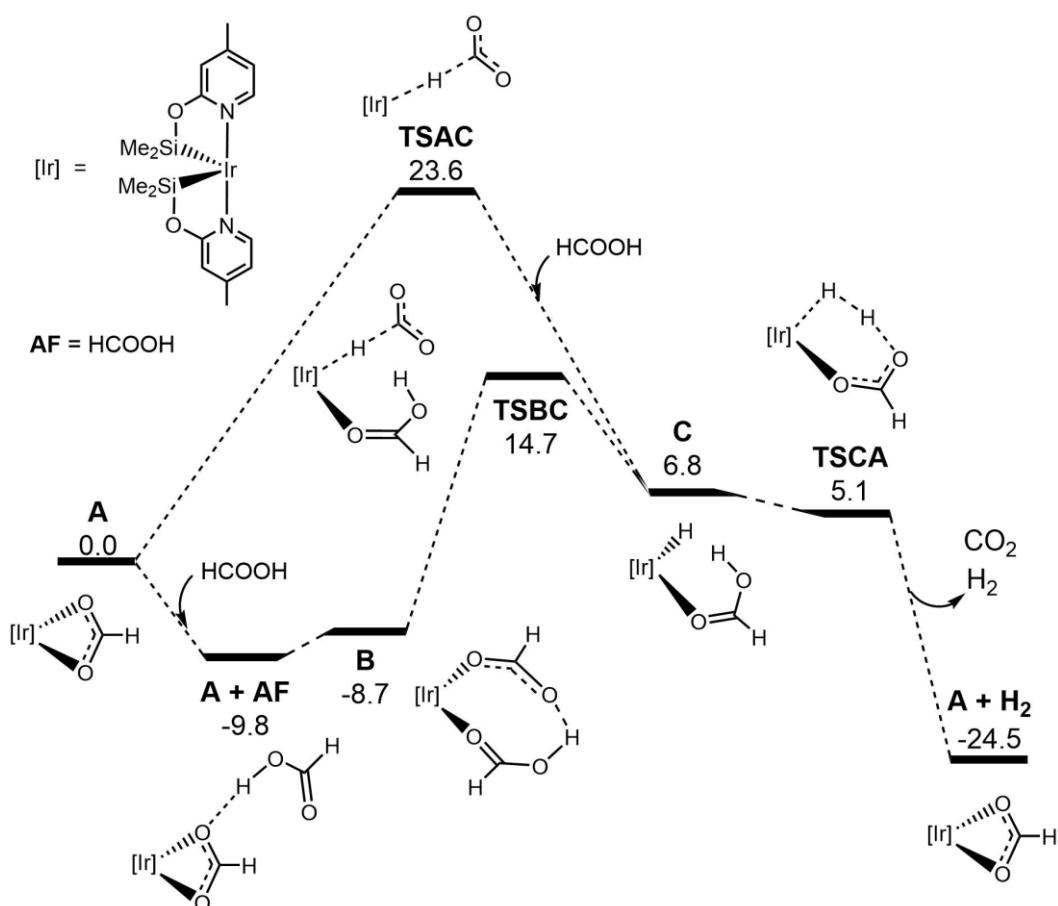


Figura 4.10. Perfil de la energía libre de Gibbs ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) respecto a **A** y moléculas aisladas en la deshidrogenación de ácido fórmico.

Una vez allí, el hidruro puede ser transferido a través de un estado de transición **TSBC**, que presenta una energía relativa de $14.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Resulta interesante que este estado de transición está favorecido por interacciones electrostáticas entre el protón ácido cargado positivamente del HCOOH y el hidruro que está siendo transferido del formiato al metal (Figura 4.10).

En comparación, la abstracción del hidruro del anión formiato por el complejo metálico, sin la participación expresa del disolvente, tendría lugar a través de **TSAC**, con una energía relativa significativamente mayor ($23.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). También se ha intentado considerar el proceso de eliminación β para este paso; aunque infructuosamente, ya que el intenso efecto del disolvente favorece conformaciones donde los átomos de oxígeno, cargados negativamente, se encuentran separados del metal cargado positivamente.

El intermedio metal hidruro **C** presenta un valor alto de energía relativa (6.8 kcal·mol⁻¹) debido principalmente a la desfavorable influencia *trans* del ligando sililo. La eliminación de hidrógeno molecular se puede alcanzar a través de **TSCA** (5.1 kcal·mol⁻¹), y corresponde con la formación heterolítica del enlace H-H a partir del hidruro cargado negativamente y el protón cargado positivamente (Figura 4.11).

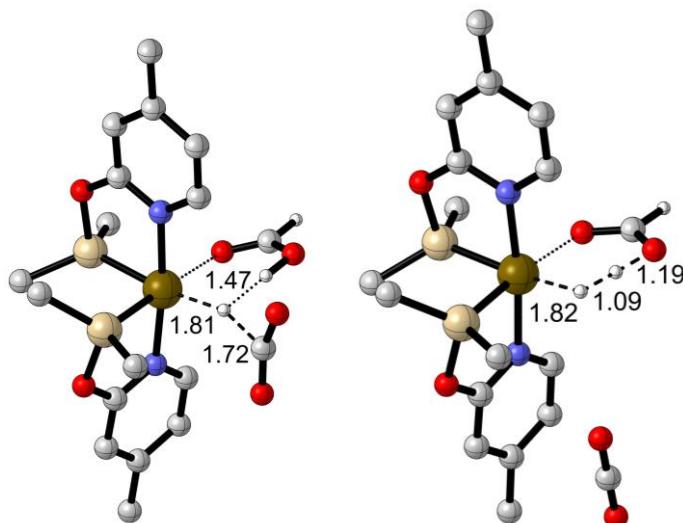


Figura 4.11. Representación de las estructuras optimizadas por DFT de **TSBC** (izquierda) y **TSCA** (derecha). Se indican distancias claves (Å) y se omiten los átomos de hidrógenos de [Ir] para mayor claridad.

La barrera energética total calculada teóricamente es 24.5 kcal·mol⁻¹, definida por la diferencia entre **A+FA** y **TSBC**, algo menor que el valor obtenido experimentalmente, 27.5 ± 0.88 kcal·mol⁻¹. Además, los valores de KIE calculados a partir de las estructuras DFT para las especies implicadas en el paso limitante son comparables a los valores recogidos en la Tabla 4.2 (1.18, 3.08 y 3.60 para HCOOD, DCOOH y DCOOD, respectivamente). Cabe mencionar que, de acuerdo con los cálculos teóricos, el paso de abstracción del hidruro (**TSBC**) es asistido por la interacción entre el protón del ácido fórmico coordinado y el átomo de hidrógeno del formiato. Esto corresponde a un efecto isotópico cinético primario para la ruptura del enlace C-H y un efecto isotópico cinético secundario para el enlace O-H.

4.5. Conclusiones

Los complejos $[\text{Ir}(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{Me}})_2]_2$ (**2-TfO**) e $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{iPr}})_2]$ (**3-TfO**) son precursores catalíticos activos en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente, con una base como cocatalizador (formiato de sodio o trietilamina). La especie **2-TfO** ha demostrado ser más activa que su análogo **3-TfO**, lo cual puede atribuirse al menor impedimento estérico en los átomos de silicio encontrado en la primera, aunque los efectos electrónicos no pueden ser descartados. Estudios mediante espectroscopía RMN permitieron detectar la formación de intermedios de reacción especies Ir-formiato e Ir-H durante el proceso de descomposición de ácido fórmico.

La mayor actividad ($\text{TOF} = 2940 \text{ h}^{-1}$) para este proceso se ha encontrado utilizando **2-TfO** (0.1 mol %) como precursor catalítico a 100°C en presencia de NEt_3 (40 mol %). Los estudios del efecto isotópico cinético (KIE) demuestran que el paso limitante de la totalidad del proceso consiste en la activación del enlace C-H del ácido fórmico. Además, los valores KIE obtenidos mediante cálculos computacionales DFT concuerdan bien con los obtenidos experimentalmente, y también apuntan a la participación del grupo OH del ácido fórmico en el paso limitante del proceso.

Los estudios computacionales indican que la barrera energética del proceso total es de $24.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, algo inferior al valor obtenido de forma experimental mediante estudios cinéticos a temperatura variable, $27.5 \pm 0.88 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La aplicación de estos complejos como precursores catalíticos en procesos de deshidrogenación de ácido fórmico se ve supeditada por la formación de nanopartículas cristalinas de iridio, provenientes de la descomposición del catalizador. Estas nanopartículas sin embargo han demostrado ser inactivas.

4.6. Metodología

Procedimiento general para la deshidrogenación de ácido fórmico: Las reacciones catalíticas se han llevado a cabo en un reactor (*man on the moon series XI02 Kit*)³² con un volumen total de 19 mL. El reactor lleva incorporado un sensor que mide la presión dentro del sistema. Bajo atmósfera inerte, se adiciona al reactor la cantidad deseada de base (NaHCOO o NEt₃) y 450 µL de HCOOH. El reactor se sella y se calienta a la temperatura deseada en un baño de aceite, cuando la temperatura y la presión del sistema se estabilizan, se inyecta una disolución del complejo deseado en 50 µL de HCOOH con una microjeringa. Cuando el sistema llega a una presión de 1.5 bar, se despresuriza y se cierra de nuevo.

Detalles Computacionales: Todos los cálculos computacionales se llevaron a cabo en el paquete de programas de Gaussian. En el cálculo de energías y gradientes se utilizó el método B3LYP-D3,³³⁻³⁶ con correcciones para el disolvente usando el método PCM^{37,38} para el ácido fórmico, tal y como se encuentra implementado en G09. Todos los átomos fueron tratados con el conjunto de bases def2-SVP, junto con el correspondiente potencial para el átomo de iridio en las optimizaciones de las geometrías. Las energías también se refinaron utilizando la base def2-TZVP.³⁹ Además, se empleó el grid ‘ultrafino’ en todos los cálculos. La energías presentadas son energías libres de Gibbs en condiciones estándar de 1 atm a 353 K, incluyendo las correspondientes correcciones y suprimiendo el término de entropía translacional de las moléculas de disolvente (ácido fórmico), como propone Morokuma *et al.*⁴⁰

Procedimientos específicos para la deshidrogenación de ácido fórmico:

Efecto de la concentración de NaHCOO: 500 µL de HCOOH (13.2 mmol), 0.025 mol % de 3-TfO (2.60 mg, 3.25·10⁻³ mmol), y 2.50 mol % (22.5 mg, 0.33 mmol); o 5.0 mol % (45.0 mg, 0.66 mmol), o 10 mol % (90.0 mg, 1.32 mmol) de NaHCOO a 80 °C.

Efecto de la concentración de precursor: 500 µL de HCOOH (13.2 mmol), 5.0 mol % de NaHCOO (45.0 mg, 0.66 mmol), y 0.025 mol % (2.6 mg, 3.25·10⁻³ mmol); o

0.05 mol % (5.2 mg, $6.50 \cdot 10^{-3}$ mmol), o 0.10 mol % (10.4 mg, 0.013 mmol) de **3-TfO** a 80 °C.

Estudio comparativo de 2-TfO y 3-TfO en presencia de NaHCOO: 500 μ L de HCOOH (13.2 mmol), 5.0 mol % de NaHCOO (45.0 mg, 0.66 mmol), y 0.025 mol % de **3-TfO** (2.60 mg, $3.25 \cdot 10^{-3}$ mmol) o 0.025 mol % (2.25 mg, $3.25 \cdot 10^{-3}$ mmol) de **2-TfO** a 80 °C.

Estudio comparativo de 2-TfO y 3-TfO en presencia de NEt₃: 500 μ L de HCOOH (13.2 mmol), 10 mol % de NEt₃ (186 μ L, 1.32 mmol), y 0.10 mol % de **3-TfO** (10.4 mg, 0.013 mmol) o 0.10 mol % (9.0 mg, 0.013 mmol) de **2-TfO** a 80 °C.

Efecto de la concentración de NEt₃: 500 μ L de HCOOH (13.2 mmol), 0.10 mol % de **2-TfO** (9.0 mg, 0.013 mmol), y 1.0 mol % (18.6 μ L, 0.13 mmol); o 2.5 mol % (46.5 μ L, 0.32 mmol); o 5.0 mol % (93 μ L, 0.65 mmol); o 10 mol % (186 μ L, 1.32 mmol); o 20 mol % (375 μ L, 2.64 mmol), o 40 mol % (744 μ L, 5.28 mmol) de NEt₃ a 80 °C

Experimentos KIE: 6.50 mmol de HCOOH, HCOOD, DCOOH o DCOOD, 0.10 mol % de **2-TfO** (4.5 mg, $6.50 \cdot 10^{-3}$ mmol) y 40 mol % de NEt₃ (372 μ L, 2.64 mmol) a 80 °C.

FT-IR de la fase gaseosa: Se recoge la muestra de gas en un globo que está acoplado a un Schlenk donde tiene lugar la reacción: 500 μ L de HCOOH (13.2 mmol), 0.10 mol % de **2-TfO** (9.0 mg, 0.013 mmol) y 10 mol % de NEt₃ (186 μ L, 1.32 mmol) a 80 °C. El gas se transfiere a la celda y se mide el espectro de FT-IR.

Test de Mercurio: Una gota de mercurio se añade al reactor junto con 450 μ L de HCOOH, 10 mol % de NEt₃ (186 μ L, 1.32 mmol) a 80 °C. Cuando el sistema se estabiliza, se inyecta una disolución de **2-TfO** (0.10 mol %, 9.0 mg, 0.013 mmol) en 50 μ L de HCOOH.

Reacciones en tubo de RMN: En un tubo de RMN se disuelve en THF-d₈ 15 mg de precursor catalítico (0.0111 mmol, **2-TfO**; 0.0191 mmol, **3-TfO**). A esta disolución se añaden 20 equivalentes de ácido fórmico por centro metálico (16.8 μ L, para **2-TfO**; 14.6 μ L, para **3-TfO**) y se calienta a la temperatura deseada si así se requiere. En un experimento similar, se añade también NEt₃ 40 mol % (24.7 μ L, para **2-TfO**; 21.3 μ L, para **3-TfO**).

4.7. Bibliografía

- (1) Abdin, Z.; Zafaranloo, A.; Rafiee, A.; Mérida, W.; Lipiński, W.; Khalilpour, K. R. Hydrogen as an Energy Vector. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *120*, 109620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>.
- (2) He, T.; Pachfule, P.; Wu, H.; Xu, Q.; Chen, P. Hydrogen Carriers. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1–17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.59>.
- (3) Eppinger, J.; Huang, K. W. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 188–195. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574>.
- (4) Iglesias, M.; Oro, L. A. Mechanistic Considerations on Homogeneously Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2125–2138. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800159>.
- (5) Loges, B.; Boddien, A.; Gärtner, F.; Junge, H.; Beller, M. Catalytic Generation of Hydrogen from Formic Acid and Its Derivatives: Useful Hydrogen Storage Materials. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 902–914. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9522-8>.
- (6) Coffey, R. S. The Decomposition of Formic Acid Catalysed by Soluble Metal Complexes. *Chem. Commun.* **1967**, No. 18, 923–924. <https://doi.org/10.1039/C1967000923b>.
- (7) Fellay, C.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G. A Viable Hydrogen-Storage System Based on Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968. <https://doi.org/10.1002/anie.200800320>.
- (8) Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965. <https://doi.org/10.1002/anie.200705972>.
- (9) Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W. H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D.

- J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. Reversible Hydrogen Storage Using CO₂ and a Proton-Switchable Iridium Catalyst in Aqueous Media under Mild Temperatures and Pressures. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383–388.
<https://doi.org/10.1038/nchem.1295>.
- (10) Wang, Z.; Lu, S. M.; Li, J.; Wang, J.; Li, C. Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an N,N'-Diimine Ligand in Water. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 12592–12595.
<https://doi.org/10.1002/chem.201502086>.
- (11) Himeda, Y. Highly Efficient Hydrogen Evolution by Decomposition of Formic Acid Using an Iridium Catalyst with 4,4'-Dihydroxy-2,2'-Bipyridine. *Green Chem.* **2009**, *11*, 2018–2022. <https://doi.org/10.1039/b914442k>.
- (12) Guan, C.; Zhang, D. D.; Pan, Y.; Iguchi, M.; Ajitha, M. J.; Hu, J.; Li, H.; Yao, C.; Huang, M. H.; Min, S.; Zheng, J.; Himeda, Y.; Kawanami, H.; Huang, K. W. Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 438–445.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02334>.
- (13) Matsunami, A.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. Enhanced Hydrogen Generation from Formic Acid by Half-Sandwich Iridium(III) Complexes with Metal/NH Bifunctionality: A Pronounced Switch from Transfer Hydrogenation. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 13513–13517. <https://doi.org/10.1002/chem.201502412>.
- (14) Matsunami, A.; Kuwata, S.; Kayaki, Y. A Bifunctional Iridium Catalyst Modified for Persistent Hydrogen Generation from Formic Acid: Understanding Deactivation via Cyclometalation of a 1,2-Diphenylethylenediamine Motif. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4479–4484.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01068>.
- (15) Celaje, J. J. A.; Lu, Z.; Kedzie, E. A.; Terrile, N. J.; Lo, J. N.; Williams, T. J. A Prolific Catalyst for Dehydrogenation of Neat Formic Acid. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms11308>.
- (16) Cohen, S.; Borin, V.; Schapiro, I.; Musa, S.; De-Botton, S.; Belkova, N. V.; Gelman, D. Ir(III)-PC(sp³)P Bifunctional Catalysts for Production of H₂ by

- Dehydrogenation of Formic Acid: Experimental and Theoretical Study. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8139–8146. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02482>.
- (17) Iturmendi, A.; Iglesias, M.; Munarriz, J.; Polo, V.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. A Highly Efficient Ir-Catalyst for the Solventless Dehydrogenation of Formic Acid: The Key Role of an N-Heterocyclic Olefin. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4875–4879. <https://doi.org/10.1039/c8gc02794c>.
- (18) Wang, S.; Huang, H.; Roisnel, T.; Bruneau, C.; Fischmeister, C. Base-Free Dehydrogenation of Aqueous and Neat Formic Acid with Iridium(III) Cp*(Dipyridylamine) Catalysts. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 179–184. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802275>.
- (19) Barnard, J. H.; Wang, C.; Berry, N. G.; Xiao, J. Long-Range Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: Cyclometallated Iridium Catalysts for the Mild and Rapid Dehydrogenation of Formic Acid. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1234–1244. <https://doi.org/10.1039/c2sc21923a>.
- (20) Anderson, N. H.; Boncella, J. M.; Tondreau, A. M. Reactivity of Silanes with (^tBuPONOP)Ruthenium Dichloride: Facile Synthesis of Chloro-Silyl Ruthenium Compounds and Formic Acid Decomposition. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 13617–13622. <https://doi.org/10.1002/chem.201703722>.
- (21) Morris, D. J.; Clarkson, G. J.; Wills, M. Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2009**, *28*, 4133–4140. <https://doi.org/10.1021/om900099u>.
- (22) Zell, T.; Butschke, B.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Efficient Hydrogen Liberation from Formic Acid Catalyzed by a Well-Defined Iron Pincer Complex under Mild Conditions. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 8068–8072. <https://doi.org/10.1002/chem.201301383>.
- (23) Bielinski, E. A.; Lagaditis, P. O.; Zhang, Y.; Mercado, B. Q.; Würtele, C.; Bernskoetter, W. H.; Hazari, N.; Schneider, S. Lewis Acid-Assisted Formic Acid Dehydrogenation Using a Pincer-Supported Iron Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10234–10237. <https://doi.org/10.1021/ja505241x>.
- (24) Mellone, I.; Gorgas, N.; Bertini, F.; Peruzzini, M.; Kirchner, K.; Gonsalvi, L.

- Selective Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Fe-PNP Pincer Complexes Based on the 2,6-Diaminopyridine Scaffold. *Organometallics* **2016**, *35*, 3344–3349. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00551>.
- (25) Anderson, N. H.; Boncella, J.; Tondreau, A. M. Manganese-Mediated Formic Acid Dehydrogenation. *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 10557–10560. <https://doi.org/10.1002/chem.201901177>.
- (26) Myers, T. W.; Berben, L. A. Aluminium-Ligand Cooperation Promotes Selective Dehydrogenation of Formic Acid to H₂ and CO₂. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2771–2777. <https://doi.org/10.1039/c4sc01035c>.
- (27) Chauvier, C.; Tlili, A.; Das Neves Gomes, C.; Thuéry, P.; Cantat, T. Metal-Free Dehydrogenation of Formic Acid to H₂ and CO₂ Using Boron-Based Catalysts. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2938–2942. <https://doi.org/10.1039/c5sc00394f>.
- (28) Mellmann, D.; Sponholz, P.; Junge, H.; Beller, M. Formic Acid as a Hydrogen Storage Material-Development of Homogeneous Catalysts for Selective Hydrogen Release. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3954–3988. <https://doi.org/10.1039/c5cs00618j>.
- (29) Baschuk, J. J.; Li, X. Carbon Monoxide Poisoning of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Energy Res.* **2001**, *25*, 695–713. <https://doi.org/10.1002/er.713>.
- (30) Gärtner, D.; Sandl, S.; von Wangelin, A. J. Homogeneous vs. Heterogeneous: Mechanistic Insights into Iron Group Metal-Catalyzed Reductions from Poisoning Experiments. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3502–3514. <https://doi.org/10.1039/d0cy00644k>.
- (31) Menendez-Rodriguez, G.; Zaccaria, F.; Tensi, L.; Zuccaccia, C.; Belanzoni, P.; Macchioni, A. Understanding the Deactivation Pathways of Iridium(III) Pyridine-Carboxiamide Catalysts for Formic Acid Dehydrogenation. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 2050–2064. <https://doi.org/10.1002/chem.202003911>.
- (32) Man on the moon tech <https://www.manonthemoontech.com/>.

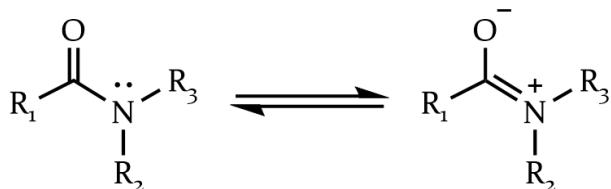
- (33) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
<https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- (34) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (35) 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.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (36) Johnson, E. R.; Becke, A. D. A Post-Hartree-Fock Model of Intermolecular Interactions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
<https://doi.org/10.1063/1.1949201>.
- (37) Miertuš, S.; Tomasi, J. Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)85072-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85072-6).
- (38) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of AB Initio Molecular Potentials for the Revision of Solvent Effects. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2).
- (39) 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.
<https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- (40) Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. Mechanistic Studies on the Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by an Ir-PNP Complex. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742–6750.
<https://doi.org/10.1021/om2010172>.

Capítulo 5

Reducción de formamidas catalizada por complejos Ir-NSi^{tBu}

5.1. Hidrosililación de amidas

Las aminas son productos químicos de gran interés industrial debido a sus numerosas y diferentes aplicaciones.^{1,2} Estas moléculas se preparan comúnmente mediante la reducción estequiométrica de amidas con hidruros metálicos. Sin embargo, la aplicación de este tipo de agentes reductores a escala industrial presenta dos inconvenientes de cierta importancia: i) la generación de grandes cantidades de residuos, y ii) los hidruros metálicos son sensibles al aire y a la humedad, por lo que requieren el empleo de atmósfera inerte.³ Las amidas son moléculas termodinámicamente estables consecuencia de la estabilización por resonancia (Esquema 5.1). Su reducción puede no ser quimioselectiva y conducir a la formación de alcoholes por ruptura del enlace C-N, o aminas a través de la ruptura del enlace C-O. Es por esto por lo que el desarrollo de sistemas catalíticos que permitan la reducción selectiva de amidas en aminas en condiciones de reacción suaves constituye un importante campo de investigación.



Esquema 5.1. Estabilización por resonancia del grupo amida.

Durante los últimos años se han publicado ejemplos de catalizadores homogéneos eficientes en la reducción de amidas utilizando hidrógeno,⁴⁻⁷ hidroboranos⁸⁻¹¹ o hidrosilanos¹²⁻¹⁴ como agentes reductores. En este contexto, la reducción catalítica de amidas con hidrosilanos es una metodología de gran interés en la síntesis de aminas, especialmente porque los organosilanos son normalmente estables, fáciles de manejar y, además, los enlaces Si-H se activan fácilmente en presencia de un catalizador adecuado y en condiciones suaves de reacción. Sin embargo, cabe señalar que las amidas son, por lo general, menos reactivas frente a la hidrosililación de otras moléculas que también contienen grupos C=O, como aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos.¹⁵

El primer ejemplo de reducción catalítica de amidas a aminas, utilizando hidrosilanos como reductores, fue descrito en el año 1962 por Calas *et al.*¹⁶ En dicho estudio, los autores demostraron que la especie ZnCl₂ catalizaba la reducción de las amidas RCONEt₂ (R = Me, Et, ⁿPr, Ph) a la correspondiente amina (RCH₂NEt₂) empleando HSiEt₃ como agente reductor, aunque el proceso requería mantener altas temperaturas (418 K) durante varios días para conseguir rendimientos entre el 60 y 87%. En 1998, Ito *et al.* describieron que el complejo [RhH(CO)(PPh₃)₃] (0.1 mol %) cataliza la reducción de amidas terciarias con H₂SiEt₂ a la correspondiente amina en condiciones menos drásticas de temperatura, siendo posible obtener buenos resultados a temperatura ambiente.¹⁷ Desde entonces, se ha publicado una gran variedad de estudios sobre catalizadores homogéneos eficientes en la reducción de amidas con hidrosilanos basados en metales de transición o ácidos de Lewis.^{14,18,19}

En este contexto, como continuación de nuestros estudios sobre la aplicación de complejos de iridio en la reducción catalítica de moléculas orgánicas insaturadas con hidrosilanos, hemos encontrado que las especies de iridio(III) con el ligando monoaniónico bidentado NSi^{tBu} (Figura 5.1) son catalizadores efectivos en la reducción de formamidas a la correspondiente metilamina en condiciones suaves de reacción y baja carga de catalizador (0.5 mol %). Además, la naturaleza del ligando auxiliar influye en la selectividad del proceso. Así, mientras que la utilización del derivado cloruro permite obtener selectivamente el correspondiente *O*-sililhemiaminal; el derivado triflato cataliza selectivamente la reducción de amidas hacia la metilamina.

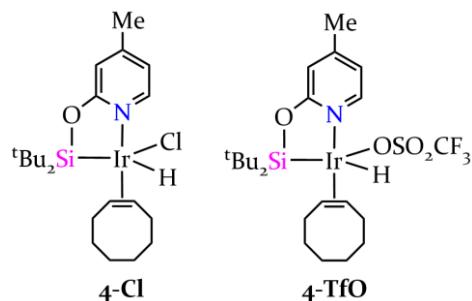


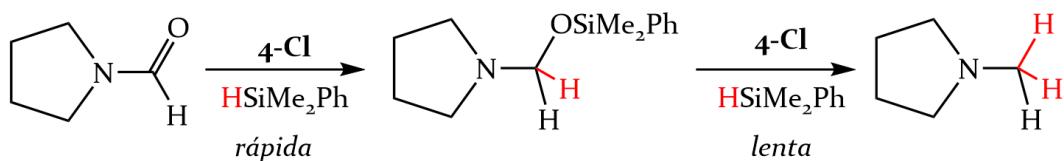
Figura 5.1. Estructura de los complejos de iridio(III) 4-Cl y 4-TfO.

5.2. Reducción de formamidas con hidrosilanos catalizada por complejos Ir- NSi^{tBu}

El seguimiento mediante espectroscopía de RMN de ^1H de la reducción de *N*-formilpirrolidina con dos equivalentes de HSiMe_2Ph en C_6D_6 a temperatura ambiente en presencia de cantidades catalíticas de los complejos **4-Cl** o **4-TfO** demuestra que, en ambos casos, estos complejos son precursores catalíticos que facilitan la reducción selectiva de *N*-formilpirrolidina a *N*-metilpirrolidina.

Cuando se realiza la reacción utilizando el complejo **4-Cl** (5.0 mol %) como precursor catalítico, se observa la transformación inmediata de la formamida en el correspondiente derivado *O*-silikhemiaminal $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$, que continúa reaccionando con el silano presente en la disolución para dar lugar a la formación de la metilamina $(\text{CH}_2)_4\text{NMe}$, junto con $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ (Esquema 5.2). Sin embargo, cuando se emplea **4-TfO** (5.0 mol %) como precursor catalítico, la reacción conduce directamente a la formación de la metilamina y el siloxano correspondiente, sin llegar a observarse el *O*-silikhemiaminal. El segundo paso, que implica la transformación del *O*-silikhemiaminal en metilamina, es mucho más rápido cuando se utiliza **4-TfO** como precursor catalítico.

La conversión total de *N*-formilpirrolidina en *N*-metilpirrolidina usando **4-TfO** se consigue en tan sólo una hora; mientras que cuando se utiliza **4-Cl** son necesarias cuatro horas. Por tanto, **4-TfO** es más activo que **4-Cl**.



Esquema 5.2. Reducción catalítica de *N*-formilpirrolidina con HSiMe_2Ph en presencia de **4-Cl** (5.0 mol %).

La especie $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ ha sido caracterizada mediante espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . La señal más característica en su espectro de RMN

de ^1H es un singlete a δ 4.52 ppm que corresponde a los protones del grupo metilénico $\text{CH}_2\text{-O}$, cuyo carbono aparece como un singlete a δ 77.5 ppm en el espectro de APT de ^{13}C . La presencia del grupo sililo se demuestra por la correlación observada en el espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si de la señal del grupo metilénico con una señal que resuena a δ 4.7 ppm en el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (Figura 5.2).

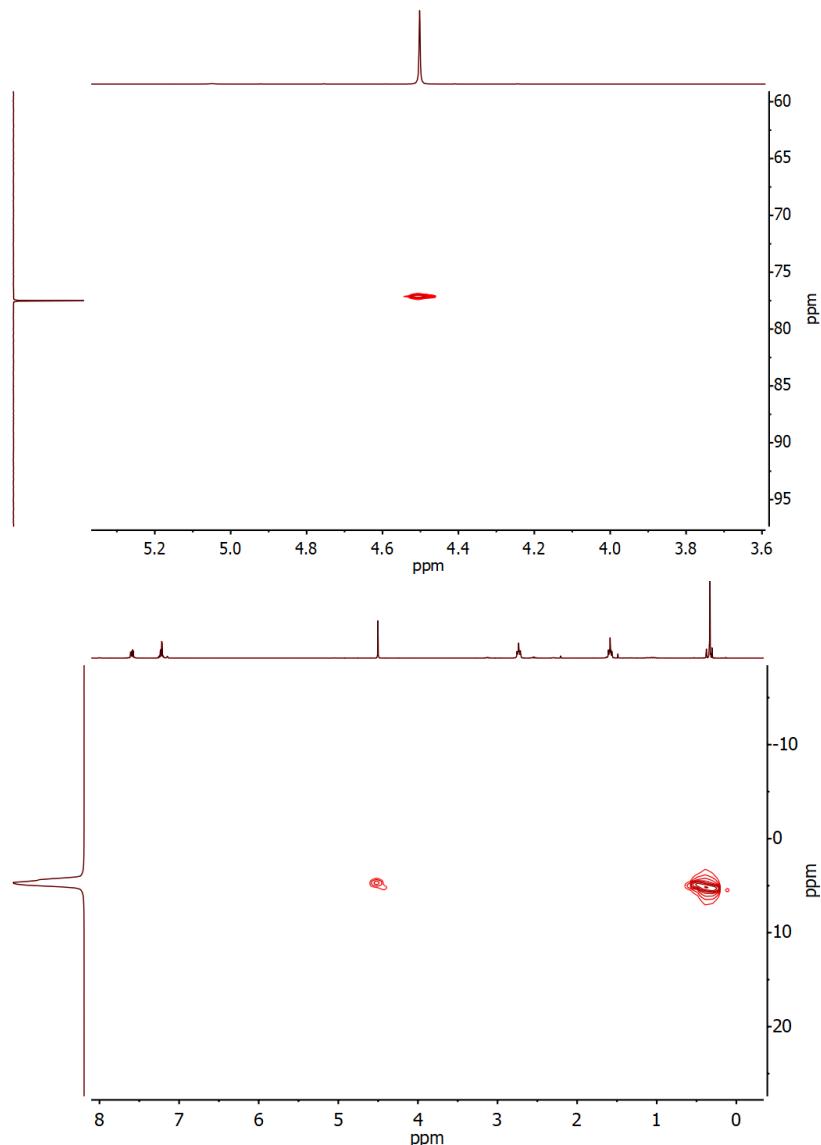


Figura 5.2. (Arriba) Región del espectro de HSQC ^1H - ^{13}C de $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ con la correlación del fragmento $-\text{CH}_2\text{O}-$. (Abajo) Espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si de $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ donde aparece la correlación del fragmento $\text{CH}_2\text{O-Si}$.

En los espectros de RMN de ^1H de las reacciones catalíticas se observa, además, una señal que resuena a δ 1.50 ppm, que correlaciona en el espectro de HSQC

$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ con otra señal que aparece a δ 27.0 ppm en el espectro de APT de ^{13}C . Estos datos demuestran la presencia de ciclooctano, cuya formación proviene de la hidrogenación del ligando COE durante el proceso de activación del precursor catalítico.

Para explorar el efecto de la concentración del catalizador, se realizaron experimentos reduciendo la carga de los complejos **4-Cl** y **4-TfO** al 0.5 mol % a temperatura ambiente. Los resultados de estos estudios son similares a los observados empleando una concentración de 5 mol % del precursor catalítico, esto es, la transformación en pocos minutos de la formamida en el correspondiente sililhemiaminal, seguida de la lenta transformación de dicho sililhemiaminal en *N*-metilpirrolidina cuando se utiliza **4-Cl**, y la aparente conversión directa de la formamida inicial en *N*-metilpirrolidina cuando se emplea **4-TfO** como precursor catalítico (Figura 5.2). Estos resultados nos permiten concluir que es posible conseguir una actividad catalítica razonable con una carga de tan sólo el 0.5 mol %.

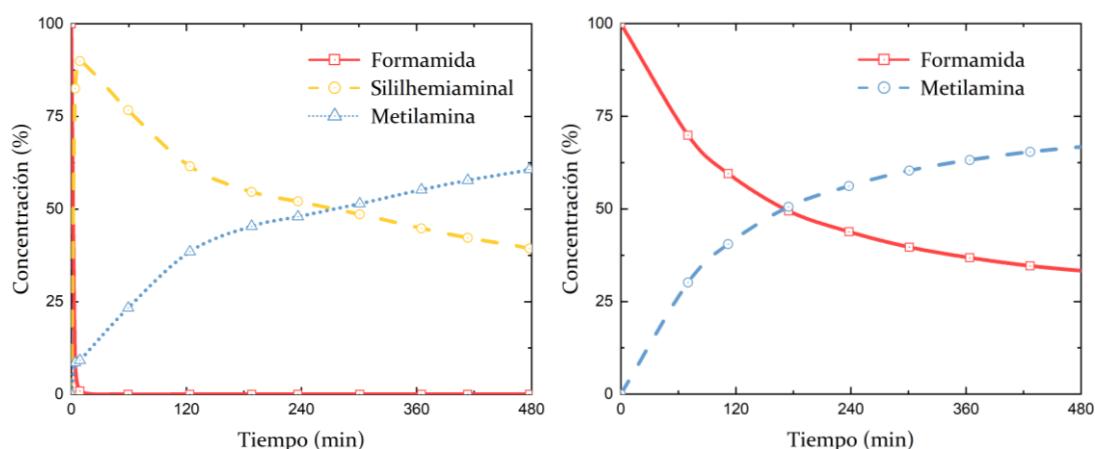


Figura 5.3. Concentración vs tiempo en la reacción de *N*-formilpirrolidina con dos equivalentes de HSiMe_2Ph en C_6D_6 a temperatura ambiente en presencia de **4-Cl** (0.5 mol %) (Izquierda), o en presencia de **4-TfO** (0.5 mol %) (Derecha).

5.2.1. Reducción de formamidas en presencia de **4-Cl**

Las especies de tipo *O*-sililhemiaminal han sido propuestas como intermedios altamente reactivos en la reducción de amidas a aminas con hidrosilanos.²⁰⁻²⁴ No obstante, son muy pocos los ejemplos de catalizadores que permiten su obtención

selectiva. Por ello, los resultados descritos anteriormente nos motivaron a explorar el potencial de **4-Cl** como precursor catalítico para la síntesis de *O*-silylhemiaminales a partir de la reducción de formamidas con un equivalente de HSiMe₂Ph (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Resultados de la reacción de formamidas con 1 eq. de HSiMe₂Ph en C₆D₆ a 298 K usando **4-Cl** (0.5 mol %) como precursor catalítico. ^a % de hemiaminal calculado por integración en RMN de ¹H a partir de la amida inicial. ^b Mezcla 4:1 de hemiaminal/metilamina. ^c Rápido avance inicial, seguido de un estancamiento.

Formamida	t (h)	Conversión (%) ^a	TOF _{1/2} (h ⁻¹)
<i>N</i> -formilpirrolidina	0.8	>99	750
<i>N,N</i> -dimetilformamida	6	>99	240
<i>N</i> -fenil- <i>N</i> -metilformamida	24	98	15
<i>N,N</i> -difenilformamida	24	50	4.2
<i>N,N</i> -diisopropilformamida	16	82 ^b	600 ^c

Así pues, el estudio mediante espectroscopía de RMN de ¹H de las reacciones de *N*-formilpirrolidina, *N,N*-dimetilformamida y *N*-fenil-*N*-metilformamida con un equivalente de HSiMe₂Ph a temperatura ambiente en C₆D₆ y en presencia de **4-Cl** (0.5 mol %) demuestra que en todos los casos se produce selectivamente la formación cuantitativa del correspondiente *O*-silylhemiaminal tras 0.8 h, 6 h y 24 h, respectivamente. La reacción con *N,N*-difenilformamida también es selectiva hacia la formación del hemiaminal; sin embargo, el proceso es mucho más lento que en los casos anteriores, con una conversión de 50% tras 24 h de reacción. En las mismas condiciones, la reducción selectiva de *N,N*-diisopropilamida no es posible, observándose tras 16 h de reacción una conversión del 82% de la formamida para dar una mezcla de los correspondientes hemiaminal (80%) y metilamina (20%).

La selectividad del proceso depende de la temperatura. De hecho, en las mismas condiciones, pero calentando a 323 K, la reacción de *N*-formilpirrolidina con un equivalente de HSiMe₂Ph produce inevitablemente la formación de una mezcla

de la correspondiente metilamina junto con *O*-silylhemiaminal. Por tanto, se requiere trabajar a temperatura ambiente para obtener los correspondientes *O*-silylhemiaminales de forma selectiva.

Por otro lado, la actividad de las reacciones de *N*-formilpirrolidina, *N,N*-dimetilformamida y *N,N*-diisopropilamida con dos equivalentes de HSiMe_2Ph catalizadas por el precursor **4-Cl** incrementa con la temperatura, de modo que tiene lugar la conversión total de la formamida inicial al correspondiente *O*-silylhemiaminal en unos pocos minutos. Sin embargo, la reducción subsiguiente hacia la metilamina es notablemente más lenta. De hecho, después de 14 h de reacción, sólo se observa la formación de un 80, 15 y 23% de la correspondiente metilamina, respectivamente.

5.2.2. Reducción de formamidas en presencia de **4-TfO**

A diferencia del caso anterior, la reacción de *N*-formilpirrolidina con un equivalente de HSiMe_2Ph en presencia de **4-TfO** (0.5 mol %) en C_6D_6 conduce a la formación de una mezcla de la correspondiente metilamina y de la formamida inicial sin reaccionar, sin llegar a observarse el intermedio hemiaminal. Estos resultados nos llevaron a explorar el potencial del complejo **4-TfO** como precursor catalítico en la reducción de formamidas.

Se han estudiado las reacciones de *N*-formilpirrolidina, *N,N*-dimetilformamida, *N*-fenil-*N*-metilformamida, *N,N*-difenilformamida y *N,N*-diisopropilformamida con dos equivalentes de HSiMe_2Ph en presencia de **4-TfO** (0.5 mol %) mediante espectroscopía de RMN de ^1H a una temperatura de 323 K (Tabla 5.2). Estos estudios nos permitieron concluir que, en estas condiciones y en todos los casos, es posible obtener la reducción selectiva de formamidas hacia la correspondiente metilamina y un $\text{TOF}_{\text{máx}}$ de 4000 h^{-1} .

Tabla 5.2. Resultados de la reducción de formamidas a metilaminas con 2 eq. de HSiMe₂Ph en C₆D₆ a 323 K utilizando **4-TfO** (0.5 mol %) como precursor catalítico.
a % de amina calculado por integración en RMN de ¹H a partir de la amida inicial.

Formamida	t (h)	Conversión (%) ^a	TOF _{1/2} (h ⁻¹)
<i>N</i> -formilpirrolidina	0.25	>99	4000
<i>N,N</i> -dimetilformamida	8.5	>99	50
<i>N</i> -fenil- <i>N</i> -metilformamida	15	90	120
<i>N,N</i> -difenilformamida	15	70	15
<i>N,N</i> -diisopropilformamida	2.5	>99	343

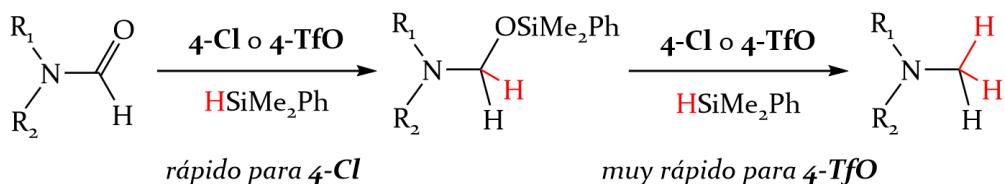
Estos datos apuntan a que la naturaleza de la formamida influye notablemente en los resultados de la reacción catalítica. En efecto, mientras que en la reducción de la *N*-formilpirrolidina a metilamina sólo se requieren unos pocos minutos, la transformación de otras amidas requiere varias horas. Dicho comportamiento puede ser debido a una combinación de factores estéricos y electrónicos. Por ejemplo, llama la atención que la reducción de *N,N*-dimetilformamida requiere más tiempo que la de *N,N*-diisopropilformamida. Esto no puede ser atribuido a factores estéricos, ya que el grupo formilo en esta última está más impedido que en la primera. Este hecho y la baja reactividad observada para la *N,N*-difenilformamida demuestran que el carácter nucleofílico del átomo de oxígeno del grupo formilo, independientemente del impedimento estérico alrededor del nitrógeno, ejerce una influencia positiva sobre la actividad catalítica de los sistemas basados en **4-Cl** y **4-TfO**.

En definitiva, esto sugiere que la reducción de formamidas catalizada por complejos de tipo Ir-NSi^{tBu} tiene lugar a través de un mecanismo de activación no clásico, similar a los propuestos para otros catalizadores de iridio(III).²⁵

5.3. Conclusiones

Los complejos **4-Cl** y **4-TfO** han demostrado ser precursores catalíticos efectivos en la reducción selectiva de formamidas con HSiMe_2Ph . Es destacable que se requiere una baja carga de precursor catalítico y que la reacción funciona sin la presencia de aditivos. En efecto, en presencia de **4-Cl** (0.5 mol %) y a temperatura ambiente, la reacción de formamida con un equivalente del silano es altamente selectiva hacia la formación del correspondiente *O*-sililhemiaminal. Por otro lado, el complejo **4-TfO** (0.5 mol %) permite obtener selectivamente la correspondiente metilamina por reacción de formamidas con dos equivalentes de silano.

Cabe mencionar que la reacción de formamidas con dos equivalentes de HSiMe_2Ph en presencia de **4-Cl** (0.5 mol %) produce la inmediata transformación de la formamida inicial en el derivado *O*-sililhemiaminal, que una vez formado reacciona lentamente con el equivalente de silano restante y da lugar a la correspondiente metilamina. En cambio, la reacción de formamidas con un equivalente de HSiMe_2Ph en presencia de **4-TfO** produce la transformación directa a la correspondiente metilamina, sin observarse la formación del intermedio *O*-sililhemiaminal. Esto indica, por un lado, que para el derivado cloruro el primer paso de reducción es muy rápido, estando la reacción limitada por el segundo paso a la metilamina, que es más bien lento. Por otro lado, para el derivado triflato es el primer paso el paso limitante de la reacción, siendo el segundo paso muy rápido (Esquema 5.3). Finalmente, la naturaleza de la amida también influye en la actividad del sistema catalítico: amidas con sustituyentes aromáticos requieren un mayor tiempo de reacción, en comparación con las amidas alifáticas.



Esquema 5.3. Proceso de reducción de formamidas con dos equivalentes de HSiMe_2Ph en presencia de **4-Cl** o **4-TfO**.

5.4. Metodología

Todas las reacciones y manipulaciones se han realizado bajo atmósfera inerte de argón utilizando técnicas de tipo Schlenk o en caja seca MBraun Unilab. Los disolventes orgánicos se han secado siguiendo los procedimientos estándar y destilados bajo argón antes de utilizarlos u obtenidos libres de agua y oxígeno de un sistema de purificación de disolventes (Innovative Technologies). Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ²⁹Si han sido obtenidos en espectrómetros Bruker AV 500, AV 400, AV 300 o ARX 300. Los desplazamientos químicos (δ), expresados en ppm, se encuentran referenciados respecto a TMS utilizando la señal del correspondiente disolvente deuterado. Las constantes de acoplamiento (J), expresadas en Hz, se toman de la multiplicidad aparente de los picos. Las formamidas han sido purificadas por tratamiento con tamiz molecular (4 Å) durante unas 24 horas antes de ser utilizadas.

Procedimiento para la reducción de formamidas con HSiMe₂Ph en presencia de 4-Cl, o 4-TfO (5 mol %): En un tubo de RMN se añade el complejo 4-Cl (5.0 mg, 8.48 μ mol) y se disuelve en C₆D₆ (0.5 mL). Despues se añade *N*-formilpirrolidina (16.2 μ L, 0.169 mmol) y HSiMe₂Ph (54.5 μ L, 0.355 mmol). Se sigue el mismo procedimiento con el complejo 4-TfO (5.0 mg, 7.11 μ mol).

Procedimiento general para la reducción de formamidas con HSiMe₂Ph en presencia de 4-Cl, o 4-TfO (0.5 mol %): En un tubo de RMN se añade la cantidad deseada de amida (0.254 mmol) y los correspondientes equivalentes de HSiMe₂Ph (1 eq., 0.254 mmol; 2 eq., 0.508 mmol). A esta mezcla se añade una disolución en C₆D₆ (0.5 mL) del precursor 4-Cl (0.75 mg, 1.27 μ mol). Se sigue el mismo procedimiento con el complejo 4-TfO (0.75 mg, 1.07 μ mol).

Selección de datos de RMN de los productos de las catálisis:

(CH₂)₄NCH₂OSiMe₂Ph: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.61, 7.24 (m, 5H, Ar), 4.52 (s, 2H, CH₂-O), 2.75 (m, 4H, N-CH₂), 1.60 (m, 4H, N-CH₂), 0.35 (s, 6H, CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 77.5 (s, CH₂-O), 48.8 (s, N-CH₂), 24.9 (s, CH₂) -1.3 (s, Si-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 4.7 (s, Si).

Me₂NCH₂OSiMe₂Ph: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.59, 7.24 (m, 5H, Ar), 4.31 (s, 2H, CH₂), 2.29 (s, 3H, N-CH₃), 0.33 (s, 6H, Si-CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 82.6 (s, CH₂), 41.2 (s, N-CH₃), -1.36 (s, Si-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 4.5 (s, Si).

PhMeNCH₂OSiMe₂Ph: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.52 (m, Ar), 7.19 (m, Ph), 6.83 (m, Ph), 4.78 (s, 2H, CH₂), 2.62 (s, 3H, N-CH₃), 0.26 (s, 6H, Si-CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 148.8, 138.2, 133.9, 129.9, 129.3, 128.2, 118.8 y 114.7 (s, Ar), 77.8 (s, CH₂), 37.6 (s, N-CH₃), -1.3 (s, Si-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 5.3 (s, Si).

Ph₂NCH₂OSiMe₂Ph: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 5.16 (s, 2H, CH₂), 0.17 (s, 6H, Si-CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 77.1 (s, CH₂), -1.4 (s, Si-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 6.2 (s, Si).

iPr₂NCH₂OSiMe₂Ph: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 4.61 (s, 2H, CH₂), 3.11 (sp, 2H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, N-CH), 1.11 (d, 12 H, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, ⁱPr), 0.34 (s, 6H, Si-CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 73.3 (s, CH₂), 48.8 (s, N-CH₂), 22.9 (s, ⁱPr), -1.2 (s, Si-CH₃). ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 1.7 (s, Si).

(CH₂)₄NCH₃: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 2.34 (m, 4H, N-CH₂), 2.25 (s, 3H, CH₃), 1.63 (m, 4H, CH₂). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 56.5 (s, N-CH₂), 42.3 (s, N-CH₃), 24.6 (s, CH₂).

N(CH₃)₃: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 2.07 (s, 9H, CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 47.7 (s, N-CH₃).

PhN(CH₃)₂: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 7.27-7.19 (m, 2H, Ar), 6.77 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, Ar), 6.64 (vd, 2H, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, Ar), 2.55 (s, 6H, N-CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 129.4, 117.1 y 113.1 (s, Ar), 40.3 (s, N-CH₃).

Ph₂NCH₃: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 2.93 (s, N-CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 40.1 (s, N-CH₃).

iPr₂NCH₃: ¹H RMN (300 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 2.84 (sp, 2H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, N-CH), 2.09 (s, 3H, N-CH₃), 0.97 (d, 12H, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, CH₃). ¹³C APT (75 MHz, 298 K, C₆D₆): δ 50.7 (s, N-CH), 30.9 (s, N-CH₃), 20.2 (s, CH₃).

5.5. Bibliografía

- (1) Gooßen, L. J.; Huang, L.; Arndt, M.; Gooßen, K.; Heydt, H. Late Transition Metal-Catalyzed Hydroamination and Hydroamidation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596–2697. <https://doi.org/10.1021/cr300389u>.
- (2) Froidevaux, V.; Negrell, C.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14181–14224. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00486>.
- (3) Smith, A. M.; Whyman, R. Review of Methods for the Catalytic Hydrogenation of Carboxamides. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5477–5510. <https://doi.org/10.1021/CR400609M>.
- (4) Cabrero-Antonino, J. R.; Adam, R.; Papa, V.; Beller, M. Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Reduction of Amides and Related Compounds Using Molecular Hydrogen. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17588-5>.
- (5) Yuan, M. L.; Xie, J. H.; Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. Deoxygenative Hydrogenation of Amides Catalyzed by a Well-Defined Iridium Pincer Complex. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3665–3669. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01019>.
- (6) 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. <https://doi.org/10.1021/OP4003278>.
- (7) Dub, P. A.; Ikariya, T. Catalytic Reductive Transformations of Carboxylic and Carbonic Acid Derivatives Using Molecular Hydrogen. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718–1741. <https://doi.org/10.1021/cs300341g>.
- (8) Ye, P.; Shao, Y.; Ye, X.; Zhang, F.; Li, R.; Sun, J.; Xu, B.; Chen, J. Homoleptic Bis(Trimethylsilyl)Amides of Yttrium Complexes Catalyzed Hydroboration Reduction of Amides to Amines. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1306–1310. <https://doi.org/10.1021/ACS.ORGLETT.9B04606>.
- (9) Bisai, M. K.; Gour, K.; Das, T.; Vanka, K.; Sen, S. S. Lithium Compound

- Catalyzed Deoxygenative Hydroboration of Primary, Secondary and Tertiary Amides. *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 2354–2358. <https://doi.org/10.1039/dldt00364j>.
- (10) Yu, C.; Guo, C.; Jiang, L.; Gong, M.; Luo, Y. Deoxygenation of Primary Amides to Amines with Pinacolborane Catalyzed by $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$. *Organometallics* **2021**, *40*, 1201–1206. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.lc00120>.
- (11) Guo, Z.; Pang, T.; Yan, L.; Wei, X.; Chao, J.; Xi, C. CO_2 -Tuned Highly Selective Reduction of Formamides to the Corresponding Methylamines. *Green Chem.* **2021**, *23*, 7534–7538. <https://doi.org/10.1039/dlgc02815d>.
- (12) Li, B.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. Amine Synthesis via Transition Metal Homogeneous Catalysed Hydrosilylation. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57603–57625. <https://doi.org/10.1039/C6RA10494K>.
- (13) Chardon, A.; Morisset, E.; Rouden, J.; Blanchet, J. Recent Advances in Amide Reductions. *Synthesis* **2018**, *50*, 984–997. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1589144>.
- (14) Khalimon, A. Y.; Gudun, K. A.; Hayrapetyan, D. Base Metal Catalysts for Deoxygenative Reduction of Amides to Amines. *Catalysts* **2019**, *9*, 490. <https://doi.org/10.3390/catal9060490>.
- (15) Addis, D.; Das, S.; Junge, K.; Beller, M. Selective Reduction of Carboxylic Acid Derivatives by Catalytic Hydrosilylation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004–6011. <https://doi.org/10.1002/anie.201100145>.
- (16) Calas, R.; Frainnet, É.; Bazouin, A. Nouvelles Applications Des Hydrogénosilanes En Chimie Organique: Passage de La Fonction Amide Primaire Aux Fonctions Amine et Nitrile. *Compt. Rend.* **1962**, *254*, 2357–2359.
- (17) Kuwano, R.; Takahashi, M.; Ito, Y. Reduction of Amides to Amines via Catalytic Hydrosilylation by a Rhodium Complex. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1017–1020. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)10804-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)10804-8).

- (18) Volkov, A.; Tinnis, F.; Slagbrand, T.; Trillo, P.; Adolfsson, H. Chemoselective Reduction of Carboxamides. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6685–6697. <https://doi.org/10.1039/c6cs00244g>.
- (19) Fang, H.; Oestreich, M. Defunctionalisation Catalysed by Boron Lewis Acids. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12604–12615. <https://doi.org/10.1039/d0sc03712e>.
- (20) 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. <https://doi.org/10.1021/ja209567m>.
- (21) Xie, L. G.; Dixon, D. J. Iridium-Catalyzed Reductive Ugi-Type Reactions of Tertiary Amides. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05192-7>.
- (22) Gonzalez, P. E.; Sharma, H. K.; Chakrabarty, S.; Metta-Magaña, A.; Pannell, K. H. Triethylsiloxyethyl-N,N-Dimethylamine, Et₃SiOCH₂NMe₂: A Dimethylaminomethylation (Mannich) Reagent for O–H, S–H, P–H and Aromatic C–H Systems. *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 5610–5616. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700902>.
- (23) Krackl, S.; Someya, C. I.; Enthaler, S. Reductive Cleavage of Amides to Alcohols and Amines Catalyzed by Well-Defined Bimetallic Molybdenum Complexes. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 15267–15271. <https://doi.org/10.1002/chem.201202857>.
- (24) Tahara, A.; Nagashima, H. Recent Topics of Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Tertiary Amides to Silylhemiaminals. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151423. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151423>.
- (25) Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. Non-Classical Hydrosilane Mediated Reductions Promoted by Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 240–266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.003>.

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas de Futuro

6.1. Conclusiones Generales

En esta Tesis se han desarrollado nuevos complejos de iridio(III) con ligandos bidentados NSi capaces de actuar como precursores catalíticos en distintos procesos de gran interés. Así, durante este trabajo se han abordado las distintas etapas de estos procesos, esto es, la síntesis de los ligandos y de los complejos, y su caracterización, así como la optimización y estudio de los proceso catalíticos.

A continuación, se describen brevemente las conclusiones específicas de cada capítulo de esta Memoria:

En el Capítulo 2, se demuestra que los ligandos de tipo κ^2 -NSi estabilizan complejos de iridio(III). Además, la naturaleza de los sustituyentes del átomo de silicio en los ligandos κ^2 -NSi tiene un efecto importante en la geometría y actividad de los complejos resultantes. De hecho, cuando los sustituyentes son grupos metilo o isopropilo es posible la coordinación de dos ligandos κ^2 -NSi. En cambio, cuando los sustituyentes son grupos terbutilo, sólo se incorpora una unidad del correspondiente ligando en la esfera de coordinación del iridio. También se observa que los complejos con sustituyentes metilo, a diferencia de aquellos con sustituyentes isopropilo, tienden a estabilizarse formando complejos dinucleares. Es razonable pensar que este comportamiento es debido al diferente requerimiento espacial de los grupos metilo, isopropilo y terbutilo.

Los estudios de reactividad realizados permiten concluir que el enlace entre el átomo de iridio y el silicio de los ligandos κ^2 -NSi es robusto. Además, las longitudes de enlace se encuentran comprendidas en el intervalo entre 2.25-2.28 Å, valores cortos para ser considerados enlaces Ir-sililo. Por otro lado, estudios teóricos indican que este tipo de enlace puede ser descrito como una situación intermedia entre iridio-sililo/iridio-silileno estabilizados por base.

En el Capítulo 3, se observa cómo estos complejos demostraron ser precursores catalíticos activos en diferentes procesos de hidrosililación, siendo el complejo 2-TFA el precursor catalítico más efectivo, de los estudiados en este trabajo, en reacciones de reducción de CO₂ con silanos. Cabe destacar que la selectividad de

los procesos catalizados por **2-TFA** puede ser fácilmente controlada mediante la modificación de las condiciones de reacción. Así, empleando $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ como reductor, es posible obtener selectivamente el correspondiente silylformiato a presiones mayores de 3 bar, mientras que con una presión de CO_2 de 1 bar se obtiene la especie metoxisilano. De nuevo, se observa el efecto del sustituyente del silicio, ya que el complejo análogo **3-TFA**, con sustituyentes isopropilo, es menos activo que **2-TFA** en este tipo de reacciones.

Llama la atención que utilizando este mismo complejo como precursores catalíticos en presencia del ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ como cocatalizador es posible reducir CO_2 con silanos para obtener selectivamente la correspondiente especie bis(silyl)acetal. Además, una mayor cantidad de este borano permite obtener selectivamente metano como producto de reacción, si bien esta última reacción es lenta y requiere varios días.

En el Capítulo 4, se observa que los complejos **2-TfO** y **3-TfO** son precursores efectivos y altamente selectivos en la deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente. Sin embargo, su aplicación en procesos a gran escala se ve limitada por la descomposición de los catalizadores en las condiciones de reacción, dando lugar a la formación de nanopartículas cristalinas de iridio.

