

Sonia Paz Outeiral

Formación y Reacciones de
Complejos Alenilideno de Osmio
Estabilizados por un Ligando P,O,
P

Director/es

Oñate Rodriguez, Enrique
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

FORMACIÓN Y REACCIONES DE COMPLEJOS ALENILIDENO DE OSMIO ESTABILIZADOS POR UN LIGANDO P,O,P

Autor

Sonia Paz Outeiral

Director/es

Oñate Rodriguez, Enrique
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2025



Tesis Doctoral

Formación y Reacciones de Complejos Alenilideno de
Osmio Estabilizados por un Ligando P,O,P

Autora

Sonia Paz Outeiral

Director/es

Prof. Dr. Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo

Dr. Enrique Oñate Rodríguez

Facultad de Ciencias

2025



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

y

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

HACEN CONSTAR:

Que la presente memoria titulada “*Formación y Reacciones de Complejos Alenilideno de Osmio Estabilizados por un ligando P,O,P*” ha sido desarrollada bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, a 12 de febrero de 2025.

Fdo. Prof. Miguel A. Esteruelas

Fdo. Prof. Enrique Oñate

Publicaciones

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

- 1) Esteruelas, M.; Oñate, E.; Paz, S.; Vélez, A. Repercussion of a 1,3-Hydrogen Shift in a Hydride-Osmium-Allenylidene Complex. *Organometallics* **2021**, *40*, 1523–1537.
- 2) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Paz, S.; Vélez, A. Silyl-Osmium(IV)-Trihydride Complexes Stabilized by a Pincer Ether-Diphosphine: Formation and Reactions with Alkynes. *Organometallics* **2022**, *41*, 2022–2034.
- 3) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Paz, S. Rupe Rearrangement Intercepted by Diels–Alder Cycloaddition on Osmium. *Organometallics* **2023**, *42*, 1963–1977.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad de Zaragoza mi contratación como personal investigador con cargo a financiación conseguida por el grupo Organometálicos y Catálisis, en el centro de adscripción Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (CSIC-ISQCH). Este contrato me ha permitido la realización de la presente tesis doctoral.

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

- Diputación General de Aragón (DGA): E06_20R y LMP23_21.
- Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU): PID2020-115286GB-I00, RED2018-102387-T y RED2022-134287-T.

Resumen

Este estudio muestra la preparación, caracterización y reactividad de complejos difenilalenilideno de osmio(II), estabilizados por el ligado 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno, que contienen uno o dos ligandos σ dadores dispuestos *cis* al cumulenilideno. Estos compuestos son miembros de dos nuevas familias de complejos alenilideno moleculares de metales de transición: hidruro-osmio(II)-difenilalenilideno y bis(γ -hidroxialquinilo)-osmio(II)-difenilalenilideno. Los primeros experimentan una migración 1,3 de hidrógeno, desde el centro metálico al átomo de carbono C $_{\beta}$ del ligando alenilideno, catalizada por dadores de hidrógeno oxigenados capaces de formar puentes de hidrógeno, que es clave para sus isomerizaciones competitivas a derivados hidruro-osmio(II)-fenilindenilideno y osmanafaleno. Los segundos acoplan el ligando difenilalenilideno y uno de los grupos γ -hidroxialquinilo, en la presencia de HBF₄, para generar en la esfera de coordinación del metal una 1-naftilcetona ortometalada. El proceso está catalizado por HF y tiene lugar a través de un intermedio alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno, que sufre un reordenamiento de tipo Rupe interceptado por una cicloadición Diels–Alder. Las reacciones descubiertas son una prueba de la utilidad de los ligandos alenilideno en química organometálica. Son herramientas fáciles de preparar, su coordinación al metal se estabiliza con una amplia variedad de coligandos y facilitan reacciones orgánicas, que en su defecto son inaccesibles o extremadamente complejas.