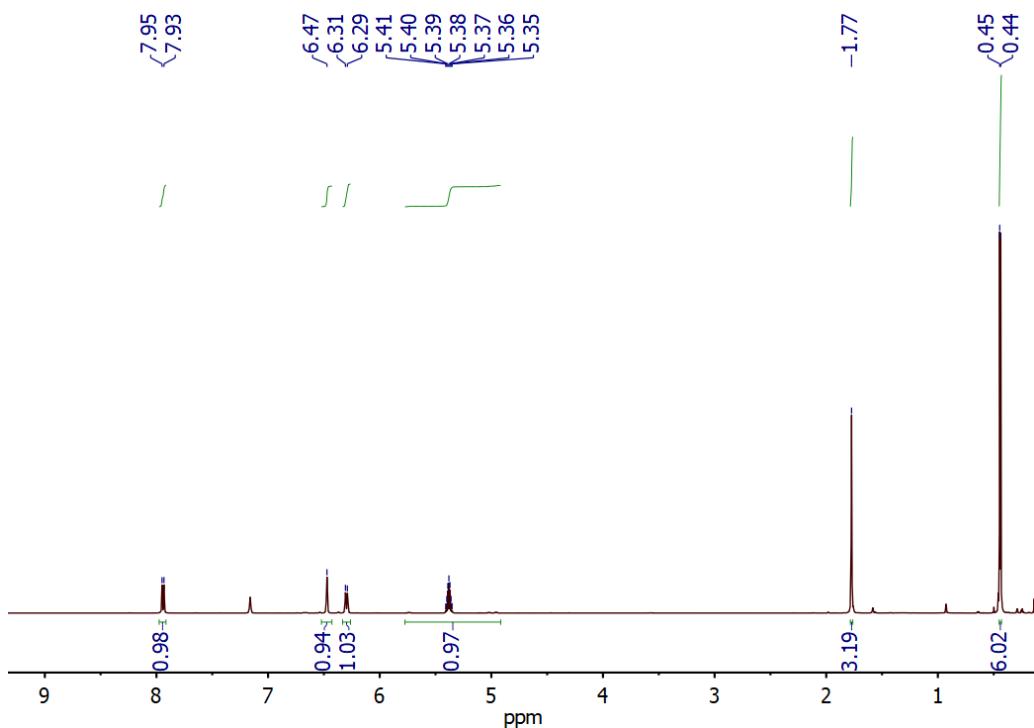
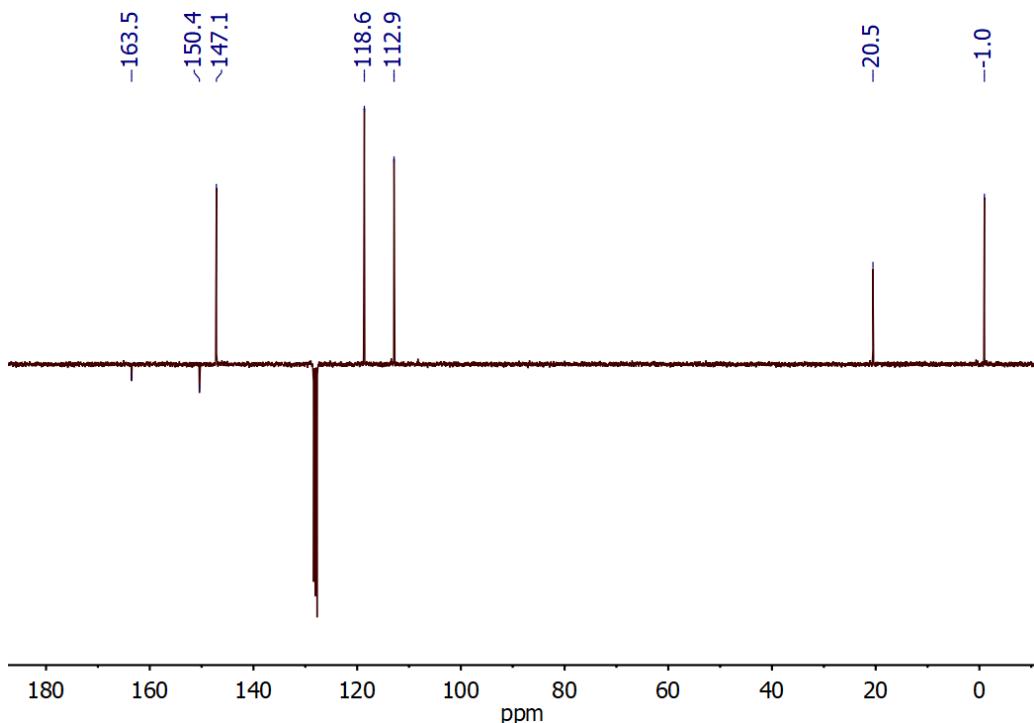
En el Capítulo 5, se observa cómo los complejos **4-Cl** y **4-TfO** con sustituyentes terbutilo en el átomo de silicio, aunque no son precursores activos en procesos de hidrosililación de CO_2 , sí demuestran ser precursores catalíticos eficientes en reacciones de reducción selectiva de formamidas con HSiMe_2Ph . Así, el complejo con el ligando cloro **4-Cl** permite obtener selectivamente la correspondiente especie O-silylhemiaminal, como producto de la hidrosililación de formamidas. Por otro lado, el derivado triflato **4-TfO** es más activo y cataliza la reducción de formamidas con HSiMe_2Ph para dar lugar a la correspondiente metilamina.

6.2. Perspectivas de Futuro

De lo anteriormente recogido podemos concluir que estos sistemas pueden ser prometedores precursores catalíticos en otros procesos químicos de interés. Los ligandos de tipo κ^2 -NSi han demostrado ser muy versátiles permitiendo, a pesar de su relativa simplicidad, obtener complejos con propiedades estructurales y electrónicas muy diferentes. Sin embargo, los complejos aquí descritos son especies de iridio que es un metal noble relativamente caro. Por ello, sería interesante aplicar estos ligandos en la síntesis de catalizadores basados en metales mucho más abundantes y baratos, como son los metales de primera serie de transición (Co, Fe, Ni, etc.).

Por otro lado, sería interesante explorar la capacidad del fragmento 2-piridona para estabilizar especies análogas a las de tipo sililo/silileno aquí descritas, por ejemplo, germilenos, y estudiar el potencial de los complejos resultantes en catálisis.

ANEXOS

1. Anexos Capítulo 2**Figura 1.** Espectro de RMN de ^1H de **1a**.**Figura 2.** Espectro de APT de ^{13}C de **1a**.

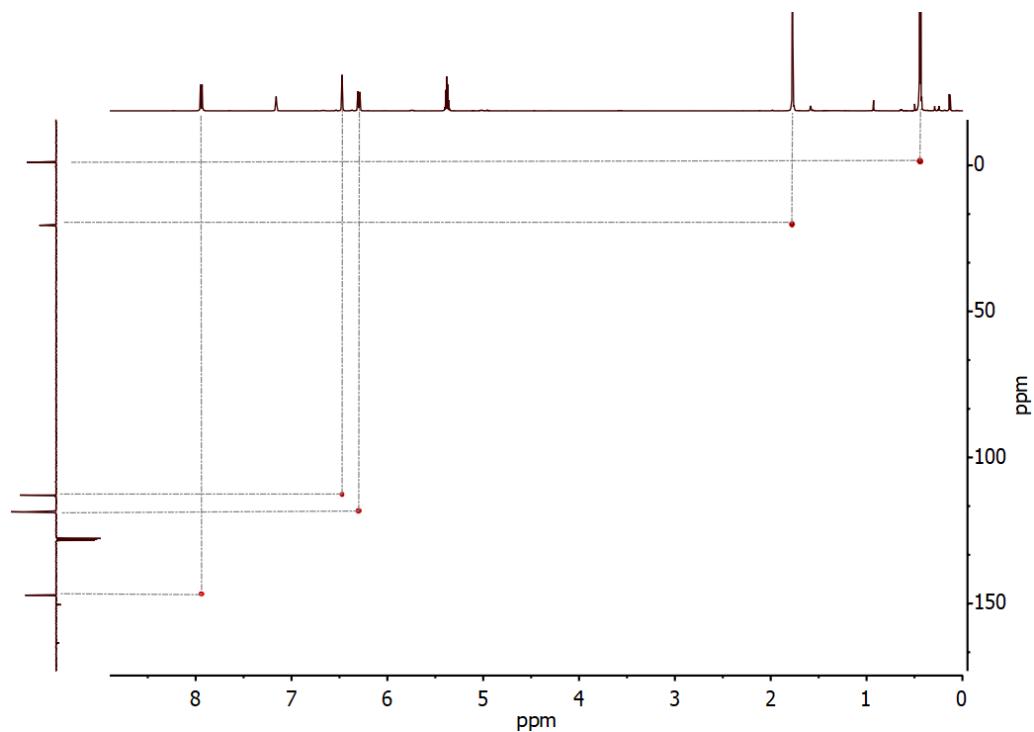


Figura 3. Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C de **1a**.

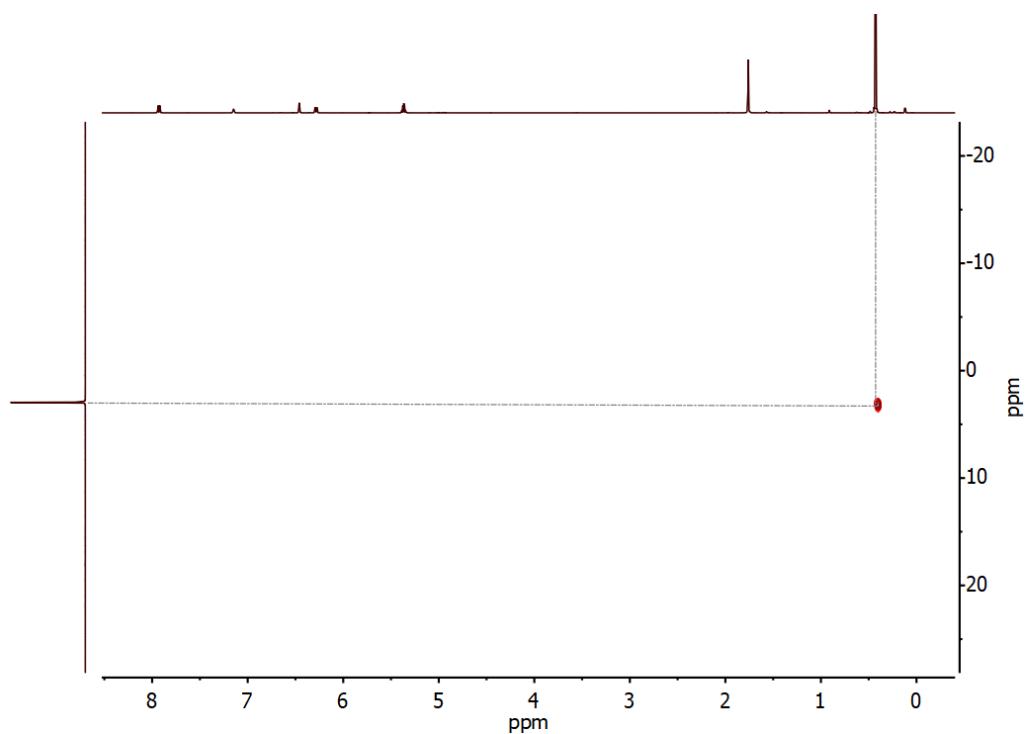


Figura 4. Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{29}Si de **1a**.

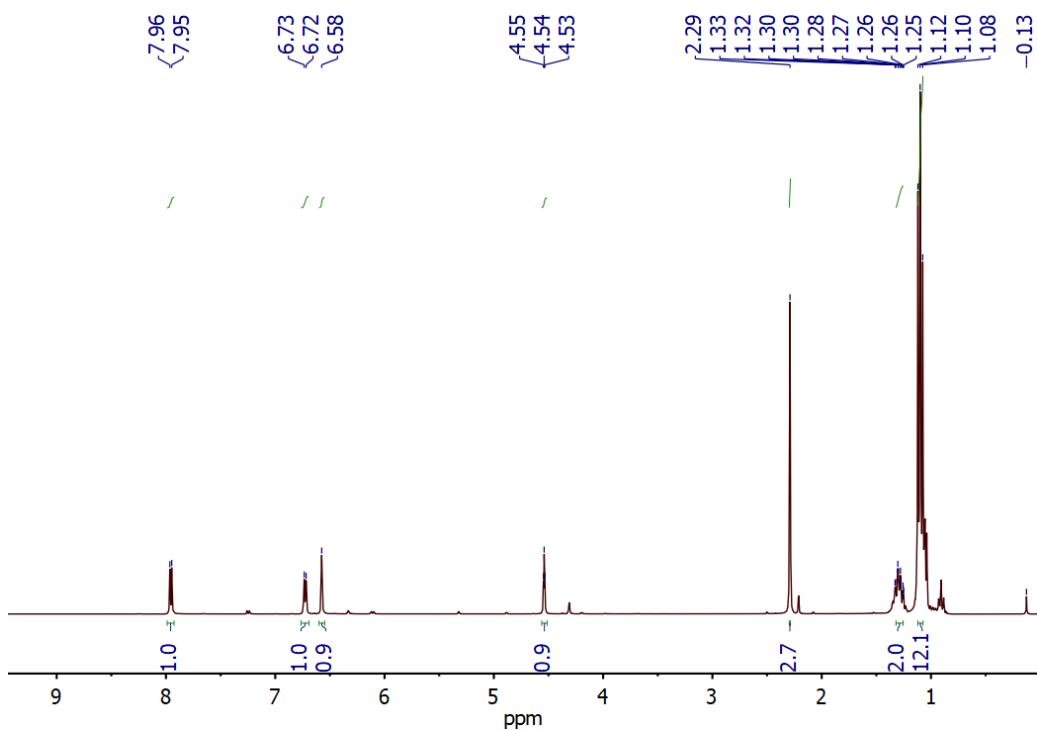


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H de **1b**.

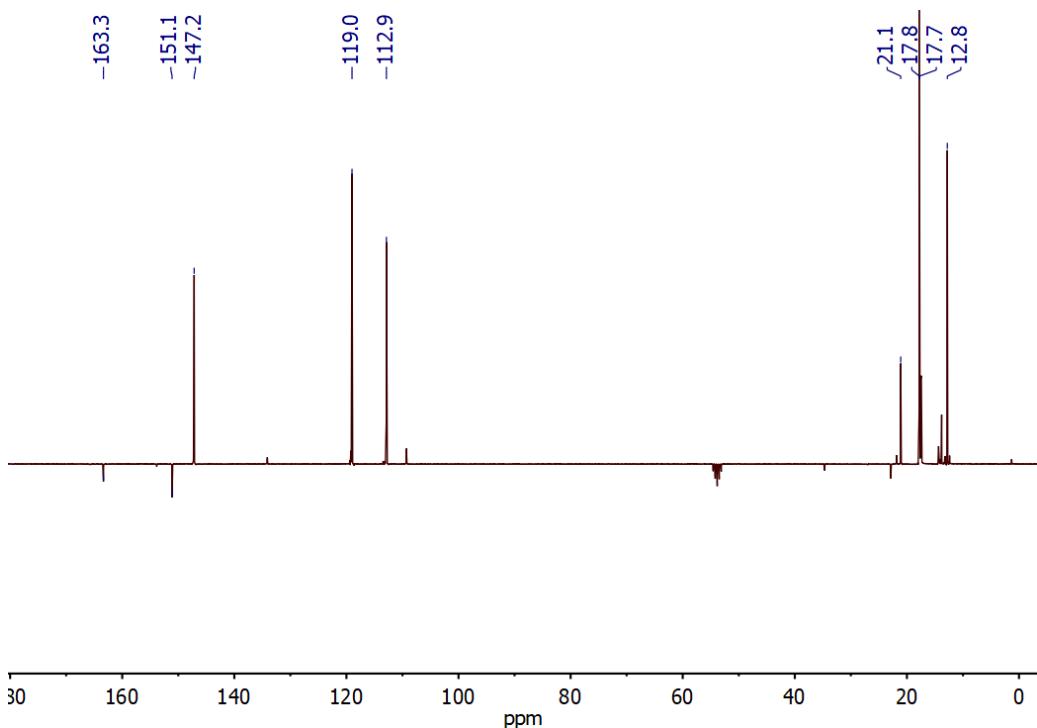


Figura 6. Espectro de APT de ^{13}C de **1b**.

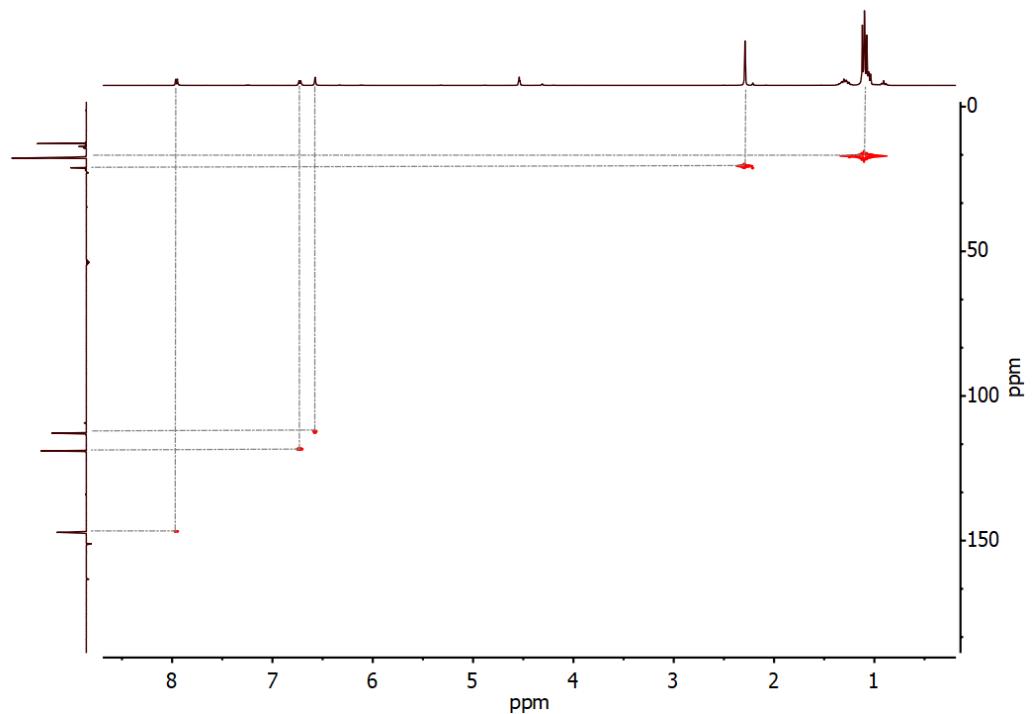


Figura 7. Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C de **1b**.

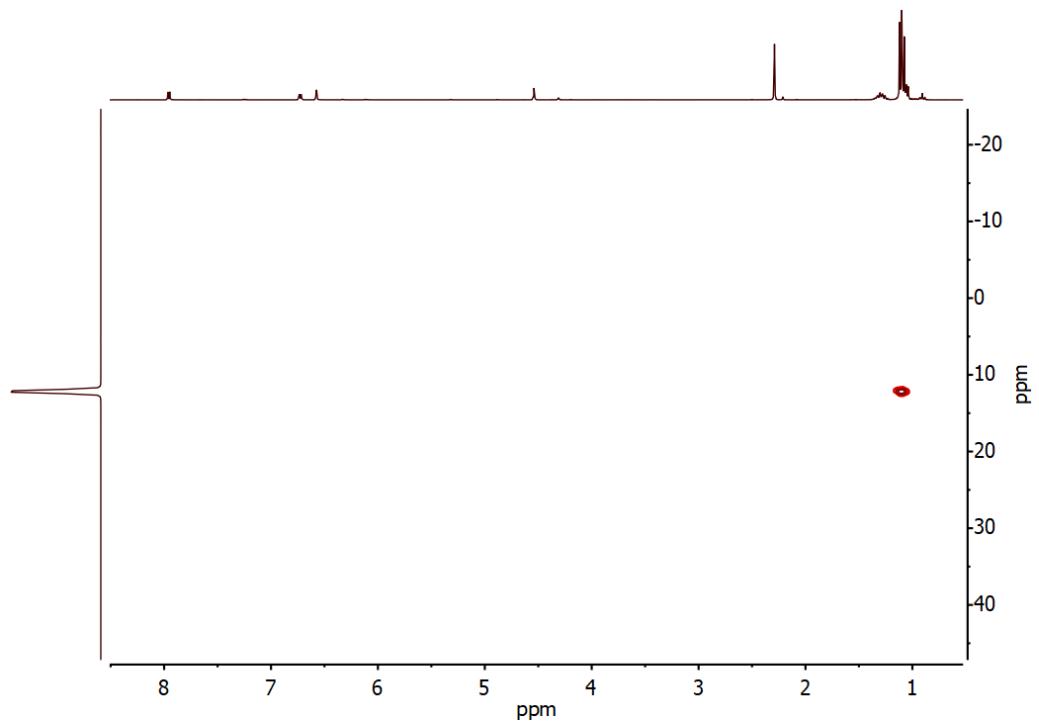


Figura 8. Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{29}Si de **1b**.

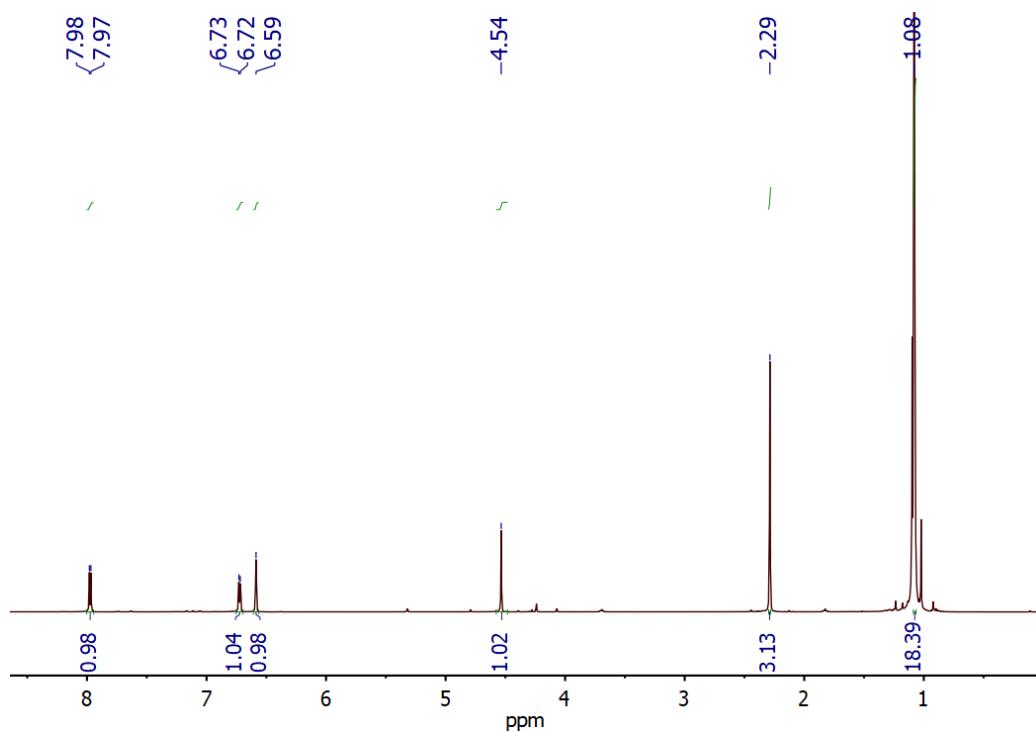


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H de **1c**.

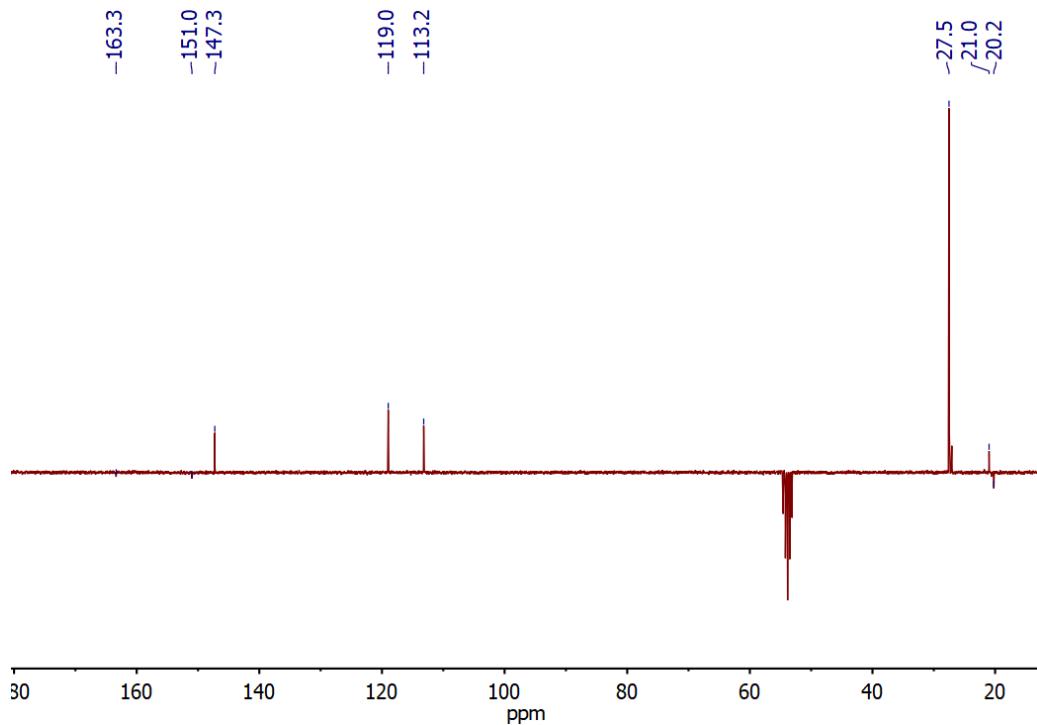


Figura 10. Espectro de APT de ^{13}C de **1c**.

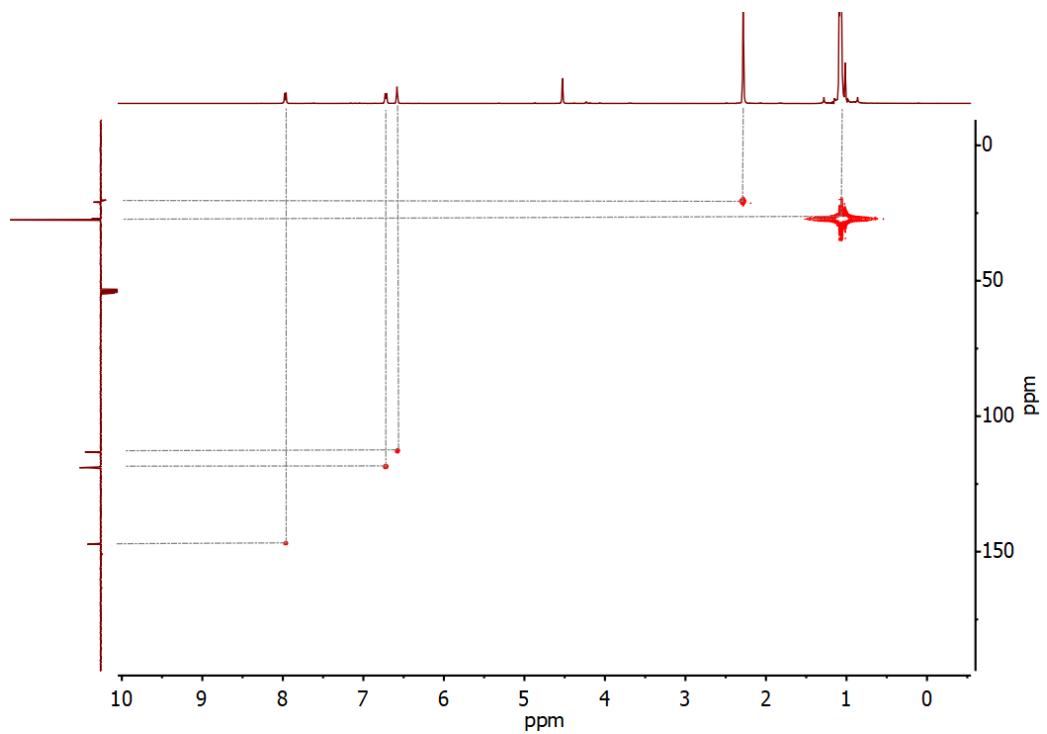


Figura 11. Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C de **1c**.

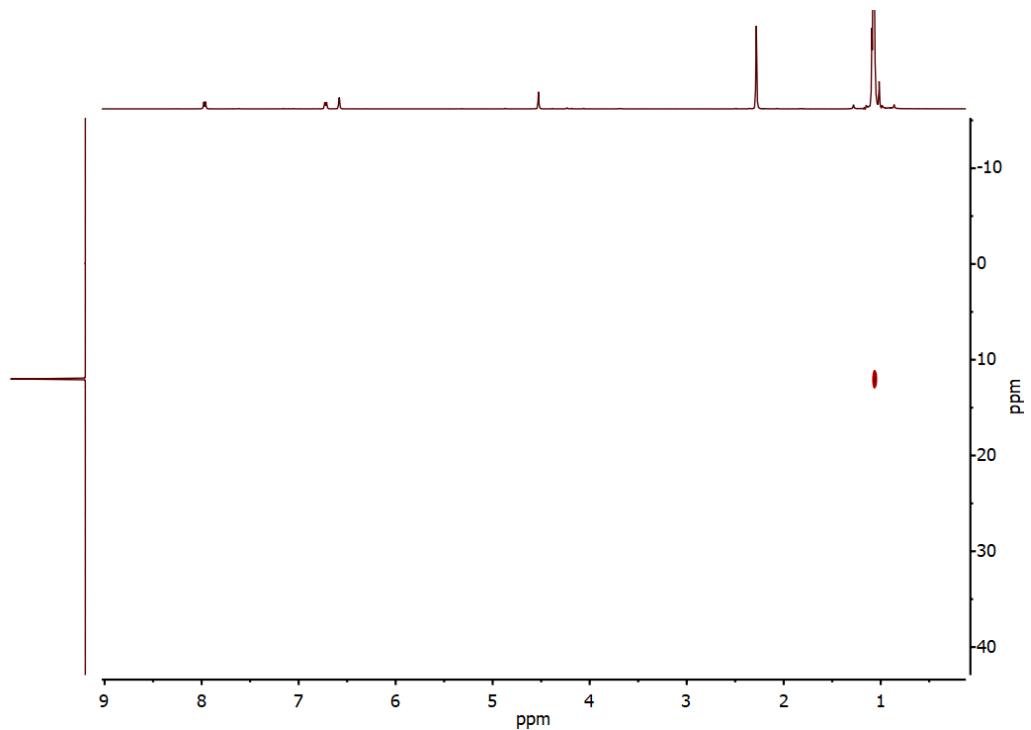


Figura 12. Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{29}Si de **1c**.

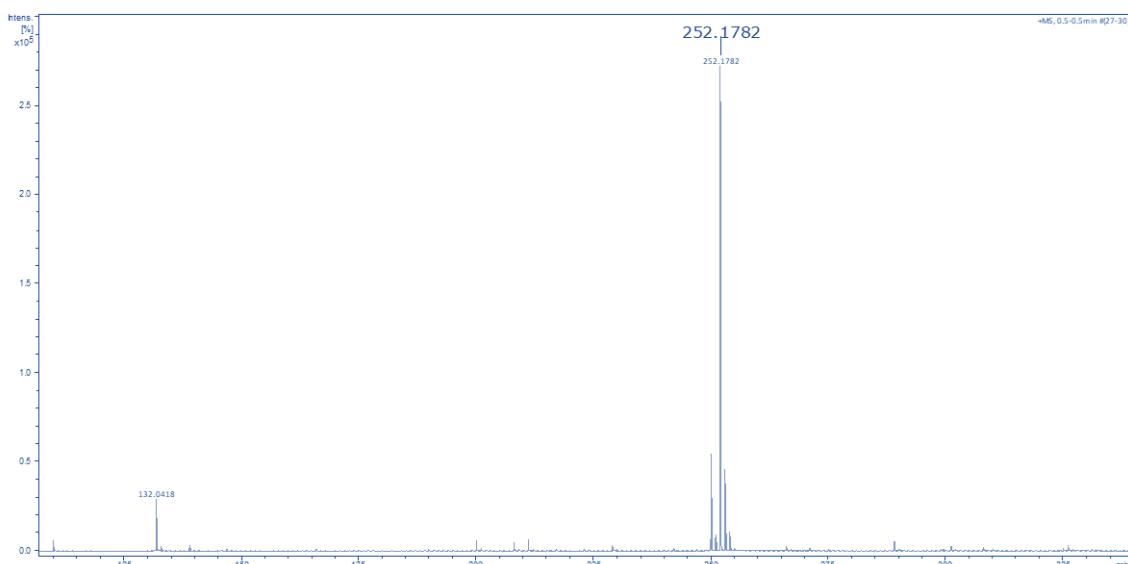


Figura 13. HRMS de **1c** ($M+H$)⁺.

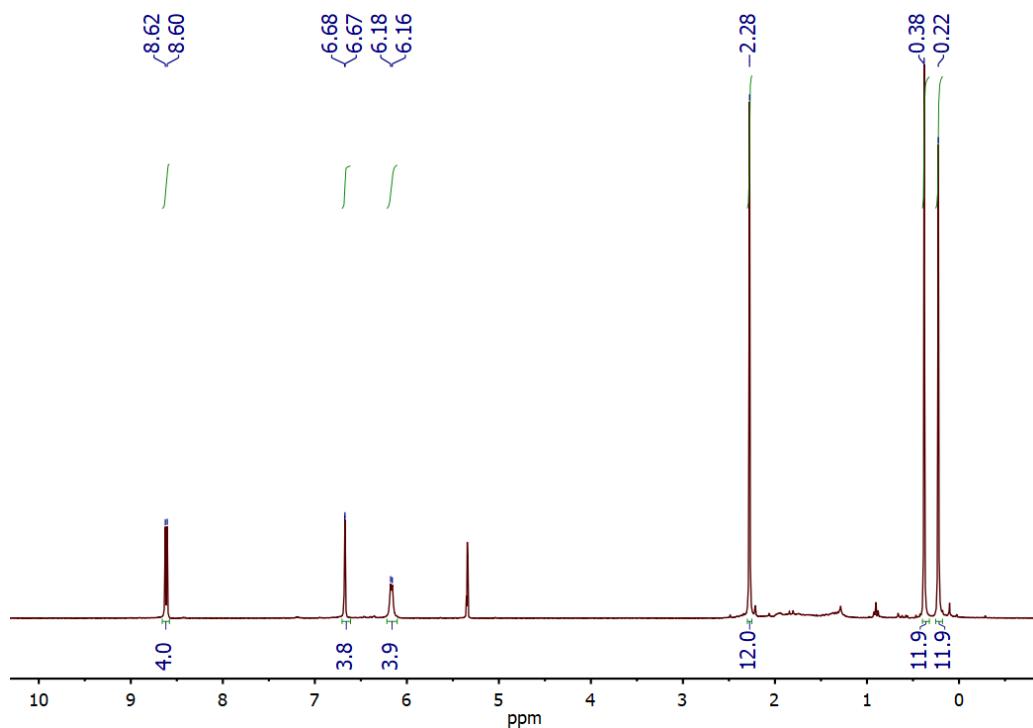


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de **2-Cl**.

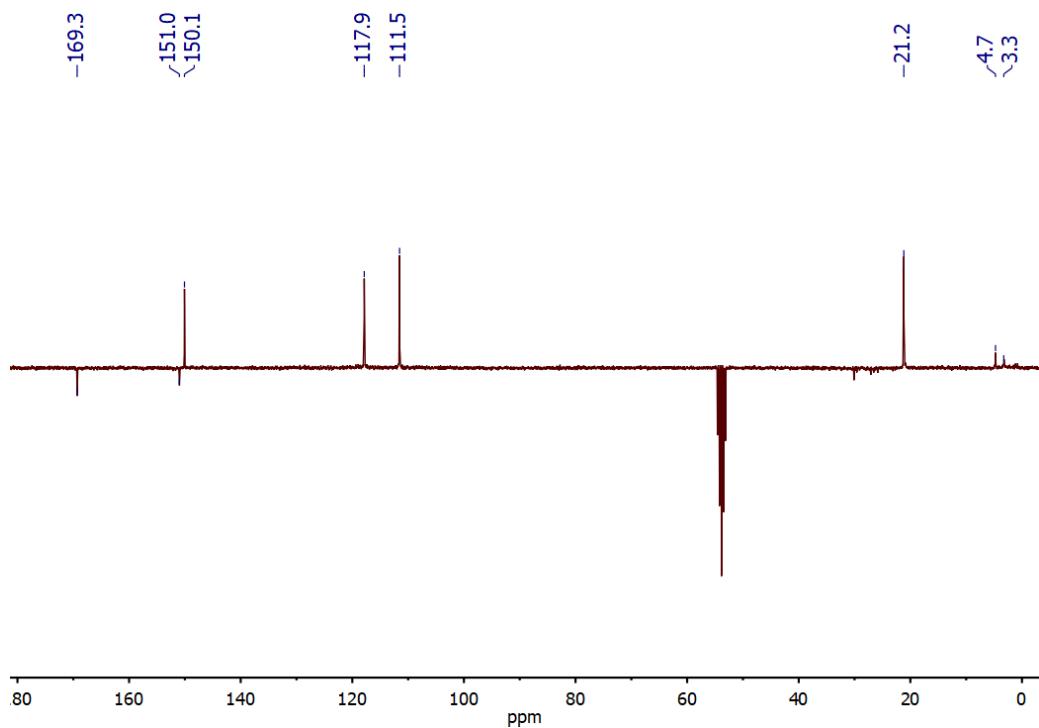


Figura 15. Espectro de APT de ^{13}C de 2-Cl.

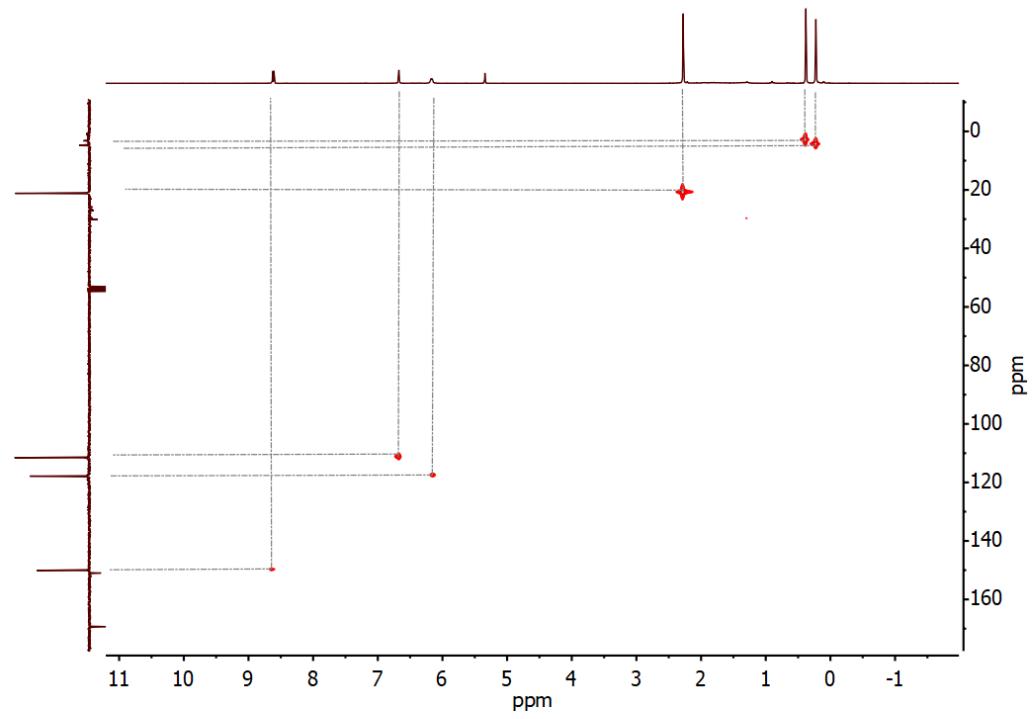


Figura 16. Espectro de RMN de HSQC ^1H - ^{13}C de 2-Cl.

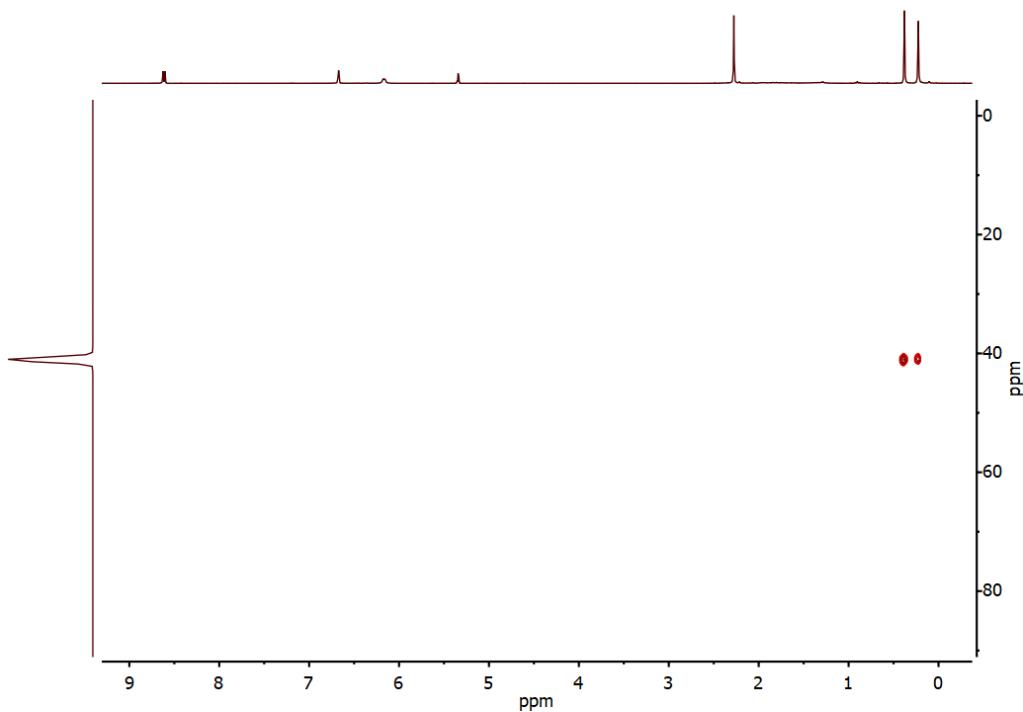


Figura 17. Espectro de RMN de HMBC ^1H - ^{29}Si de 2-Cl.

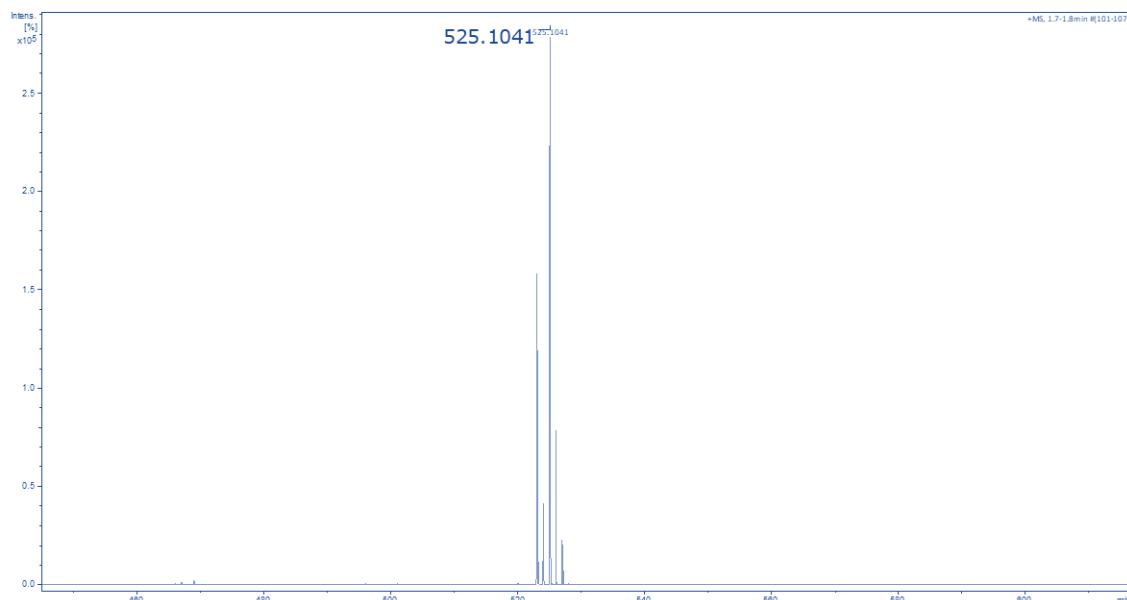


Figura 18. HRMS de 2-Cl.

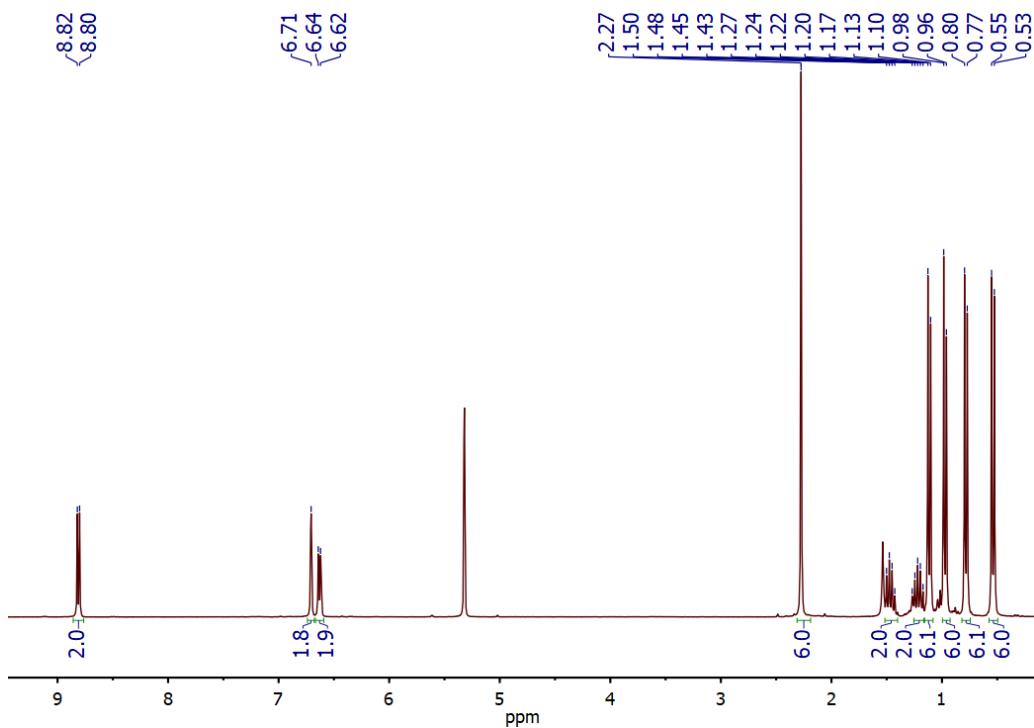


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H de **3-Cl**.

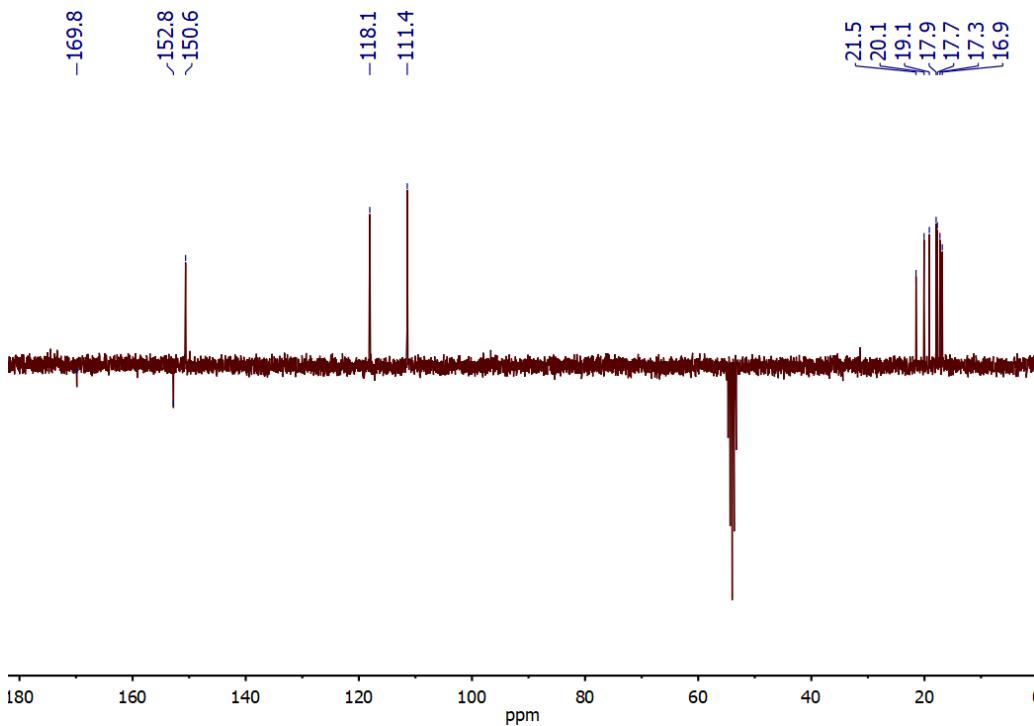


Figura 20. Espectro de APT de ^{13}C de **3-Cl**.

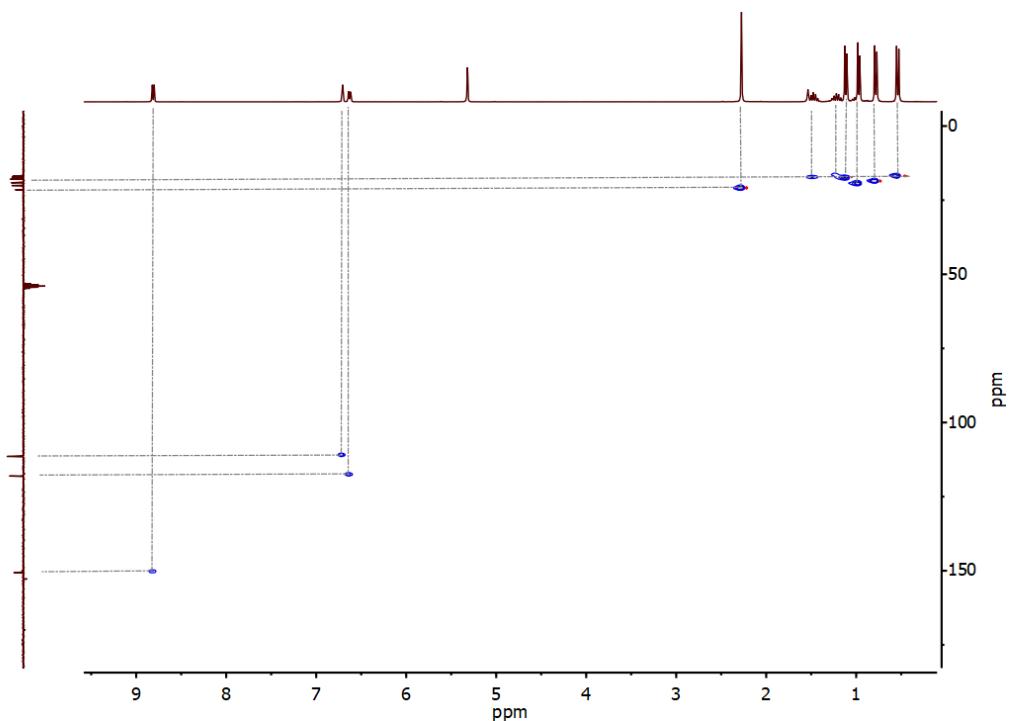


Figura 21. Espectro de HSQC ^1H - ^{13}C de **3-Cl**.

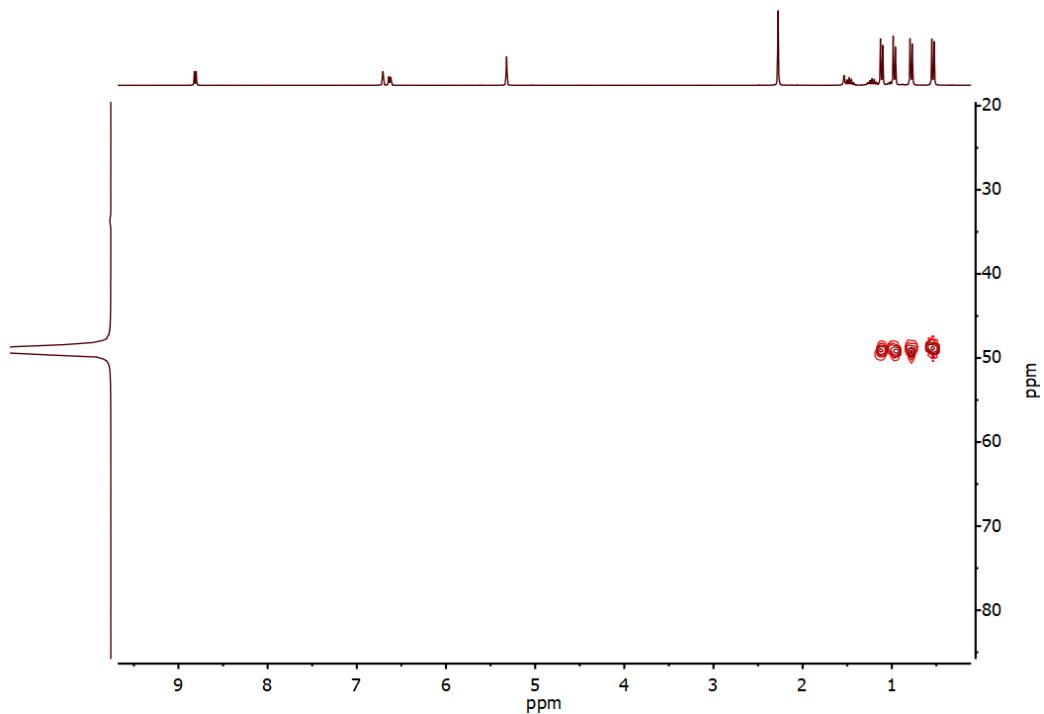


Figura 22. Espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si de **3-Cl**.

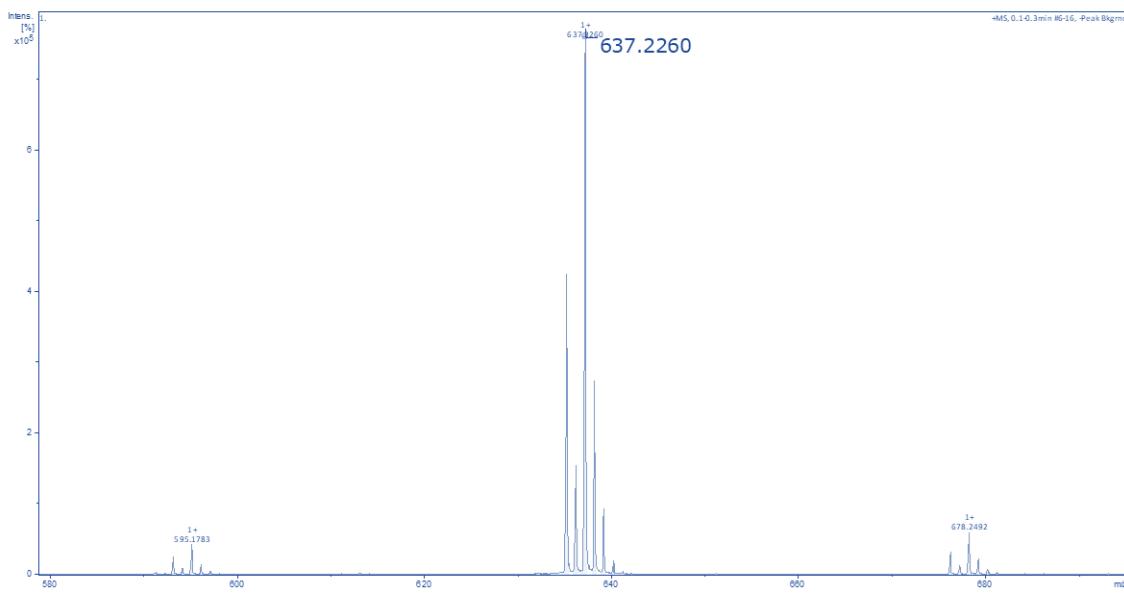


Figura 23. HRMS de 3-Cl.

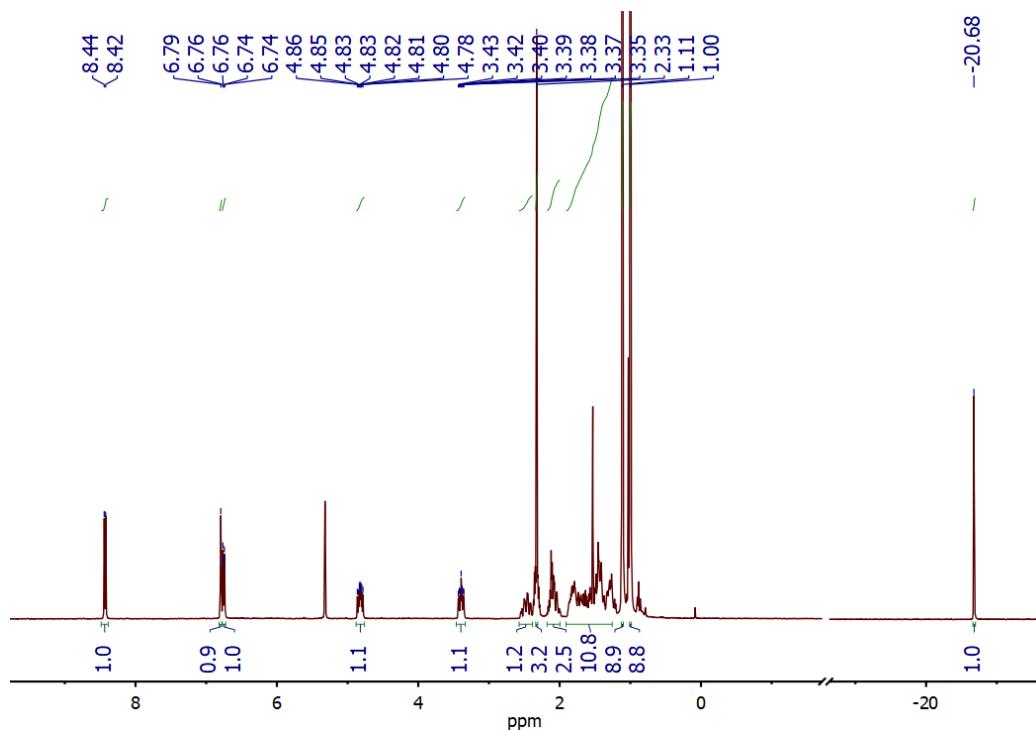


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H de 4-Cl.

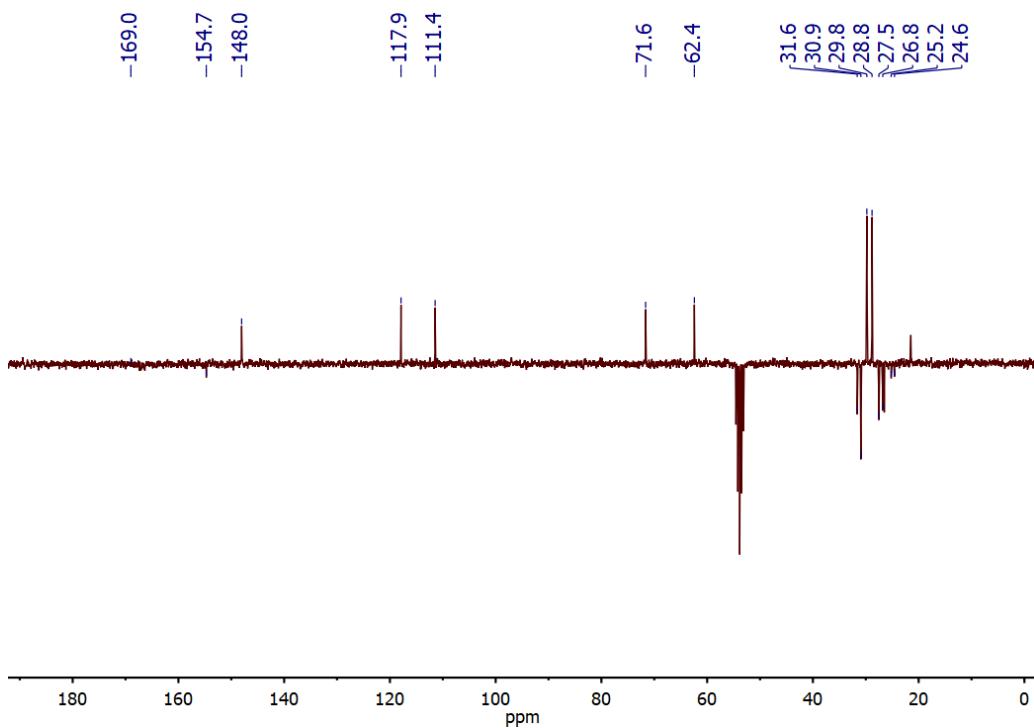


Figura 25. Espectro de APT de ^{13}C de 4-Cl.

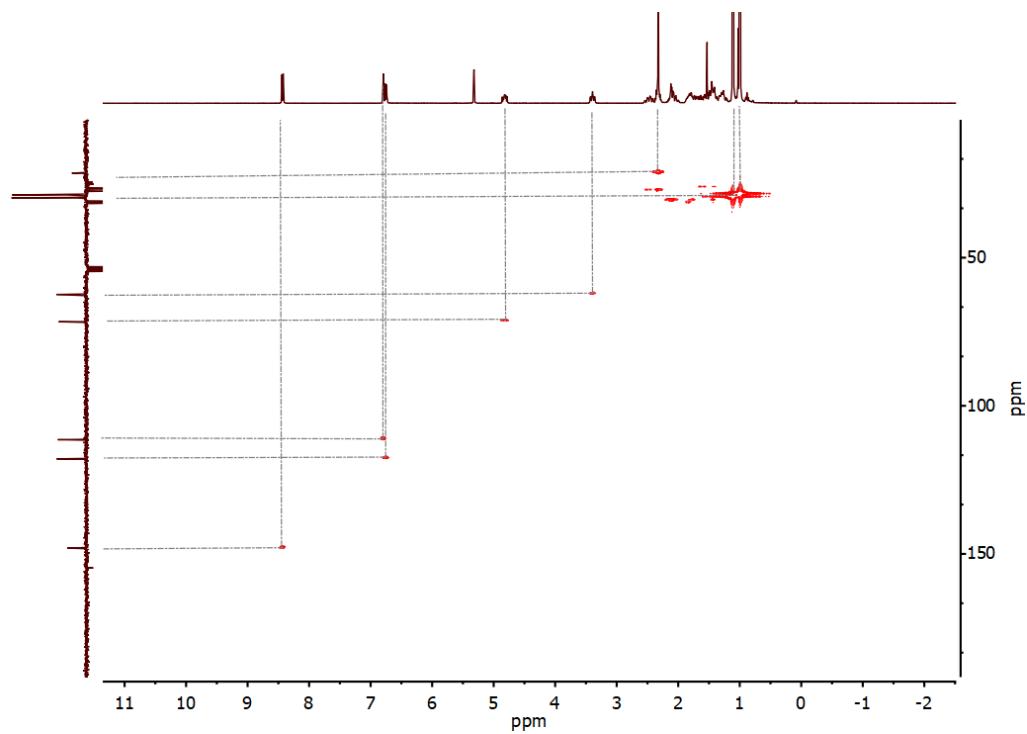


Figura 26. Espectro de HSQC ^1H - ^{13}C de 4-Cl.

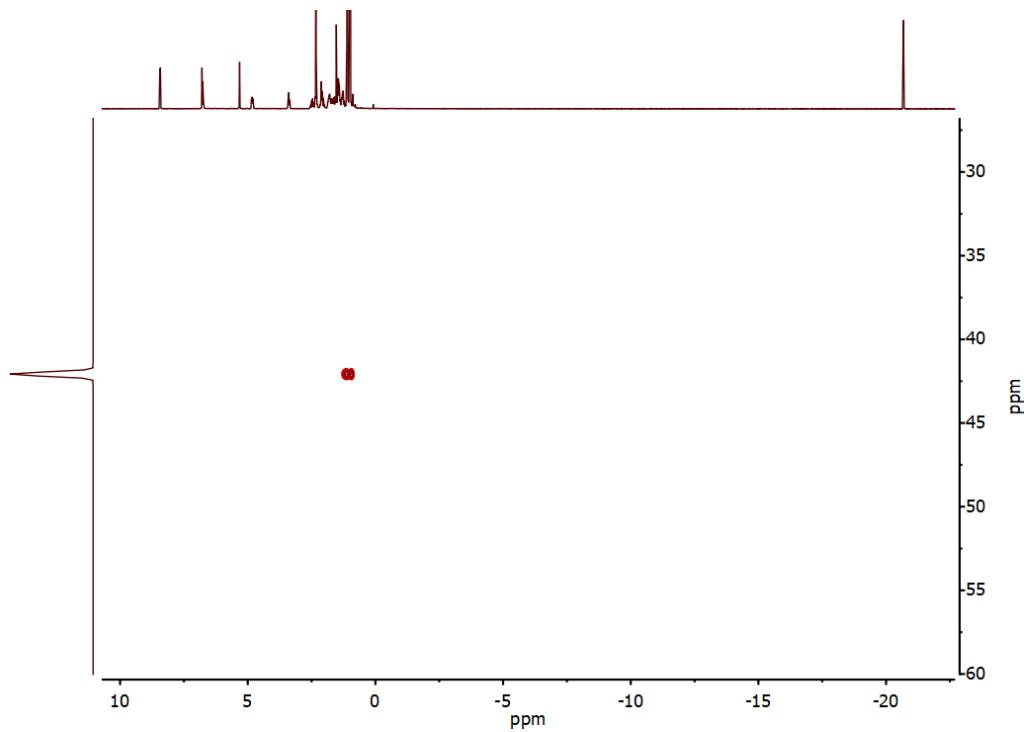


Figura 27. Espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si de 4-Cl.

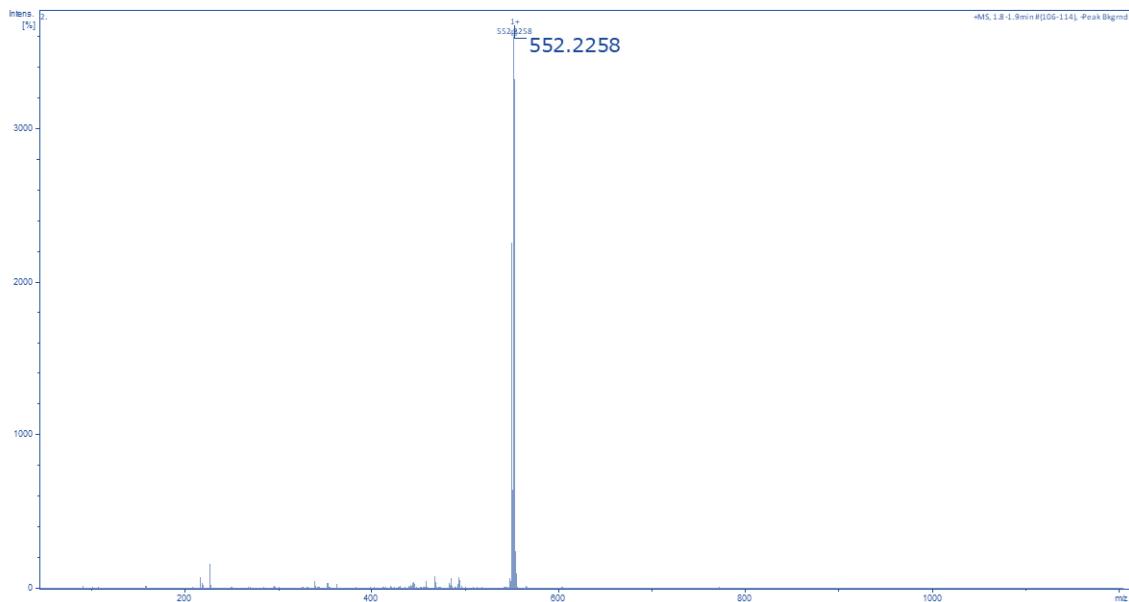


Figura 28. HRMS de 4-Cl.

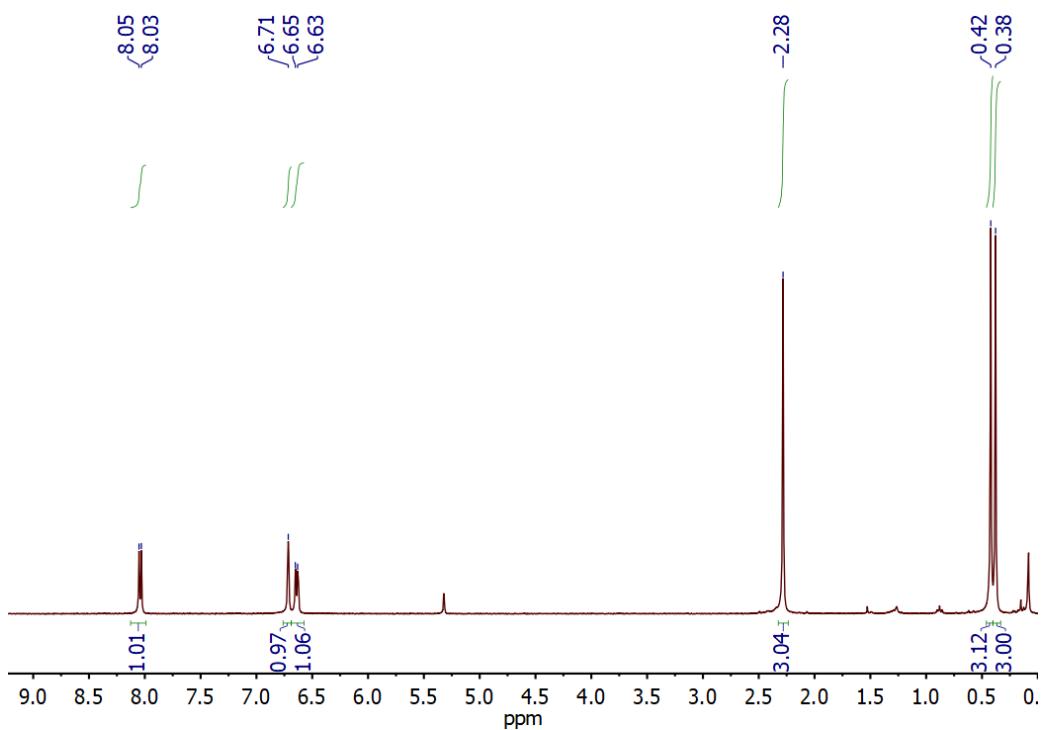


Figura 29. Espectro de RMN de ¹H de 2-TFA.

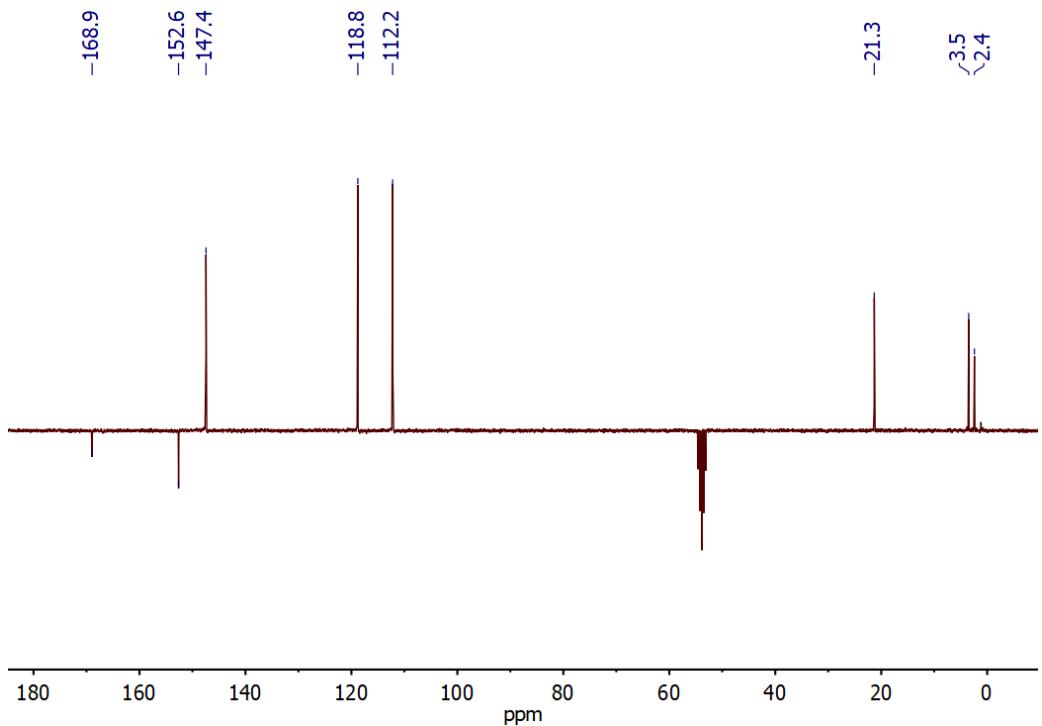


Figura 30. Espectro de APT de ¹³C de 2-TFA.

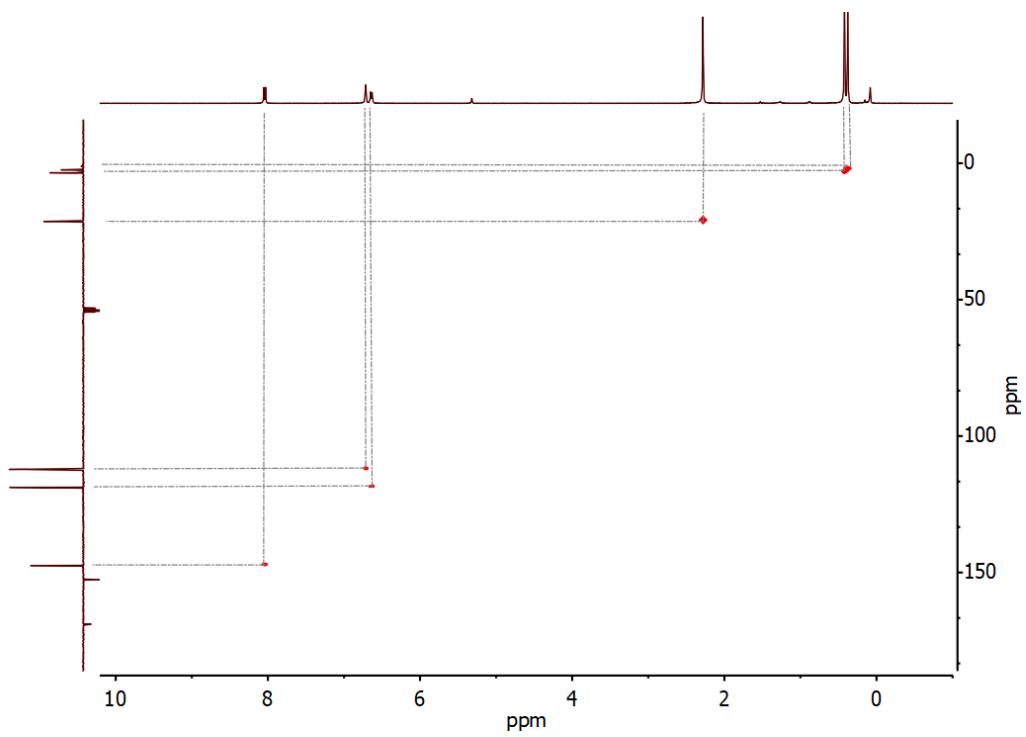


Figura 31. Espectro de HSQC ^1H - ^{13}C de 2-TFA.

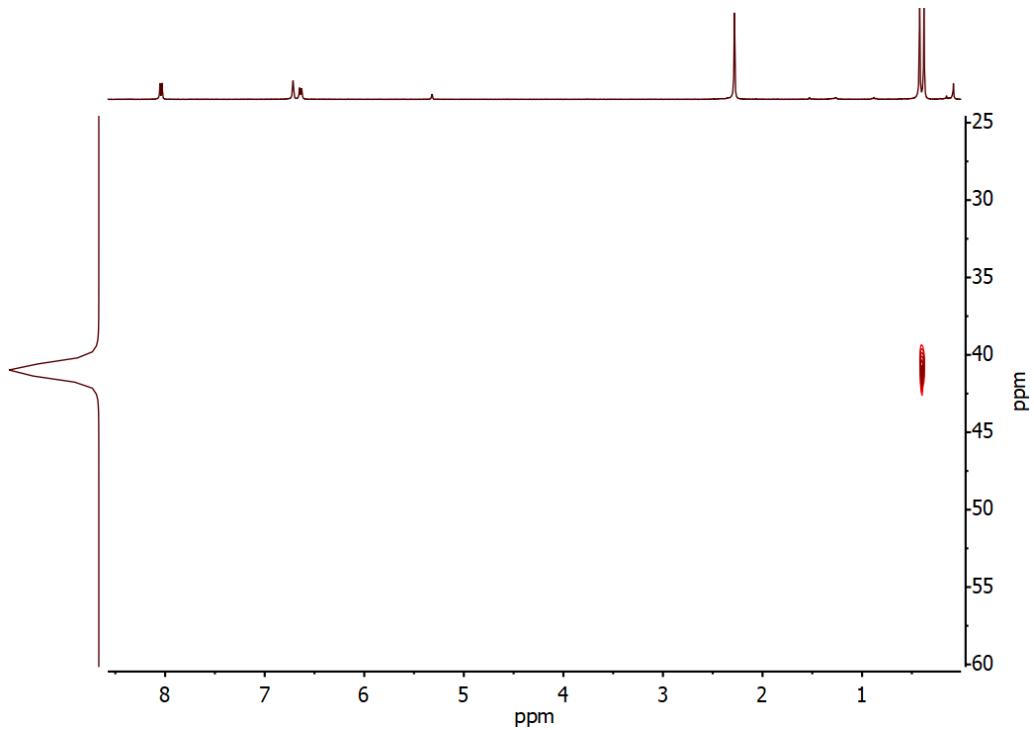


Figura 32. Espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si de 2-TFA.

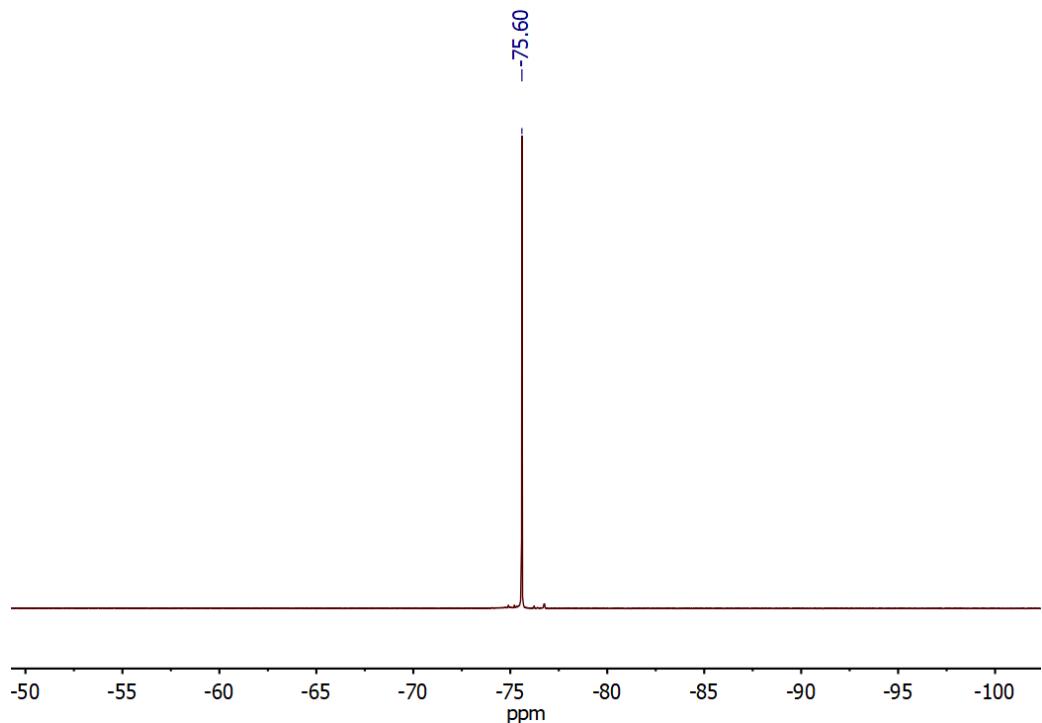


Figura 33. Espectro de RMN de ^{19}F de 2-TFA.

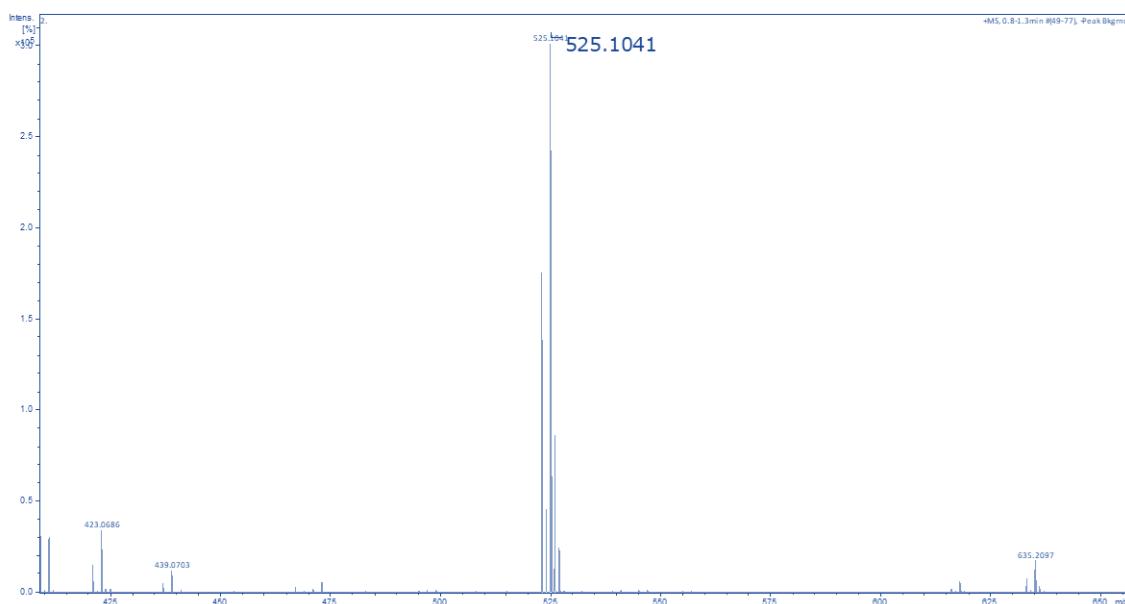


Figura 34. HRMS de 2-TFA.

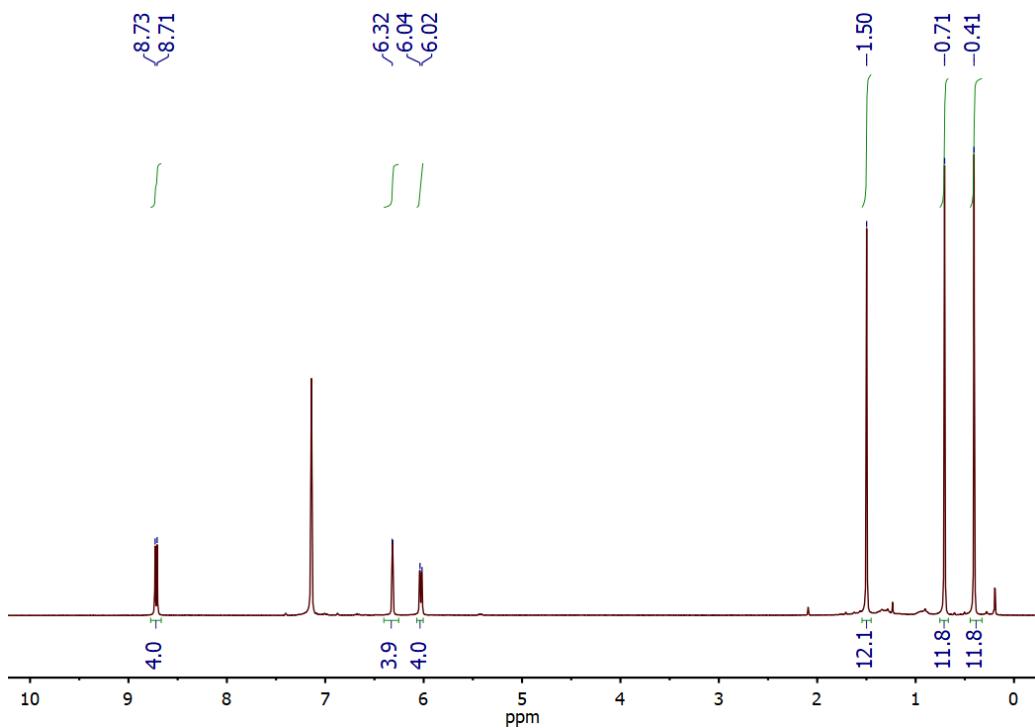


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H de 2-TfO.

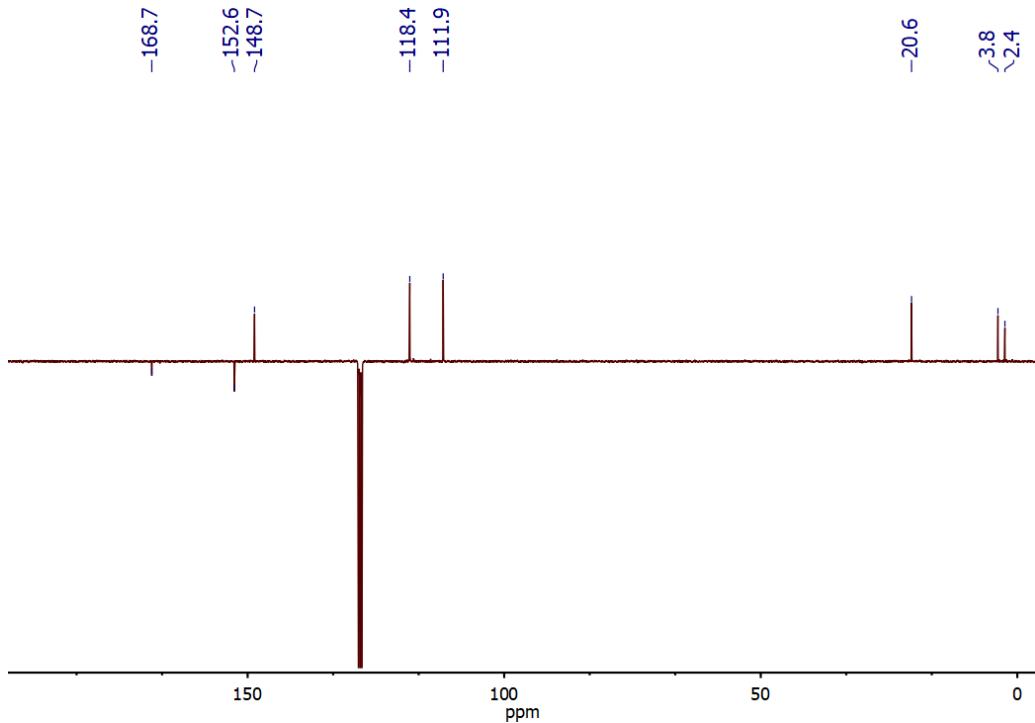


Figura 36. Espectro de APT de ^{13}C de 2-TfO.

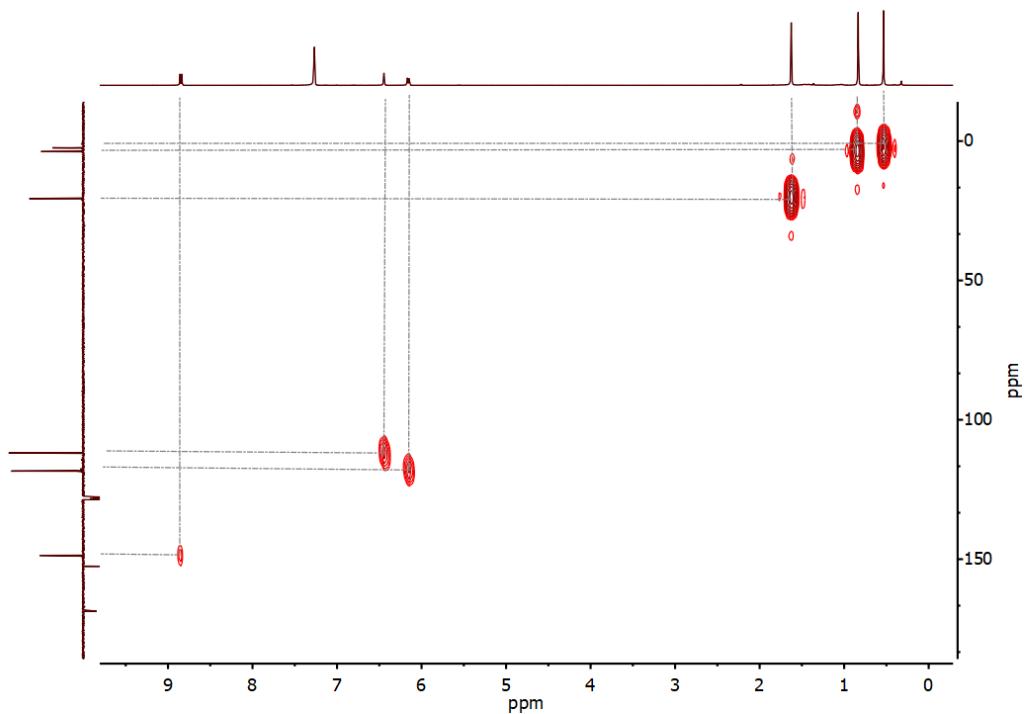


Figura 37. Espectro de HSQC ^1H - ^{13}C de 2-TfO.

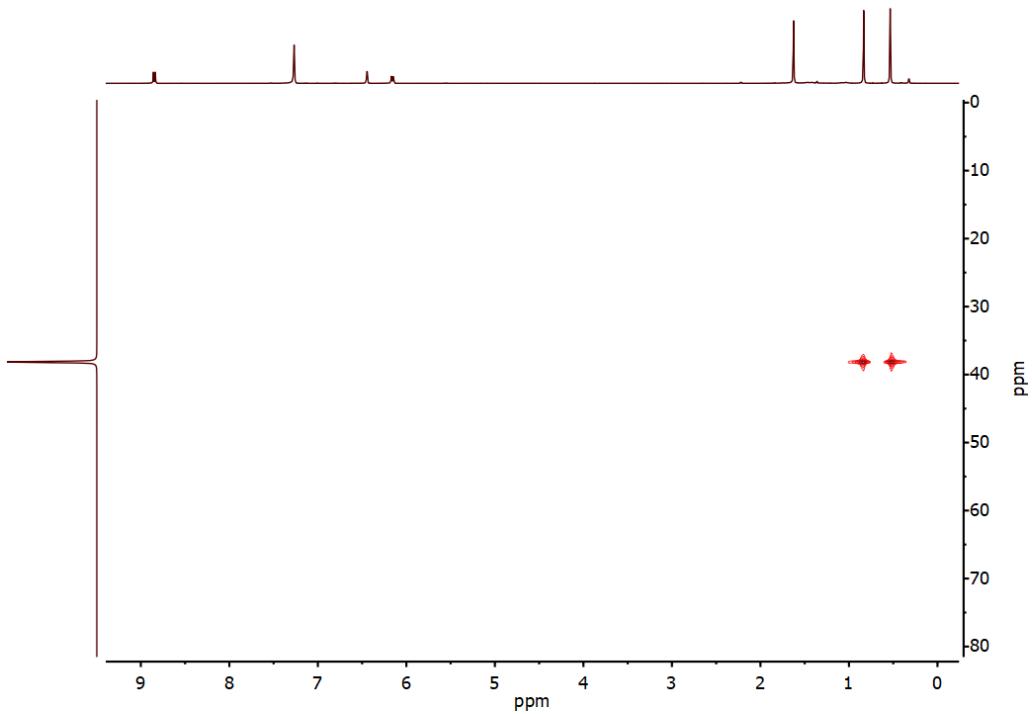


Figura 38. Espectro de HMBC ^1H - ^{29}Si de 2-TfO.

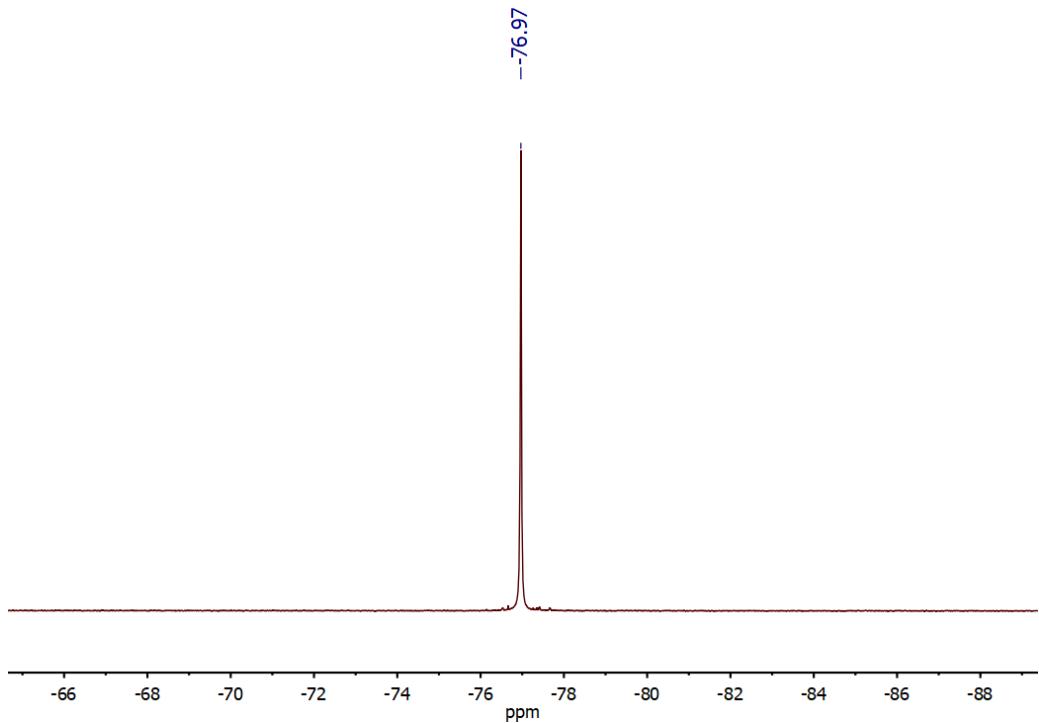


Figura 39. Espectro de RMN de ${}^{19}\text{F}$ de **2-TfO**.

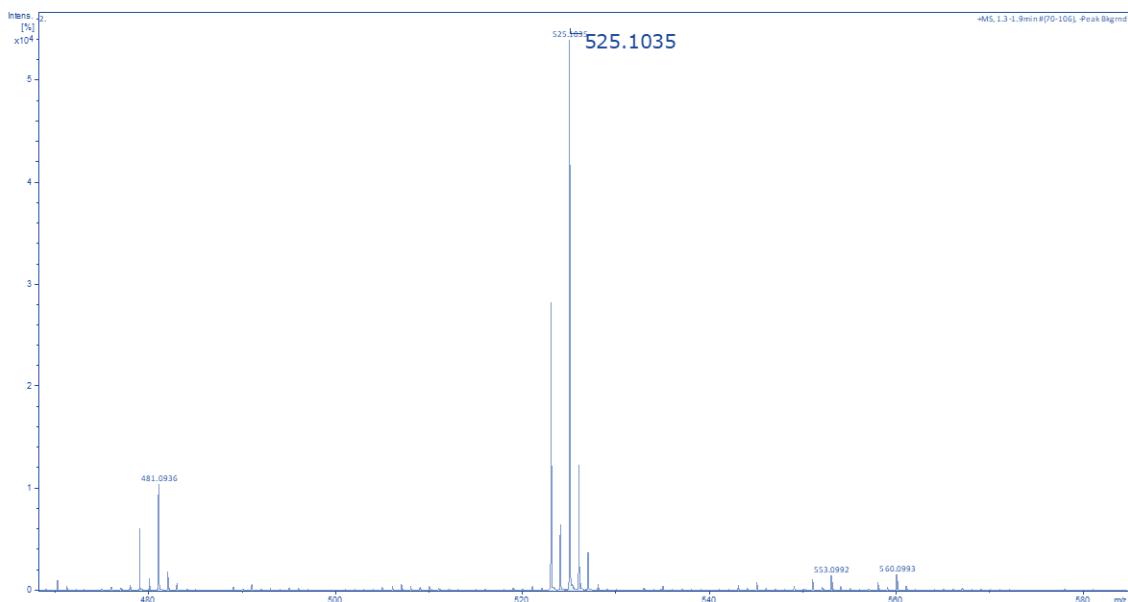


Figura 40. HRMS de **2-TfO**.

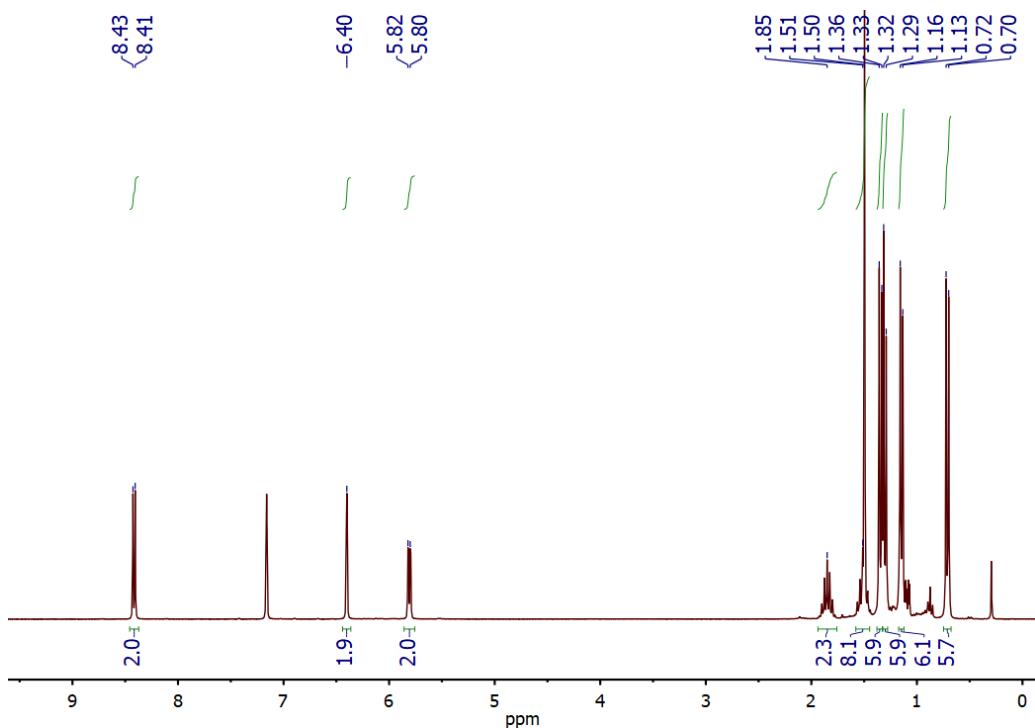


Figura 41. Espectro de RMN de ^1H de 3-TFA.

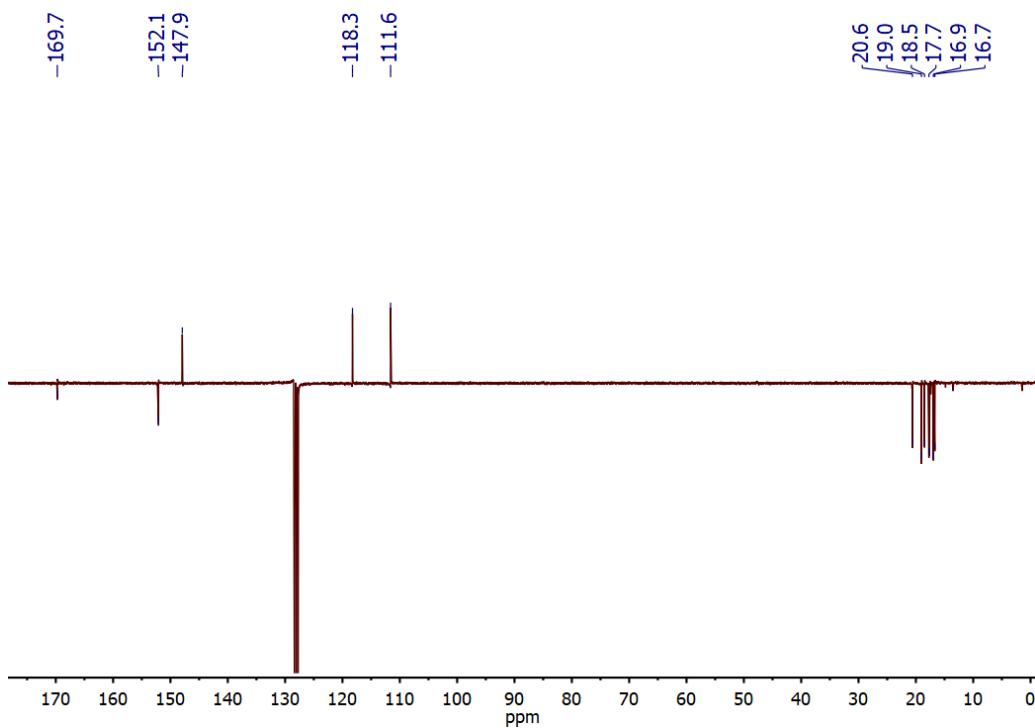


Figura 42. Espectro de APT de ^{13}C de 3-TFA.

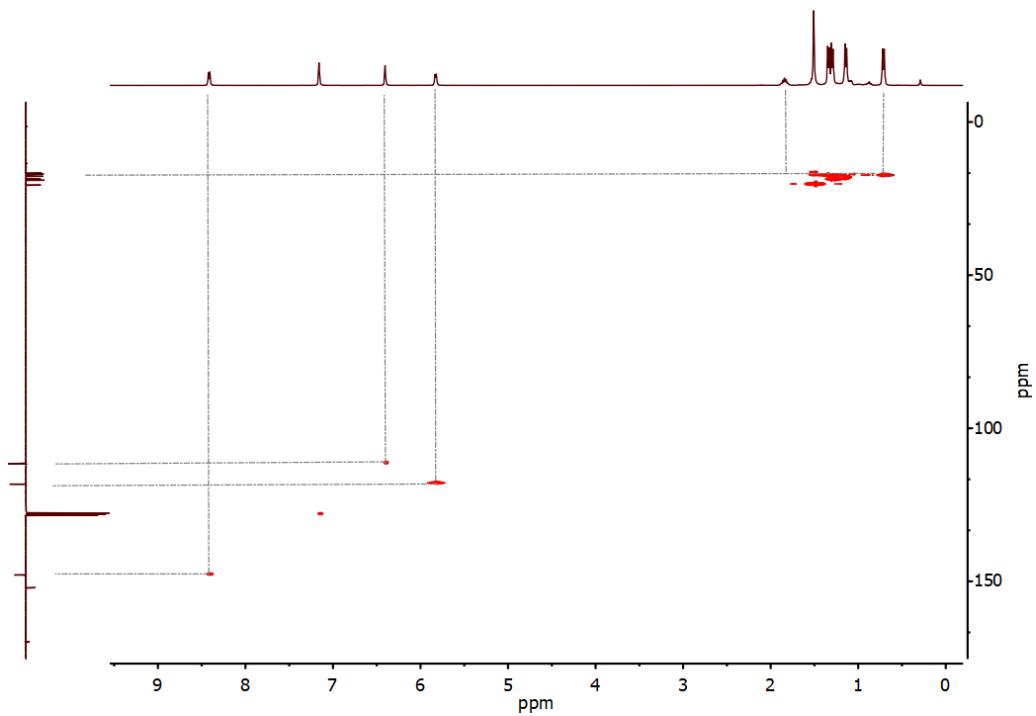


Figura 43. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de 3-TFA.

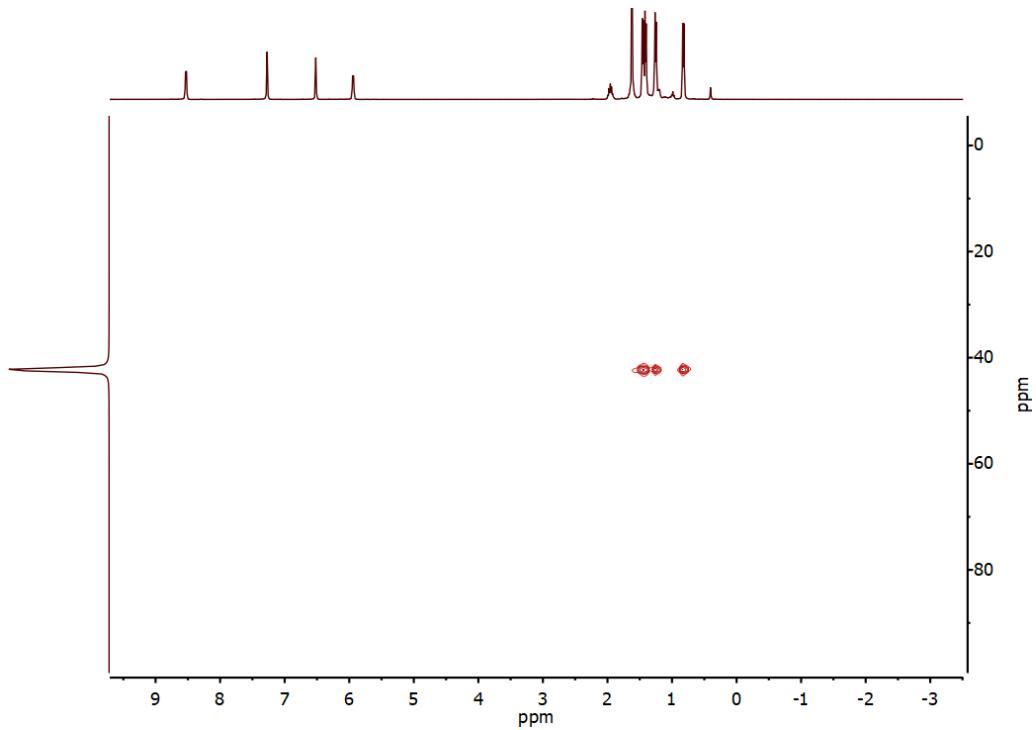


Figura 44. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de 3-TFA.

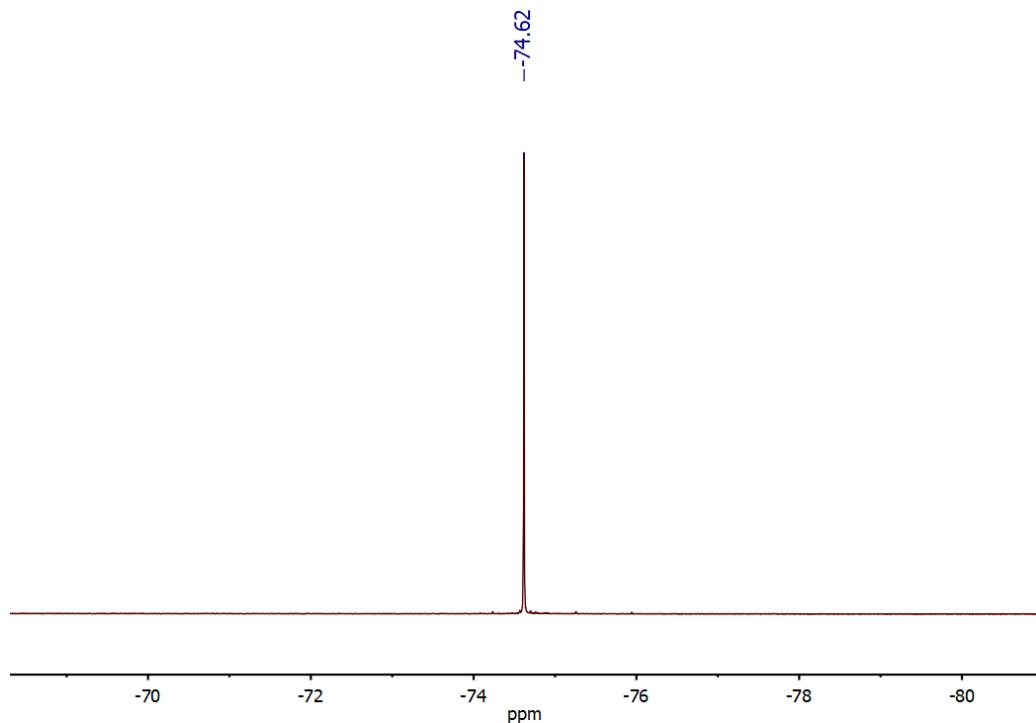


Figura 45. Espectro de RMN de ^{19}F de 3-TFA.

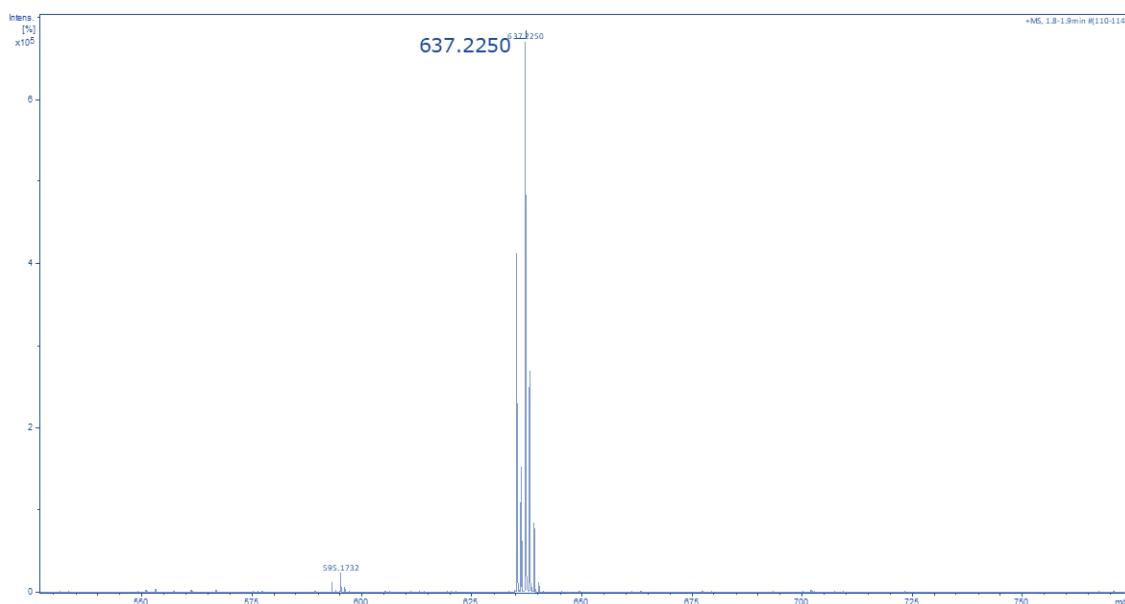


Figura 46. HRMS de 3-TFA.

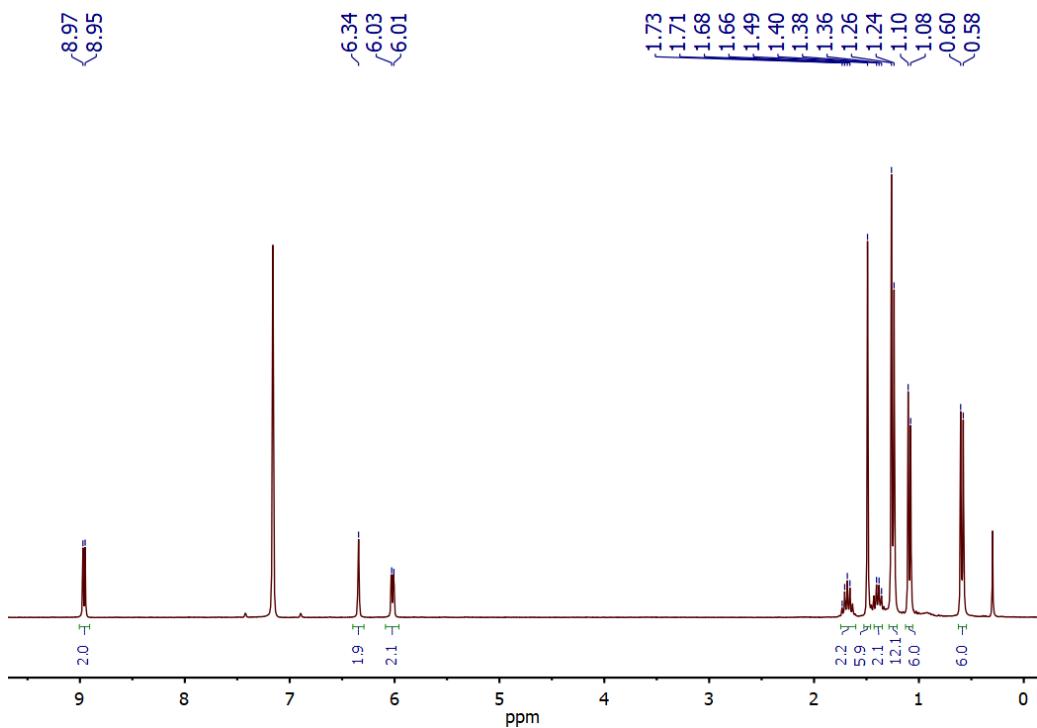


Figura 47. Espectro de RMN de ^1H de **3-TfO**.

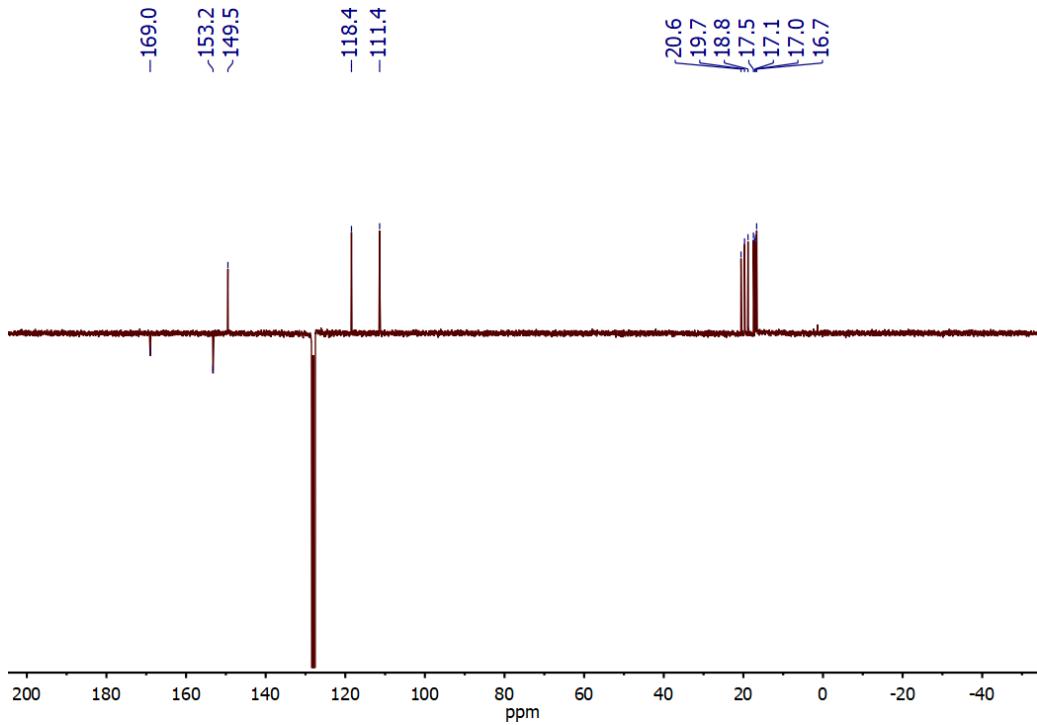


Figura 48. Espectro de APT de ^{13}C de **3-TfO**.

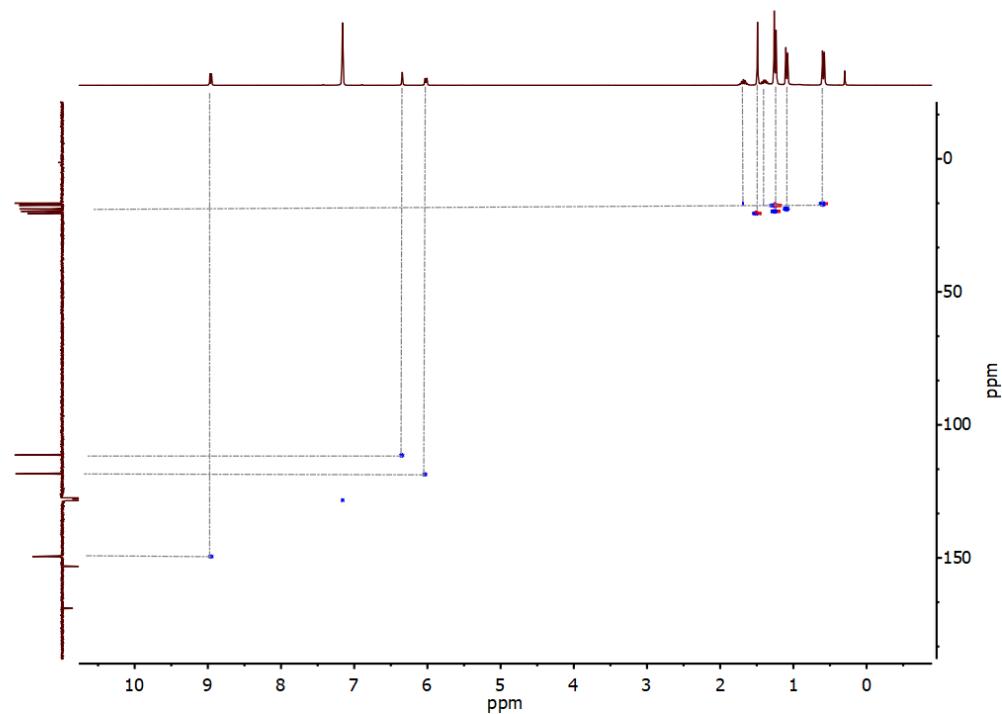


Figura 49. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de 3-TfO.

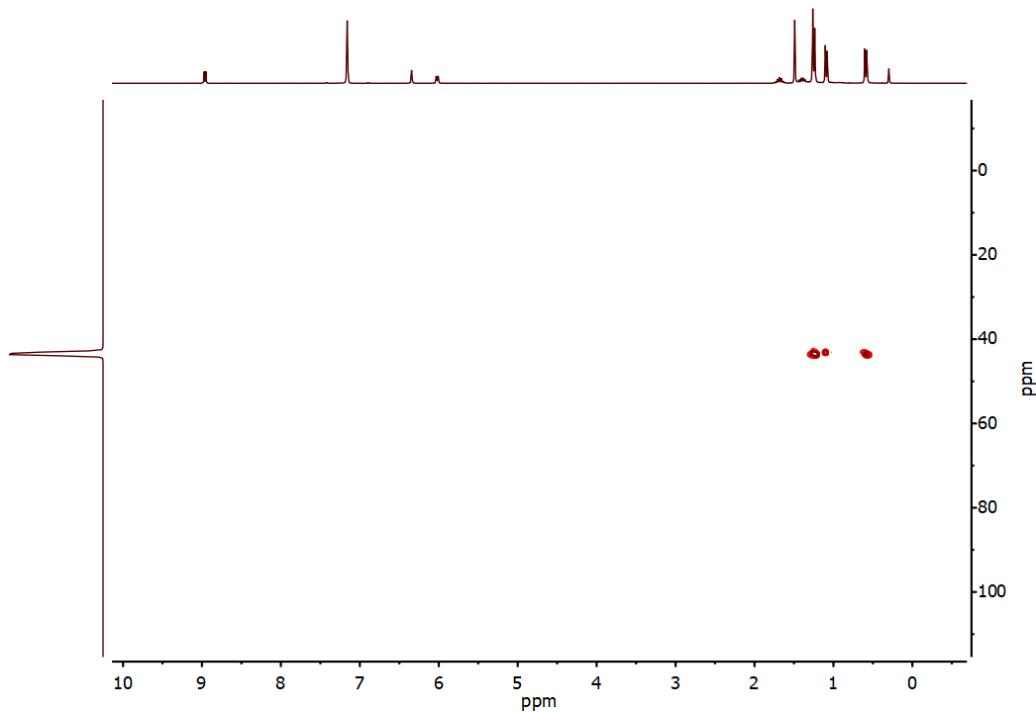


Figura 50. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de 3-TfO.

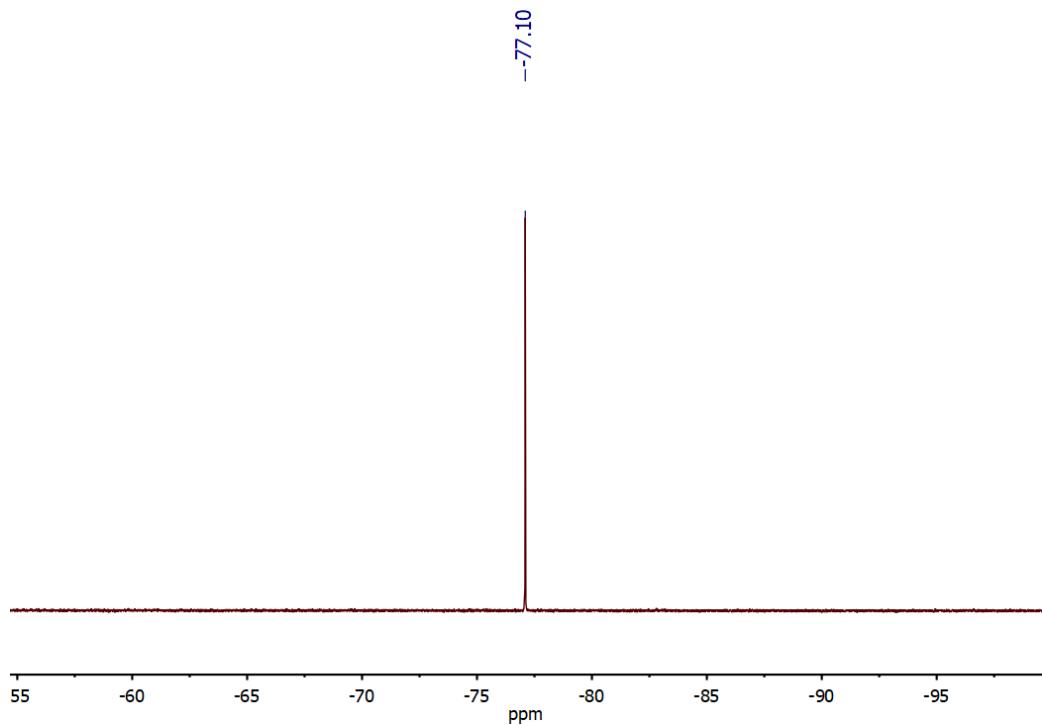


Figura 51. Espectro de RMN de ${}^{19}\text{F}$ de 3-TfO.

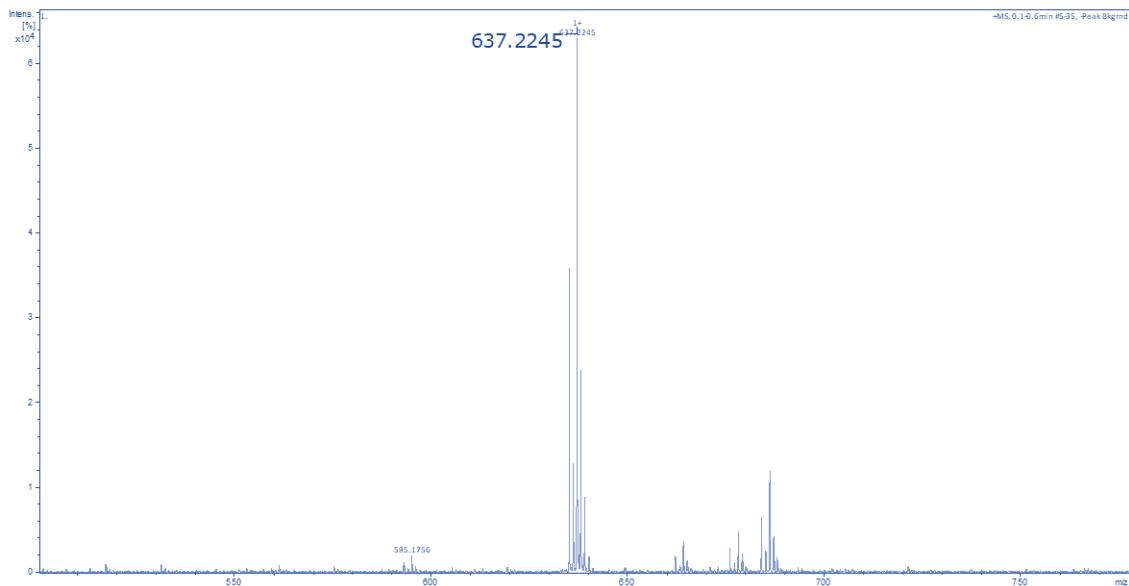


Figura 52. HRMS de 3-TfO.

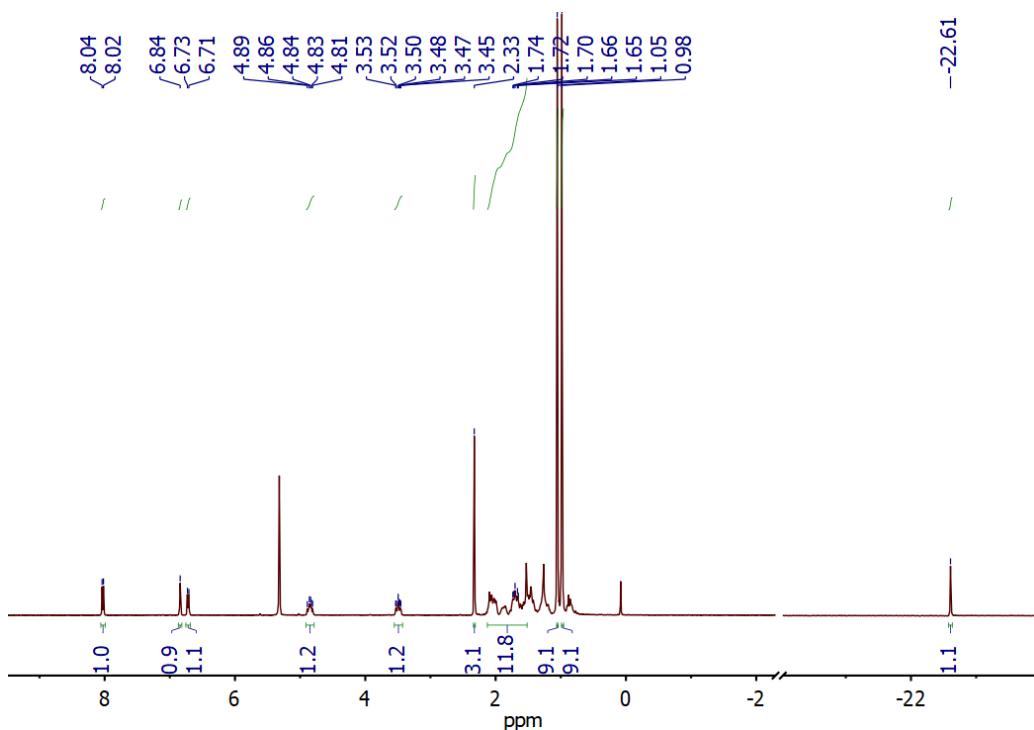


Figura 53. Espectro de RMN de ¹H de 4-TFA.

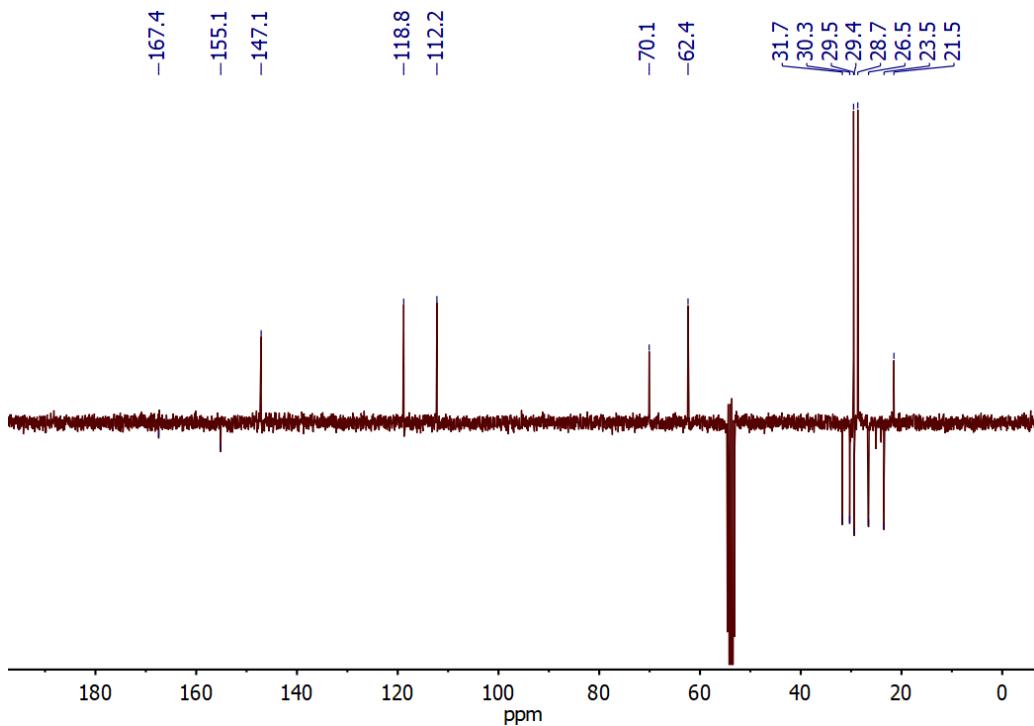


Figura 54. Espectro de APT de ¹³C de 4-TFA.

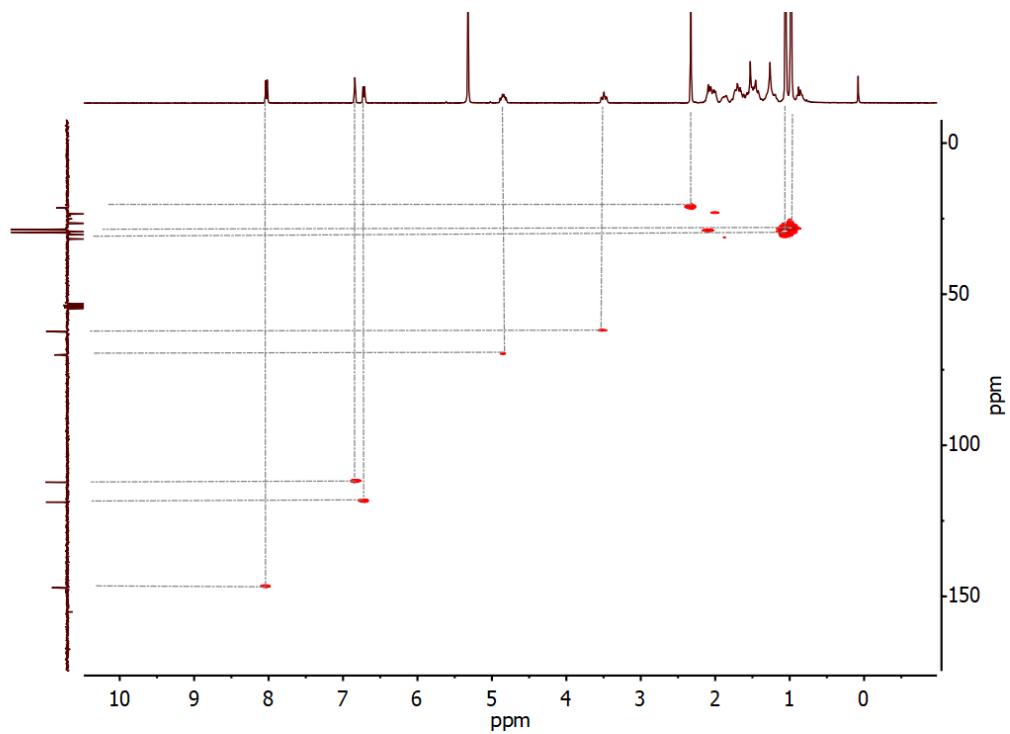


Figura 55. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de 4-TFA.

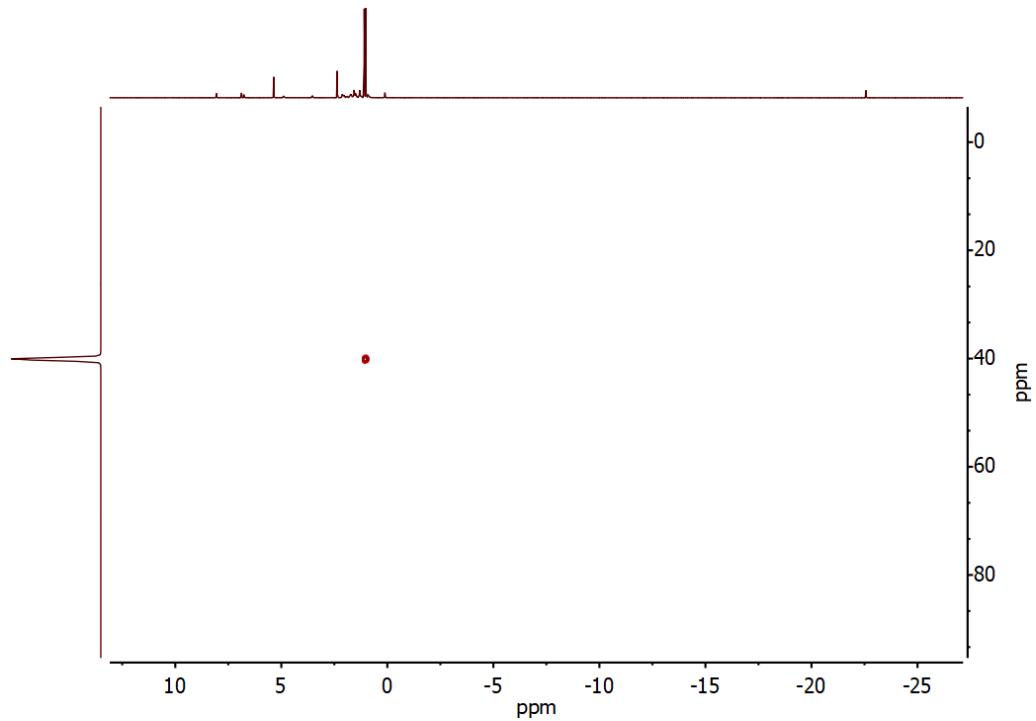


Figura 56. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de 4-TFA.

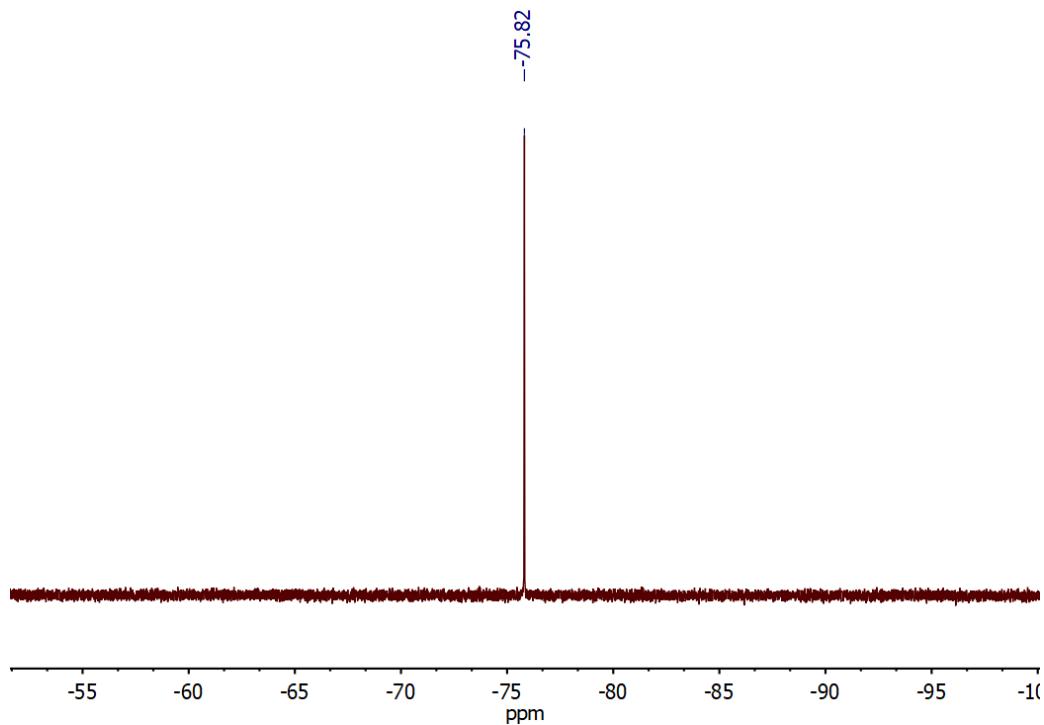


Figura 57. Espectro de RMN de ^{19}F de 4-TFA.

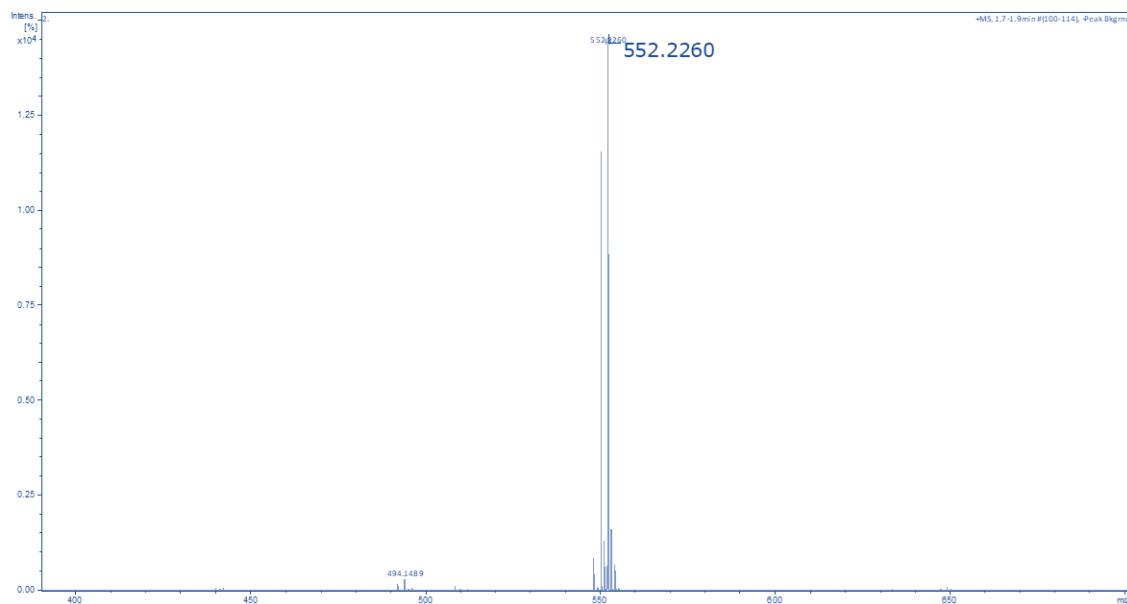


Figura 58. HRMS de 4-TFA.

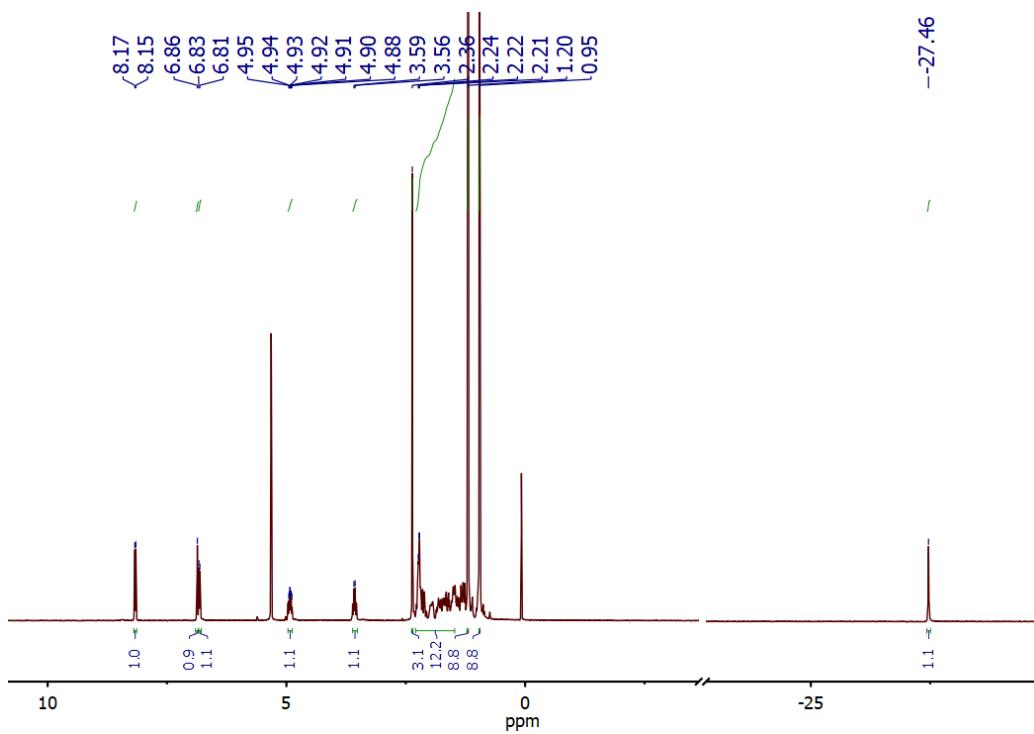


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H de 4-TfO.

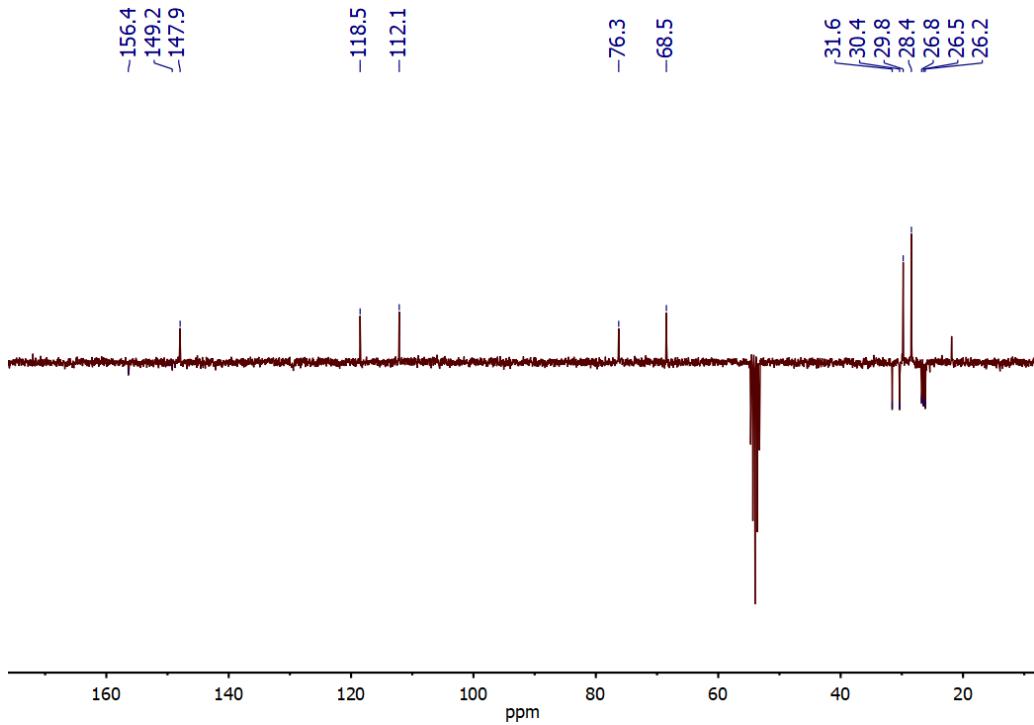


Figura 60. Espectro de APT de ^{13}C de 4-TfO.

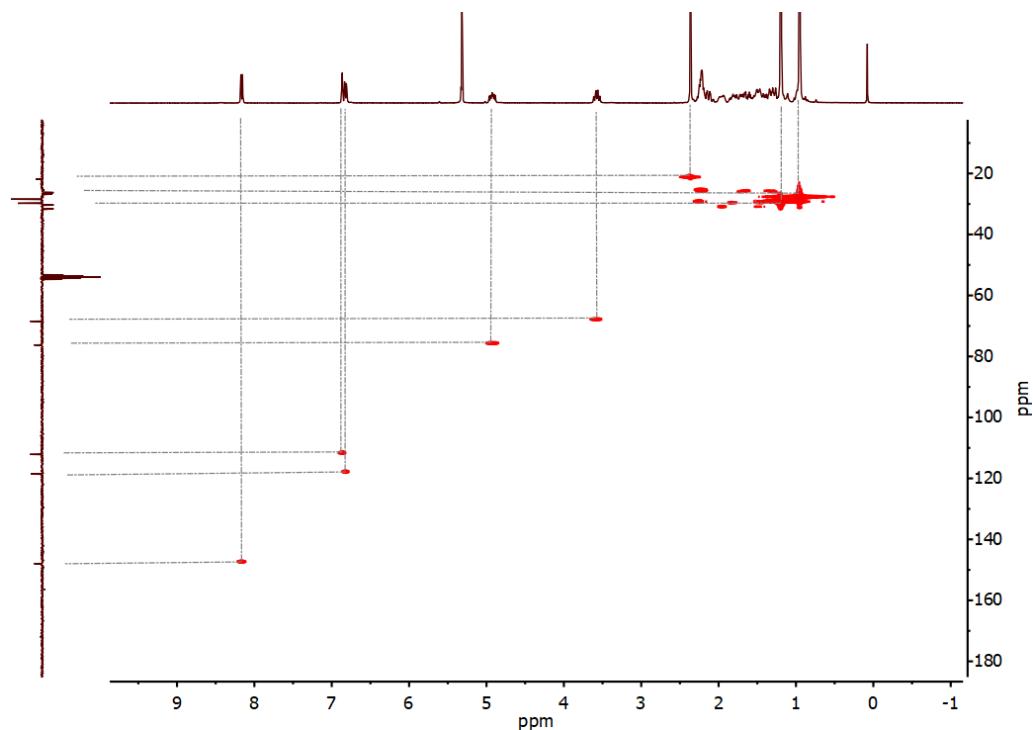


Figura 61. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de 4-TfO.

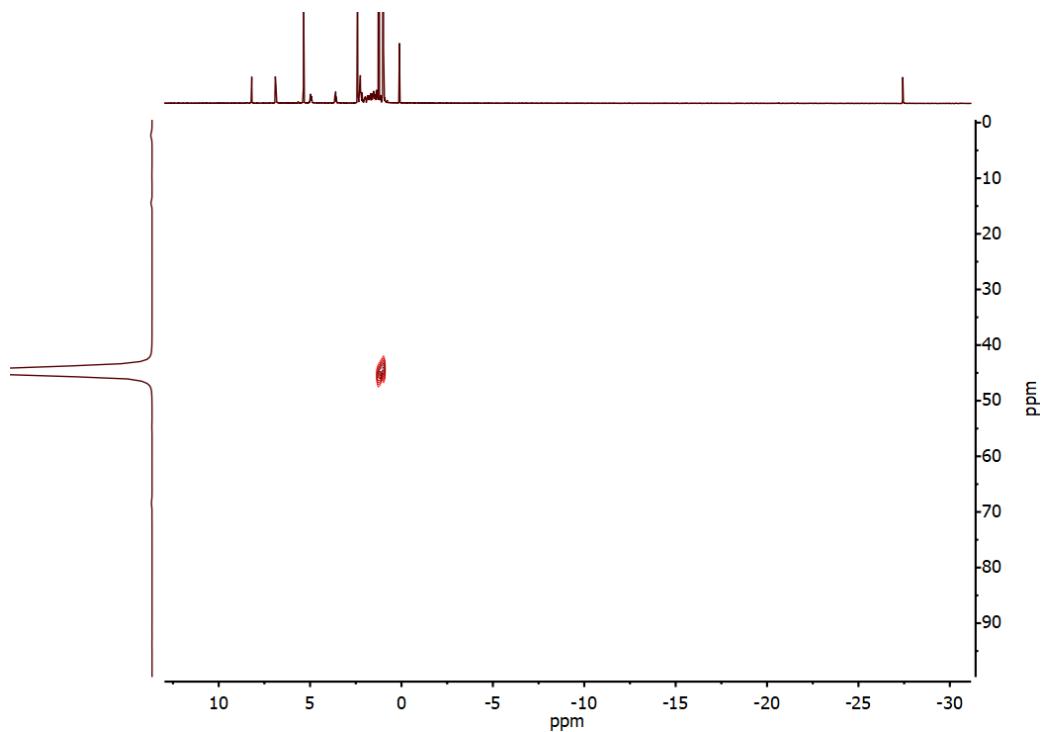


Figura 62. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de 4-TfO.

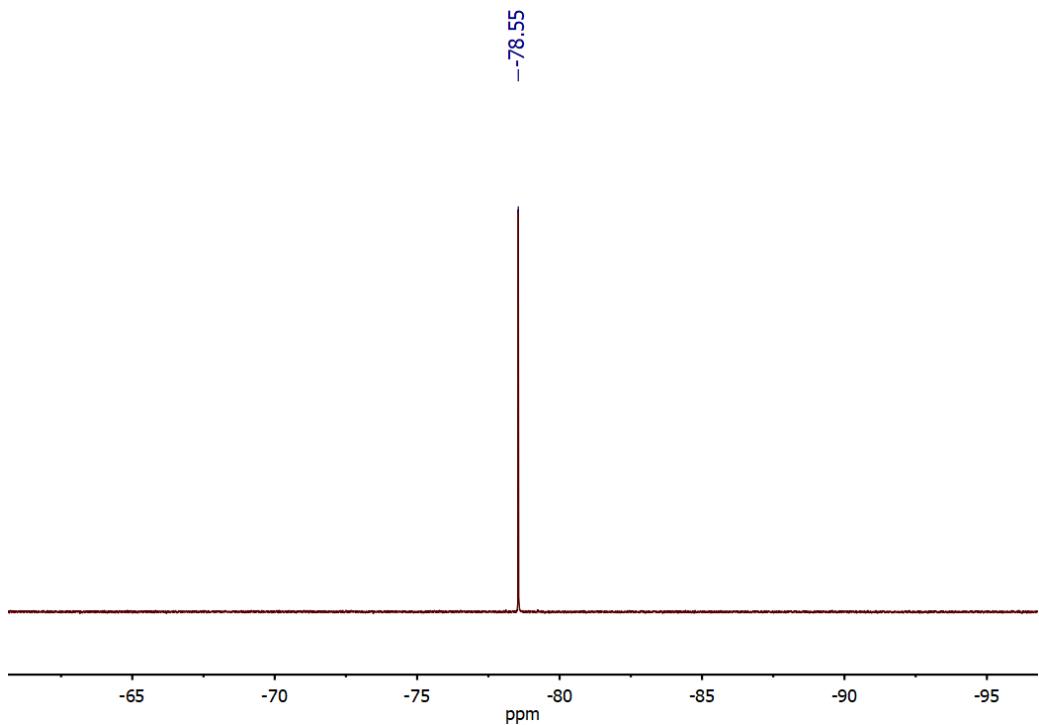


Figura 63. Espectro de RMN de ${}^{19}\text{F}$ de 4-TfO.

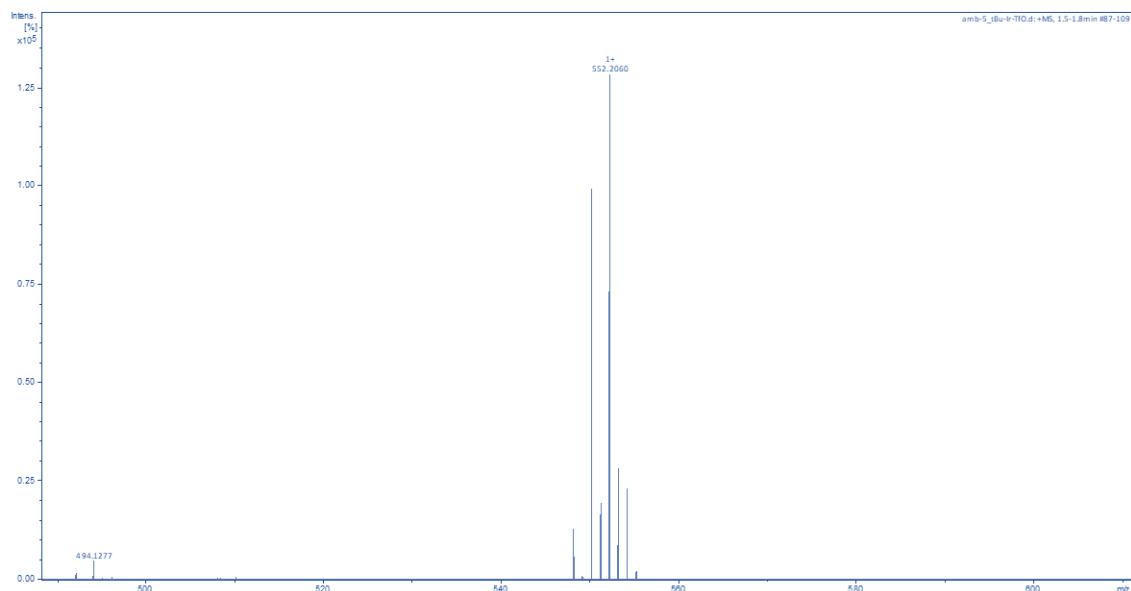


Figura 64. HRMS de 4-TfO.

2. Anexos Capítulo 3

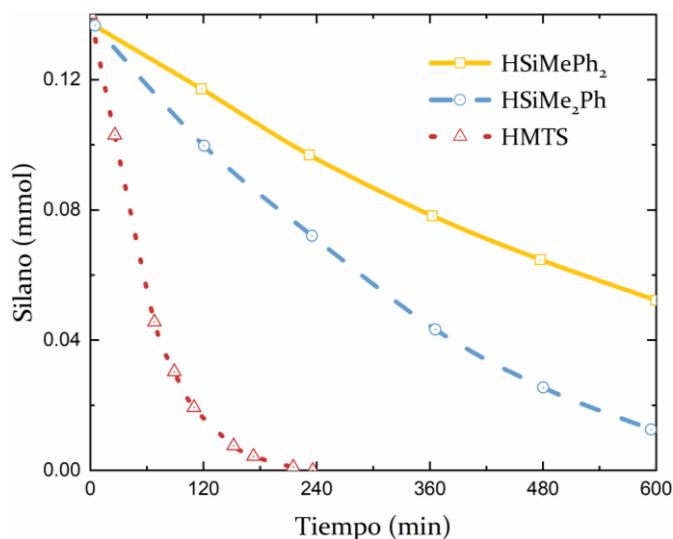


Figura 65. Consumo de silano en la reducción de CO_2 (4 bar) con silano en C_6D_6 a 298 K en presencia de 2-TFA (5 mol %).

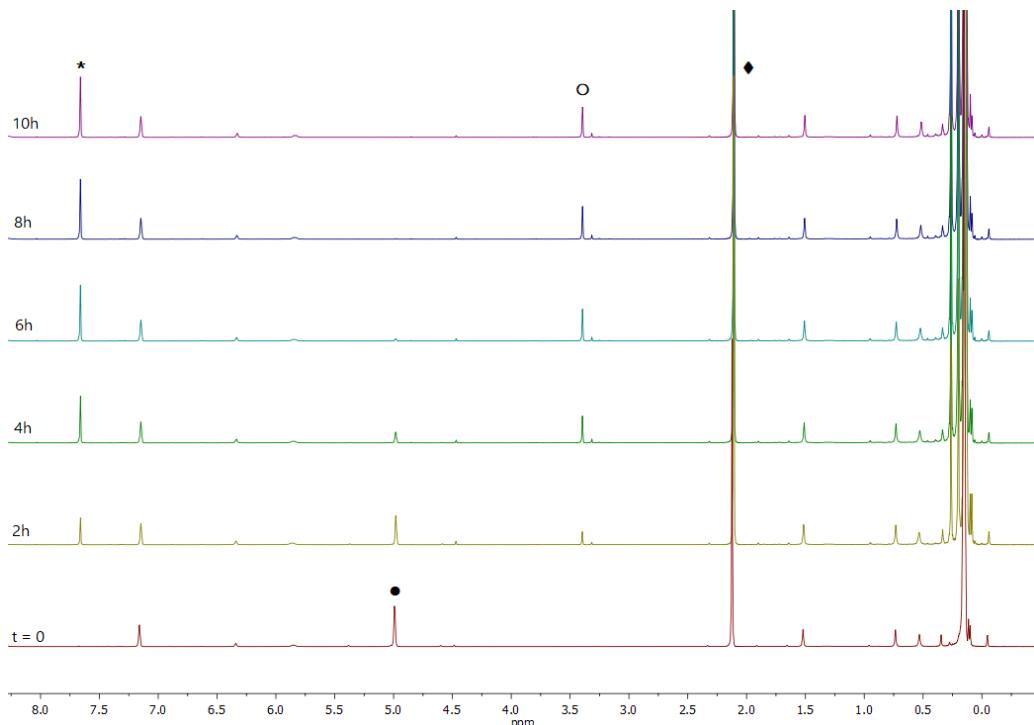


Figura 66. Espectros de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 con HMTS en presencia de 2-TFA (5 mol %). (* Sililformiato, • silano, ○ metoxsilano, ♦ hexametilbenceno).

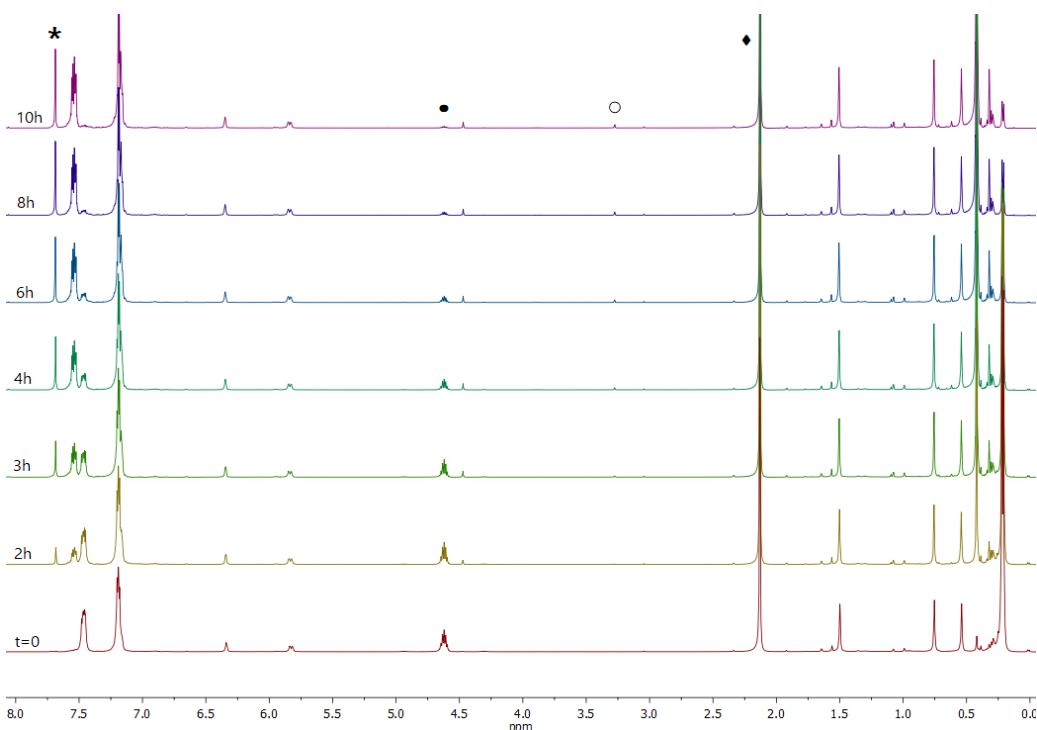


Figura 67. Espectros de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 con HSiMe_2Ph en presencia de 2-TFA (5 mol %). (* Sililformiato, • silano, ○ metoxsilano, ◆ C_6Me_6).

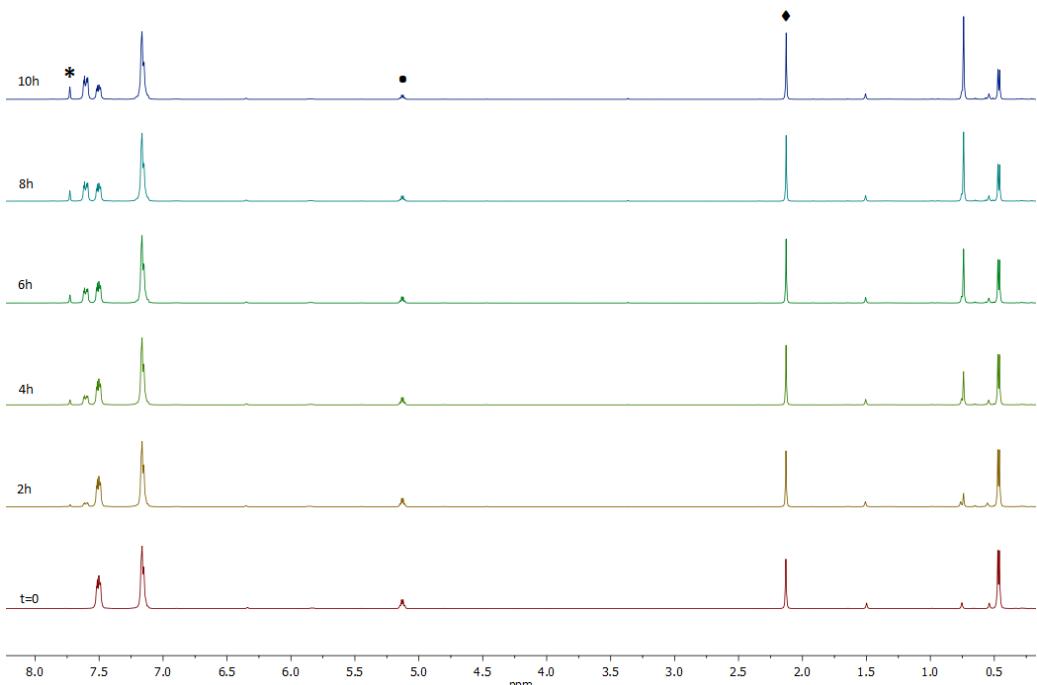


Figura 68. Espectros de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 con HSiMePh_2 en presencia de 2-TFA (5 mol %). (* Sililformiato, • silano, ◆ C_6Me_6).

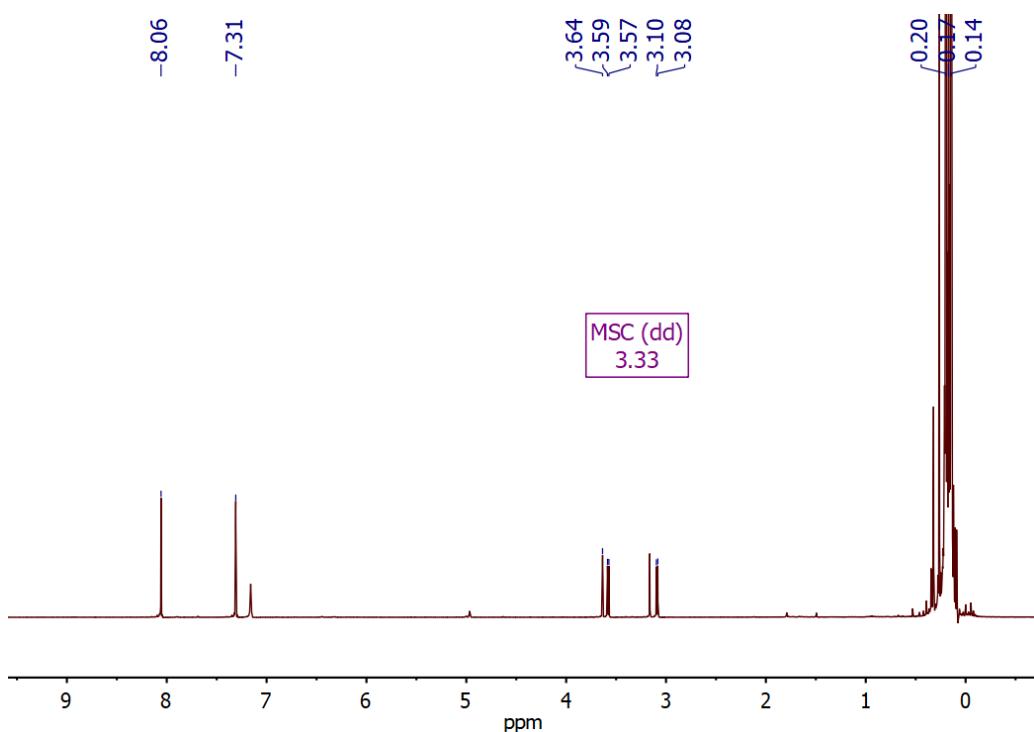


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HMTS en presencia de 2-TfO (1 mol %) a 323 K.

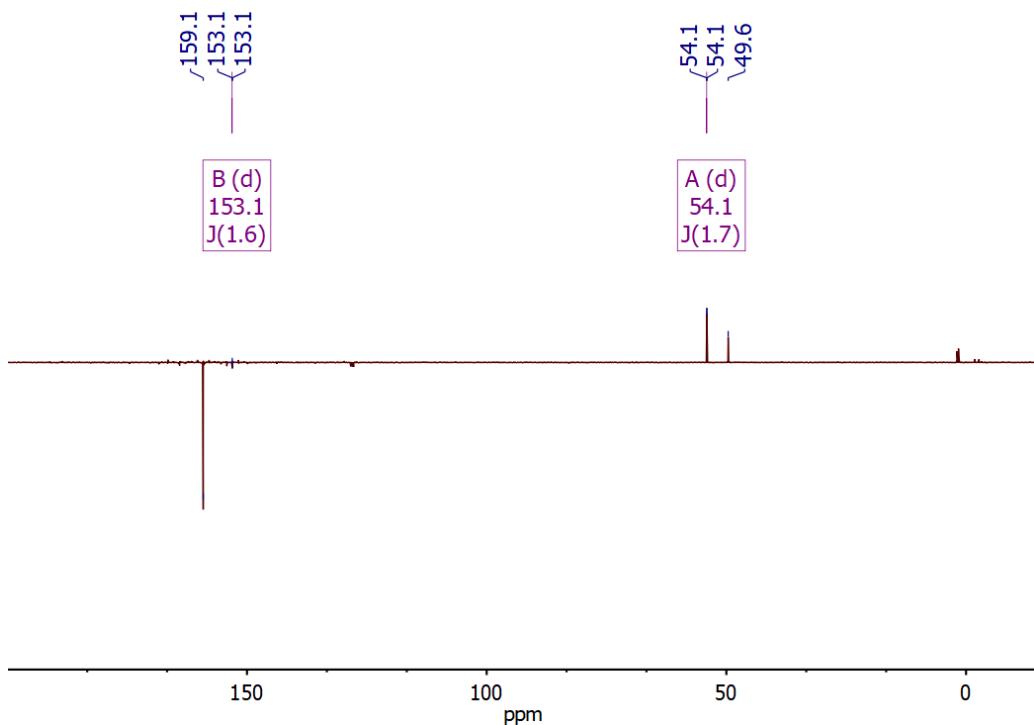


Figura 70. Espectro de APT de ^{13}C de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HMTS en presencia de 2-TfO (1 mol %).

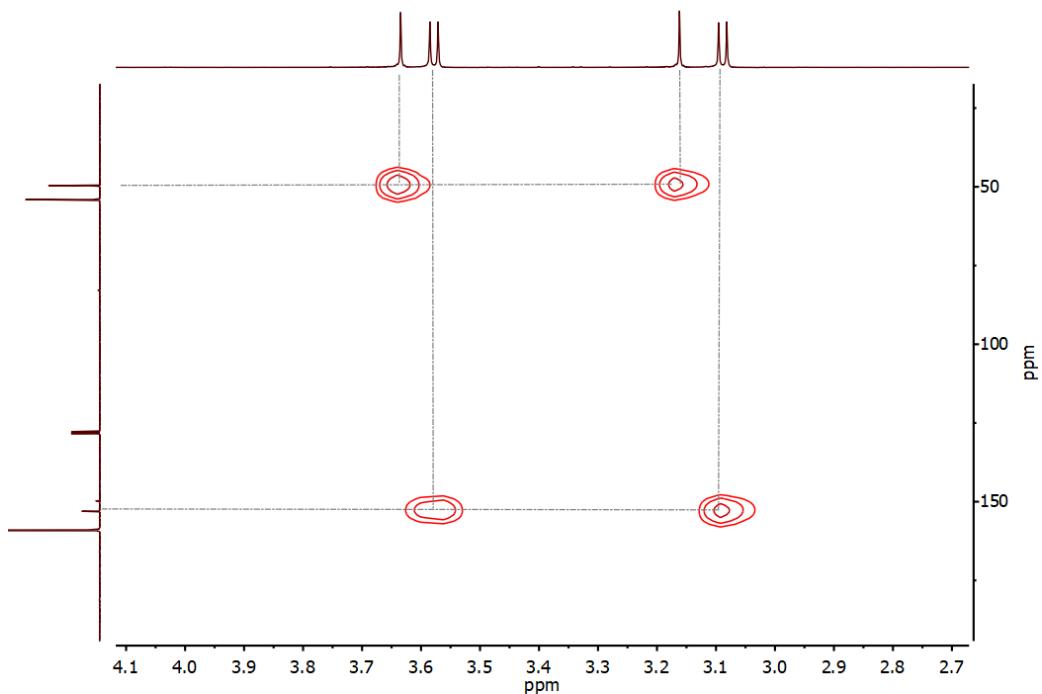


Figura 71. Espectro de HMBC de ^1H - ^{13}C de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HMTS en presencia de **2-TfO** (1 mol %).

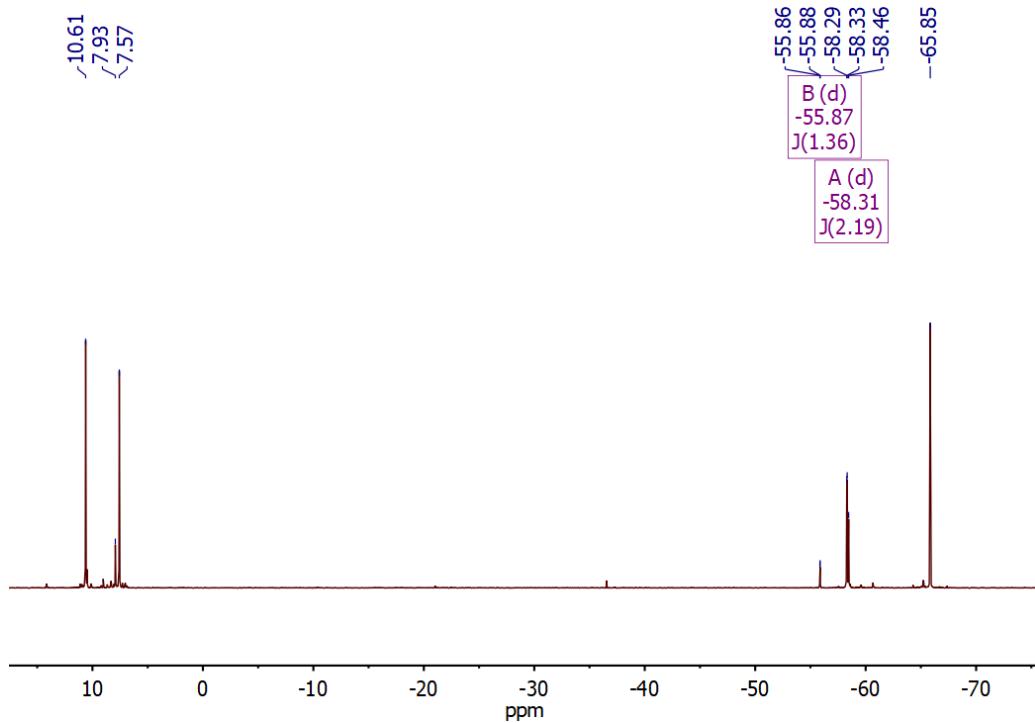


Figura 72. Espectro de DEPT-45 ^{29}Si de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HMTS en presencia de **2-TfO** (1 mol %).

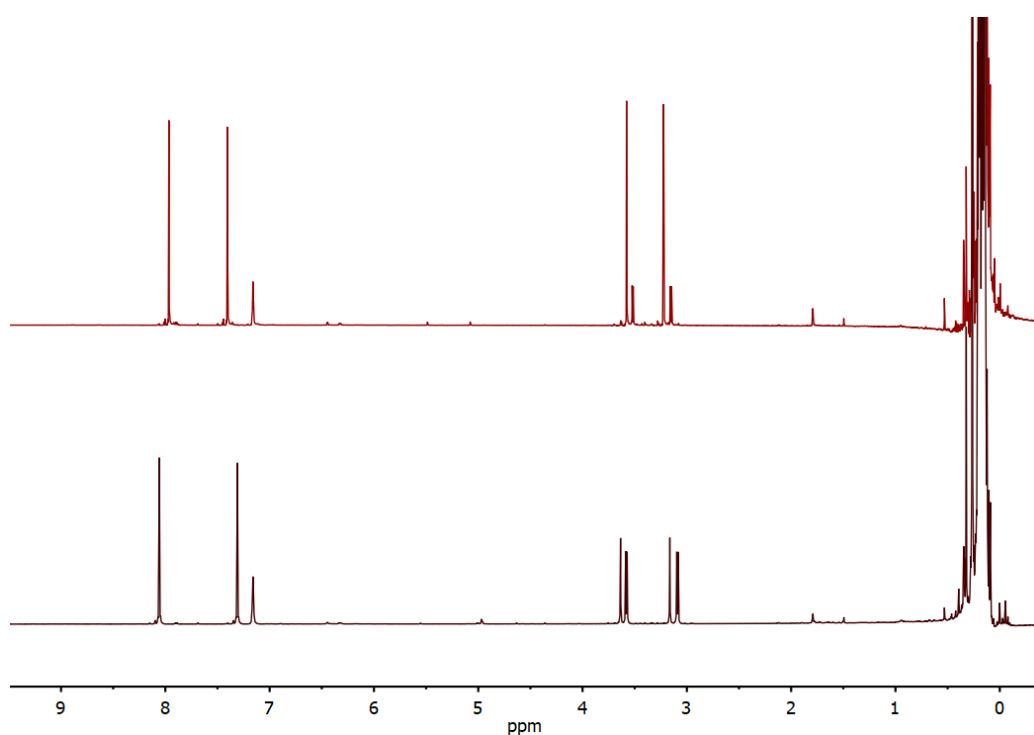


Figura 73. Espectro de RMN de ¹H de la mezcla antes (abajo) y después de calentar a 358 K (arriba).

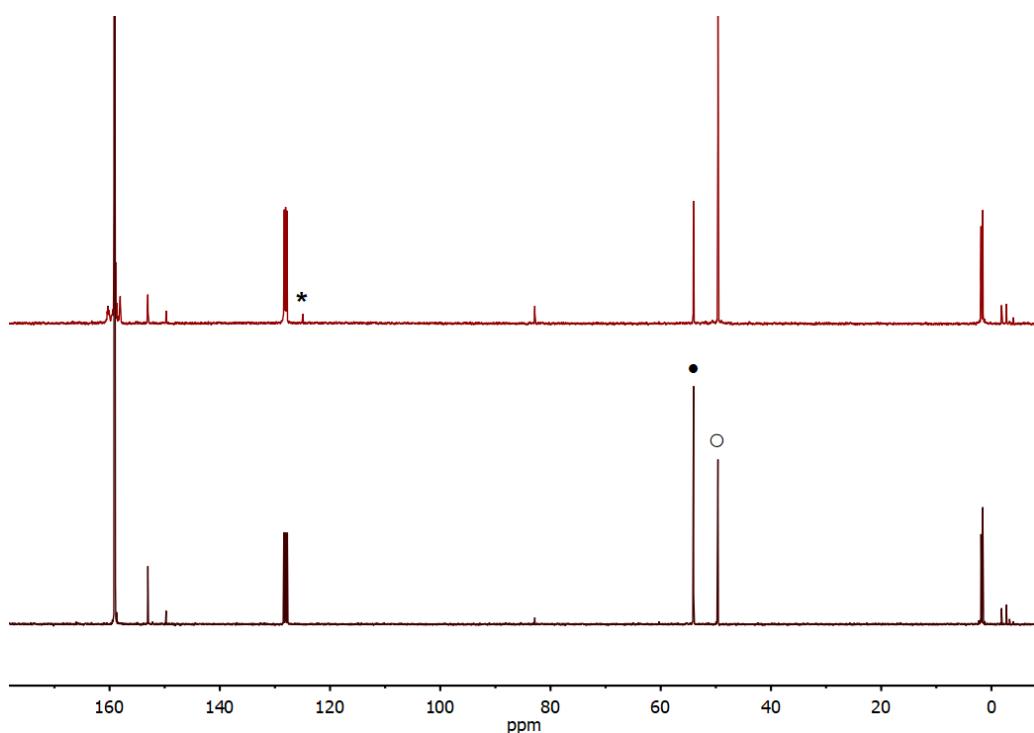


Figura 74. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de la mezcla antes (abajo) y después de calentar a 358 K (arriba). (* CO₂, ● metilsililcarbonato, ○ metoxisilano).

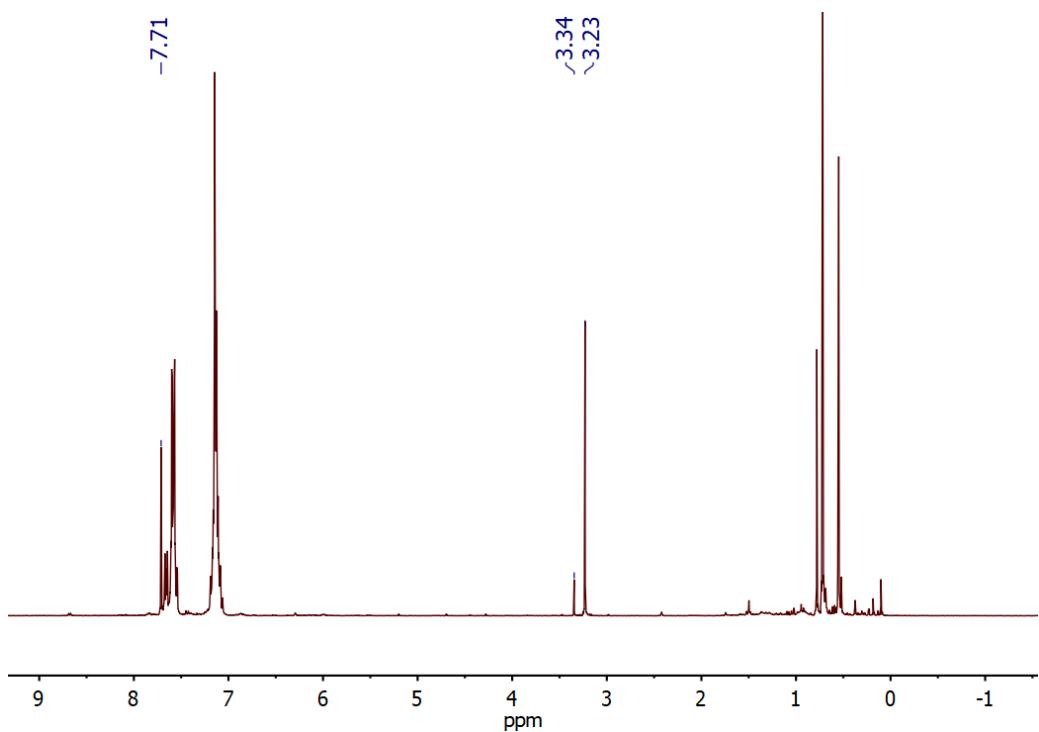


Figura 75. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 (3 bar) con HSiMePh_2 en presencia de **2-TfO** (1 mol %).

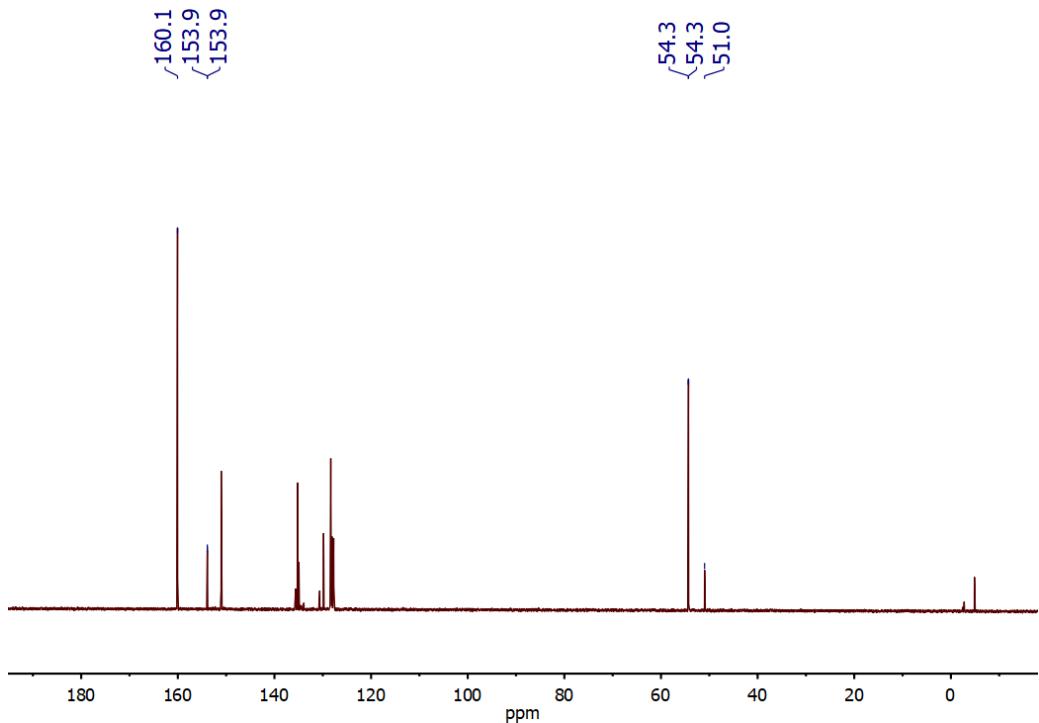


Figura 76. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HSiMePh_2 en presencia de **2-TfO** (1 mol %).

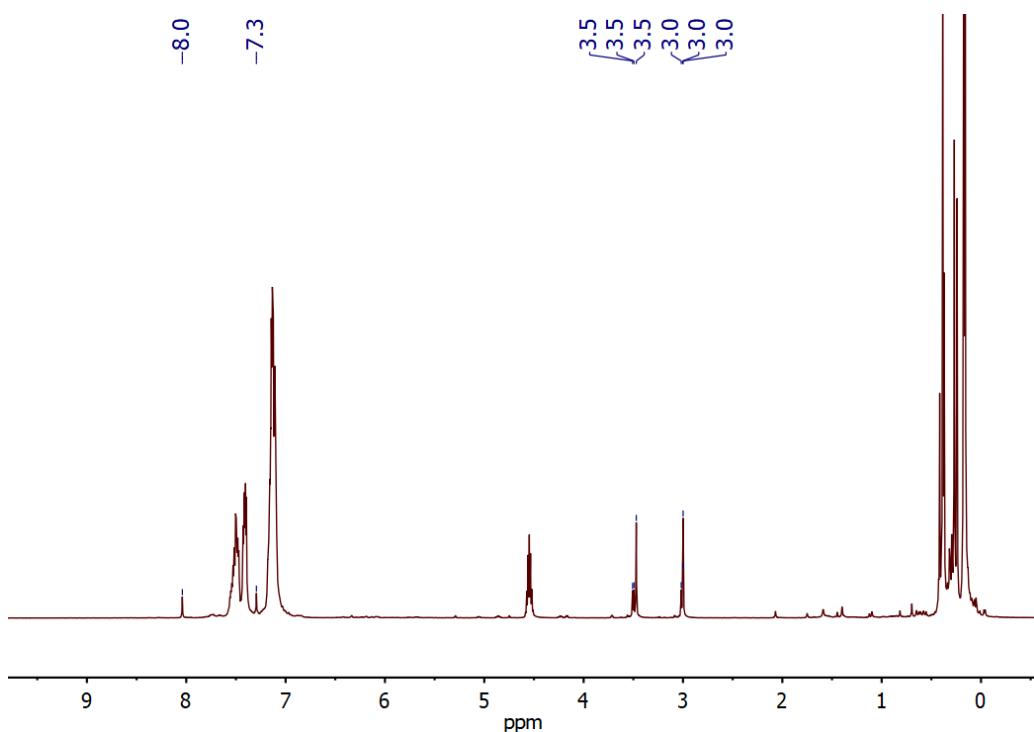


Figura 77. Espectro de RMN de ¹H de la reacción de ¹³CO₂ (2.7 bar) con HSiMe₂Ph en presencia de 2-TfO (1 mol %).

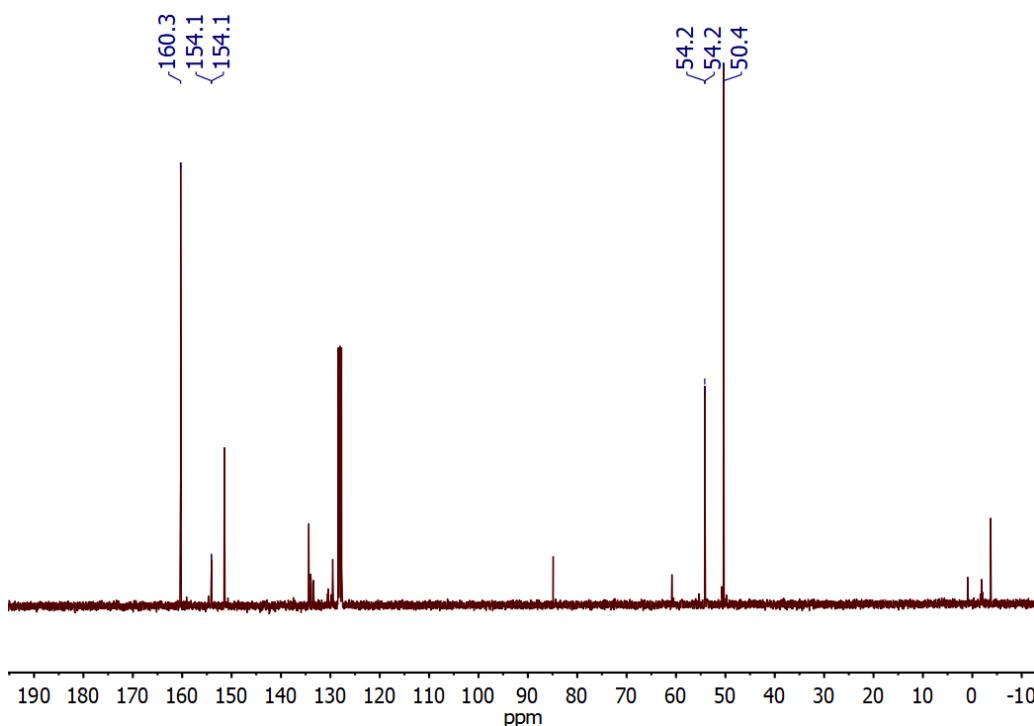


Figura 78. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de la reacción de ¹³CO₂ (2.7 bar) con HSiMe₂Ph en presencia de 2-TfO (1 mol %).

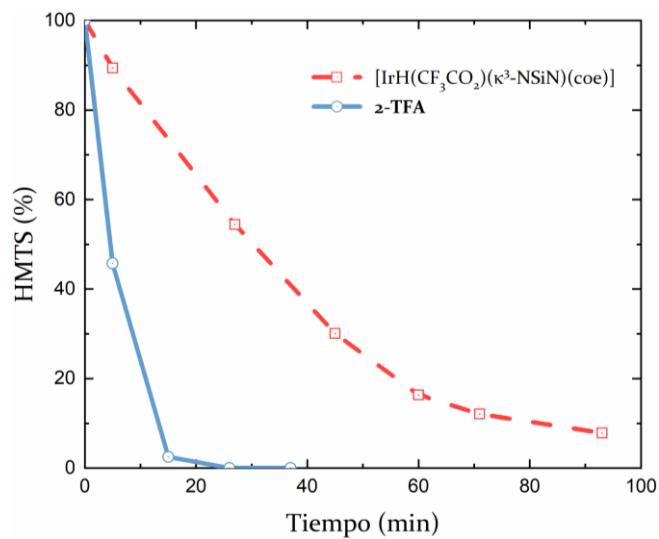


Figura 79. Consumo de silano en la reacción de CO₂ (3 bar) con HMTS en C₆D₆ a 328 K en presencia de 2-TFA o [IrH(CF₃CO₂)(κ³-NSiN)(coe)] (10 mol %).

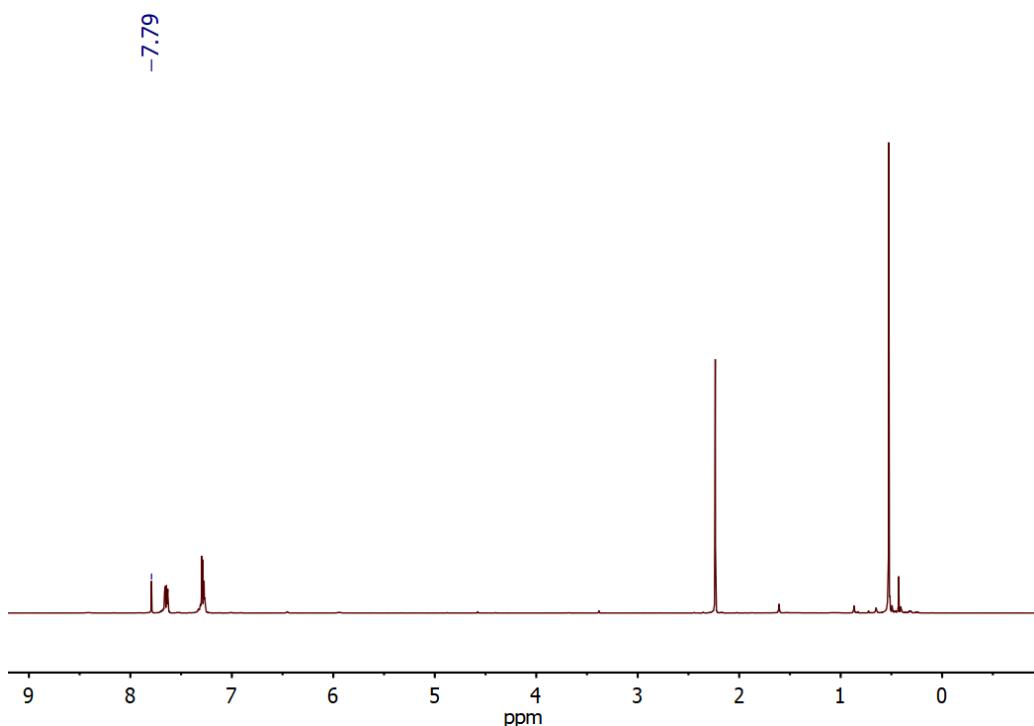


Figura 80. Espectro de RMN de ¹H de la de CO₂ (3 bar) con HSiMe₂Ph a 298 K en presencia de 2-TFA (1 mol %).

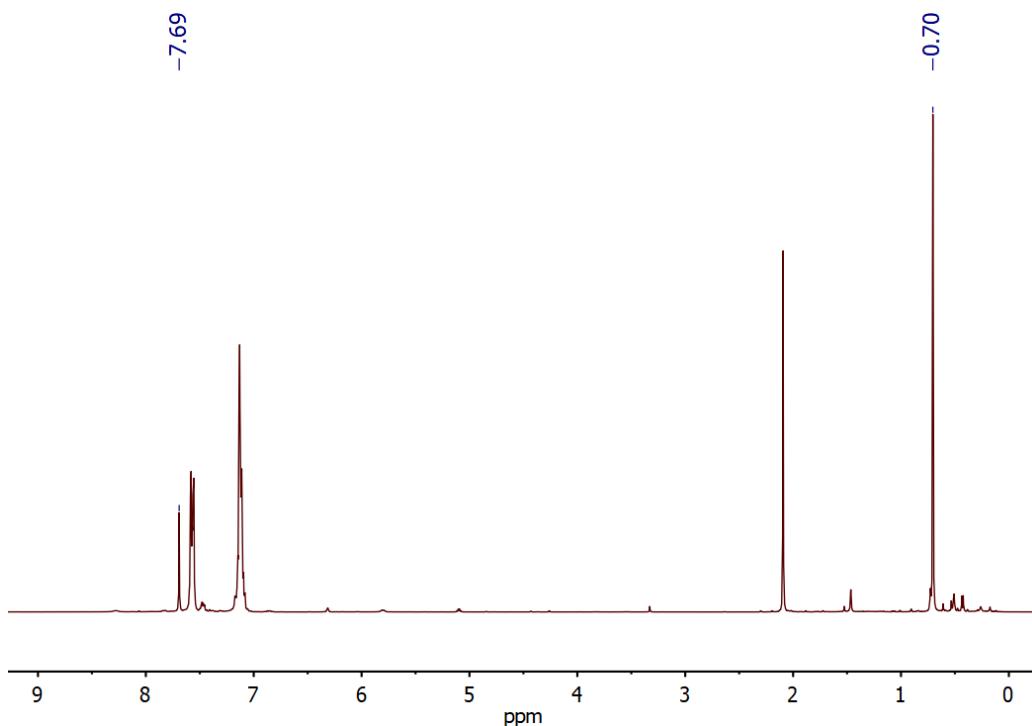


Figura 81. Espectro de RMN de ¹H de la de CO₂ (3 bar) con HSiMePh₂ a 298 K en presencia de 2-TFA (1 mol %).

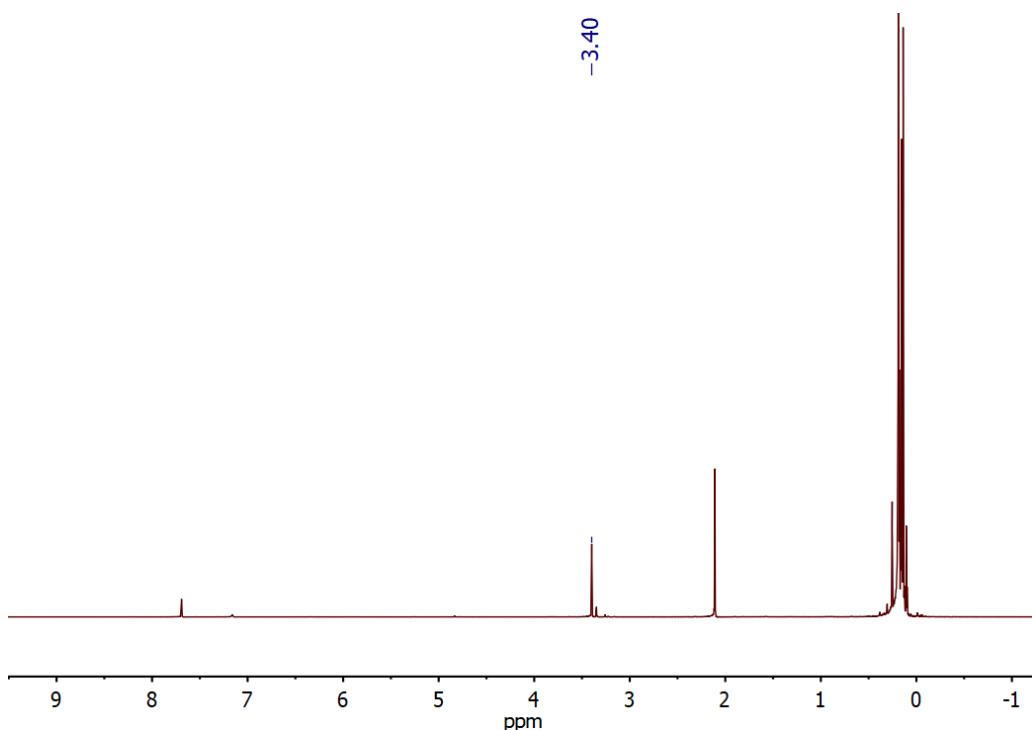


Figura 82. Espectro de RMN de ¹H de la reacción de CO₂ (3 bar) con HMTS a 298 K en presencia de 2-TFA (1 mol %).

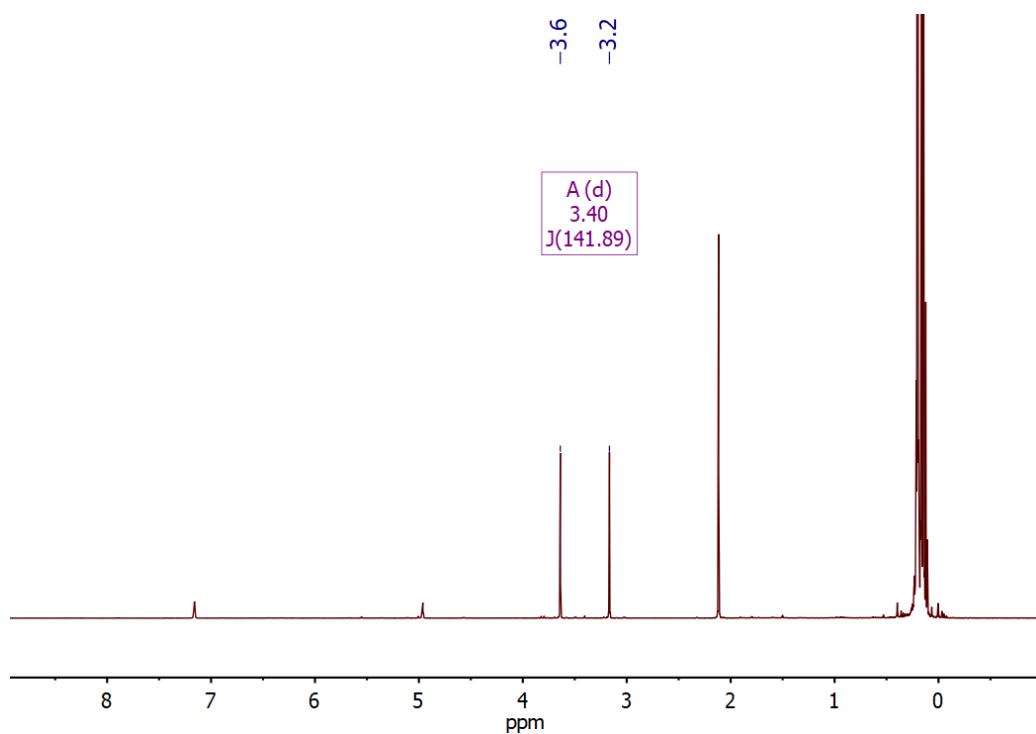


Figura 83. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ con HMTS a 298 K en presencia de 2-TFA (1 mol %).

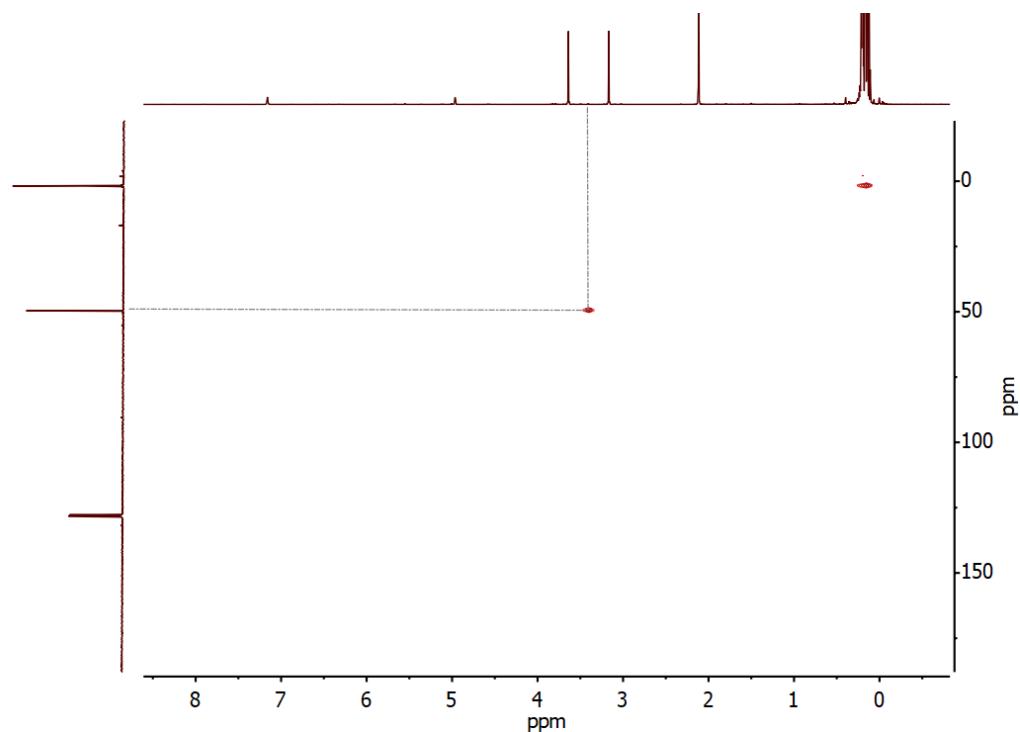


Figura 84. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ con HMTS a 298 K en presencia de 2-TFA (1 mol %).

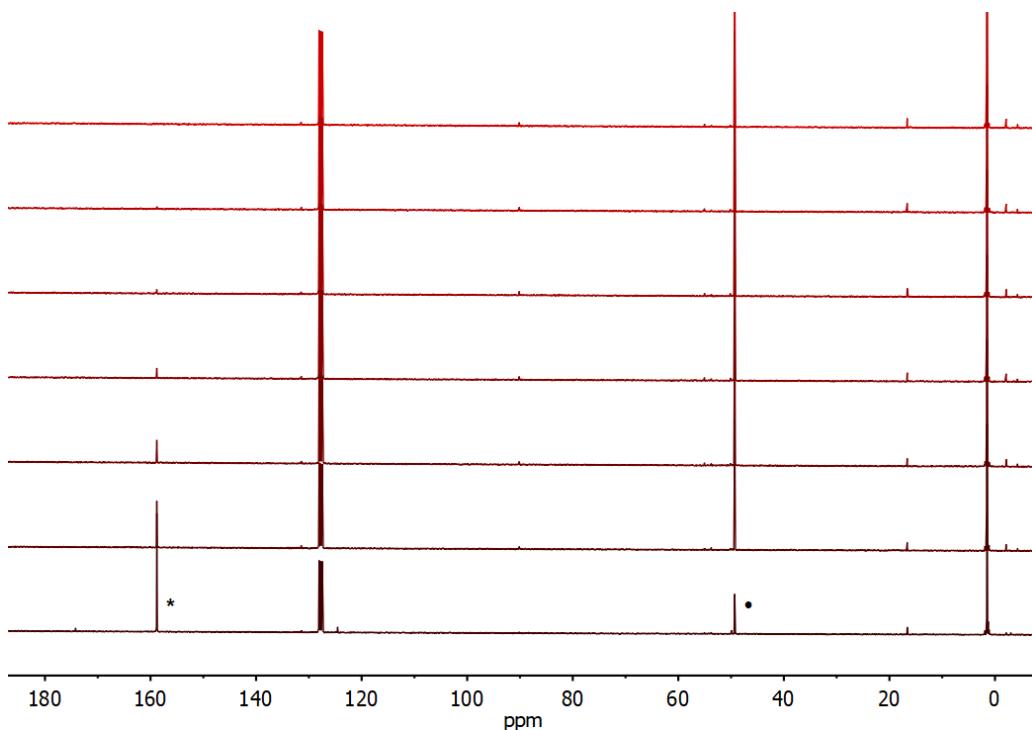


Figura 85. Cinética de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HMTS a 298 K en presencia de 2-TFA (1 mol %). (* Sililformiato, • metoxisilano).

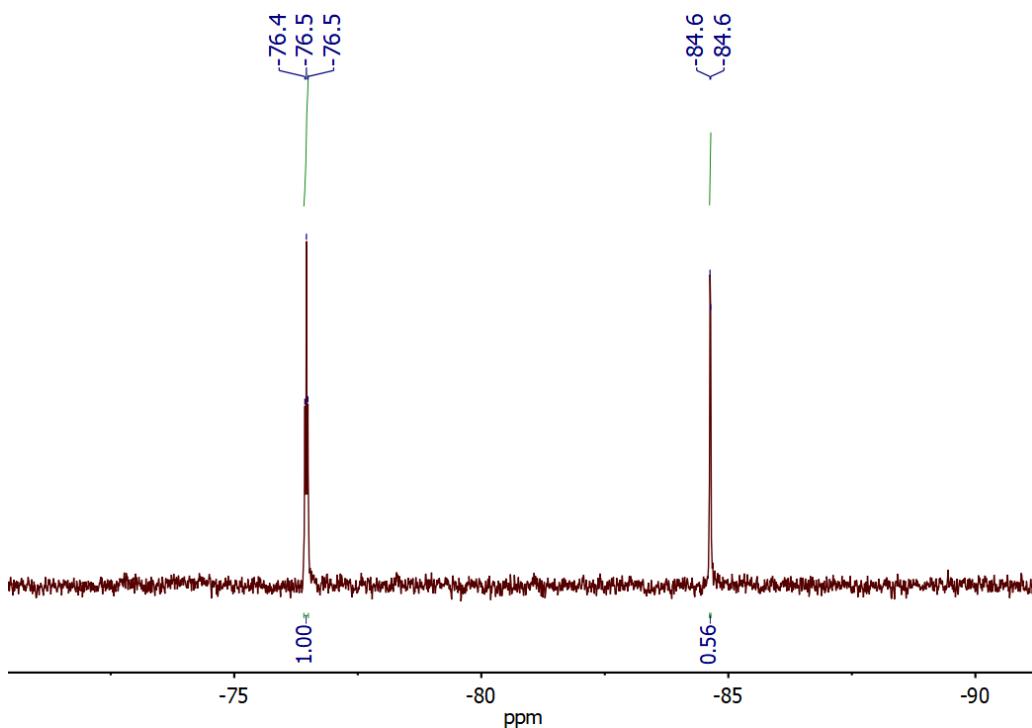


Figura 86. Espectro de RMN de ^{19}F de la reacción de CO_2 con silanos en presencia de 2-TFA.

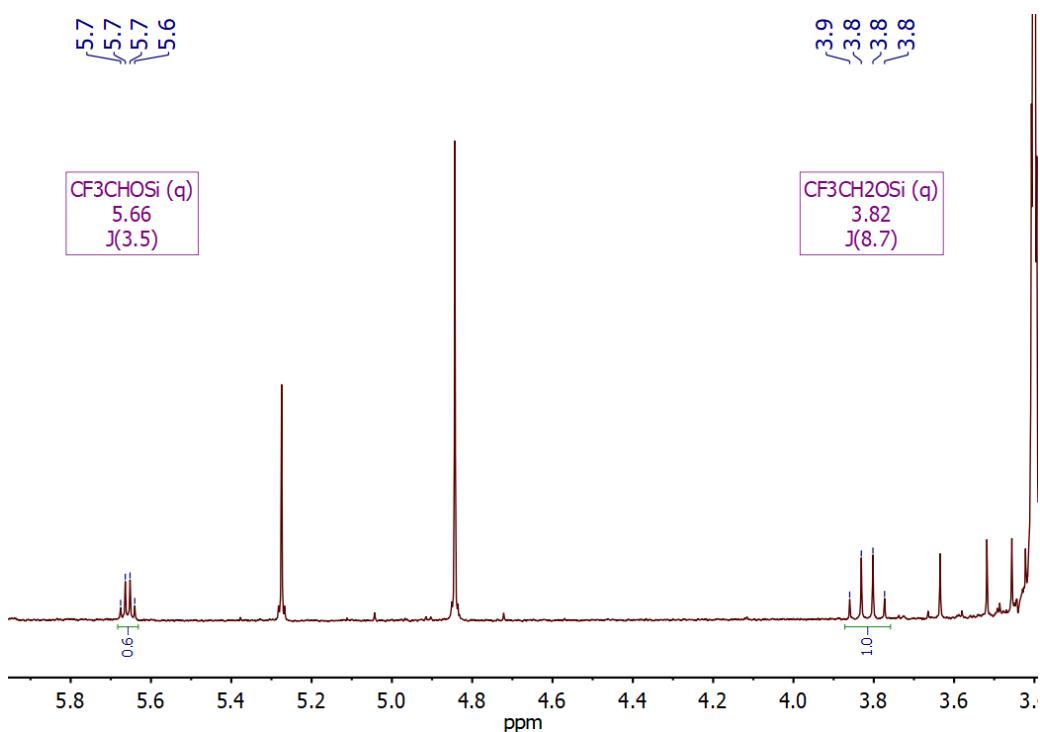


Figura 87. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 con silanos en presencia de 2-TFA.

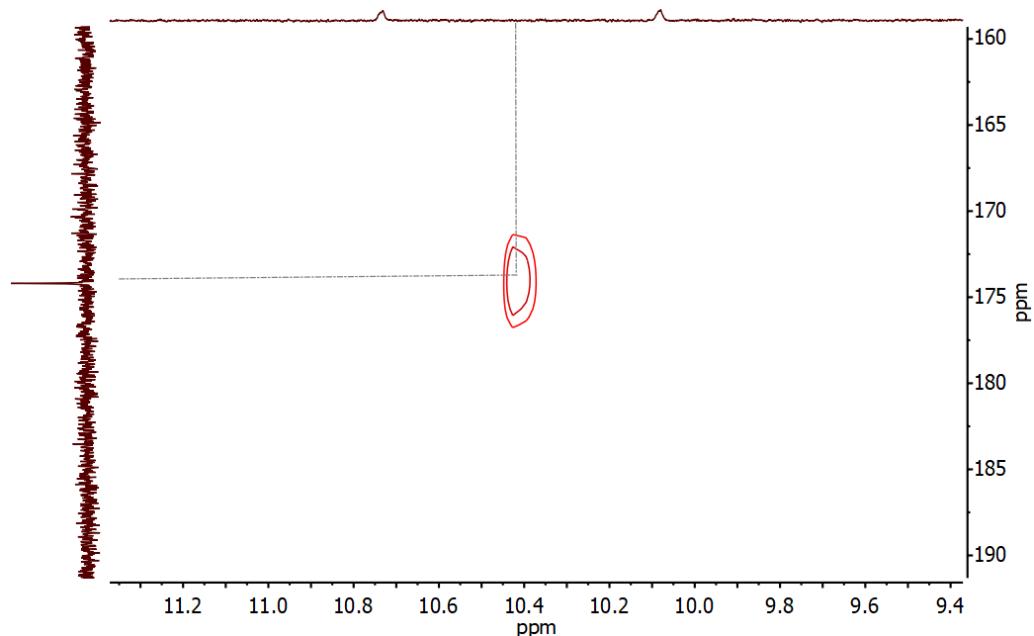


Figura 88. Parte del espectro de HSQC ^1H - ^{13}C de la catálisis mostrando la correlación del intermedio $[\text{Ir}]\text{-O}^{13}\text{CHO}$.

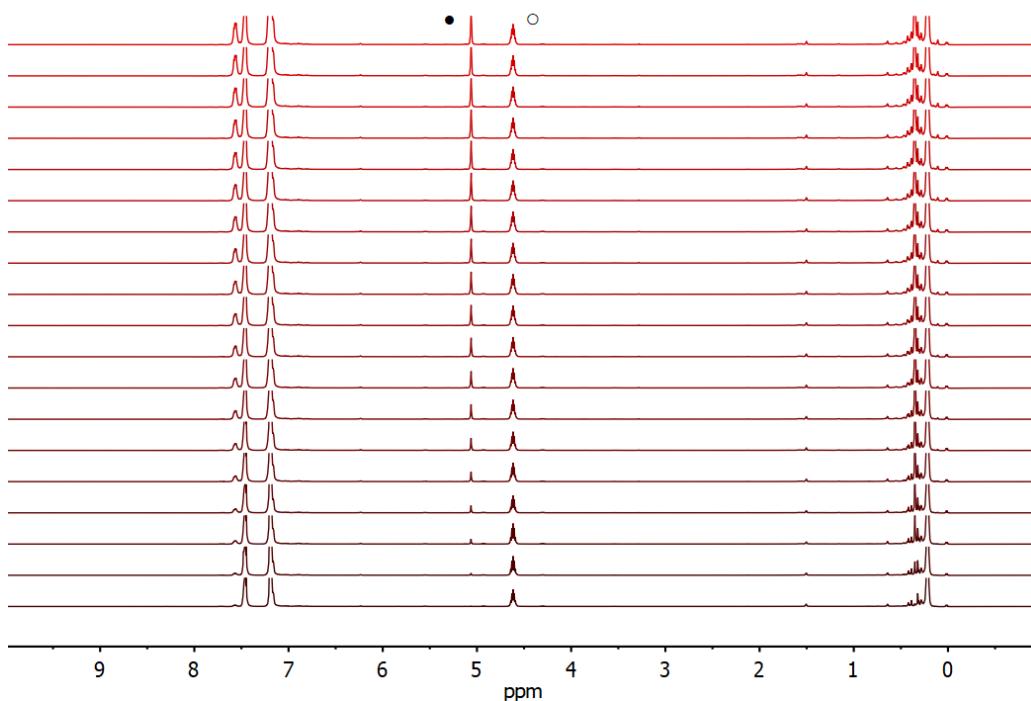


Figura 89. Cinética RMN de ¹H de la reacción de CO₂ con HSiMe₂Ph en presencia de 2-TFA/B(C₆F₅)₃ (1 mol %) a 298 K. (• CH₂(OSiMe₂Ph)₂, ○ Silano)

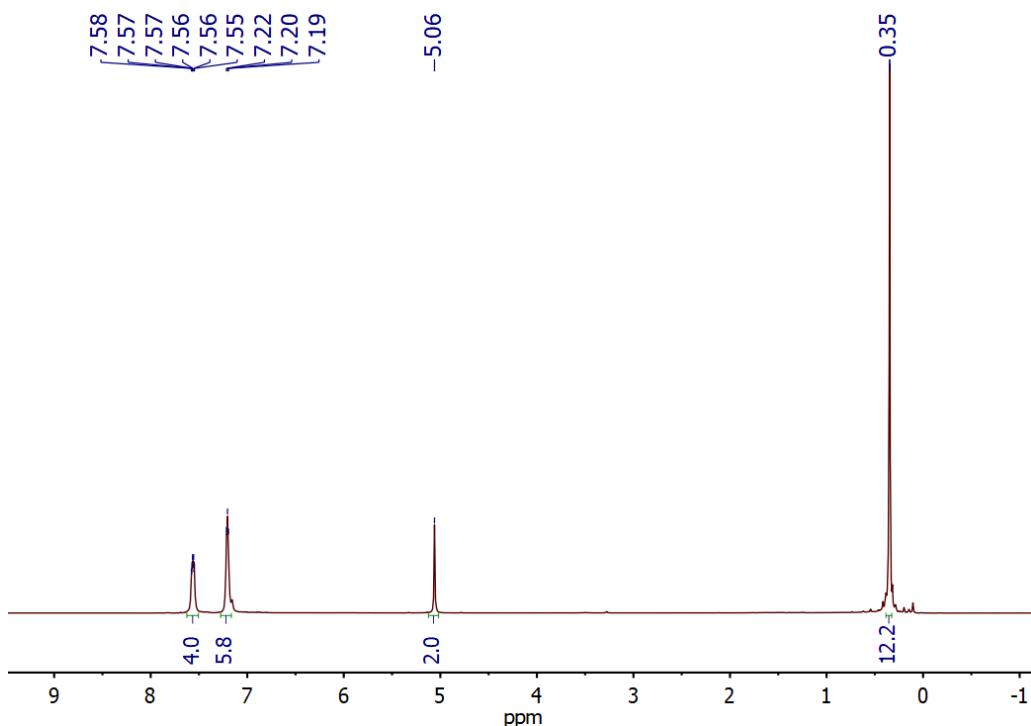


Figura 90. Espectro de RMN de ¹H del producto CH₂(OSiMe₂Ph)₂.

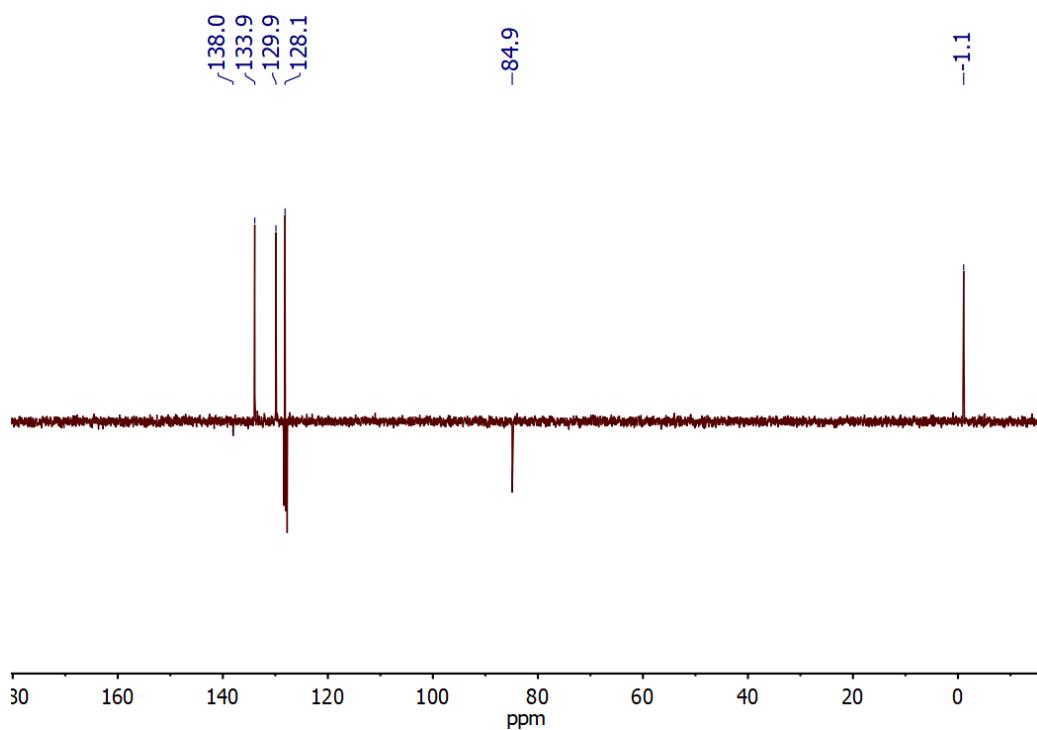


Figura 91. Espectro de APT de ^{13}C del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMe}_2\text{Ph})_2$.

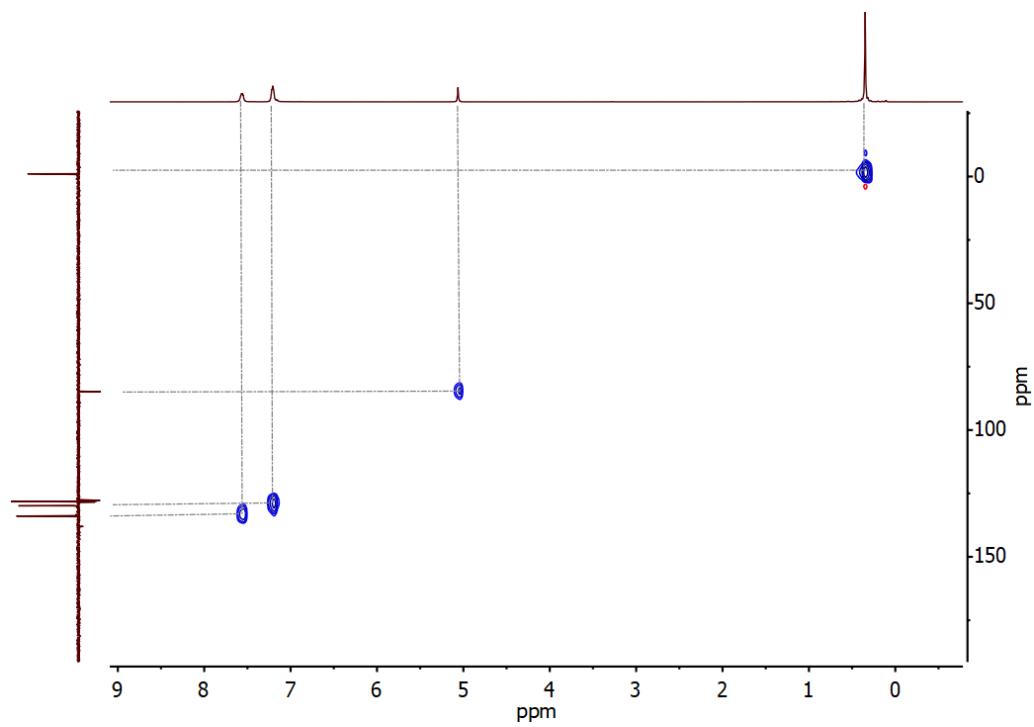


Figura 92. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMe}_2\text{Ph})_2$.

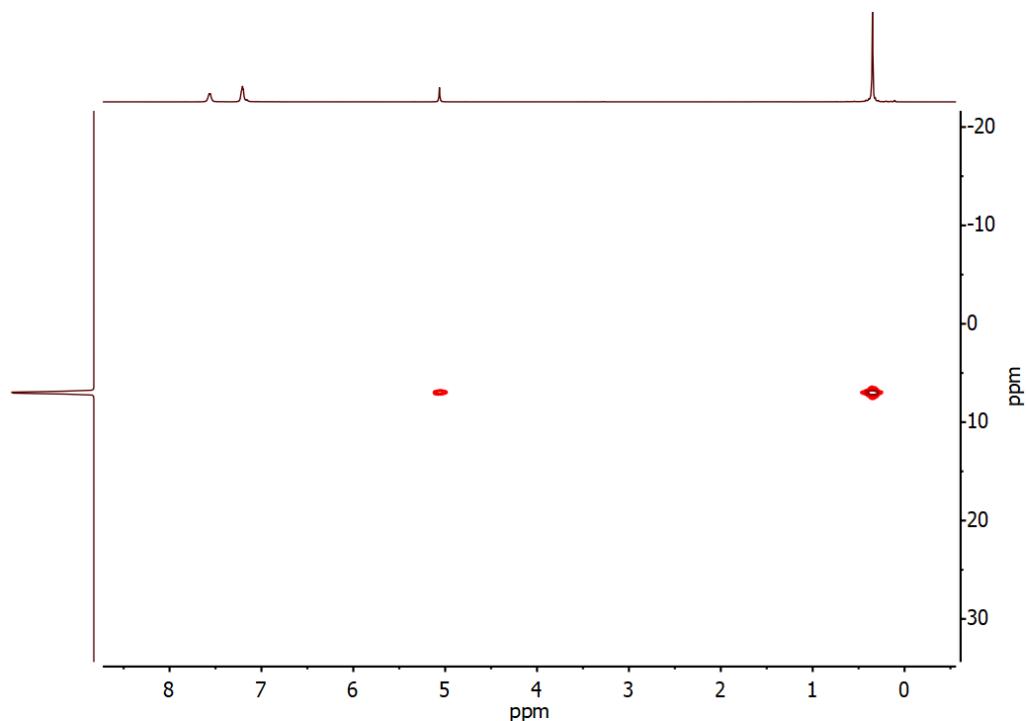


Figura 93. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMe}_2\text{Ph})_2$.

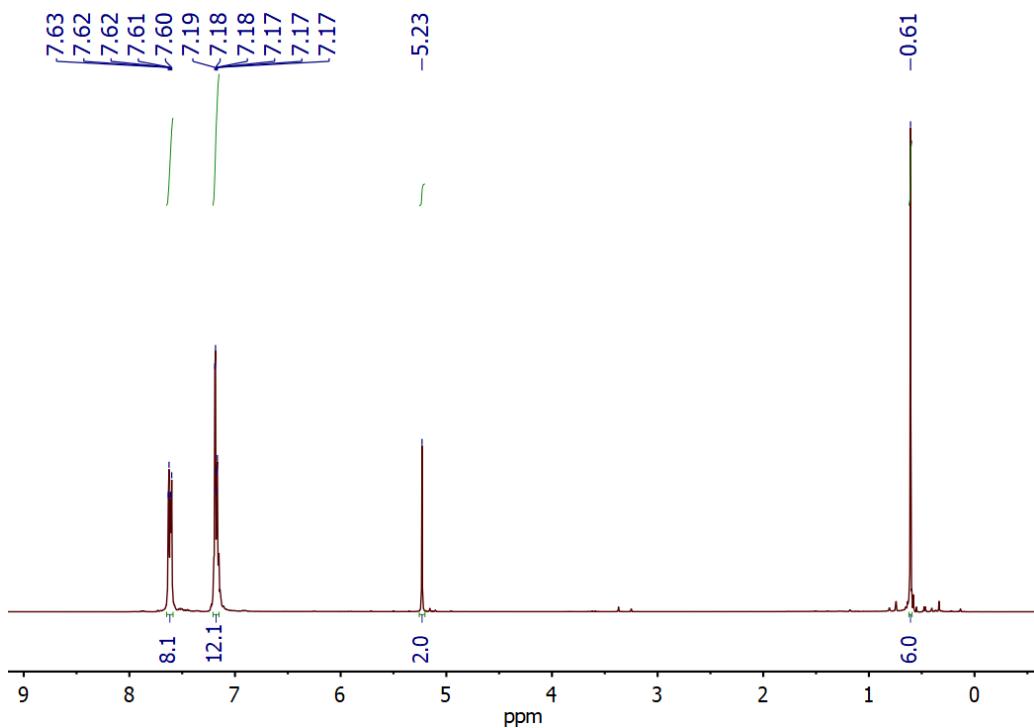


Figura 94. Espectro de RMN de ^1H del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMePh}_2)_2$.

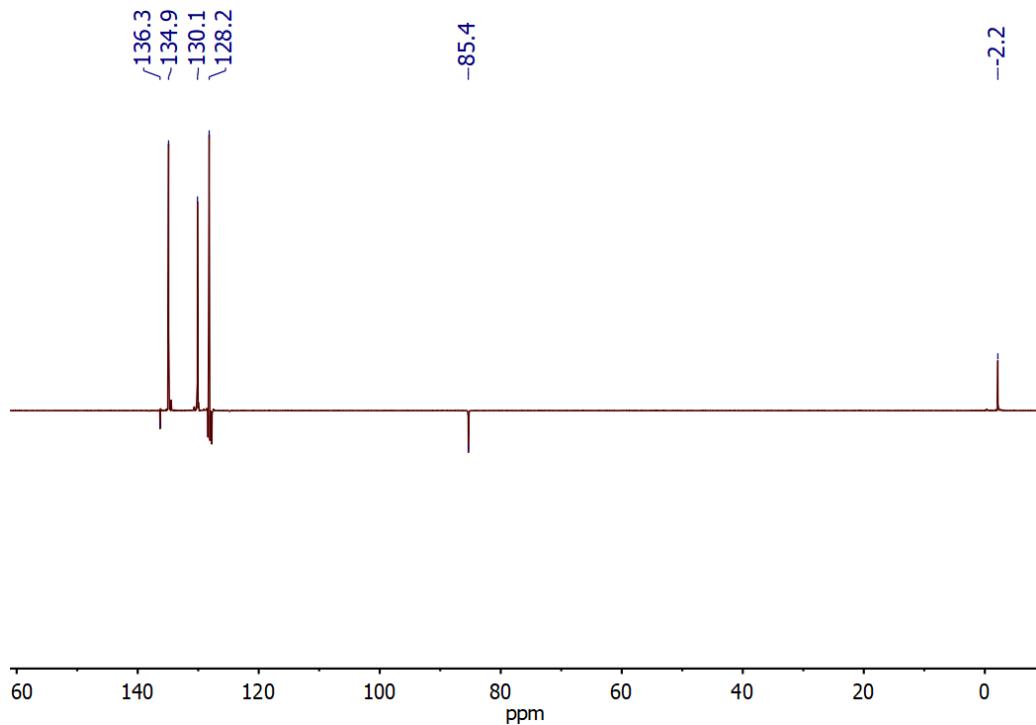


Figura 95. Espectro de APT de ^{13}C del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMePh}_2)_2$.

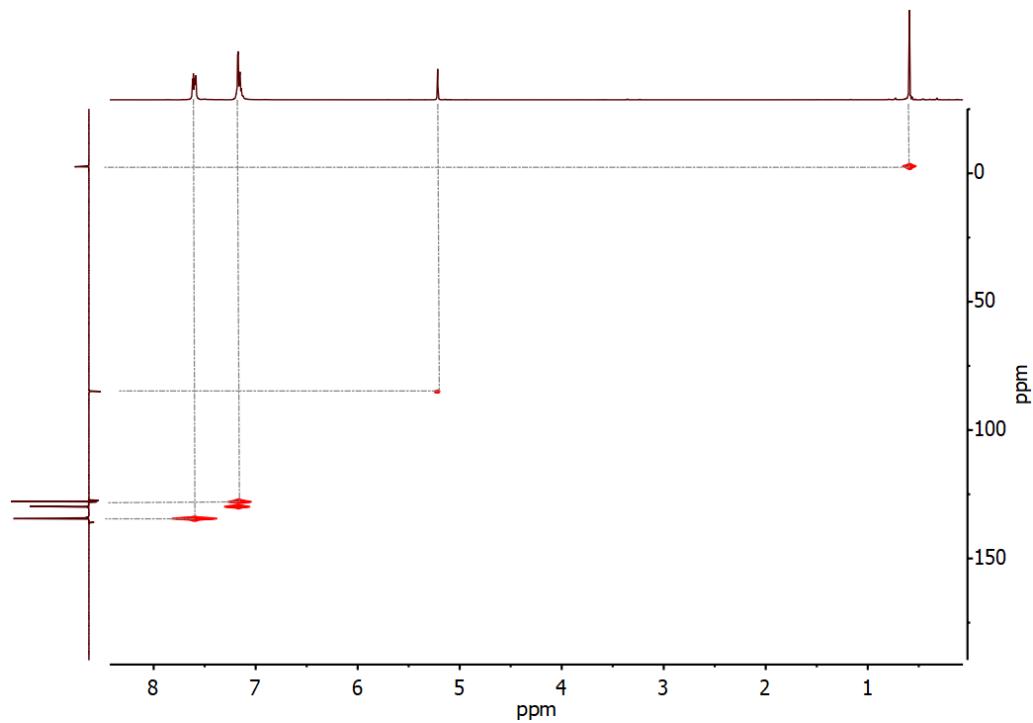


Figura 96. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMePh}_2)_2$.

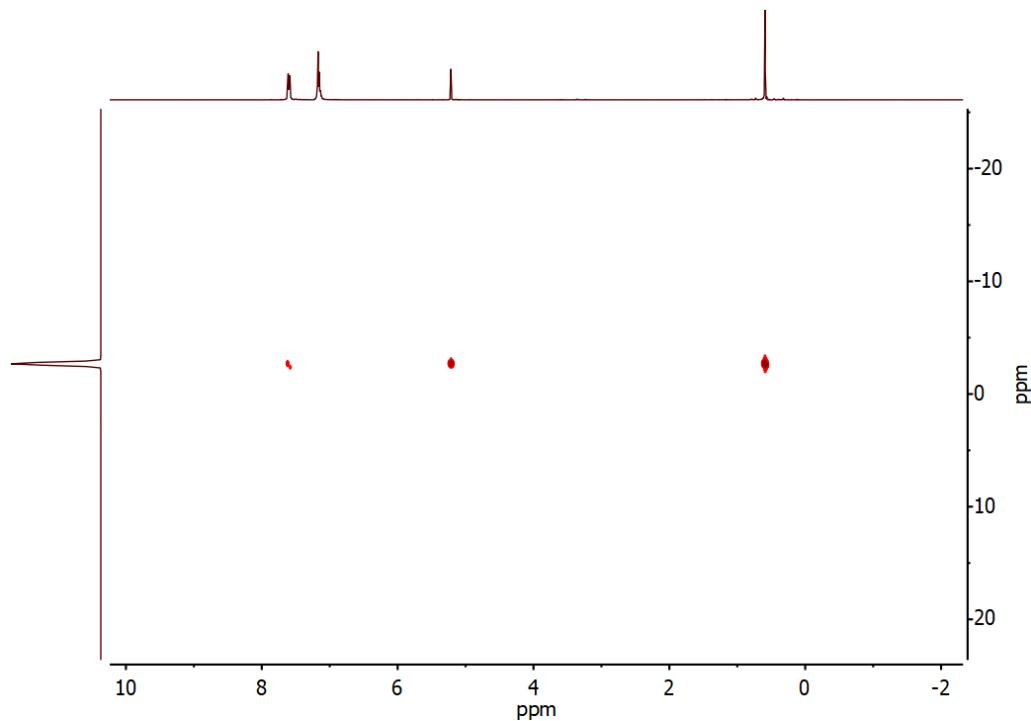


Figura 97. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $\text{CH}_2(\text{OSiMePh}_2)_2$.

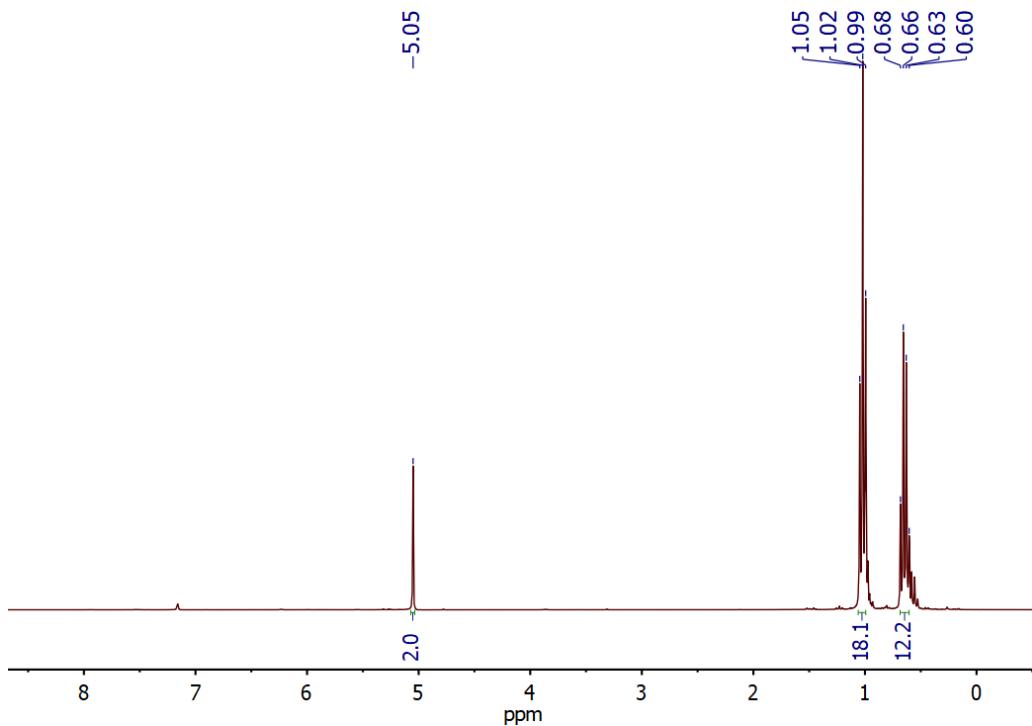


Figura 98. Espectro de RMN de ^1H del producto $\text{CH}_2(\text{OSiEt}_3)_2$.

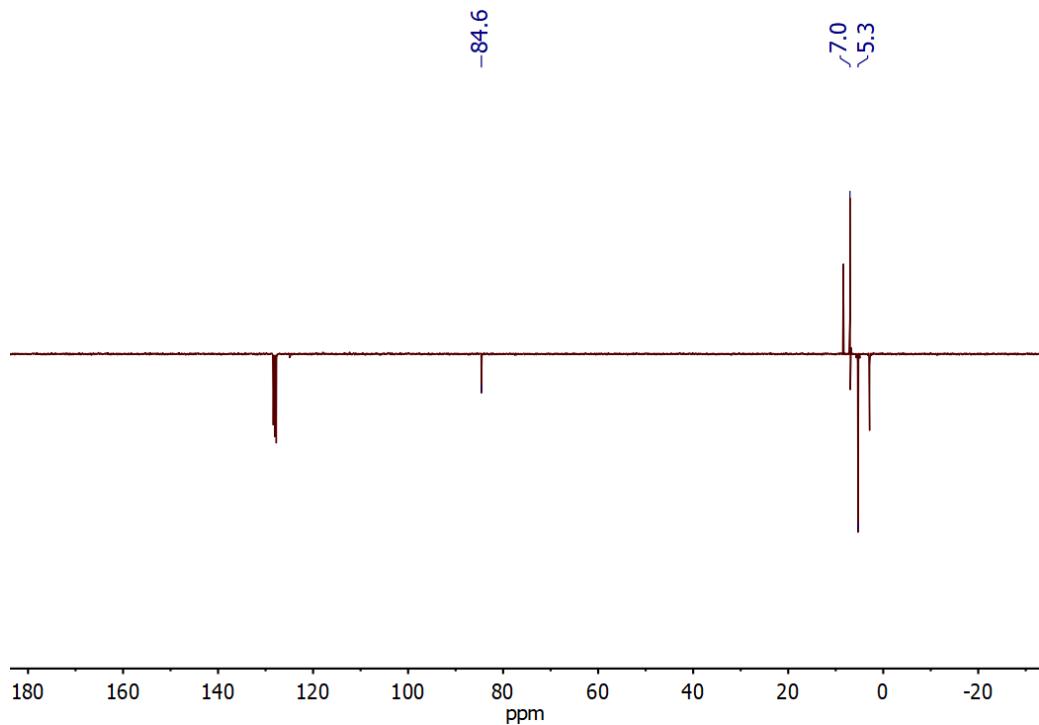


Figura 99. Espectro de APT de ^{13}C del producto $\text{CH}_2(\text{OSiEt}_3)_2$.

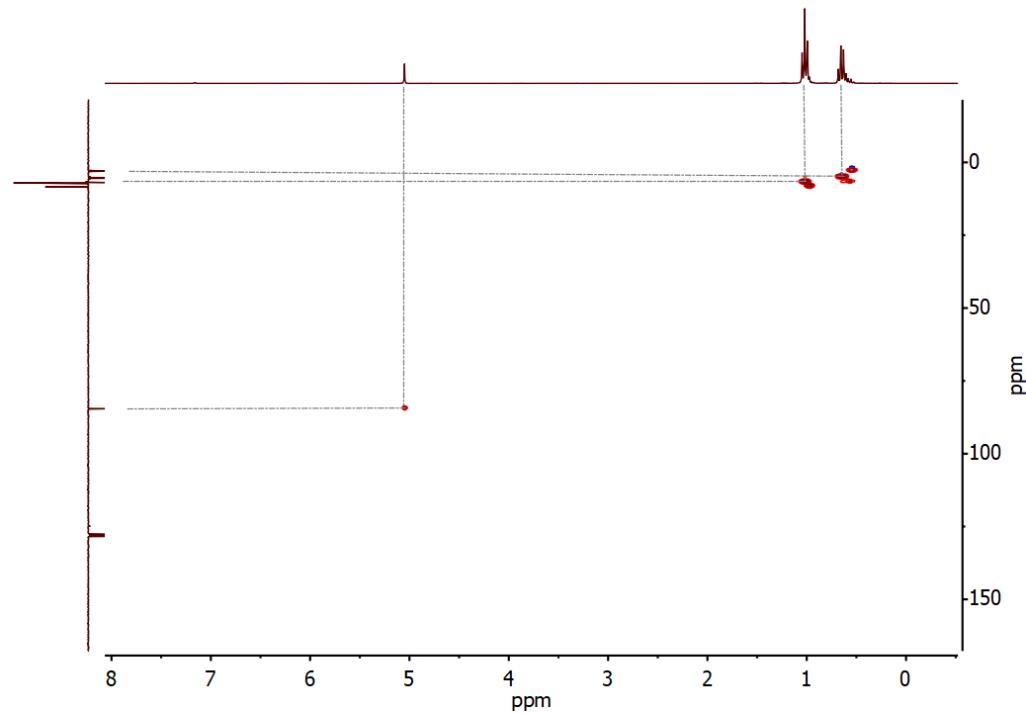


Figura 100. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{CH}_2(\text{OSiEt}_3)_2$.

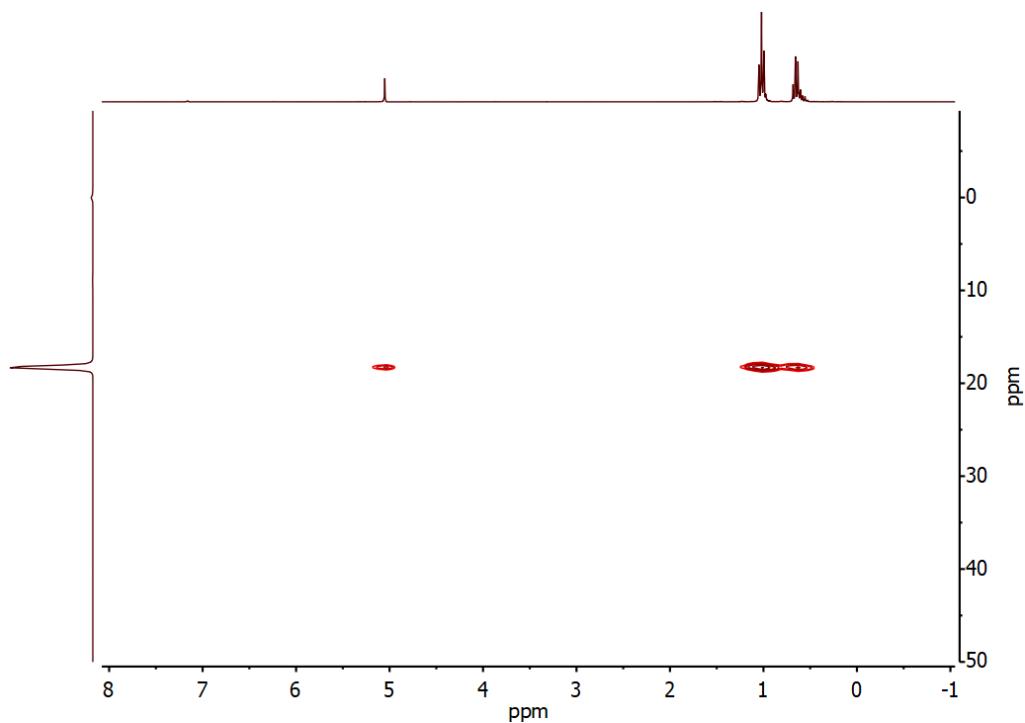


Figura 101. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $\text{CH}_2(\text{OSiEt}_3)_2$.

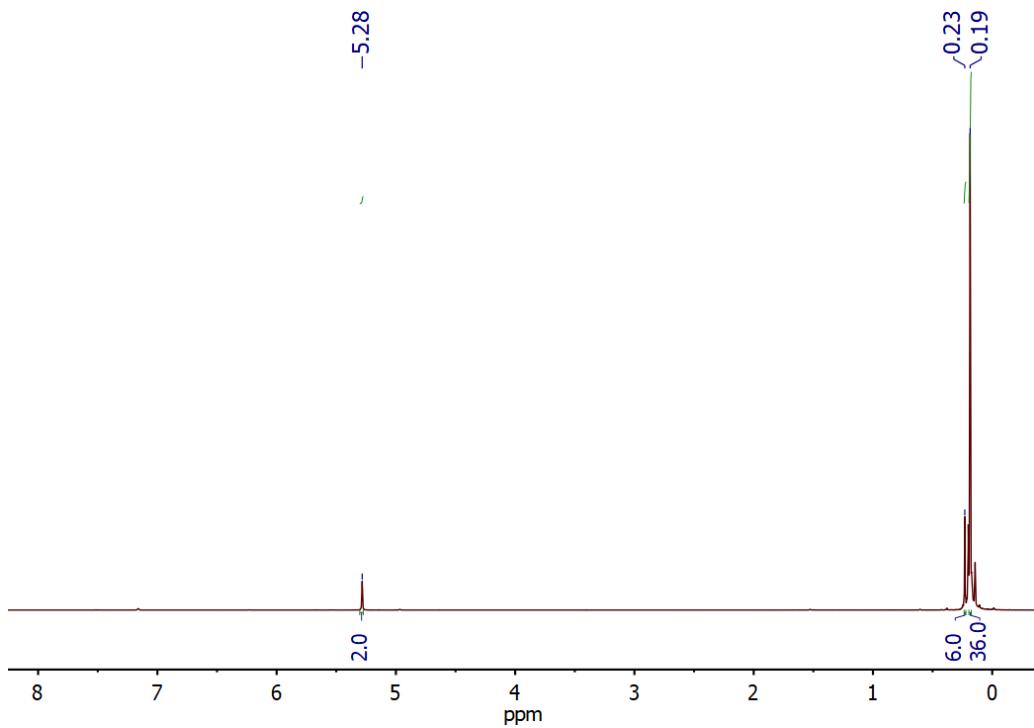


Figura 102. Espectro de RMN de ^1H del producto $\text{CH}_2\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$.

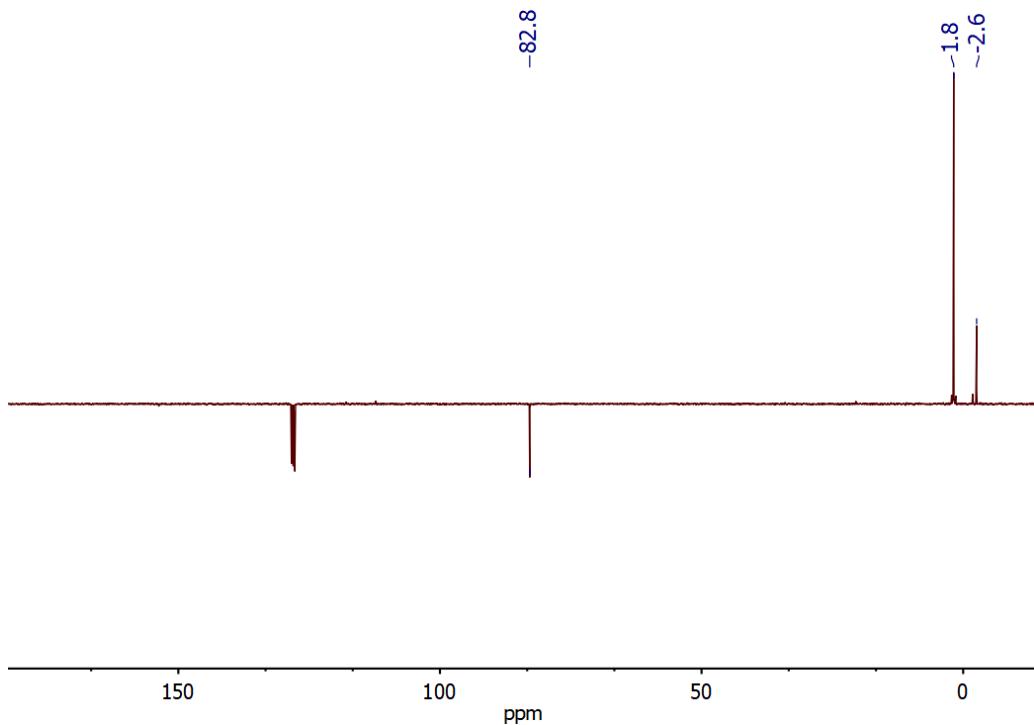


Figura 103. Espectro de APT de ^{13}C del producto $\text{CH}_2\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$.

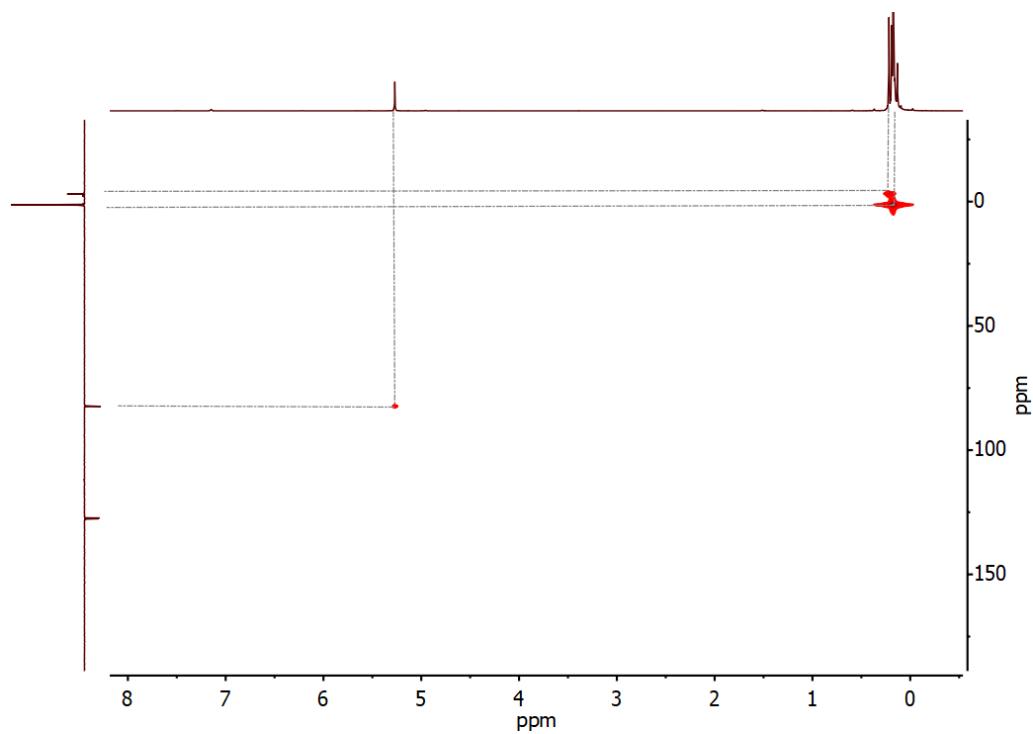


Figura 104. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{CH}_2\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$.

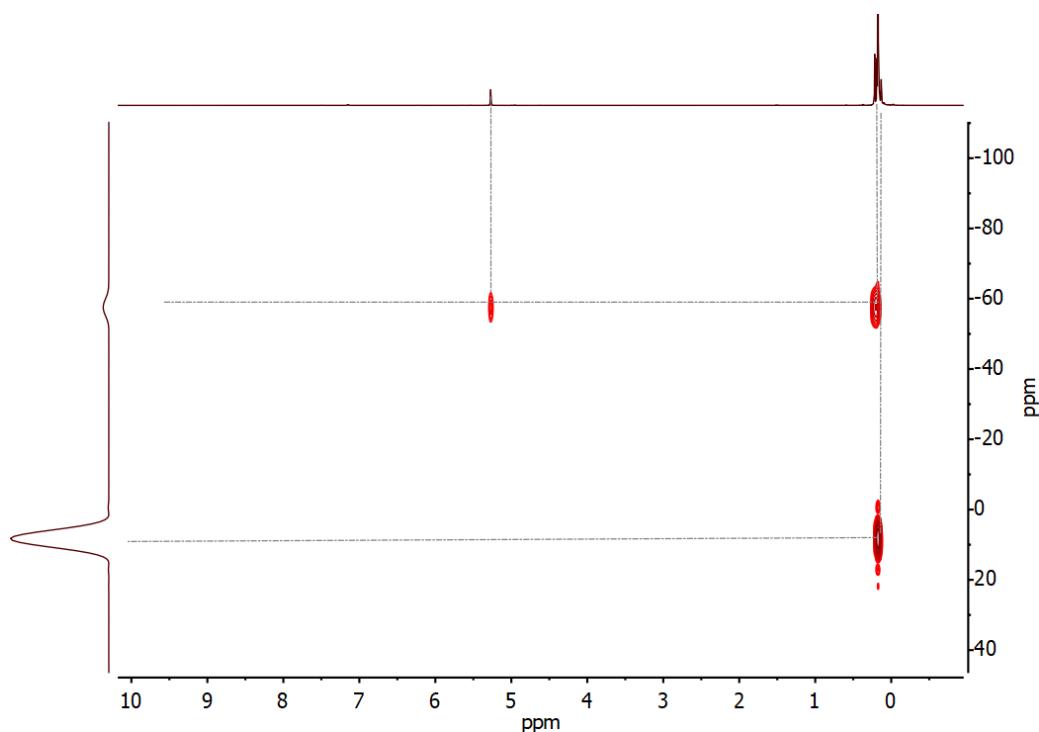


Figura 105. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $\text{CH}_2\{\text{OSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2$.

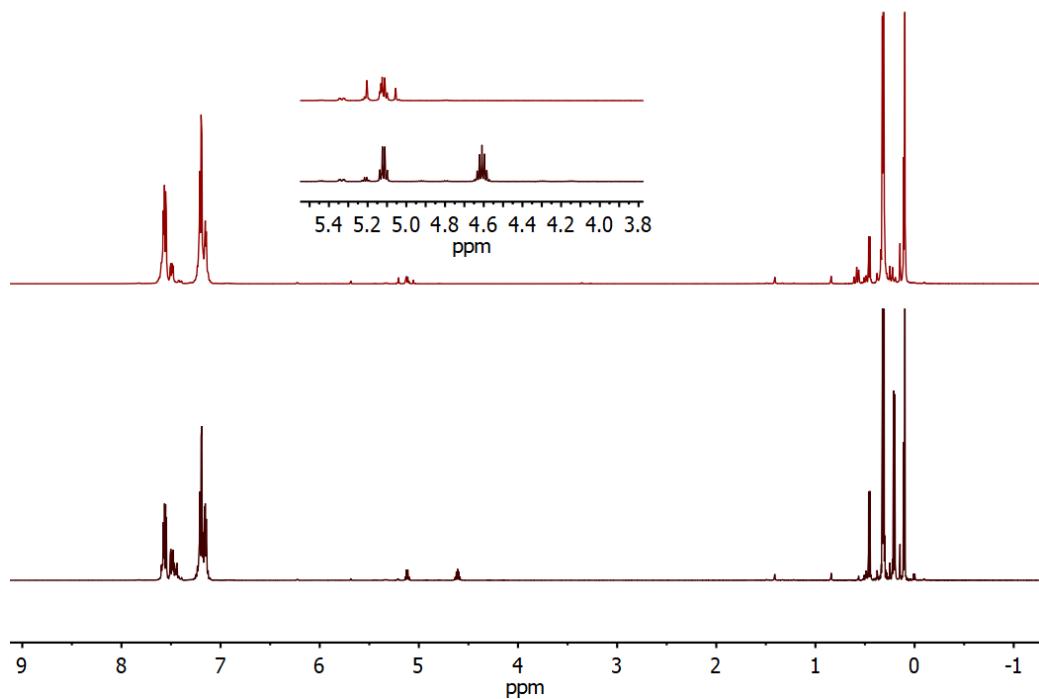


Figura 106. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 (1 bar) con HSiMe_2Ph a 353 K en presencia de 2-TFA (1 mol %) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 mol %). Se observa redistribución de silano, $\text{HSiMe}_2\text{Ph} \rightarrow \text{HSiMe}_3 + \text{HSiMePh}_2$, que luego se consumen dando siloxano y metano (espectro superior).

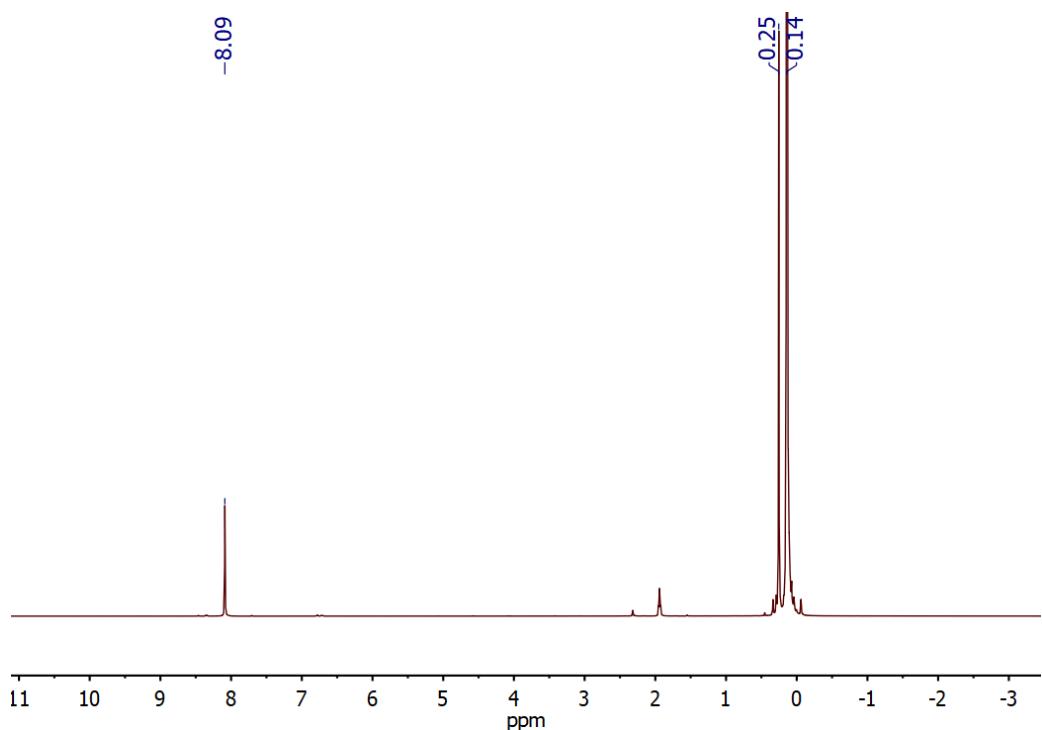


Figura 107. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 (1 bar) con HSiMe_2Ph en CD_3CN a 323 K en presencia de 2-TFA (1 mol %) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 mol %). Sólo se observa sililformiato.

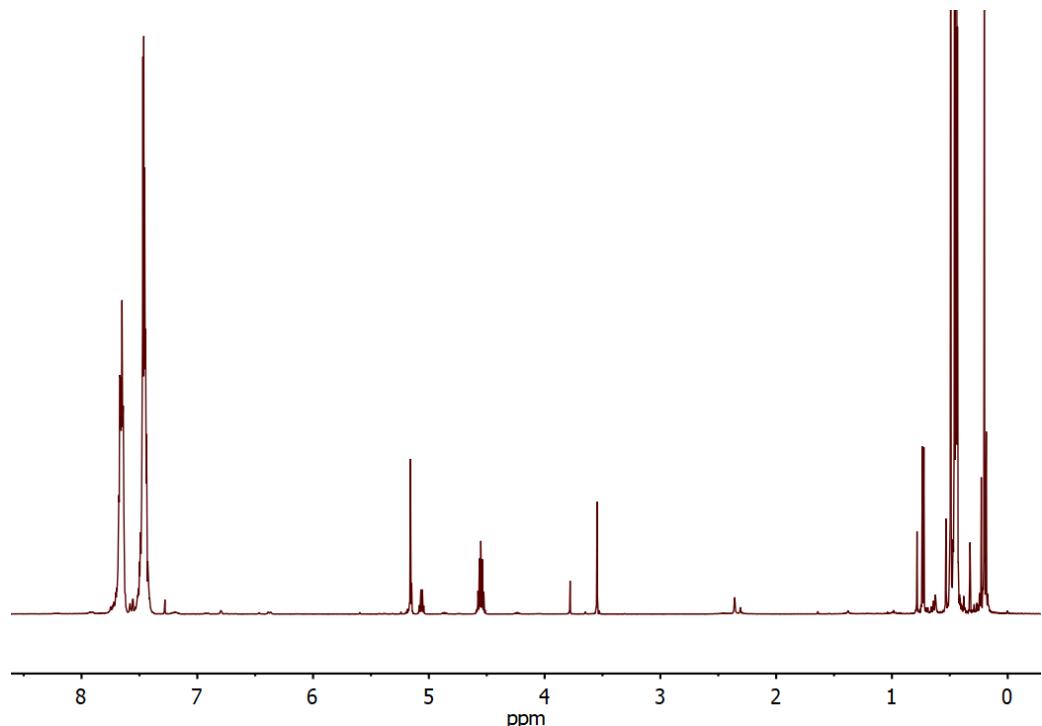


Figura 108. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de CO_2 (1 bar) con HSiMe_2Ph en CDCl_3 a 323 K en presencia de 2-TFA (1 mol %) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1 mol %). Redistribución y mezcla de productos.

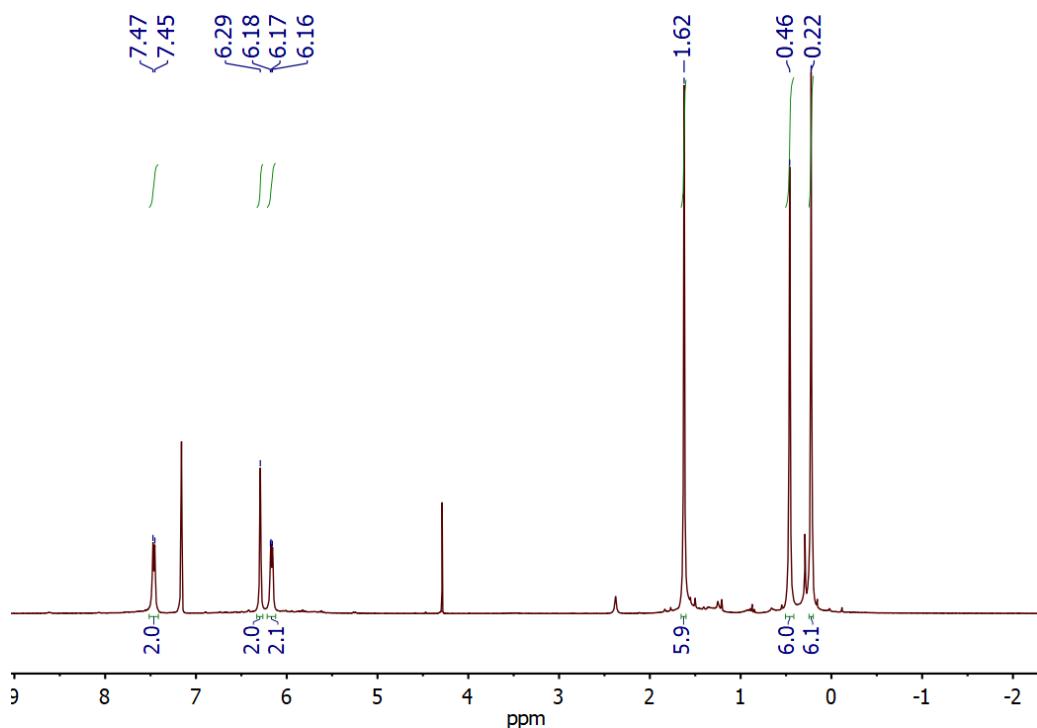


Figura 109. Espectro de RMN de ^1H de 2-TFA-B.

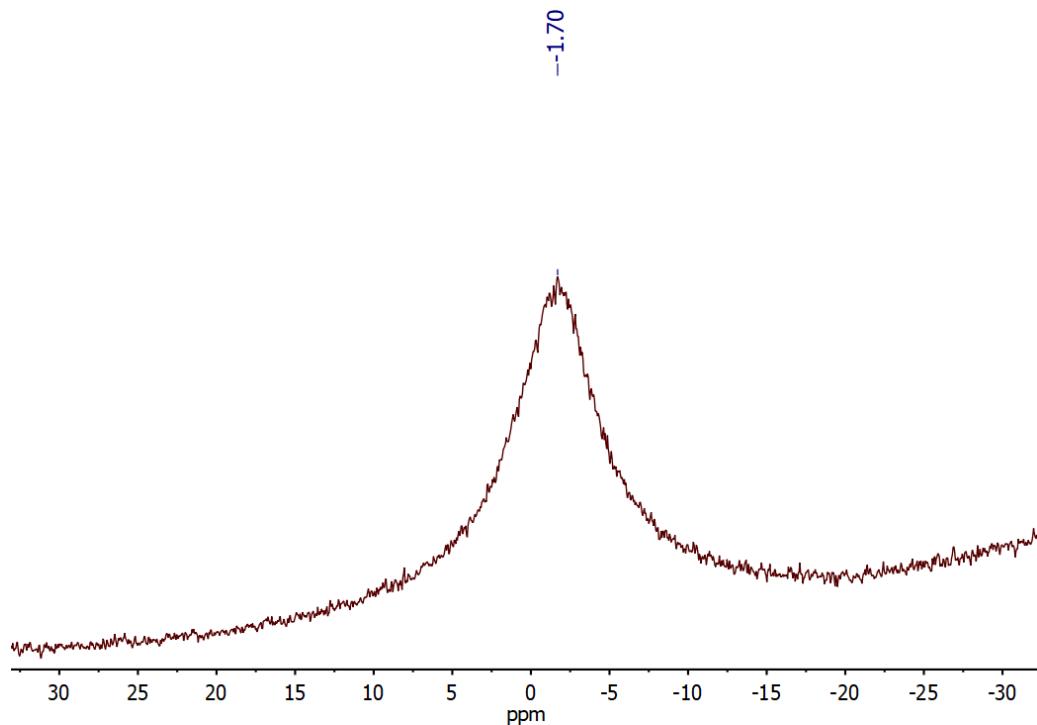


Figura 110. Espectro de RMN de ^{11}B de 2-TFA-B.

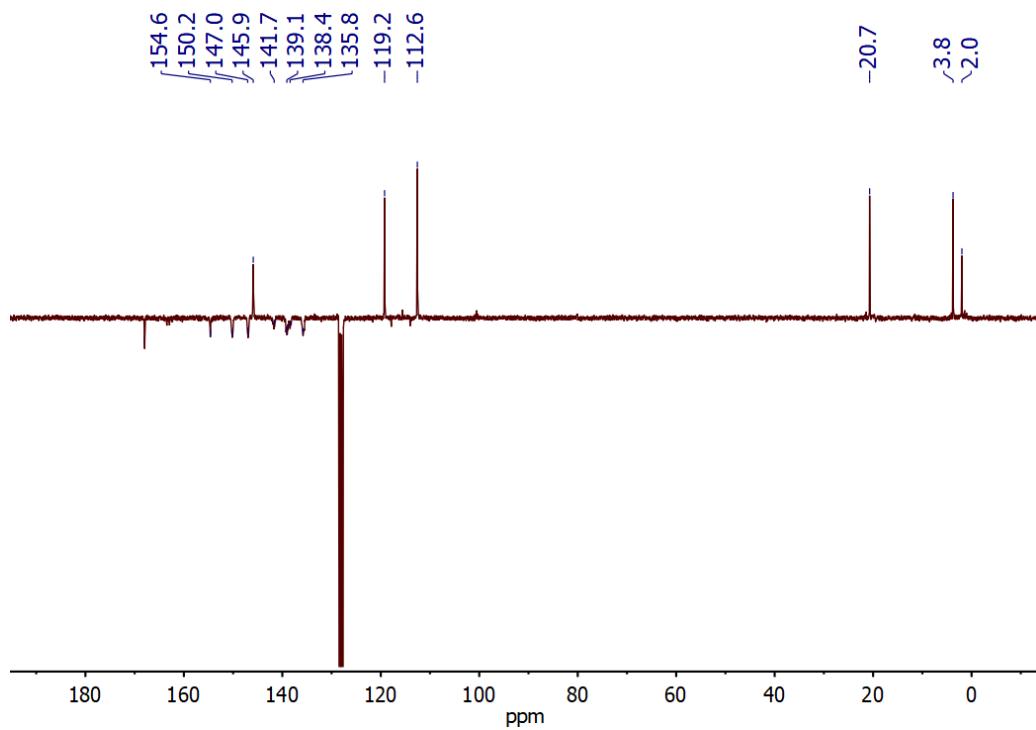


Figura III. Espectro de APT de ^{13}C de 2-TFA-B.

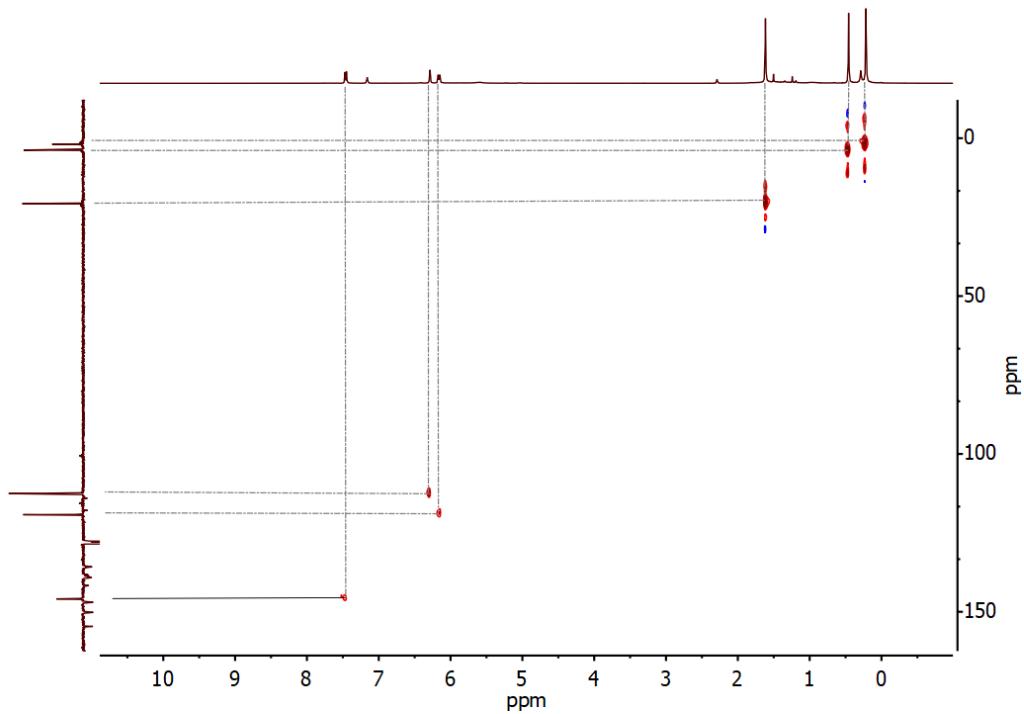


Figura II2. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de 2-TFA-B.

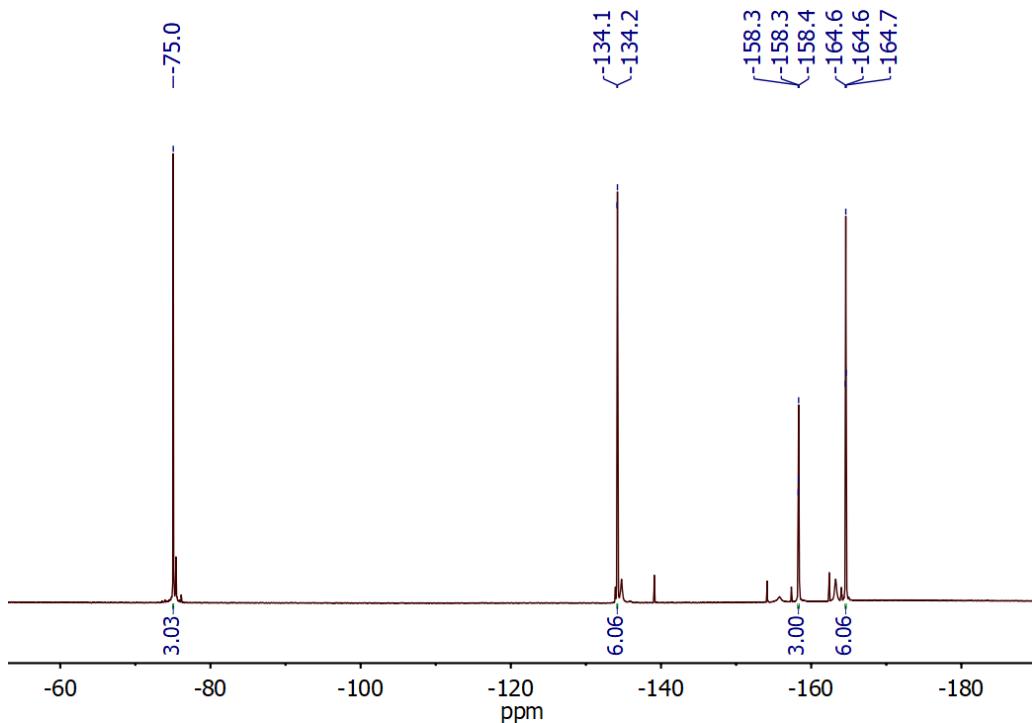


Figura II3. Espectro de RMN de ^{19}F de 2-TFA-B.

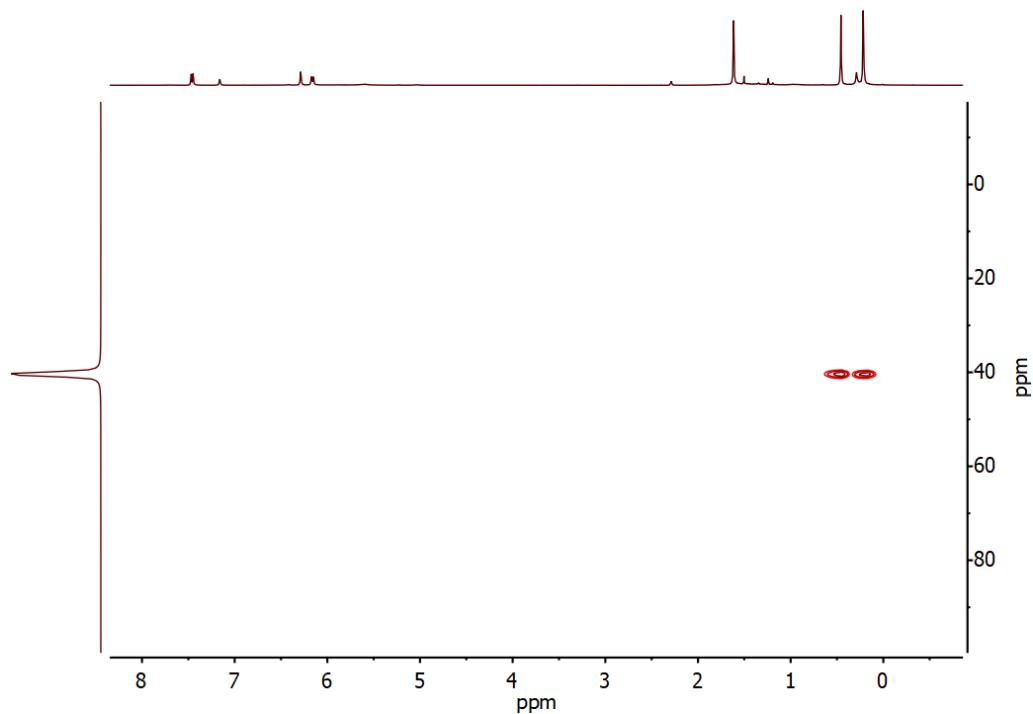


Figura II4. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de 2-TFA-B.

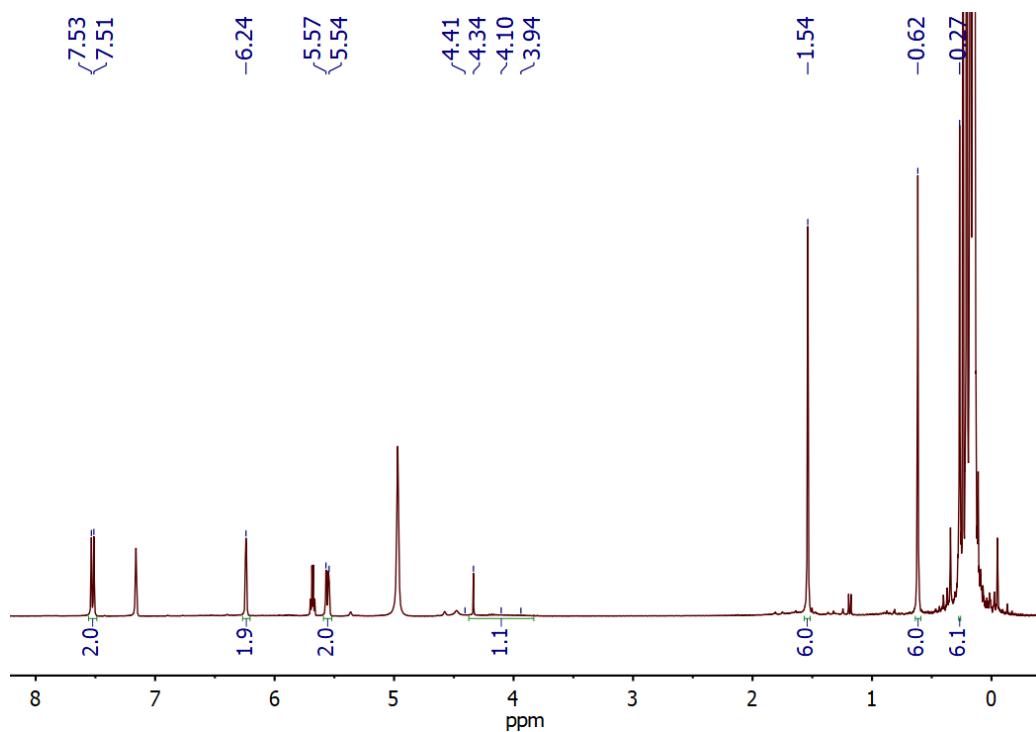


Figura 115. Espectro de RMN de ¹H de 2-HB.

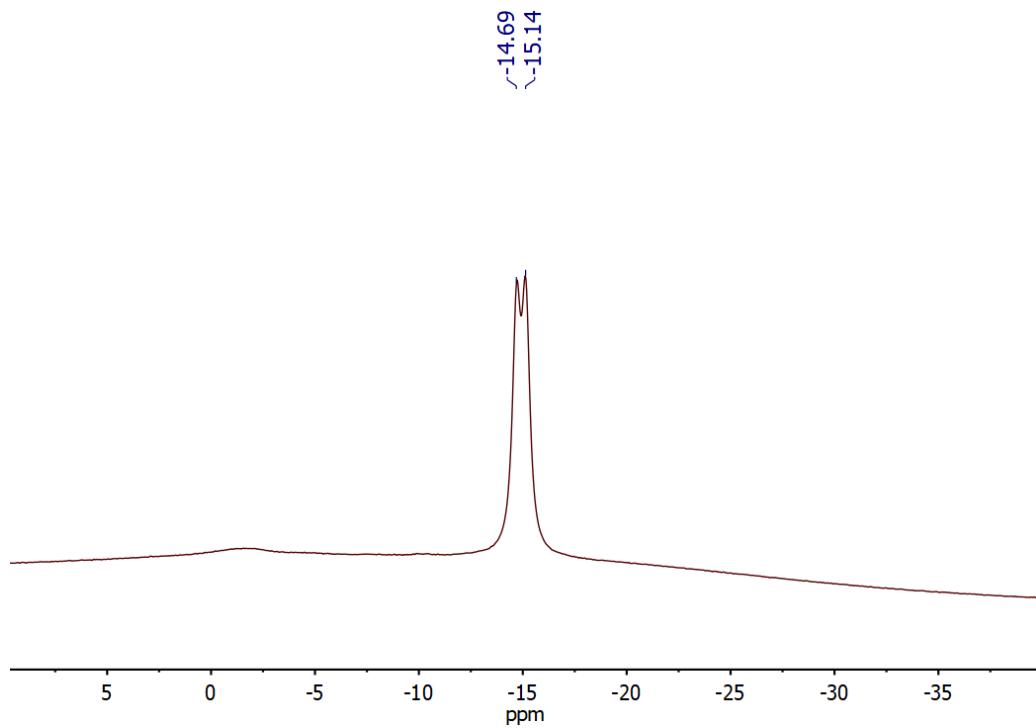


Figura 116. Espectro de RMN de ¹¹B de 2-HB.

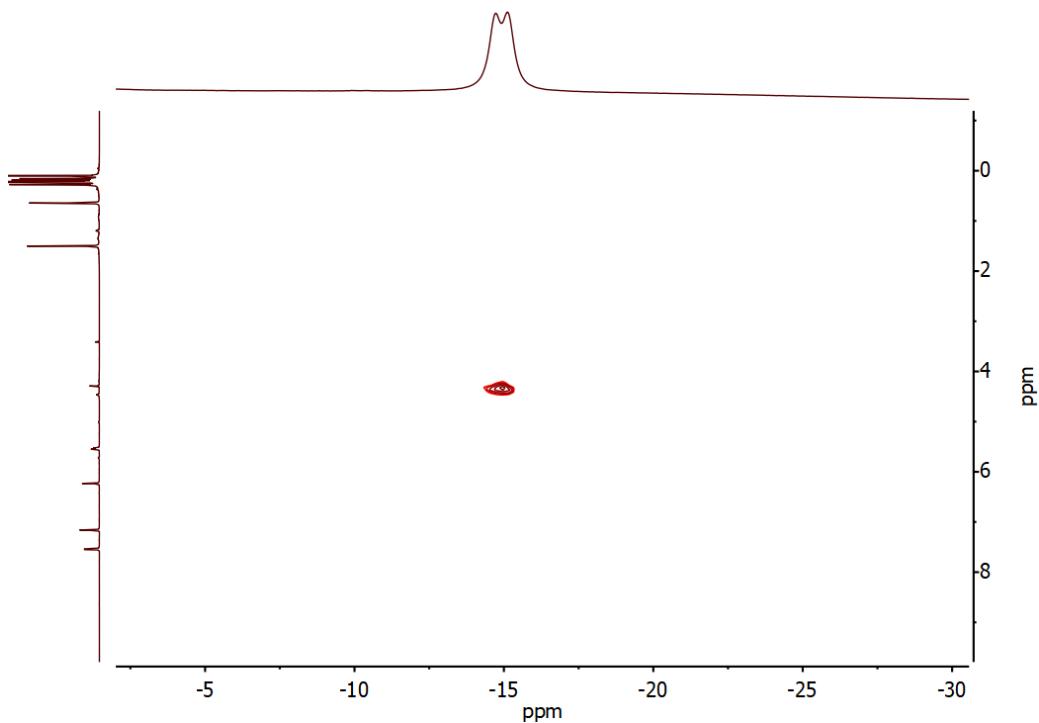


Figura II7. Espectro de HMQC de ^{11}B - ^1H de **2-HB**.

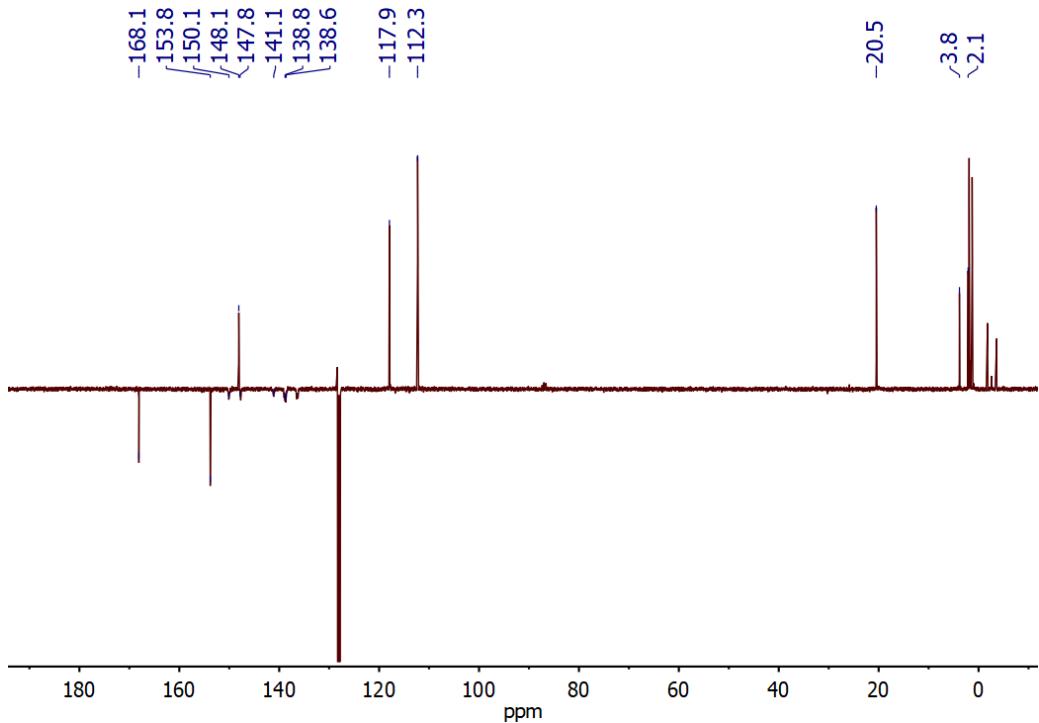


Figura II8. Espectro de APT de ^{13}C de **2-HB**.

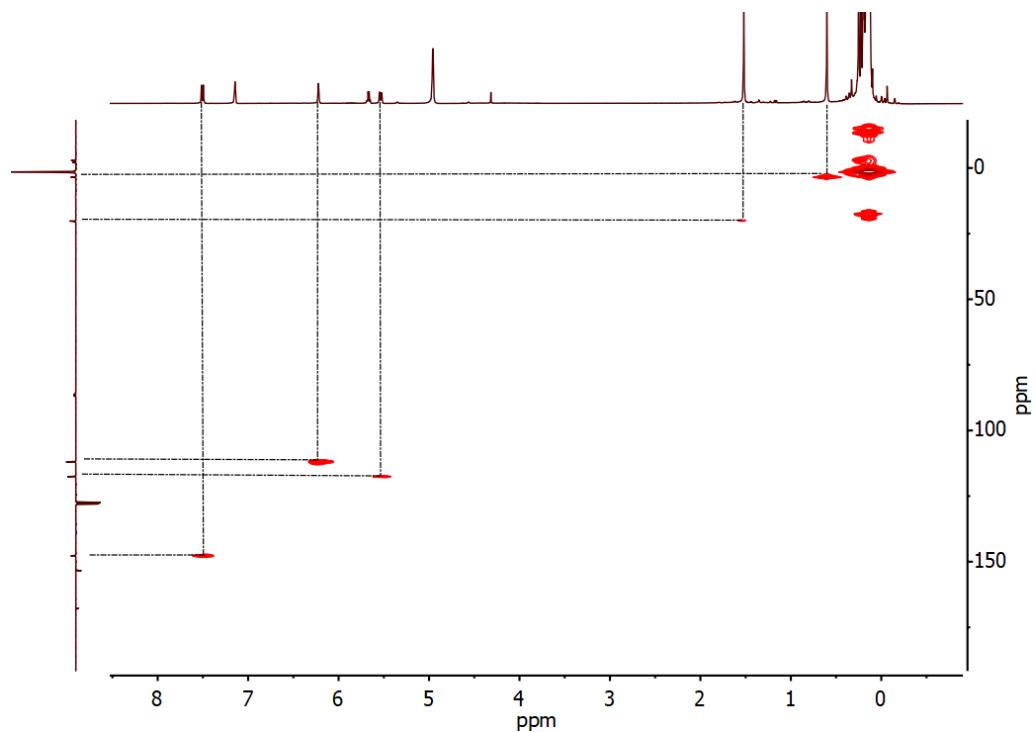


Figura 119. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de 2-HB.

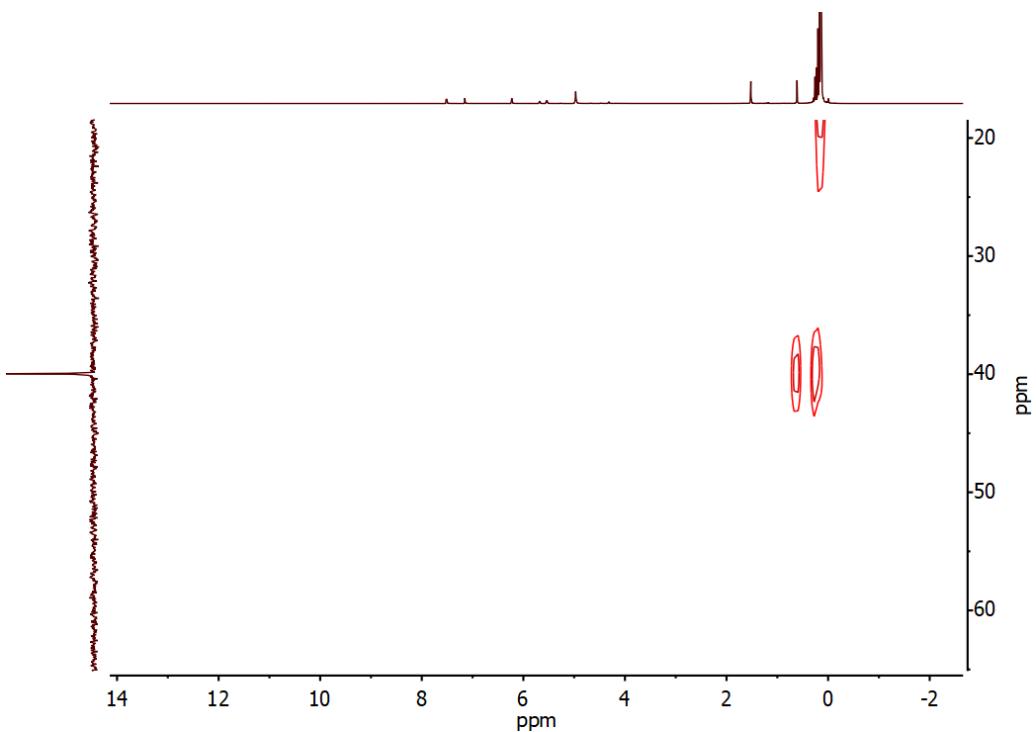


Figura 120. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de 2-HB.

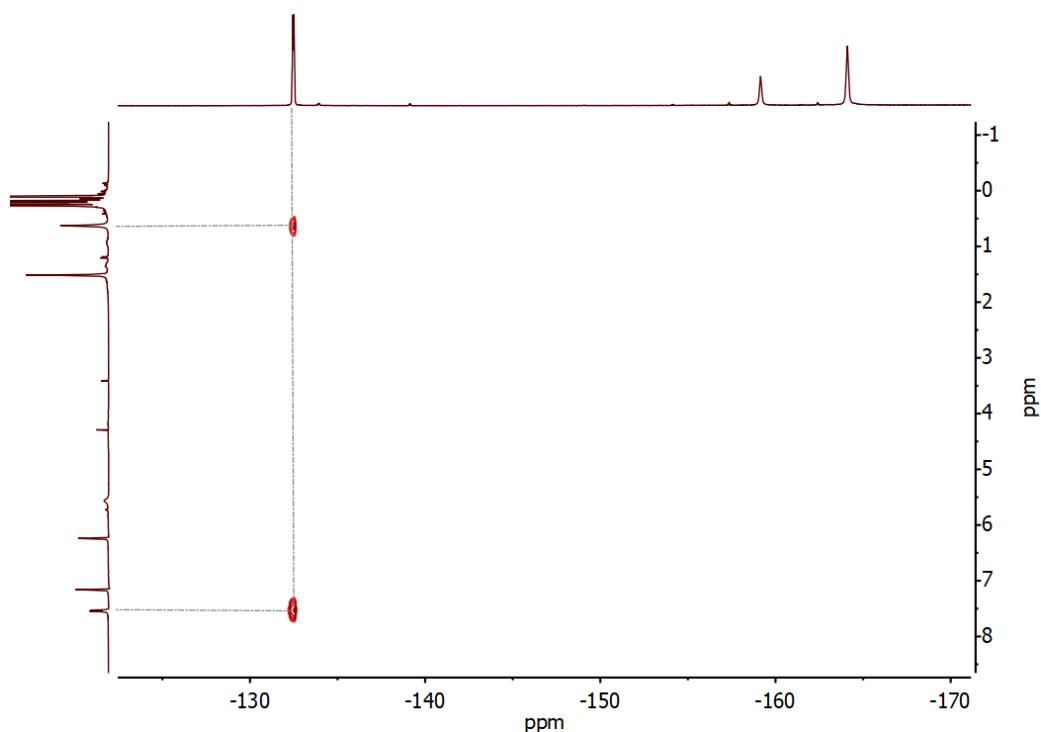


Figura 121. Espectro de HOESY de ¹⁹F-¹H de 2-HB.

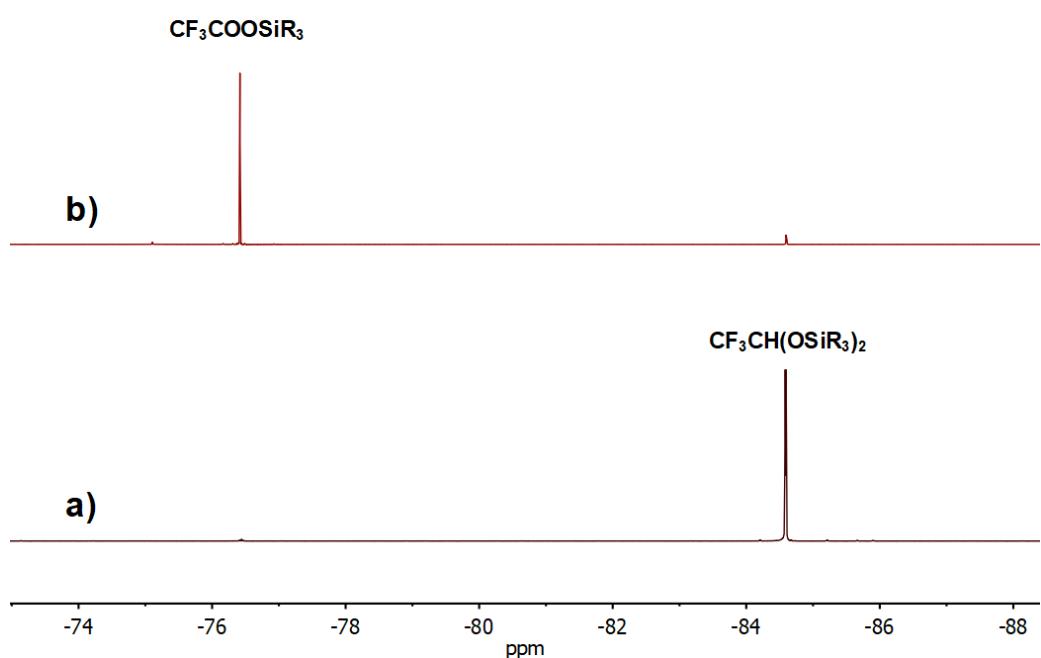


Figura 122. Espectro de RMN de ¹⁹F de la reacción de 2-TFA con a) exceso de HMTS, y b) 1 equivalente de HMTS.

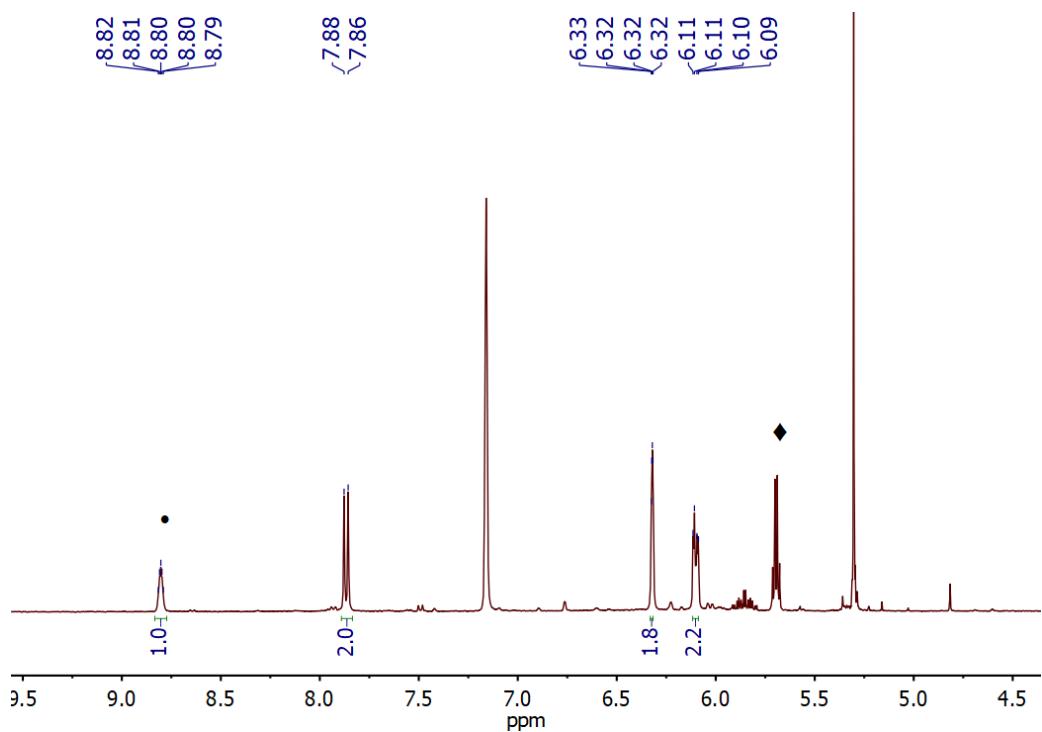


Figura 123. Espectro de RMN de ^1H de **2-OCHO-B**.

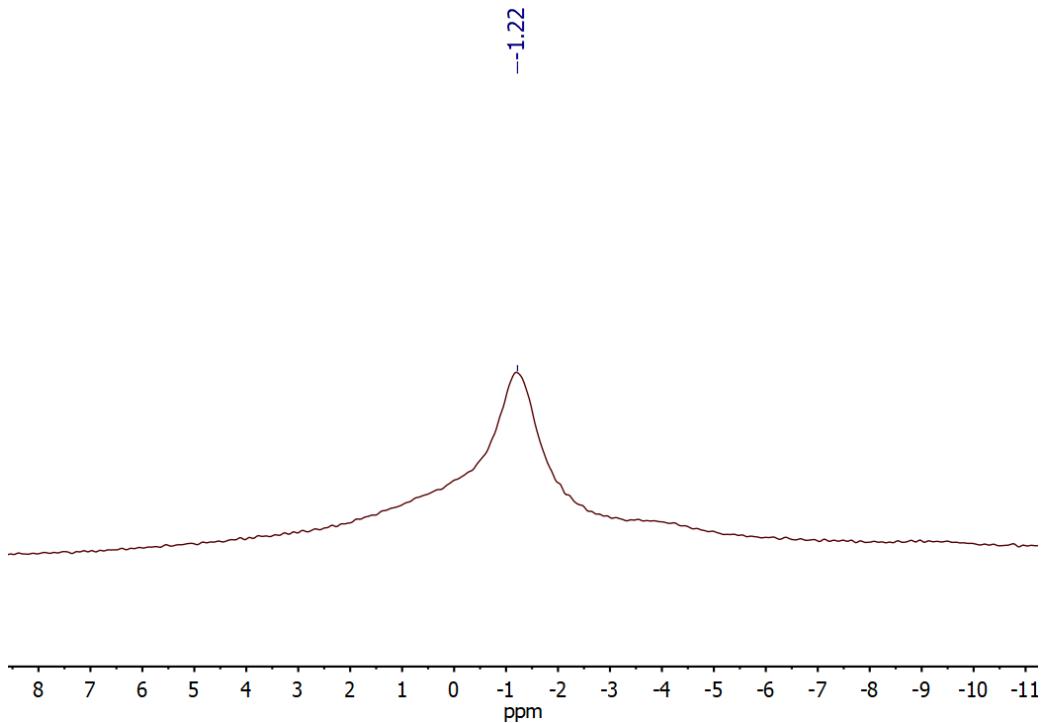


Figura 124. Espectro de RMN de ^{11}B de **2-OCHO-B**.

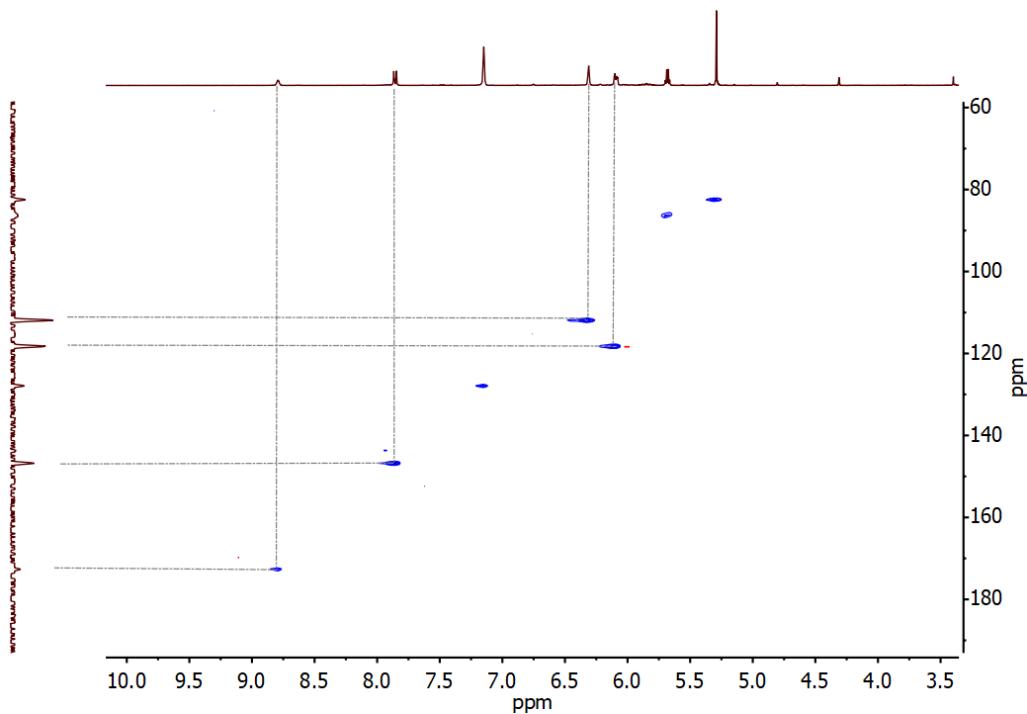


Figura 125. Sección del espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de **2-OCHO-B**.

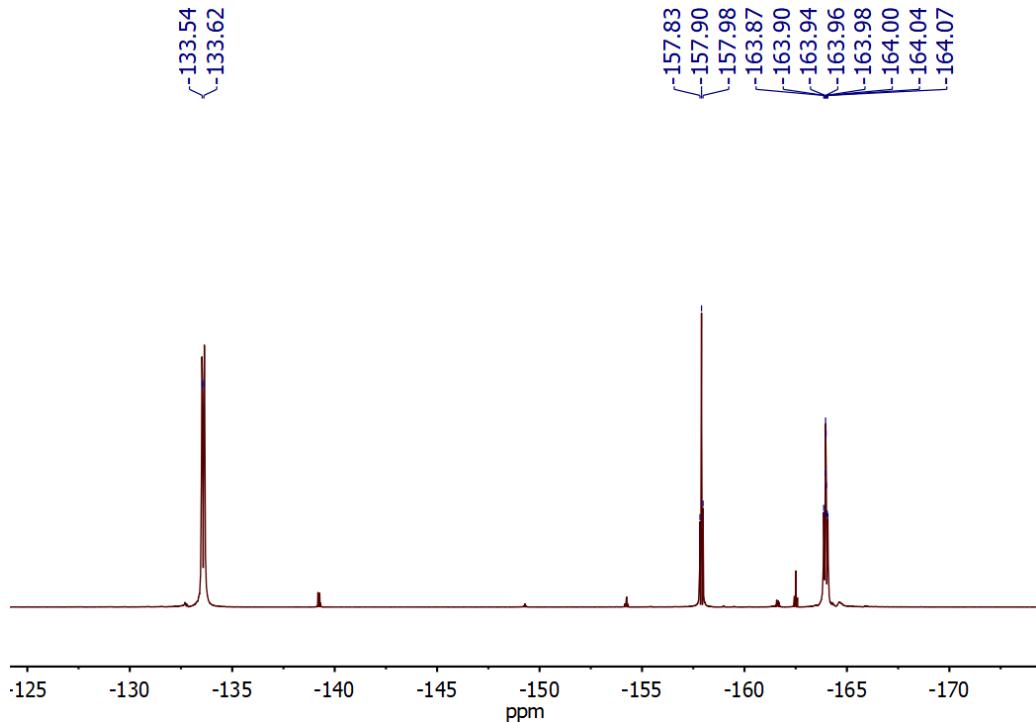


Figura 126. Espectro de RMN de ^{19}F de **2-OCHO-B**.

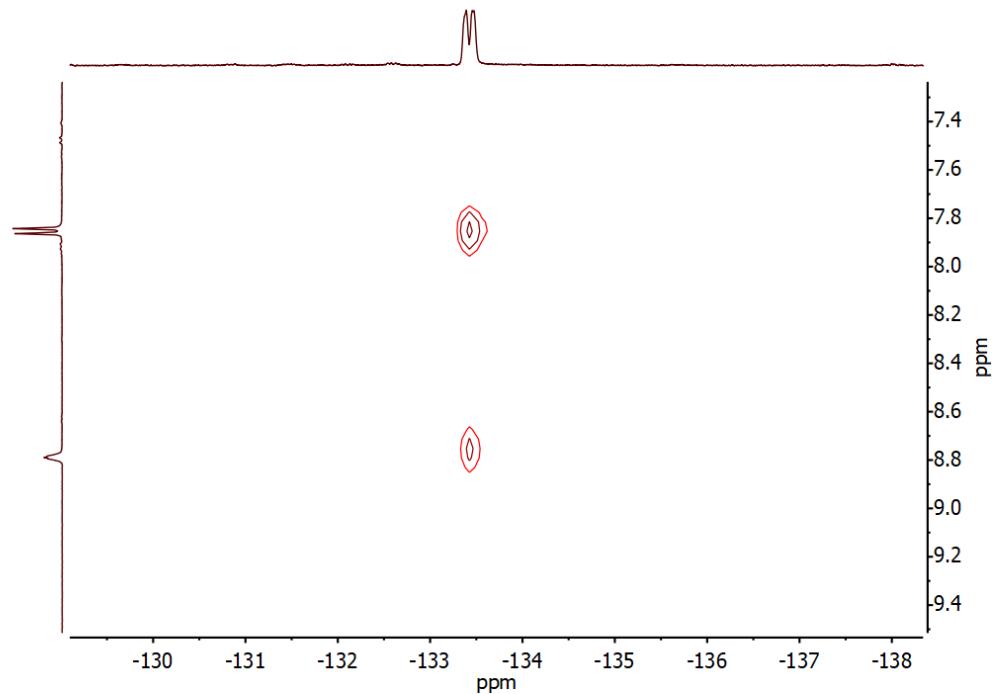


Figura 127. Espectro de HOESY ^{19}F - ^1H de 2-OCHO-B.

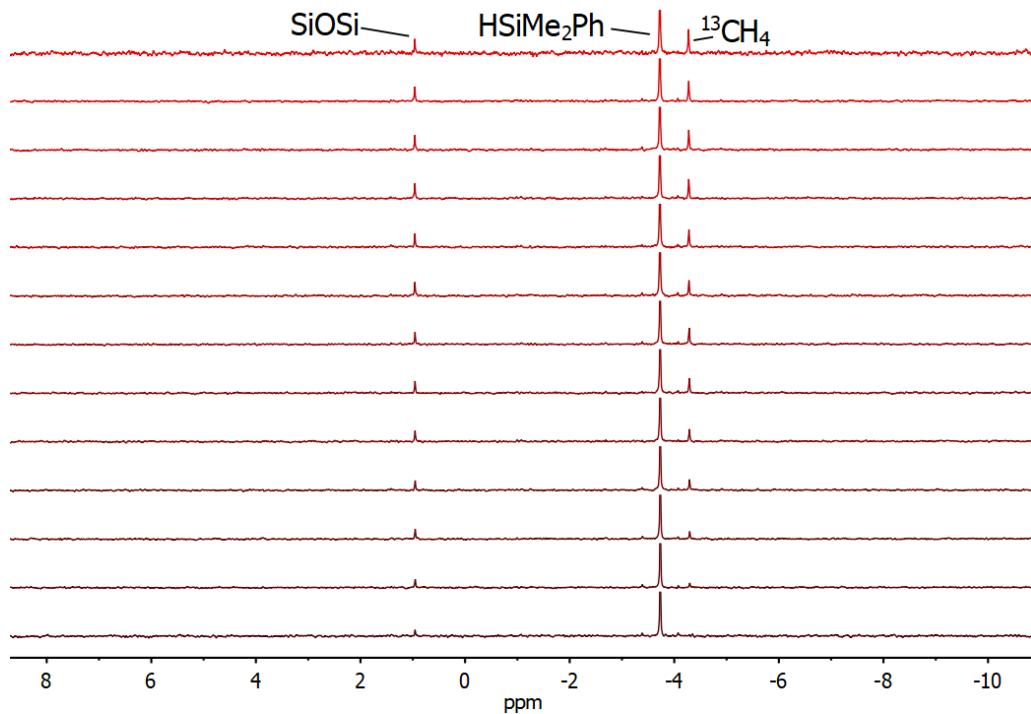


Figura 128. Cinética RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) con HSiMe_2Ph a temperatura ambiente en presencia de 2-TFA (1 mol %) y $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2 mol %). Tiempo entre espectros: 1 hora.

3. Anexos Capítulo 4

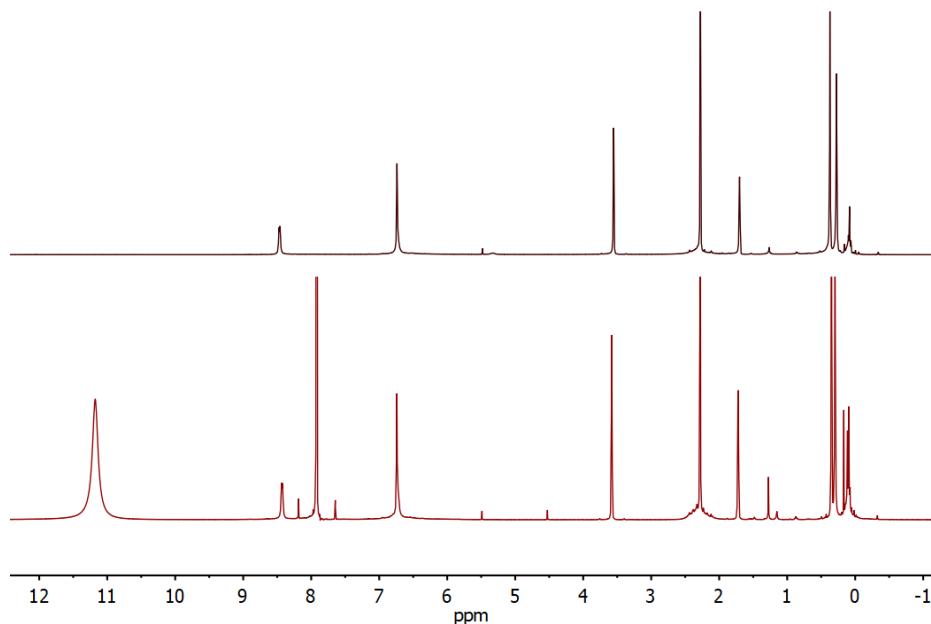


Figura 129. Espectros de RMN de ^1H del complejo 2-TfO en THF-d₈ (arriba) y después de añadir HCOOH (20 eq.) y calentar a 323 K durante varias horas (abajo).

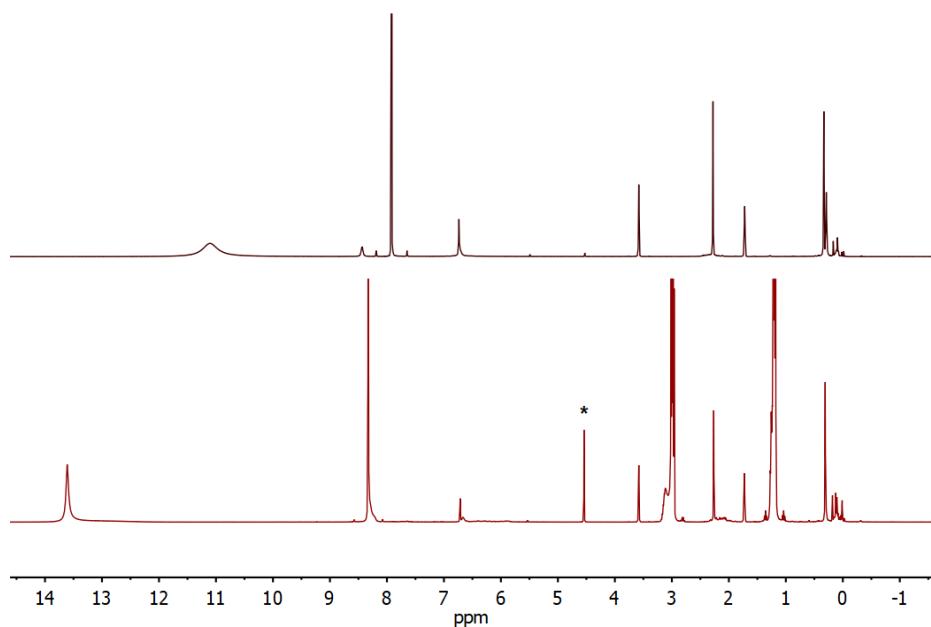


Figura 130. Espectros de RMN de ^1H del complejo 2-TfO + HCOOH (20 eq.) en THF-d₈ (arriba) y 1 h después de añadir NEt₃ (40 mol %) a 298 K (abajo). (* H₂).

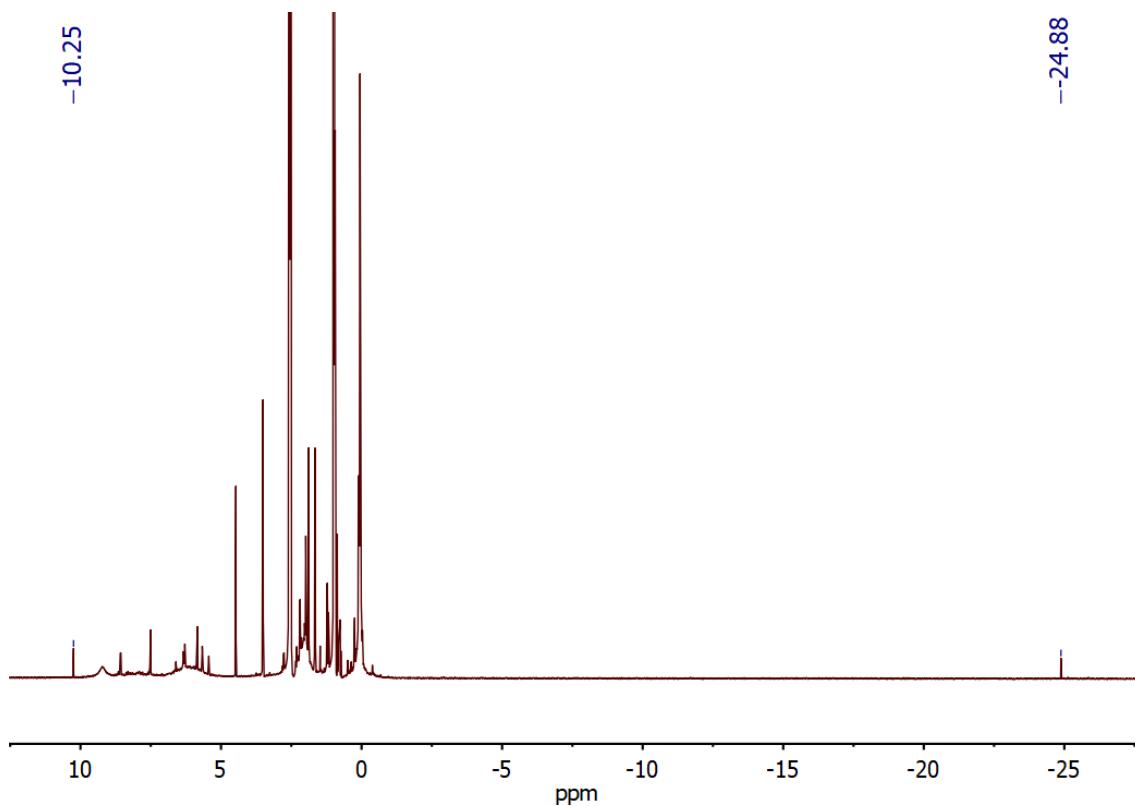


Figura 131. Espectro de RMN de ^1H al final de la catálisis de deshidrogenación de HCOOH en presencia de **2-TfO** con NEt_3 como base.

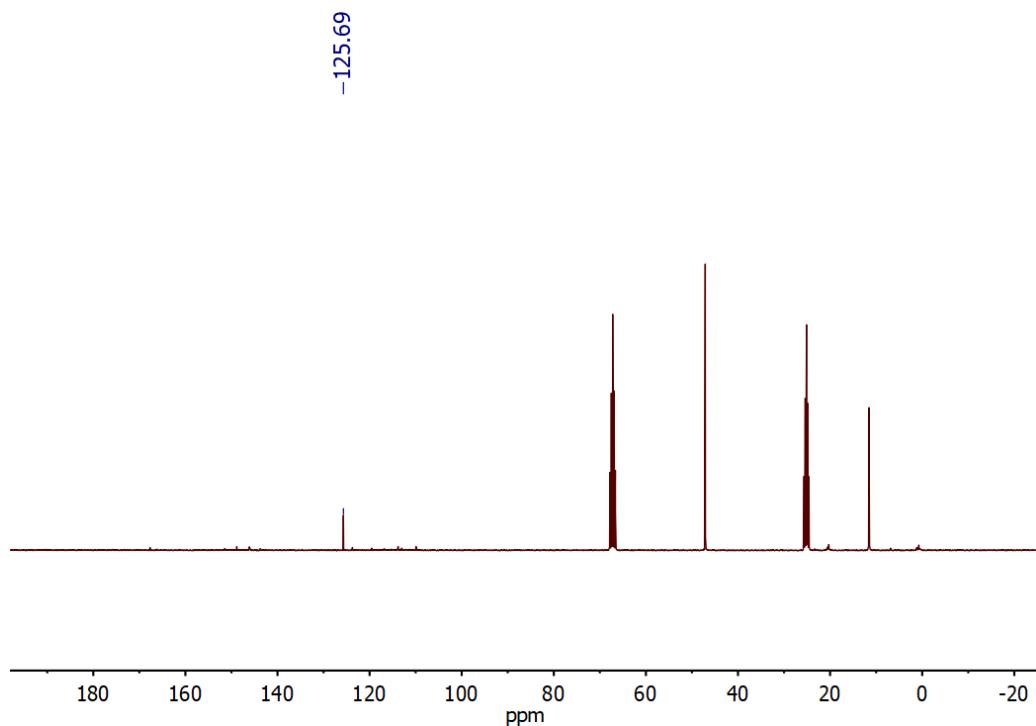


Figura 132. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ al final de la catálisis de deshidrogenación de HCOOH en presencia de **2-TfO** con NEt_3 como base. Se indica la señal de CO_2 .

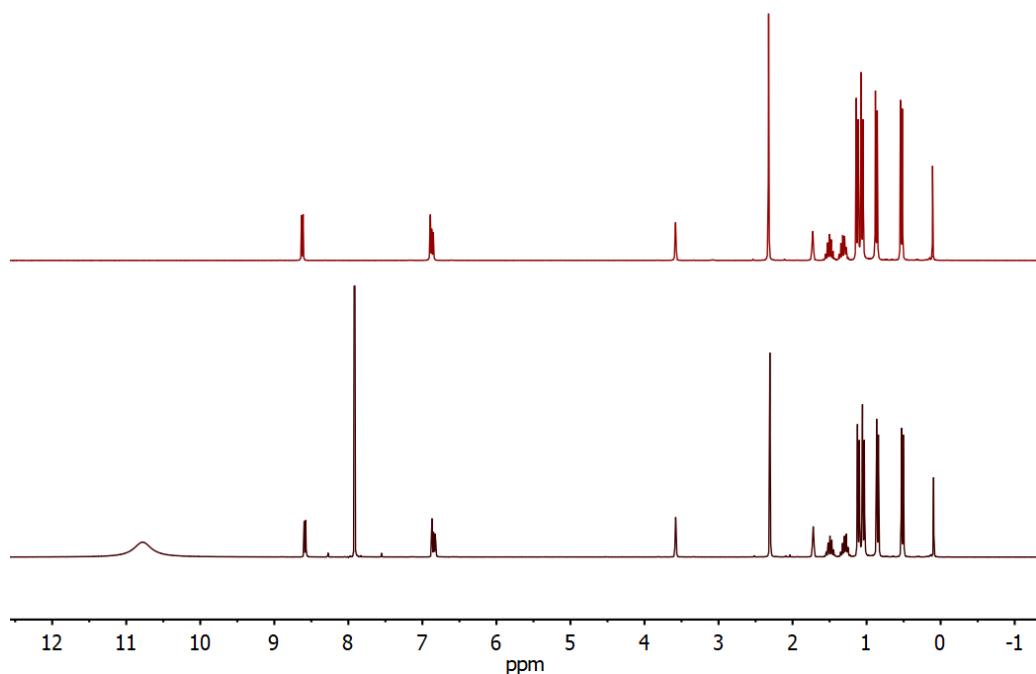


Figura 133. Espectros de RMN de ¹H del complejo 3-TfO en THF-d₈ (arriba) y después de añadir HCOOH (20 eq.) y calentar a 323 K durante varias horas (abajo).

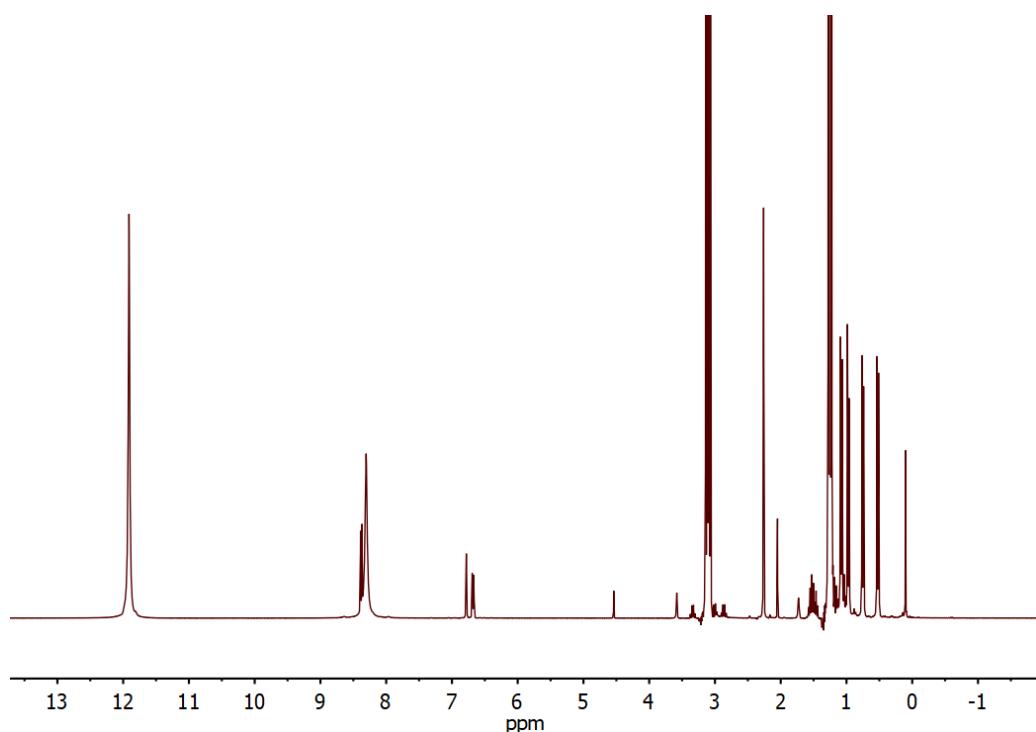


Figura 134. Espectro de RMN de ¹H a los 30 min de añadir NEt₃ (40 mol %) a la mezcla de 3-TfO y HCOOH (20 eq.) y calentar a 323 K.

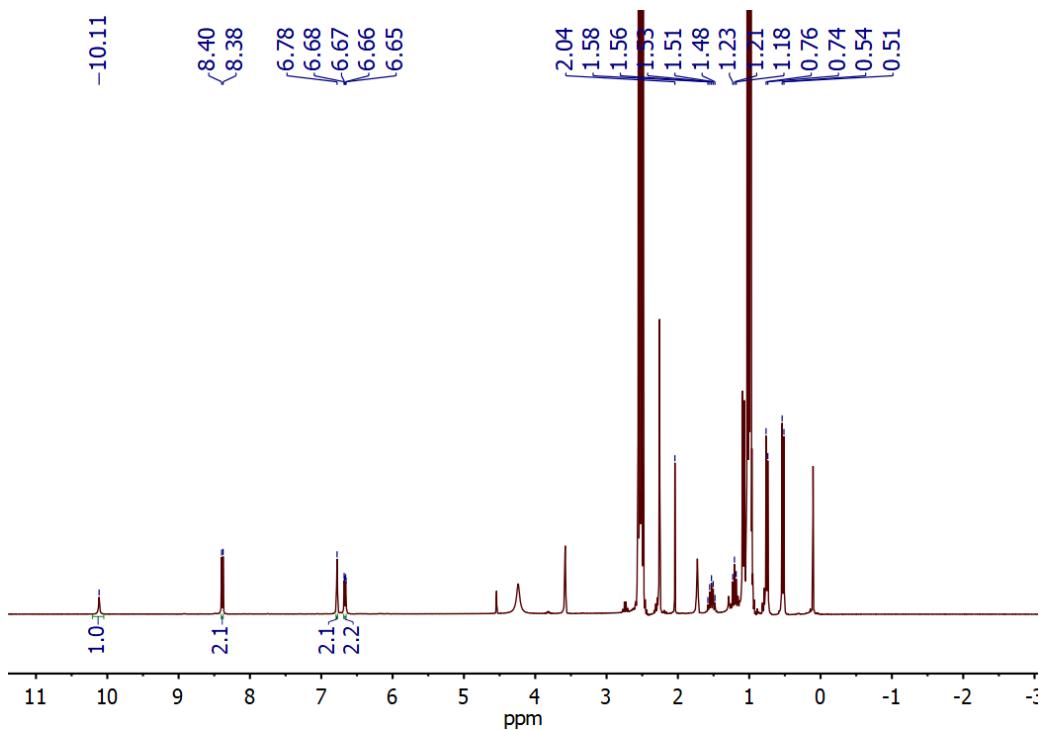


Figura 135. Espectro de RMN de ^1H de **3-OCHO** en THF-d_8 .

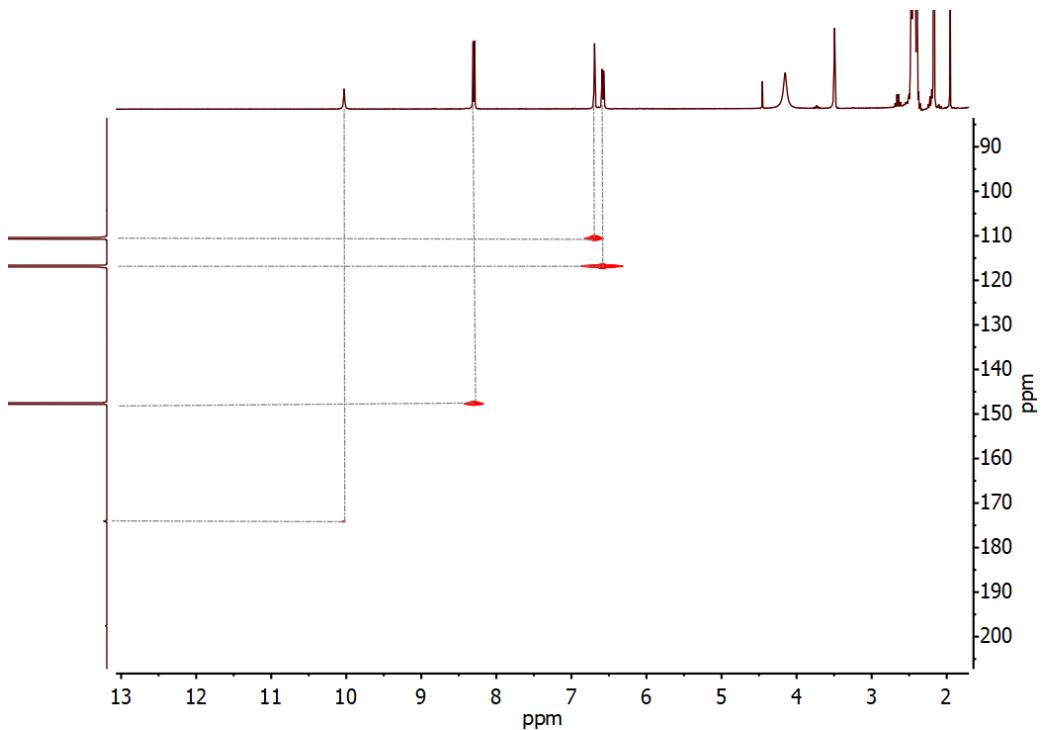


Figura 136. Sección del espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C de **3-OCHO** en THF-d_8 .

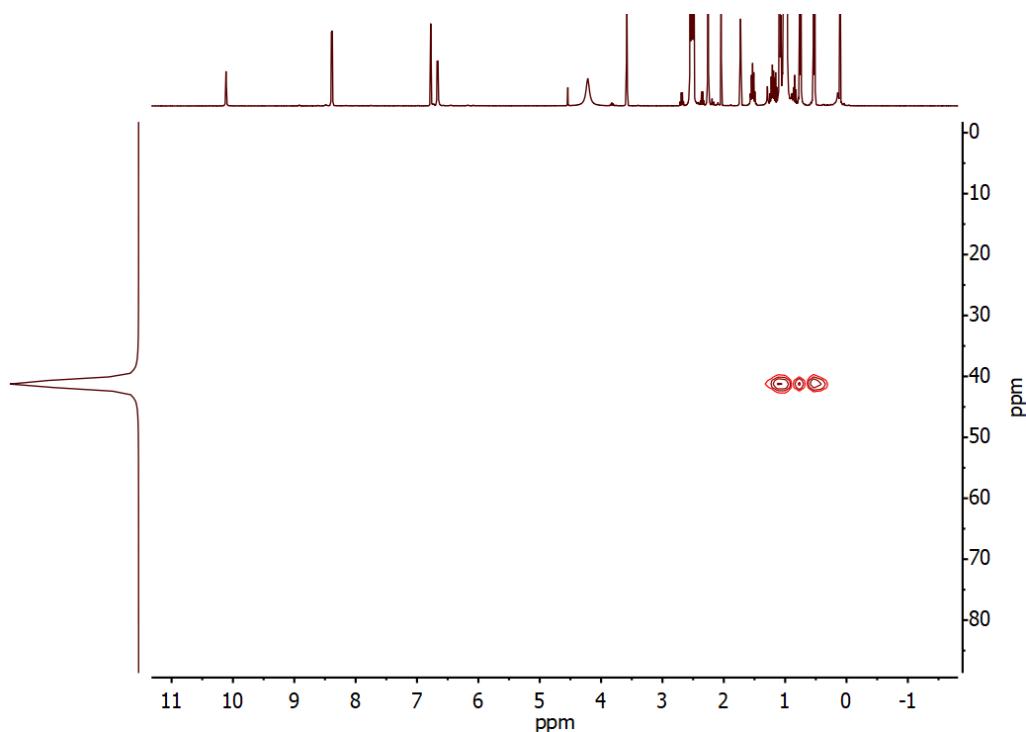


Figura 137. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si de **3-OCHO** en THF- d_8 .

4. Anexos Capítulo 5

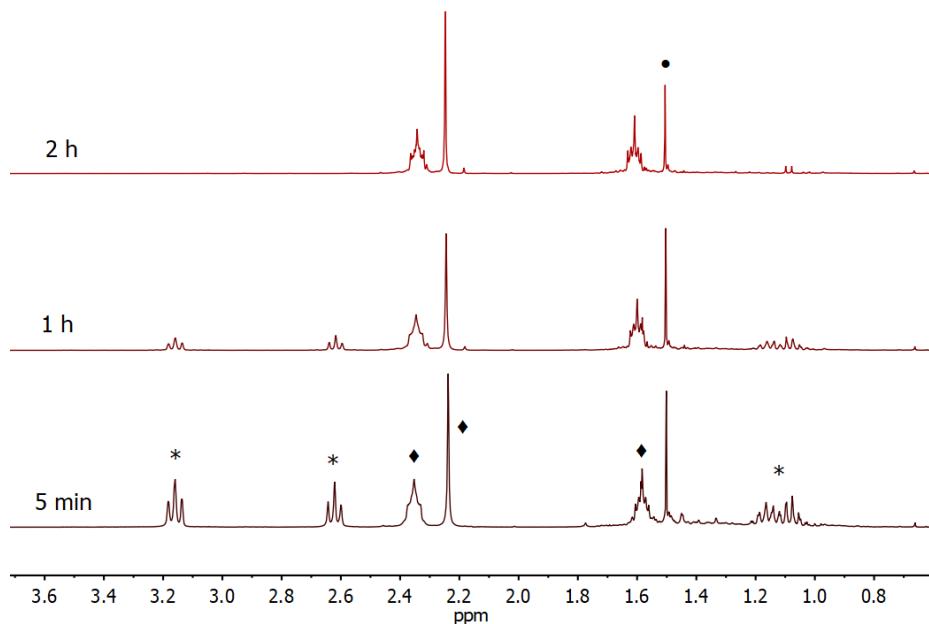


Figura 138. Espectros de RMN de ^1H de la reacción de *N*-formilpirrolidina con HSiMe_2Ph (2 equivalentes) a temperatura ambiente en presencia de **4-TfO** (5 mol %). (* formamida, ♦ metilamina, • ciclooctano).

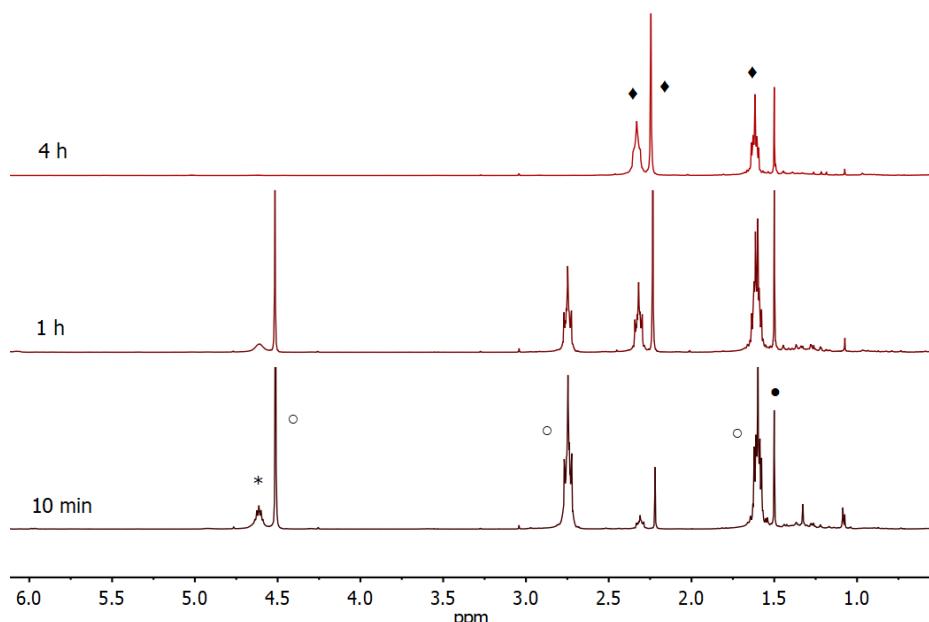


Figura 139. Espectros de RMN de ^1H de la reacción de *N*-formilpirrolidina con HSiMe_2Ph (2 equivalentes) a temperatura ambiente en presencia de **4-Cl** (5 mol %). (* Silano, ○ sililhemiaminal, ♦ metilamina, • ciclooctano).

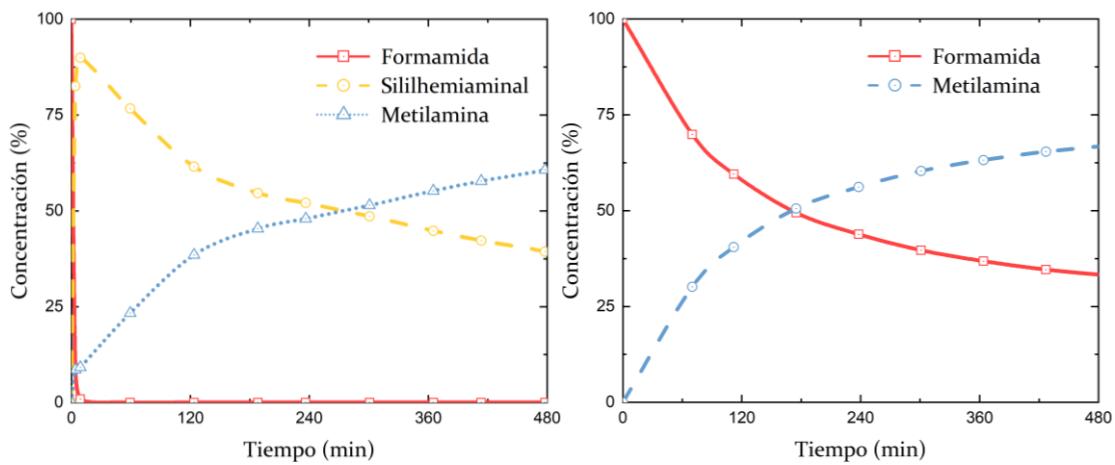
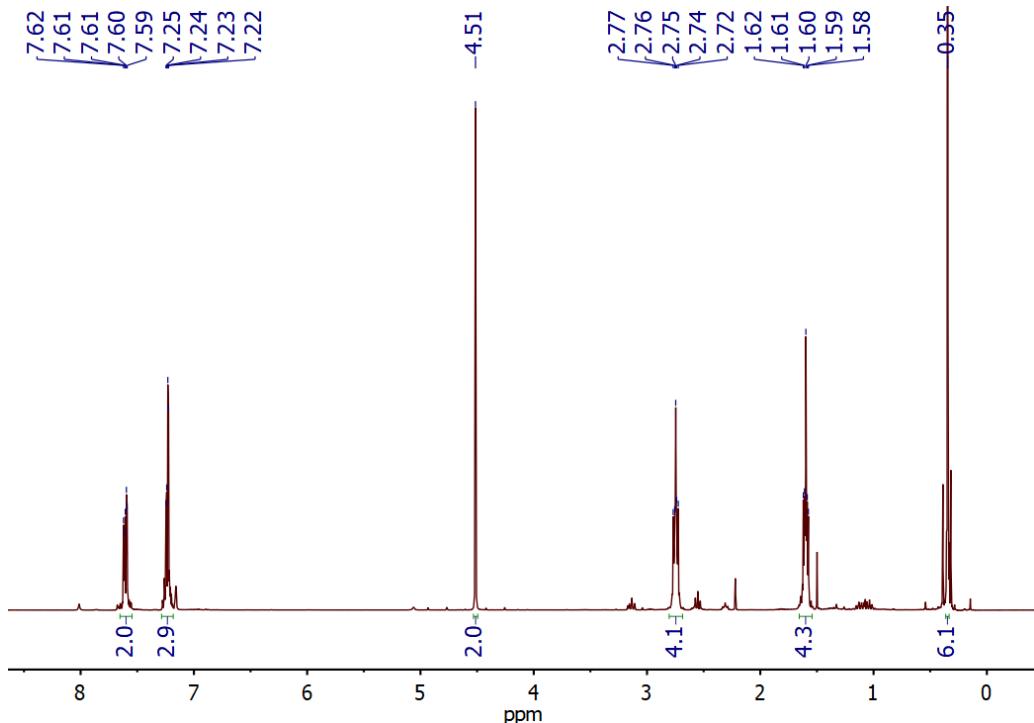


Figura 140. Concentración vs tiempo en la reacción de *N*-formilpirrolidina con dos equivalentes de HSiMe_2Ph en C_6D_6 a temperatura ambiente en presencia de 4-Cl (0.5 mol %) (Izquierda), o en presencia de 4-TfO (0.5 mol %) (Derecha).



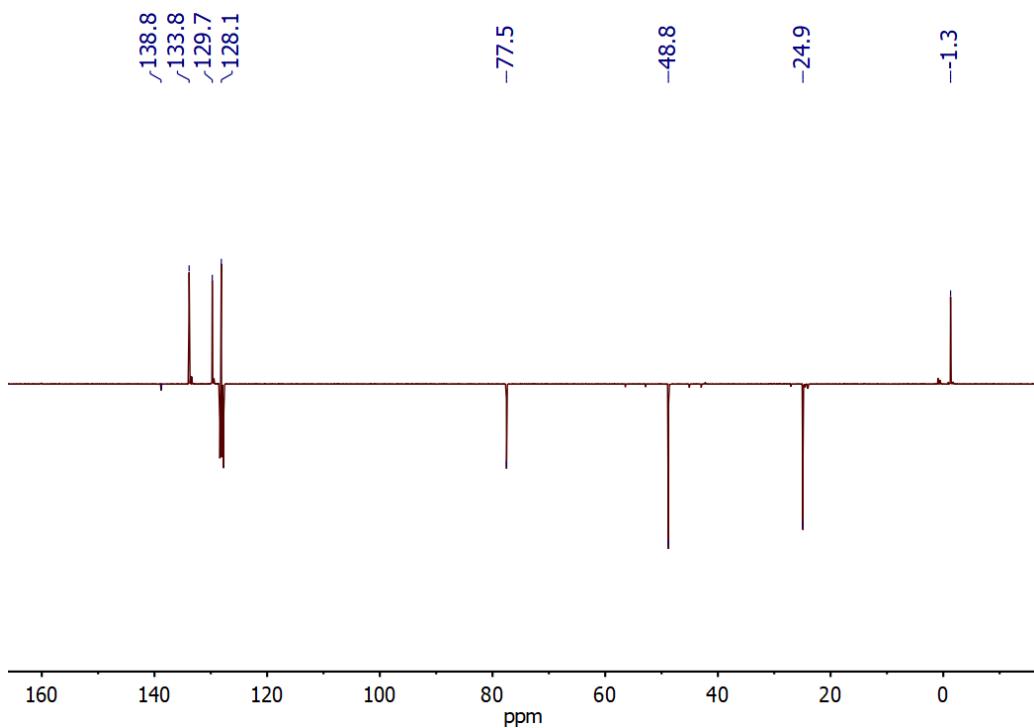


Figura 142. Espectro de APT de ^{13}C del producto $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

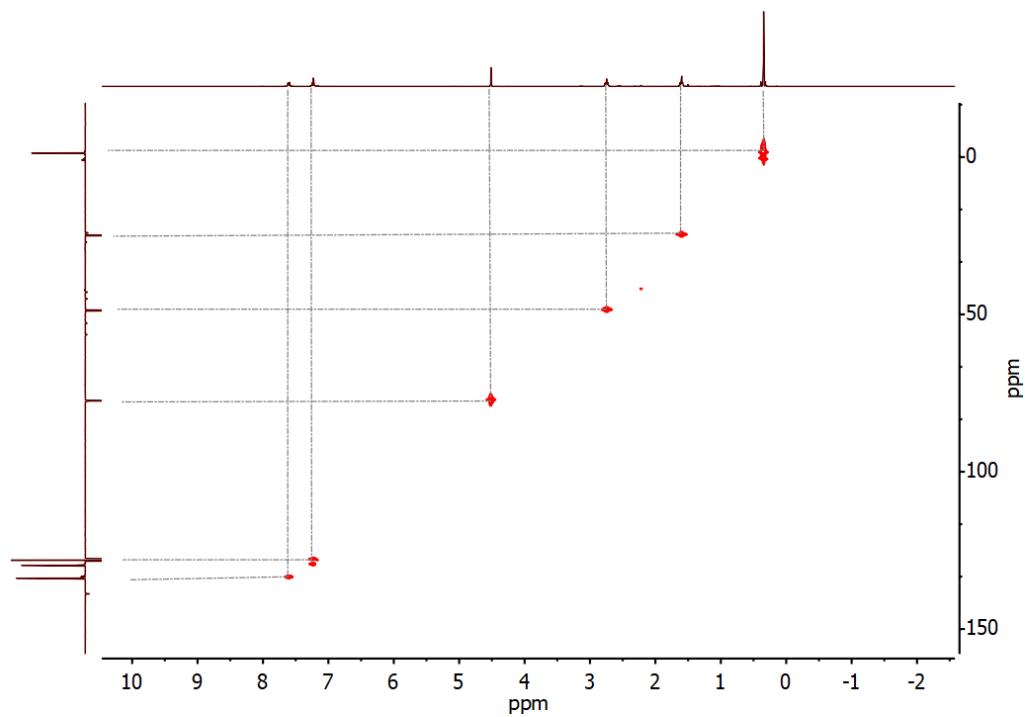


Figura 143. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

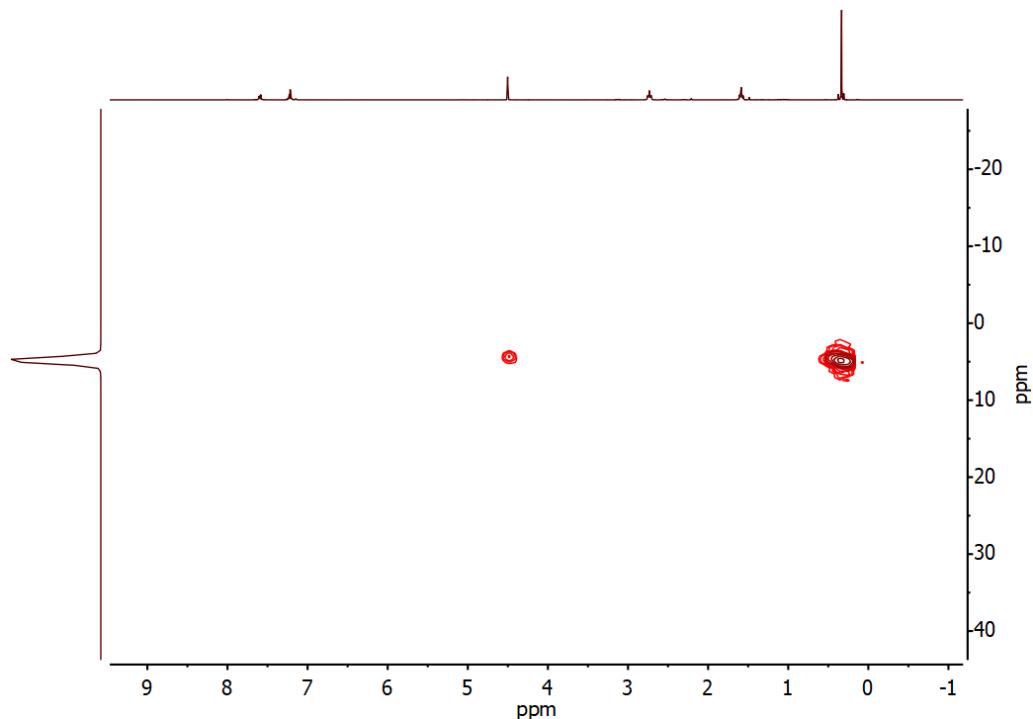


Figura 144. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

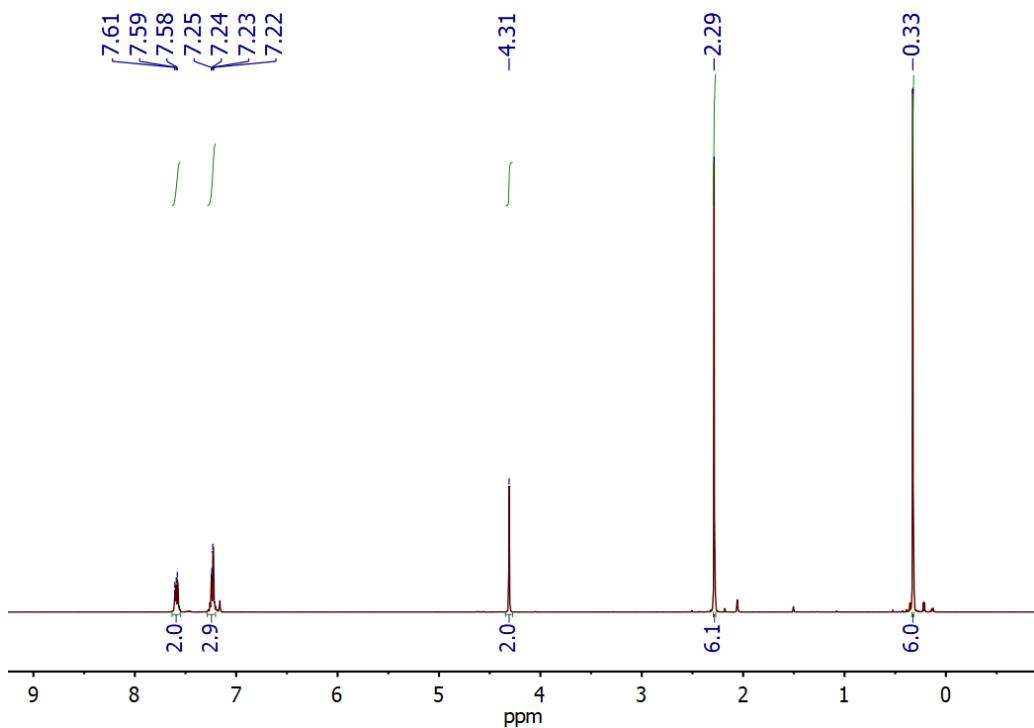


Figura 145. Espectro de RMN de ^1H del producto $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

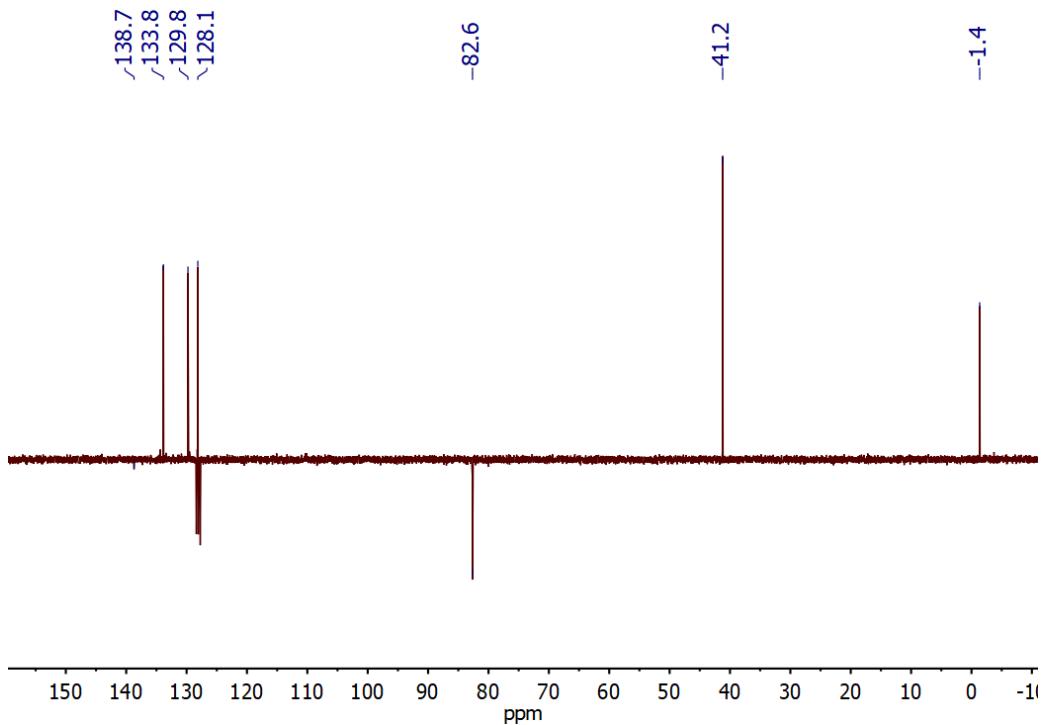


Figura 146. Espectro de APT de ^{13}C del producto $(CH_3)_2NCH_2OSiMe_2Ph$.

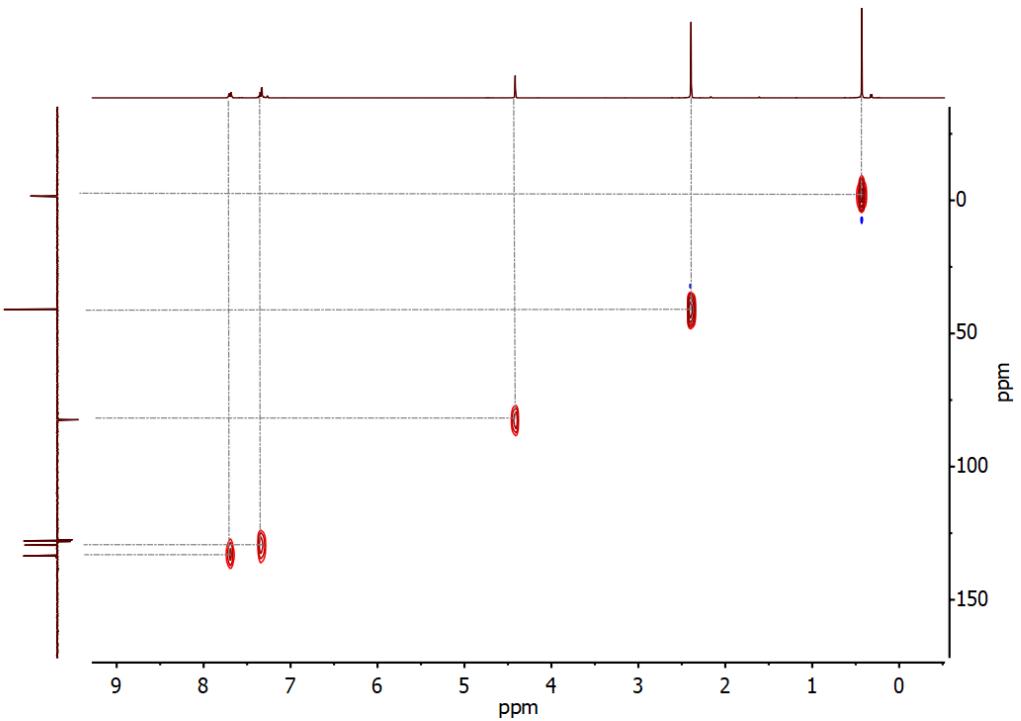


Figura 147. Espectro de HSQC de 1H - ^{13}C del producto $(CH_3)_2NCH_2OSiMe_2Ph$.

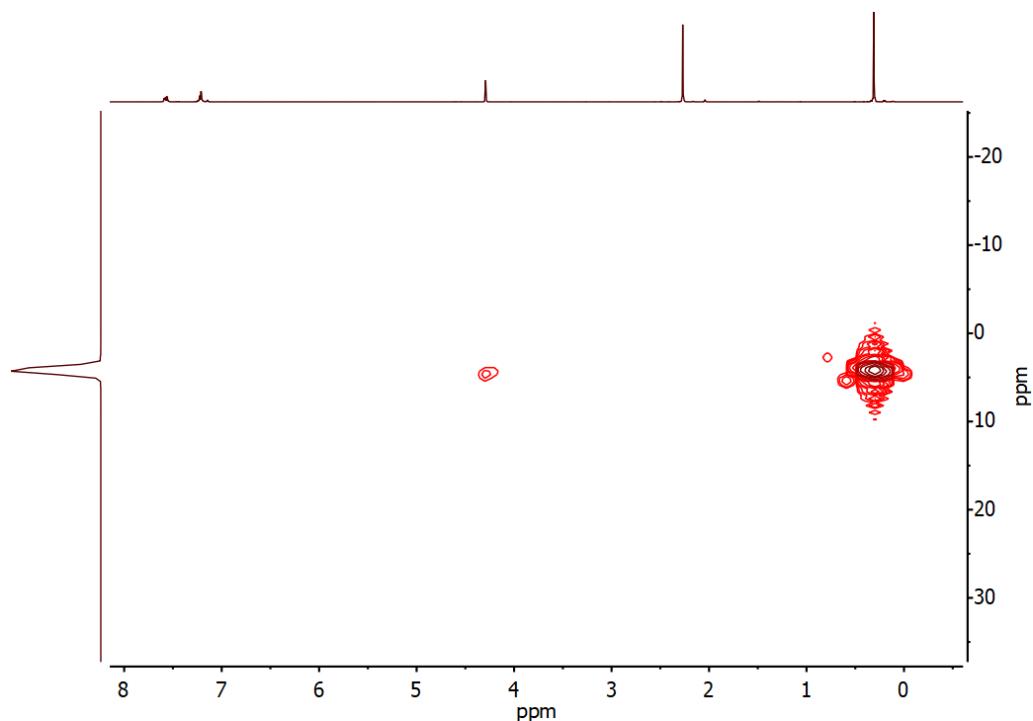


Figura 148. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

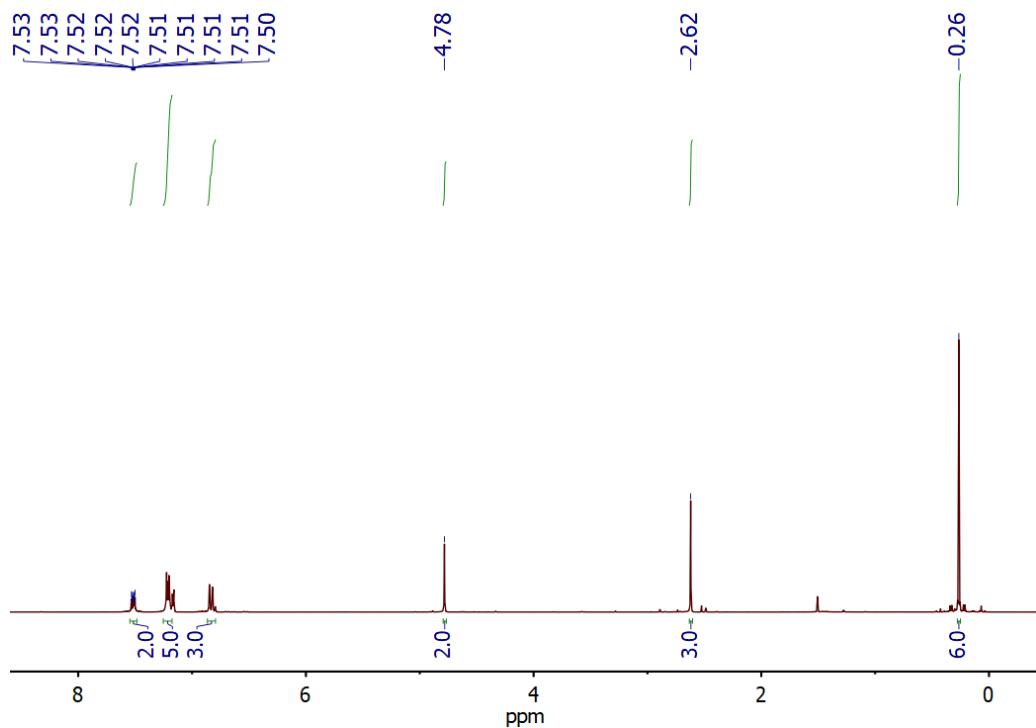


Figura 149. Espectro de RMN de ^1H del producto $\text{MePhNCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

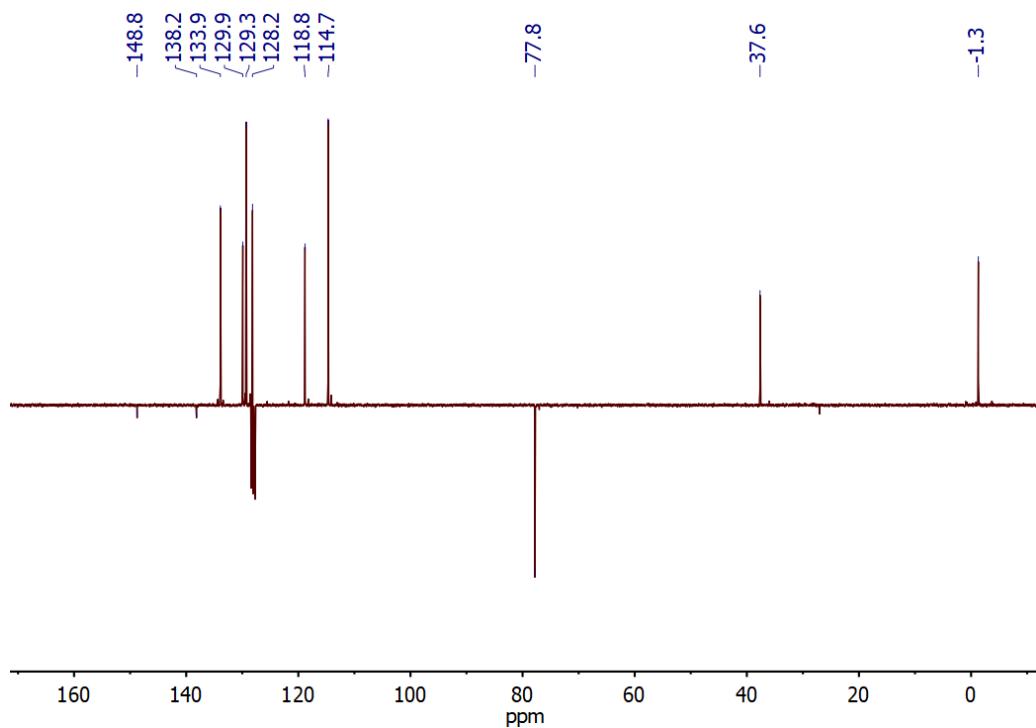


Figura 150. Espectro de APT de ^{13}C del producto MePhNCH₂OSiMe₂Ph.

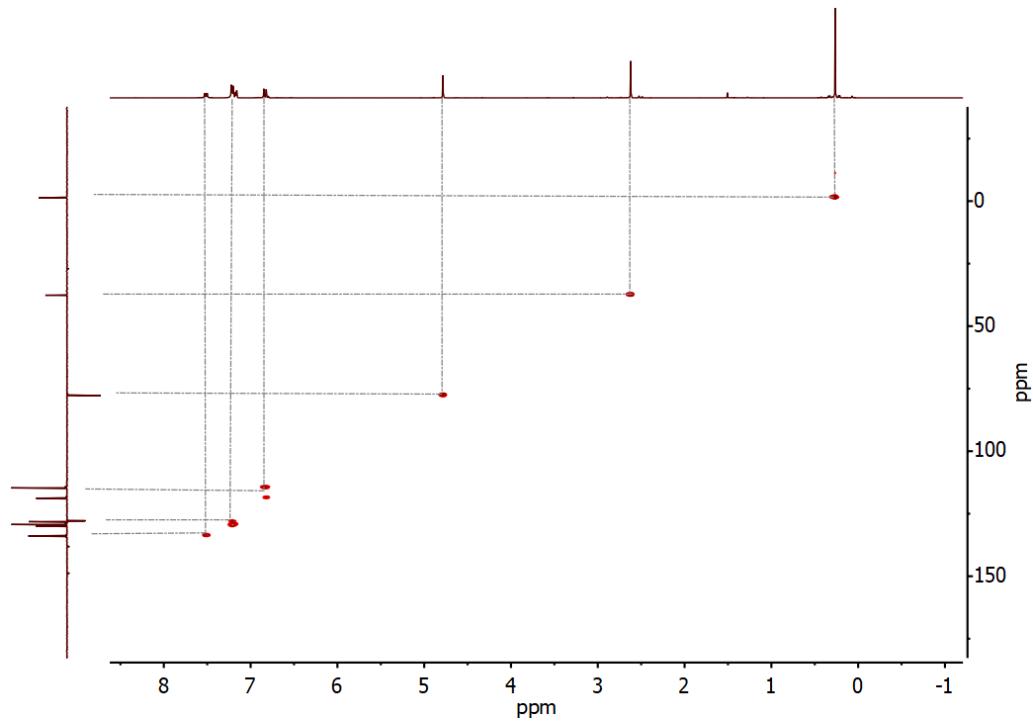


Figura 151. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto MePhNCH₂OSiMe₂Ph.

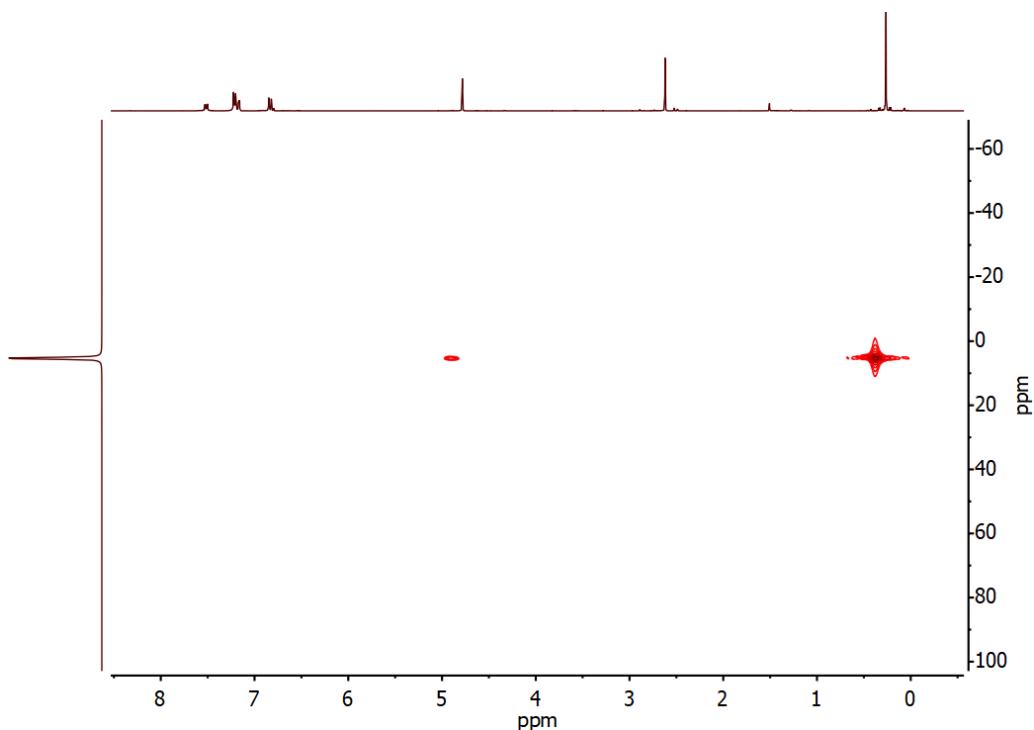


Figura 152. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $\text{MePhNCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

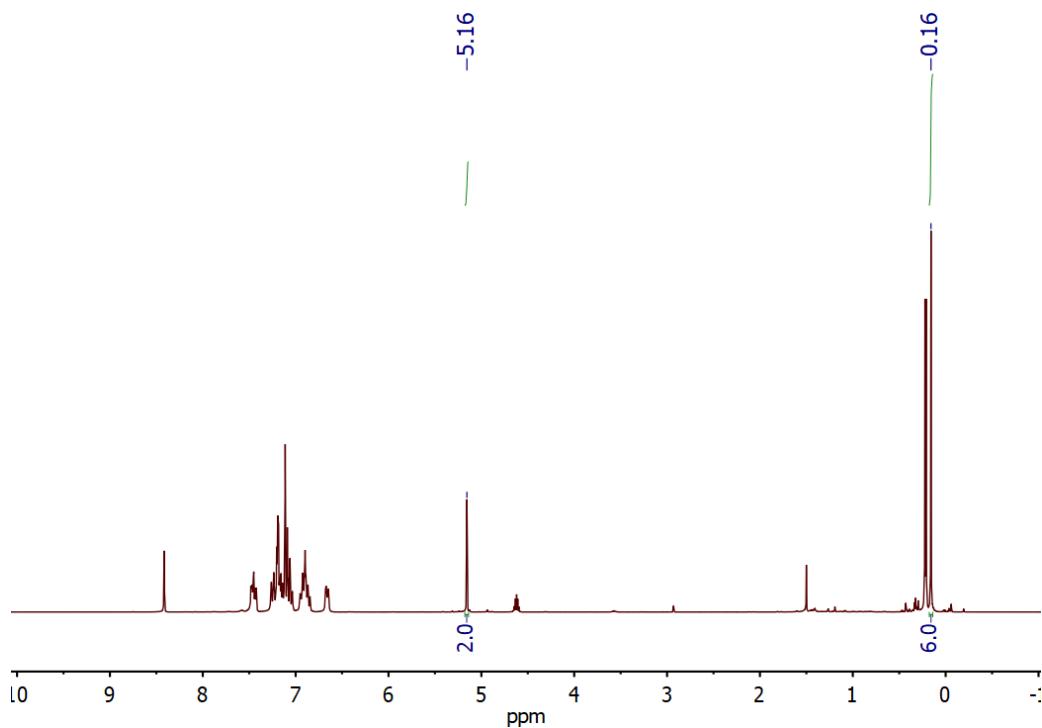


Figura 153. Espectro de RMN de ^1H del producto $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ (50 % conversión).

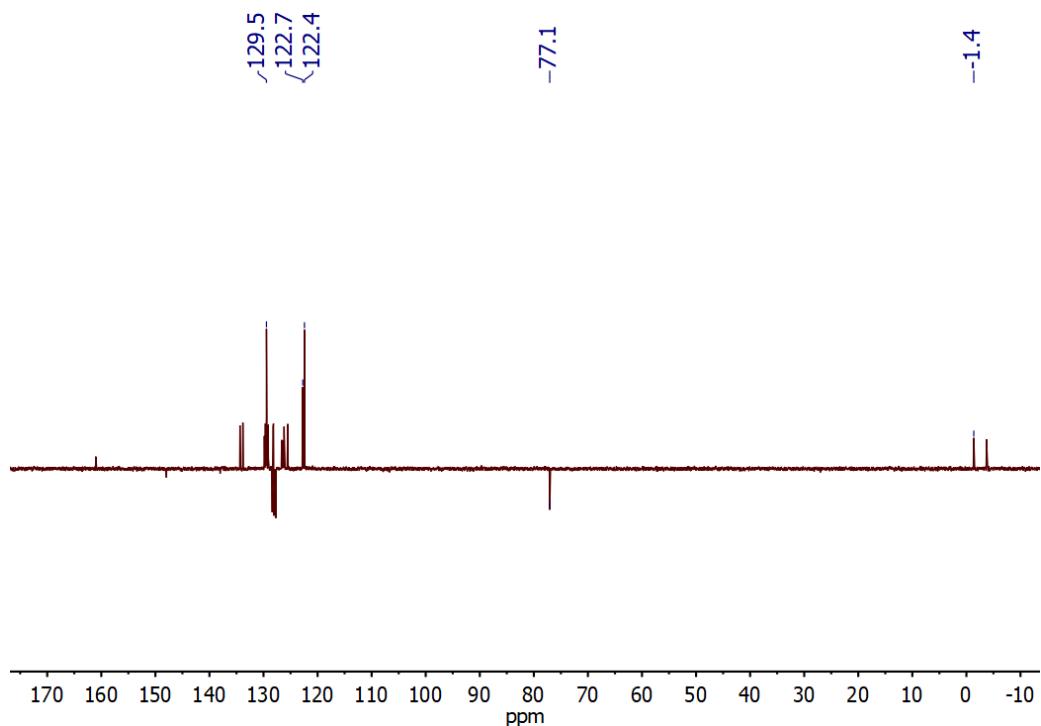


Figura 154. Espectro de APT de ^{13}C del producto Ph₂NCH₂OSiMe₂Ph (50 % conversión).

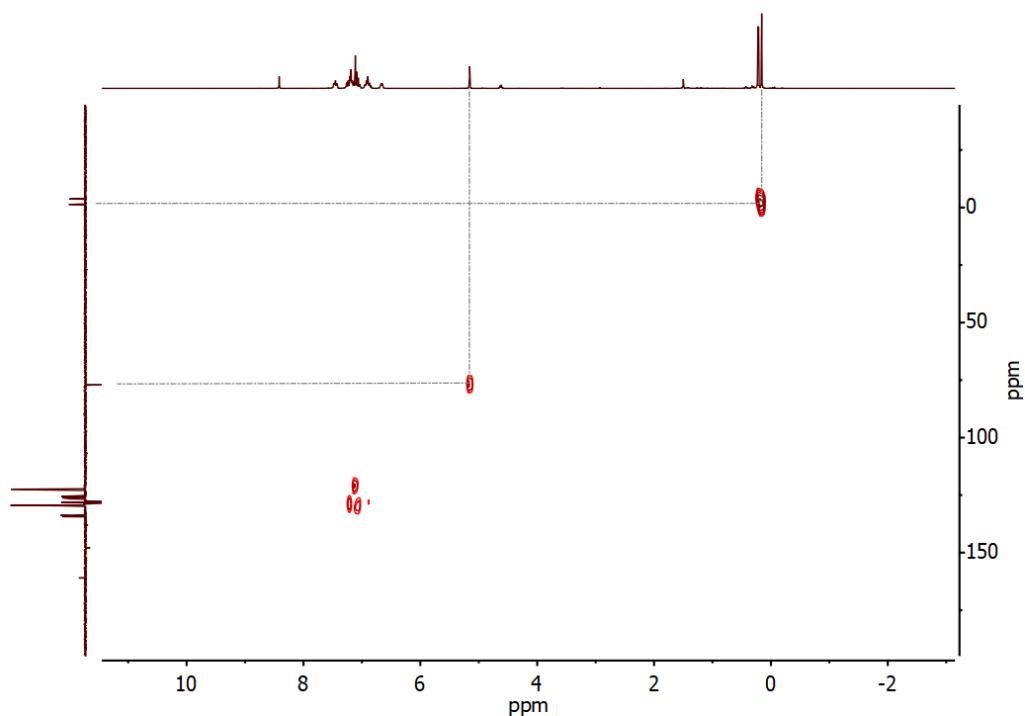


Figura 155. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto Ph₂NCH₂OSiMe₂Ph (50 % conversión).

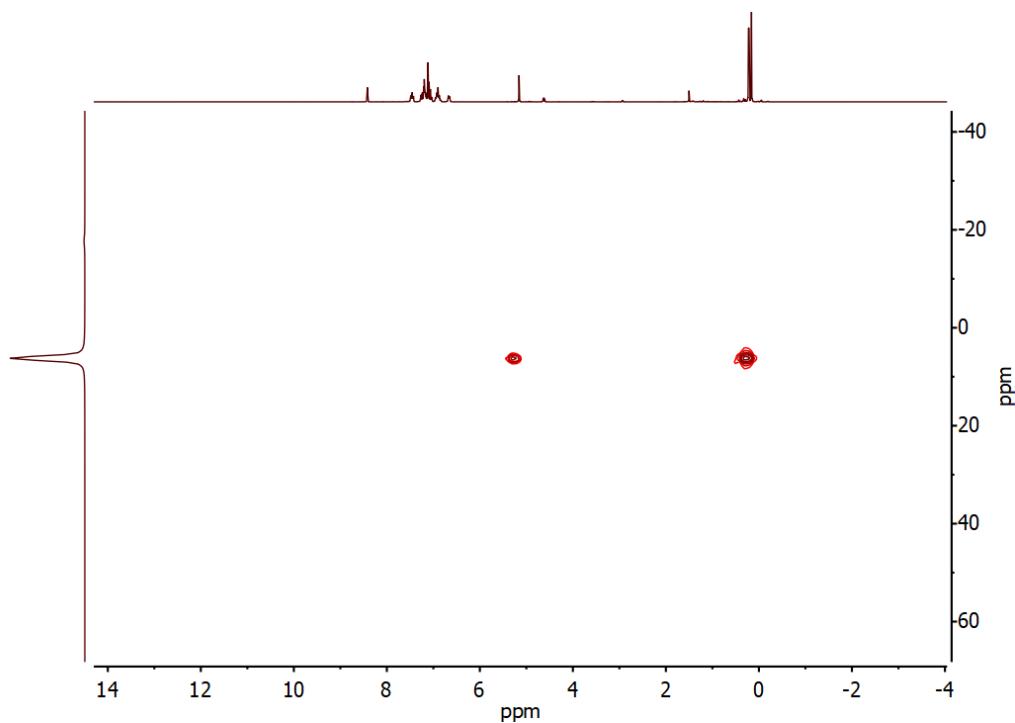


Figura 156. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$ (50 % conversión).

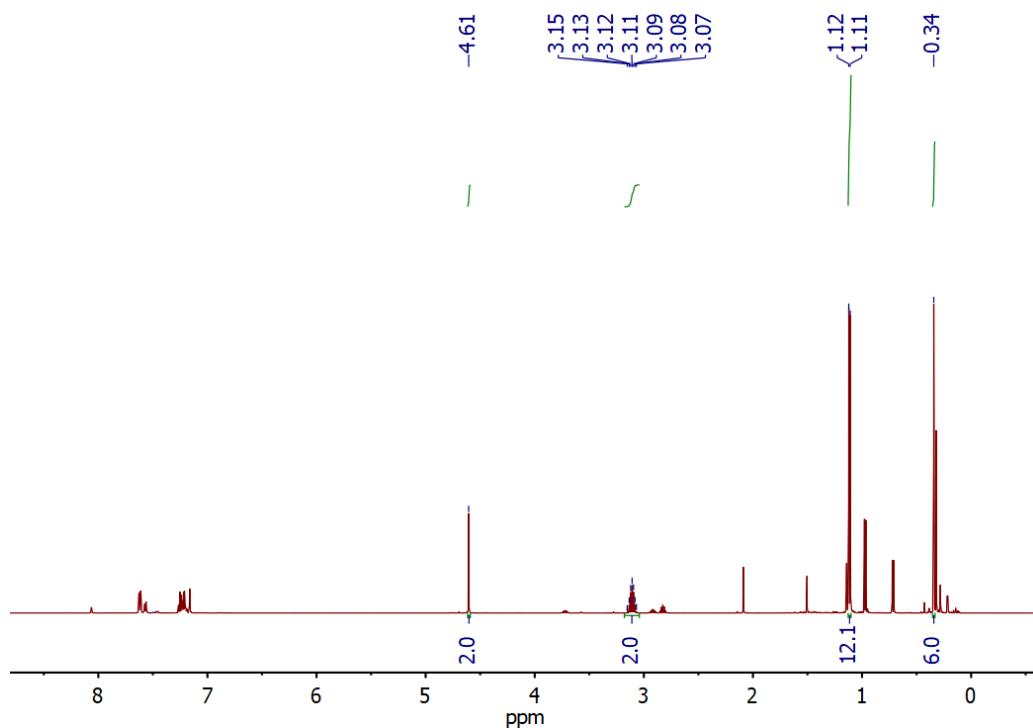


Figura 157. Espectro de RMN de ^1H del producto $^i\text{Pr}_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

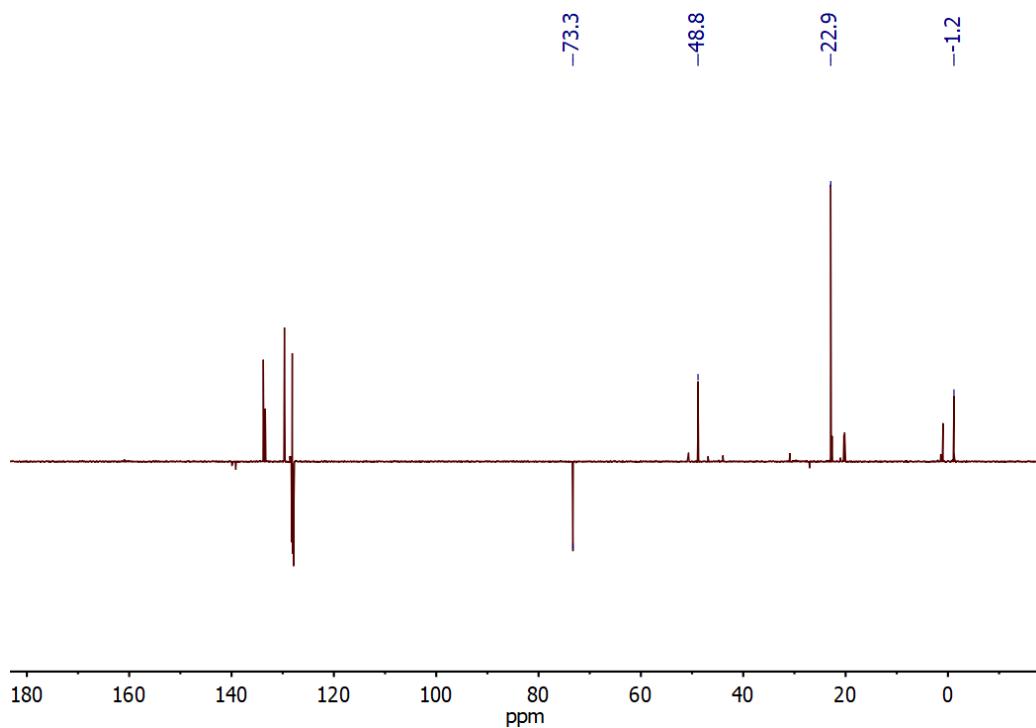


Figura 158. Espectro de APT de ^{13}C del producto $\text{iPr}_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

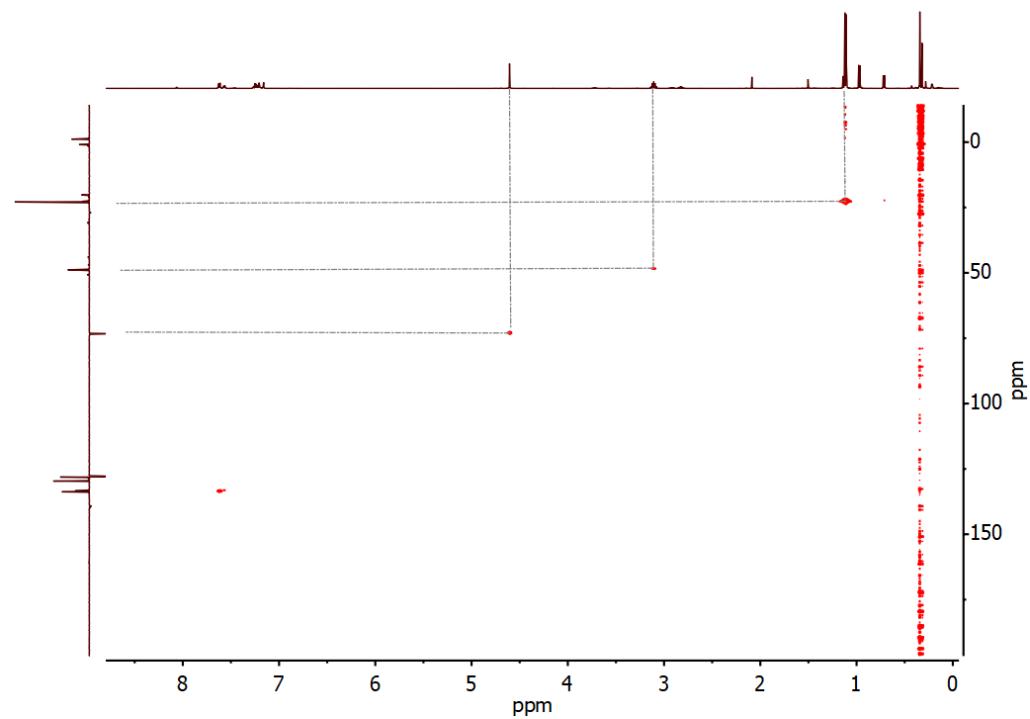


Figura 159. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{iPr}_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

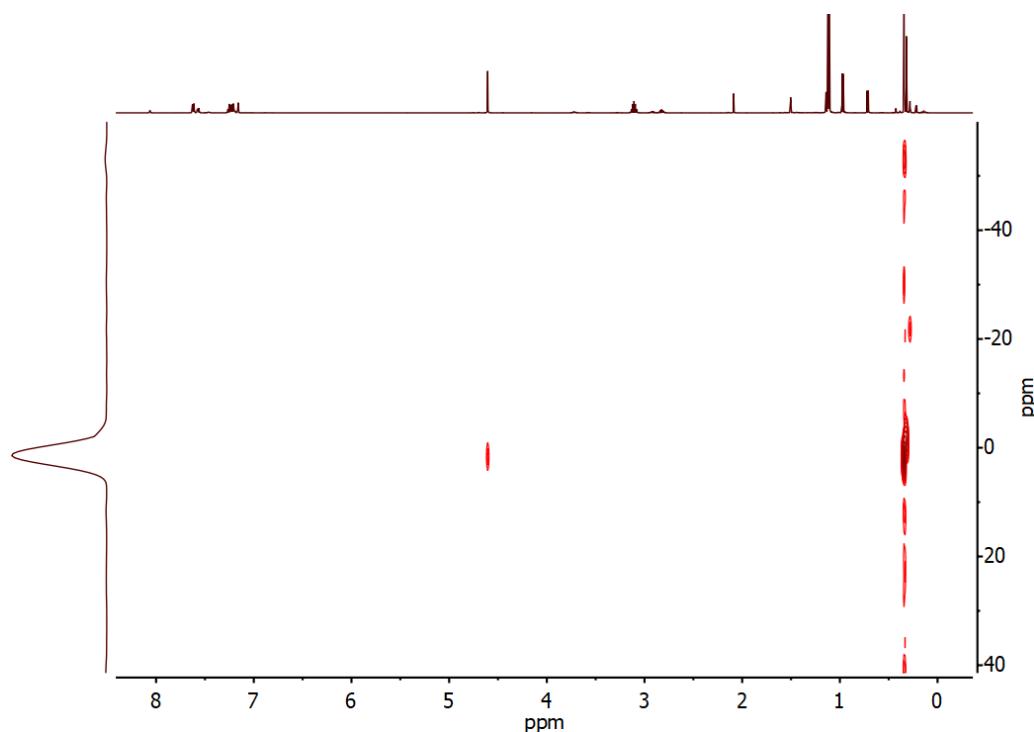


Figura 160. Espectro de HMBC de ^1H - ^{29}Si del producto $^i\text{Pr}_2\text{NCH}_2\text{OSiMe}_2\text{Ph}$.

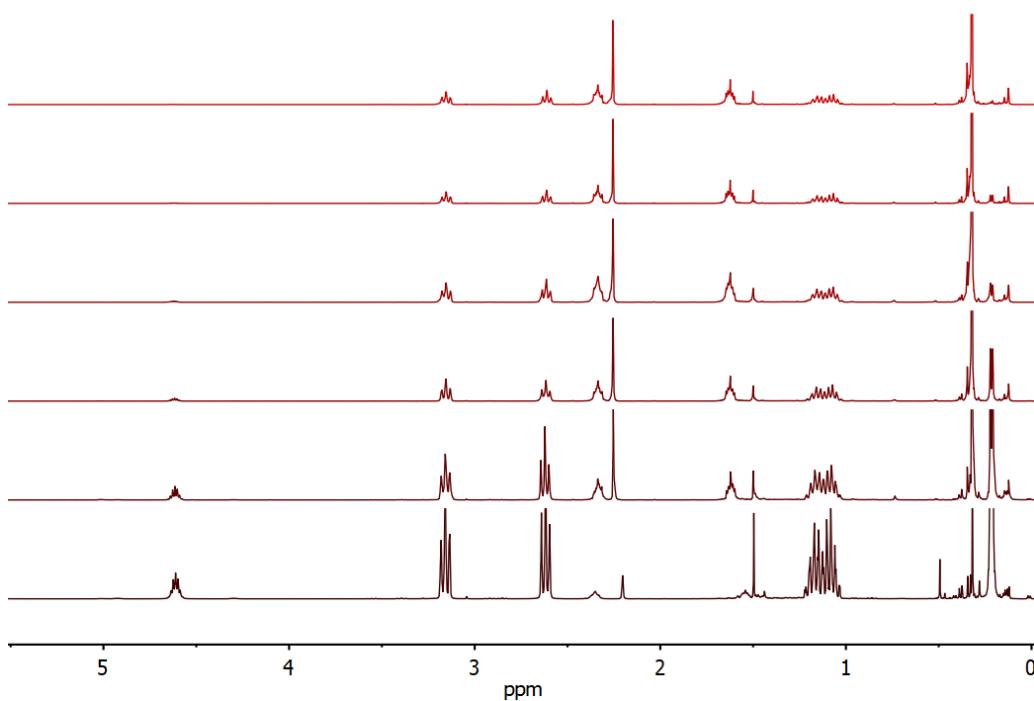


Figura 161. Cinética de RMN de ^1H de la reacción de *N*-formilpirrolidina con HSiMe_2Ph (1 equivalentes) a temperatura ambiente en presencia de **4-TfO** (0.5 mol %). No se observa el intermedio hemiaminal.

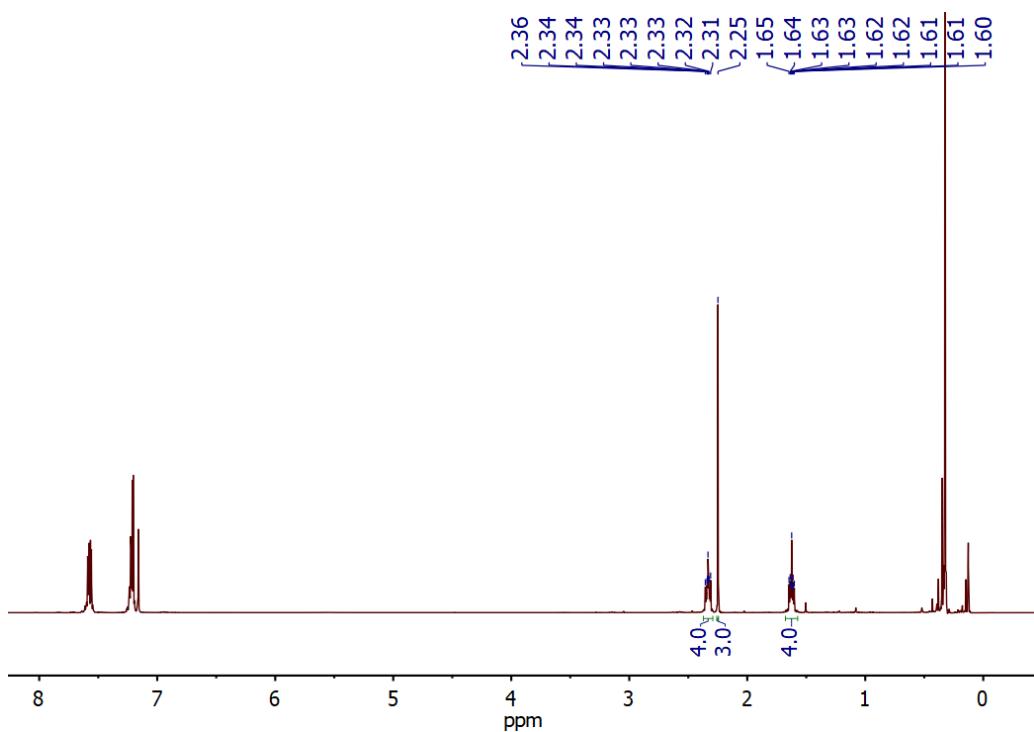


Figura 162. Espectro de RMN de ^1H del producto $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_3$.

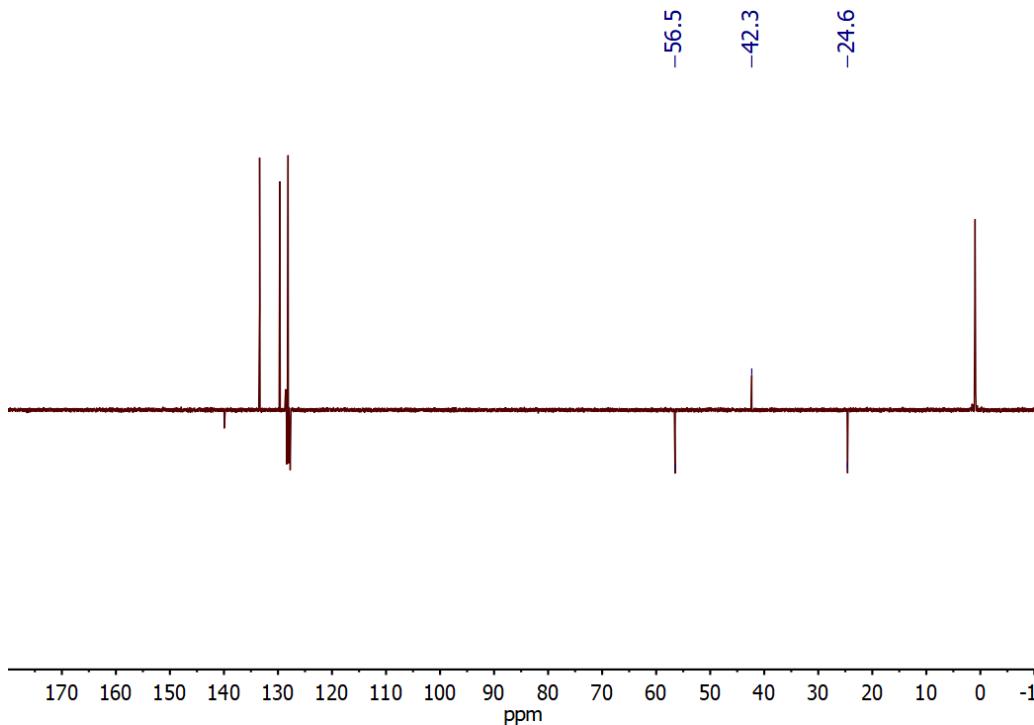


Figura 163. Espectro de APT de ^{13}C del producto $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_3$.

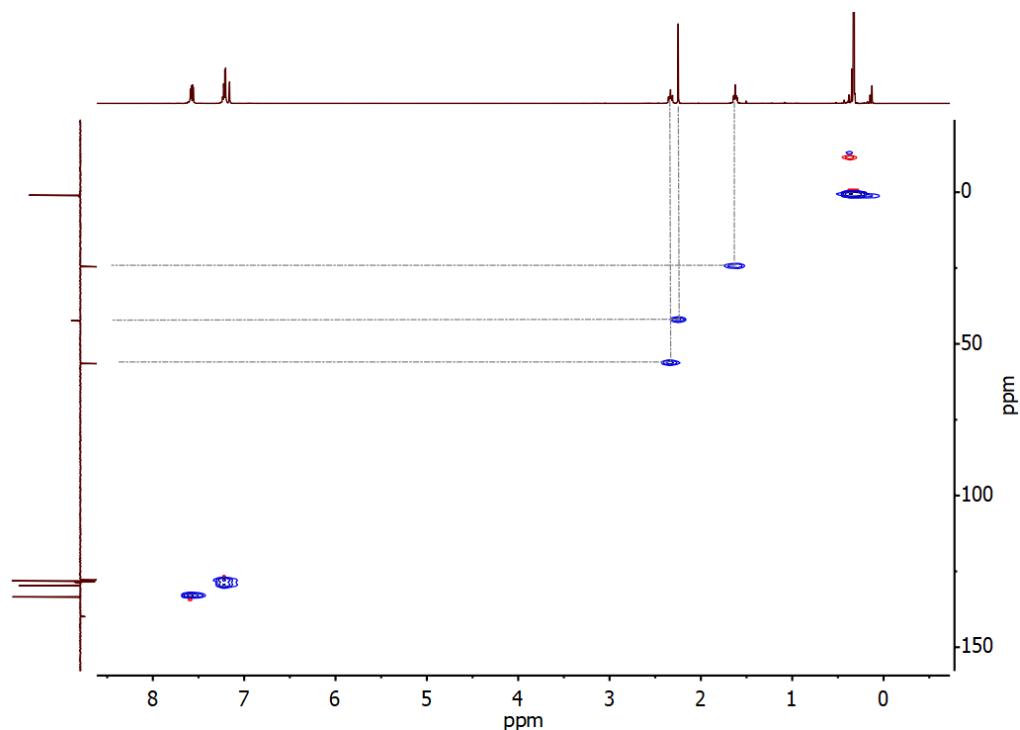


Figura 164. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $(\text{CH}_2)_4\text{NCH}_3$.

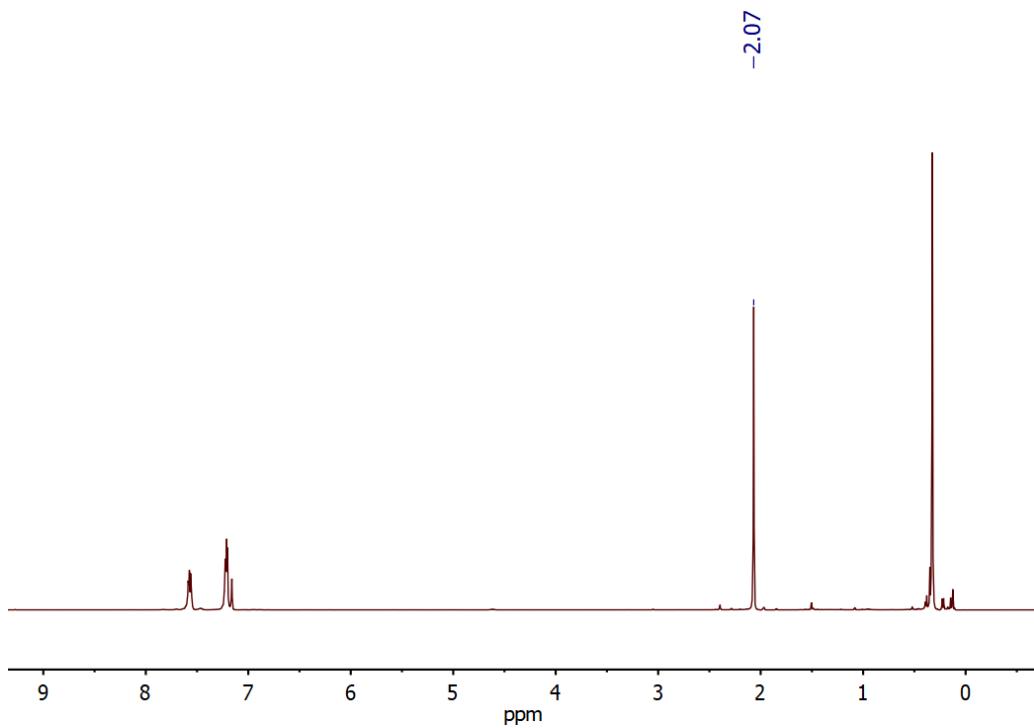


Figura 165. Espectro de RMN de ^1H del producto $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

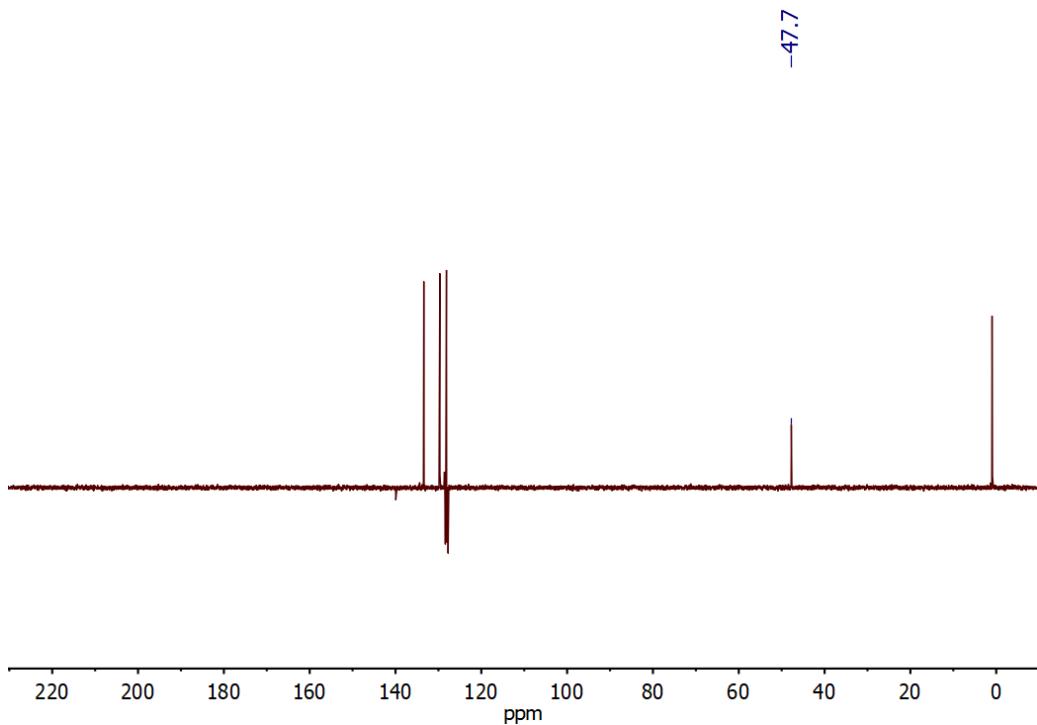


Figura 166. Espectro de APT de ^{13}C del producto $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

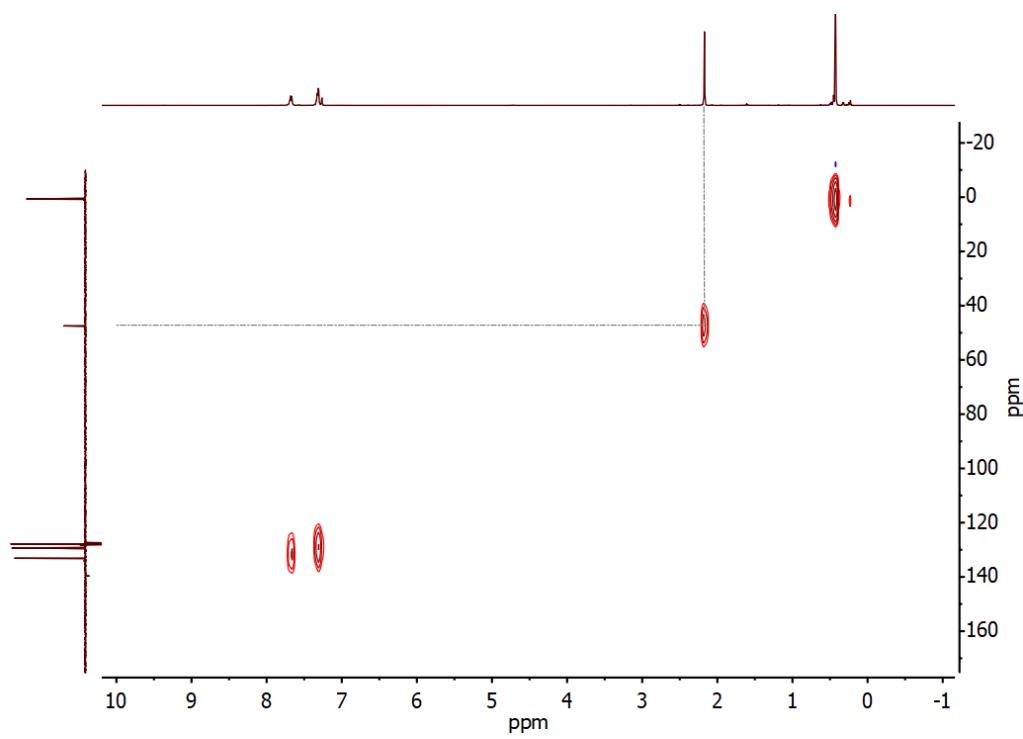


Figura 167. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

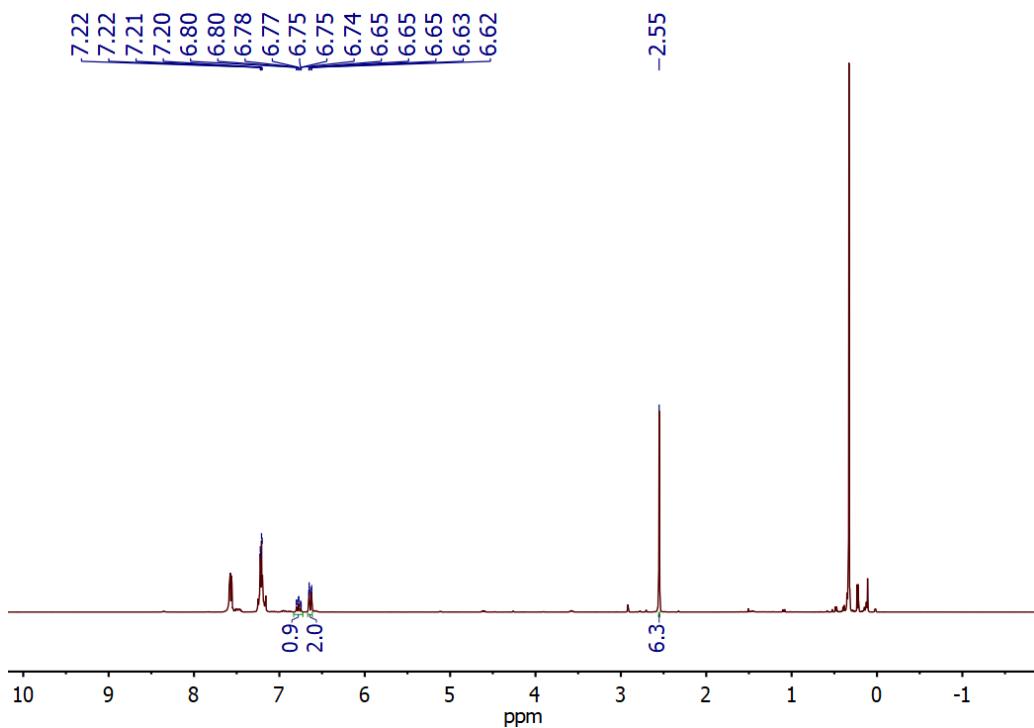


Figura 168. Espectro de RMN de ¹H del producto PhN(CH₃)₂.

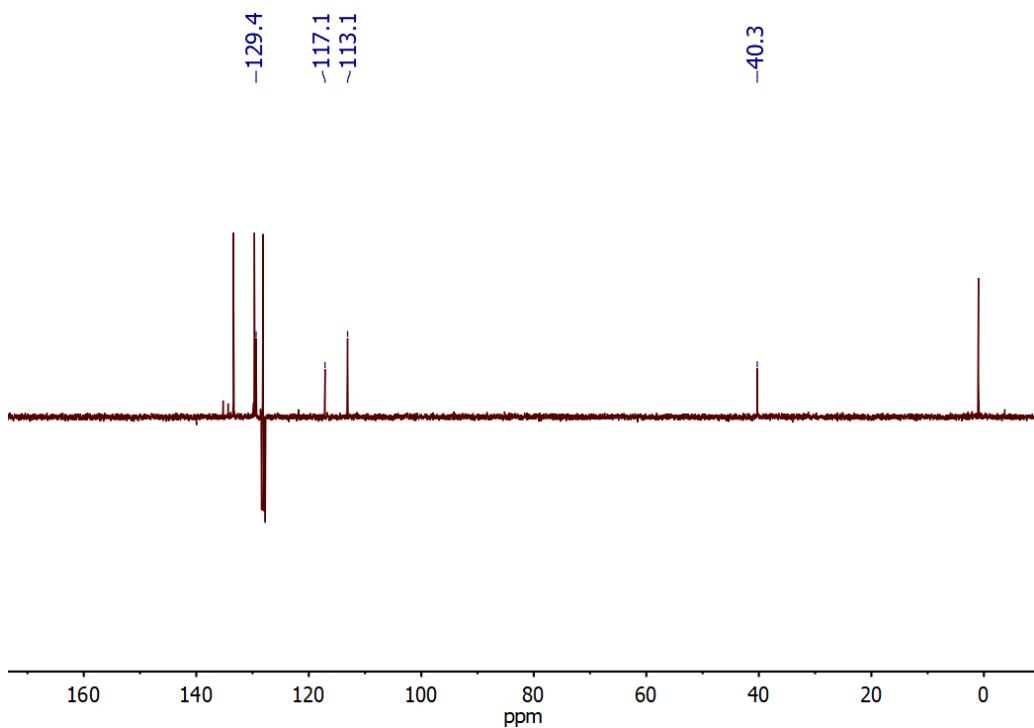


Figura 169. Espectro de APT de ¹³C del producto PhN(CH₃)₂.

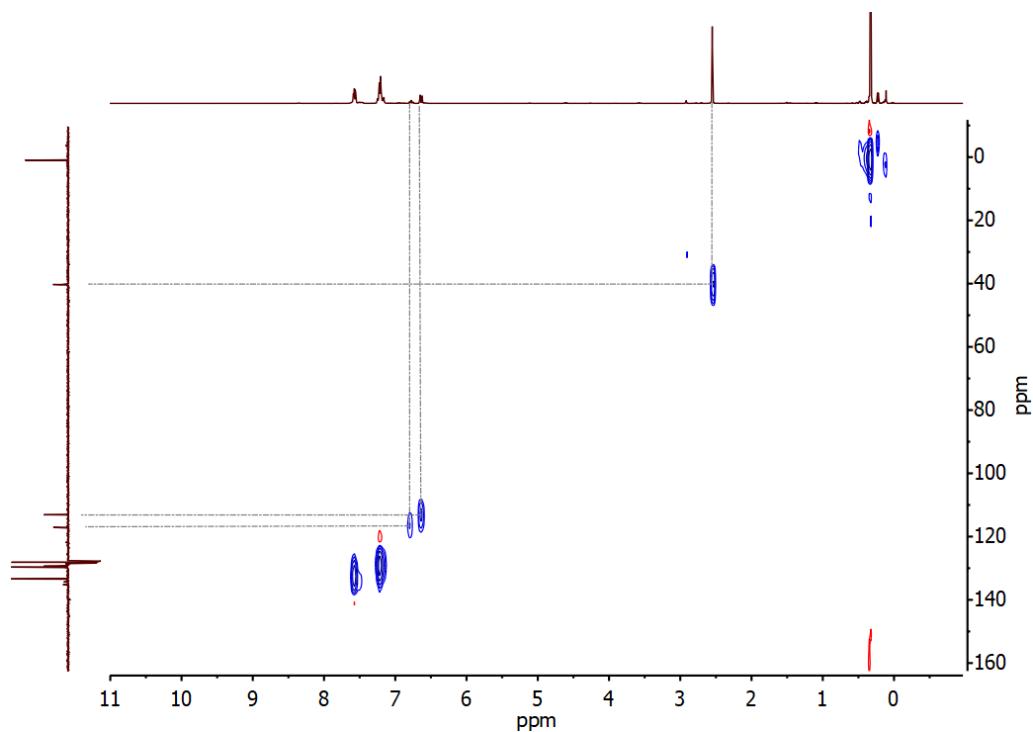


Figura 170. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$.

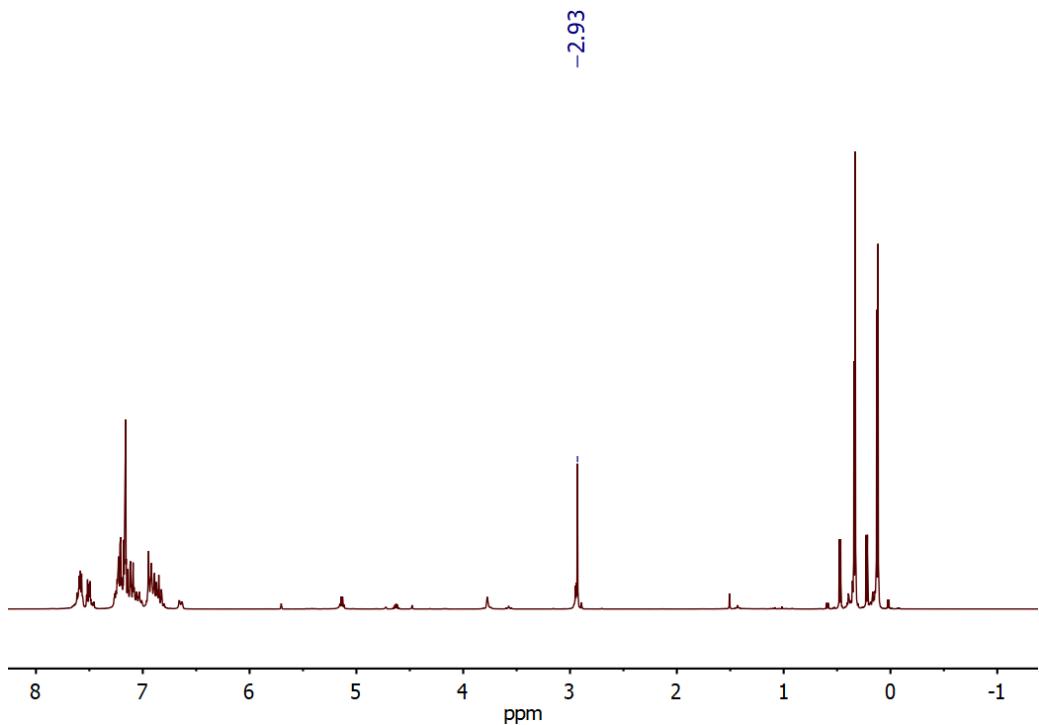


Figura 171. Espectro de RMN de ^1H del producto Ph_2NCH_3 .

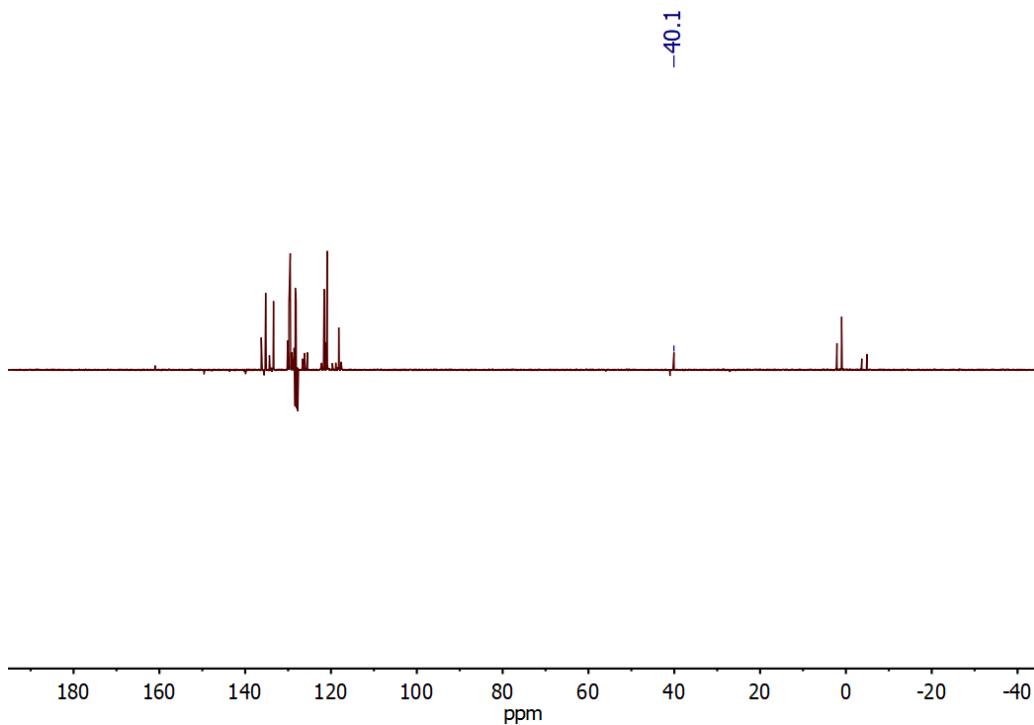


Figura 172. Espectro de APT de ^{13}C del producto Ph_2NCH_3 .

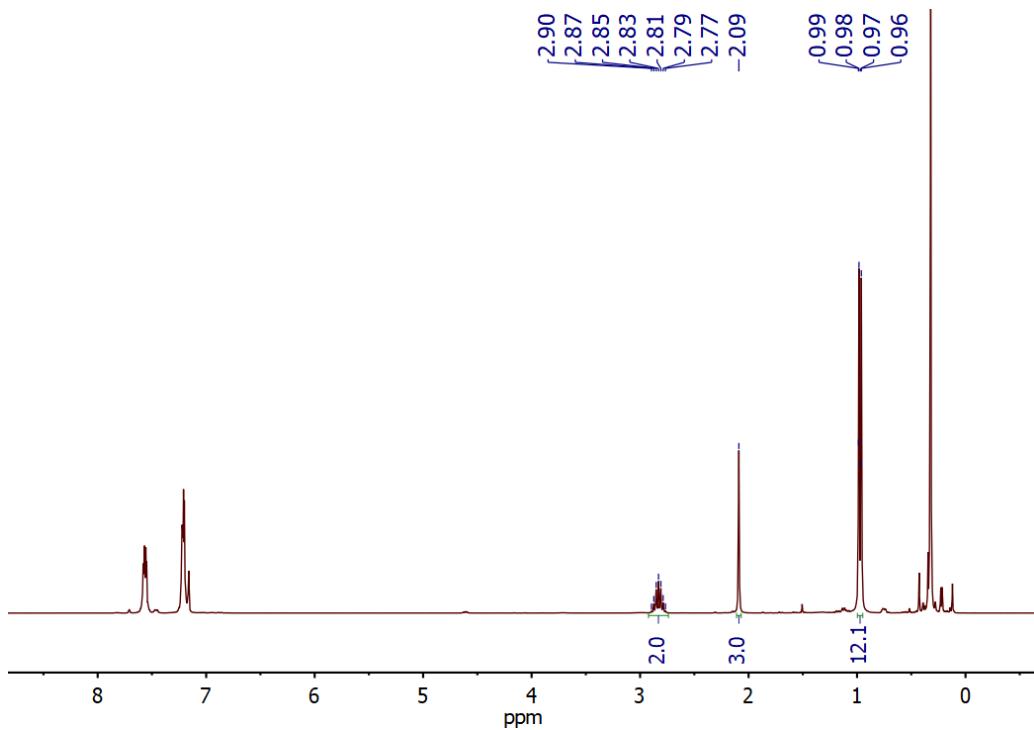


Figura 173. Espectro de RMN de ^1H del producto $^i\text{Pr}_2\text{NCH}_3$.

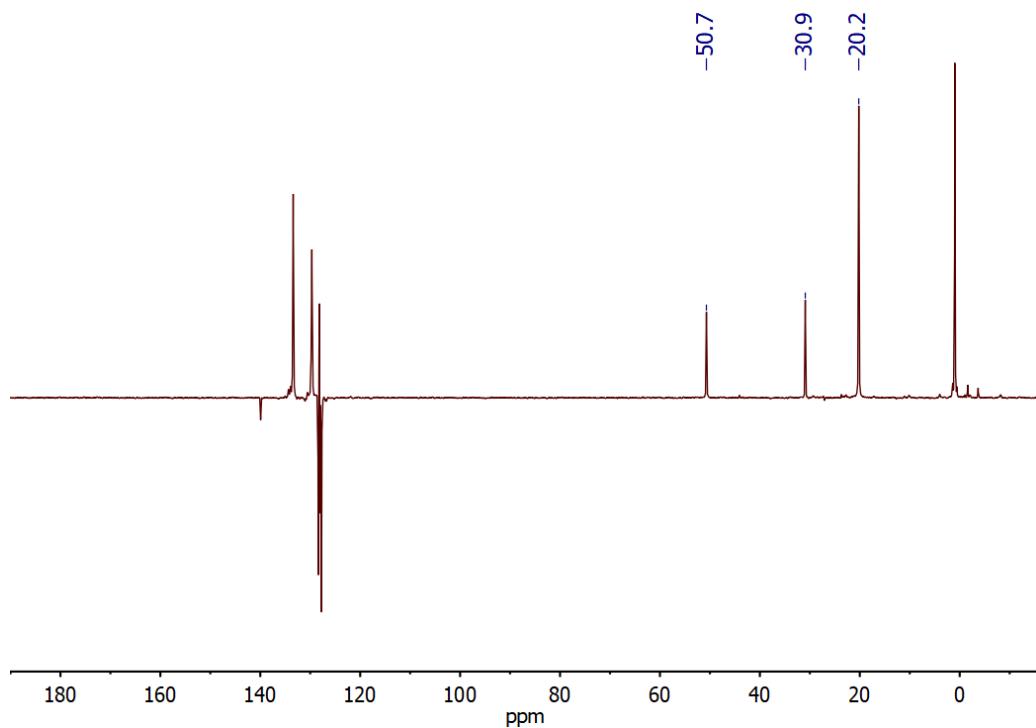


Figura 174. Espectro de APT de ^{13}C del producto iPr_2NCH_3 .

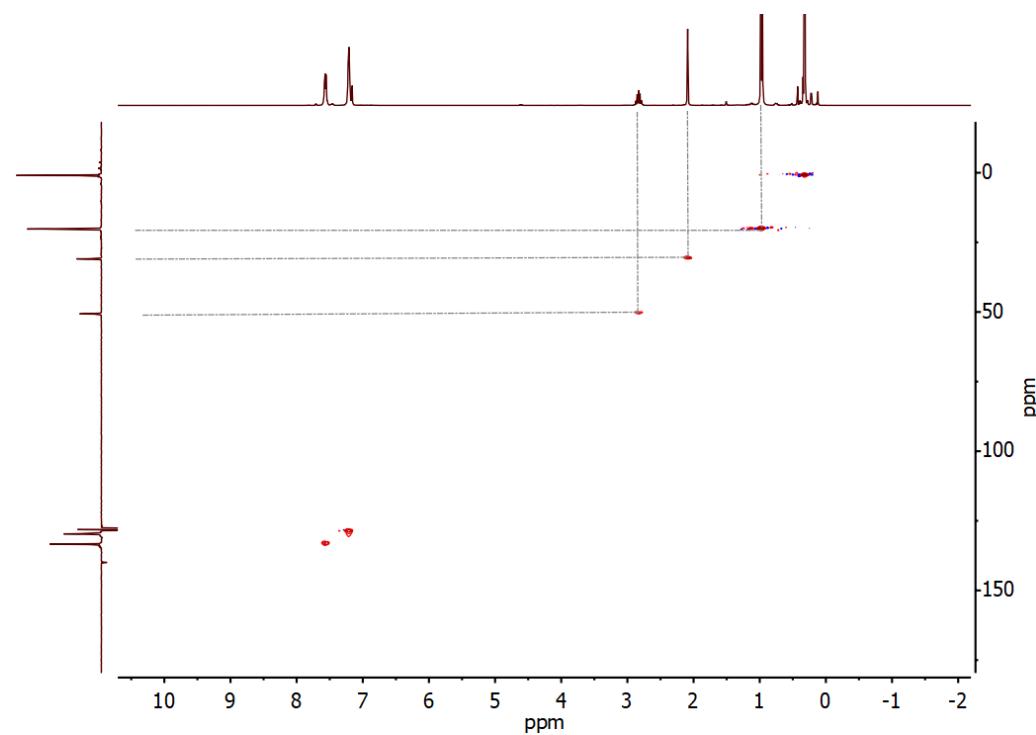


Figura 175. Espectro de HSQC de ^1H - ^{13}C del producto iPr_2NCH_3