Summary

This study reports the preparation, characterization, and reactivity of osmium(II) diphenylallenylidene complexes stabilized by the 9,9-dimethyl-4,5-bis(diisopropylphosphino)xanthene ligand. They contain one or two *cis*-arranged donor σ ligands to the cumulenylidene. These compounds are members of two novel families of transition metal molecular allenylidene complexes: hydrido-osmium(II)-diphenylallenylidene and bis(γ -hydroxyalkynyl)-osmium(II)-diphenylallenylidene. The former undergoes a 1,3 hydrogen migration from the metal center to the C_β carbon atom of the allenylidene ligand, catalyzed by oxygenated hydrogen donors capable of forming hydrogen bonds, which is key to their competitive isomerization to hydride-osmium(II)-phenylindenylidene and osmanaphthalene derivatives. The latter couple the diphenylallenylidene ligand and one of the γ -hydroxyalkynyl groups in the presence of HBF_4 to generate an orthometalated 1-naphthyl ketone in the coordination sphere of the metal. The process is catalysed by HF and takes place through an alkenyl-(γ -hydroxyalkynyl)alkylidene intermediate, which undergoes a Rupe-type rearrangement intercepted by a Diels–Alder cycloaddition. The discovered reactions are proof of the utility of allenylidene ligands in organometallic chemistry. They are easy tools to prepare, their coordination to the metal is stabilized with a wide variety of coligands, and facilitate organic reactions, which otherwise are inaccessible or extremely complex.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Las entidades orgánicas alenilideno.....	1
1.2 El ligando 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno	10
1.3 Objetivos	14
1.4 Estructura de la Memoria	16
2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	19
2.1 Repercusiones de un desplazamiento de hidrógeno 1,3 en un complejo hidruro-osmio(II)-alenilideno	19
2.1.1 Preparación de un complejo neutro hidruro-osmio(II)-alenilideno.	22
2.1.2 Isomerización de 3 promovida por agua, alcoholes y aldehídos.....	26
2.1.3 Protonación de 4 y 5.	35
2.1.4 Reacción de 3 con fenilacetileno.	39
2.1.5 Conclusiones	43
2.2 Complejos trihidruro-osmio(IV)-sililo: formación y reacciones con alquinos	44
2.2.1 Activación del enlace Si–H de silanos terciarios.	47
2.2.2 Mecanismo de la activación del enlace Si–H.....	52
2.2.3 Reacciones con alquinos.	59
2.2.4 Conclusiones	67
2.3 Reordenamiento de tipo Rupe interceptado por una cicloadición Diels–Alder sobre osmio.....	68
2.3.1 Descubrimiento de la reacción orgánica: complejos alquenilalquilidino y alenilideno estabilizados por una 1-naftilcetona ortometalada.	73
2.3.2 Formación de un ligando fluoroalquenilnaftilo.	77
2.3.3 El papel del ligando fluoroalquenilnaftilo en la formación de la cetona ortometalada.....	88
2.3.4 Conclusiones	93

3 CONCLUSIÓN GENERAL	95
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	97
4.1 Procedimientos generales.....	97
4.2 Difracción de rayos X sobre monocrystal.....	97
4.3 Cálculos computacionales.....	98
4.4 Síntesis y caracterización	99
Preparación de [OsHCl(\equiv C–CH=CPh ₂) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}]BF ₄ (2)	99
Preparación de OsHCl(=C=C=CPh ₂) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\} (3).....	100
Preparación de OsHCl(=C _{IndPh}) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\} (4).....	101
Preparación de OsCl(η^2 -1,1-difenilprop-1-en-3-ilideno) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\} (5)	
.....	103
Preparación de la mezcla de OsHCl(=C _{IndPh}) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}-d ₁ (4-d₁) y	
OsCl(η^2 -1,1-difenilprop-1-en-3-ilideno) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}-d ₁ (5-d₁).....	104
Preparación de [OsCl(η^2 -H ₂)(=C _{IndPh}) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}]BF ₄ (12).....	104
Preparación de [OsCl(η^2 -H-D)(=C _{IndPh}) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}]OTf (12-d₁) ..	105
Preparación de [OsH(η^5 -IndPh) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}](BF ₄)Cl (13).....	106
Preparación de la mezcla de isómeros [OsH(η^5 -IndPh) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}](OTf)Cl-d ₁ (13-d₁).....	107
Reacción de 5 con HBF ₄ : formación de 2	108
Reacción de 5 con DBF ₄ : formación de 2-d₁	108
Preparación de [Os(\equiv C–CH=CPh ₂)(η^2 -HC≡CPh) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}]Cl (14).	
.....	108
Preparación de [Os(\equiv C–CH=CPh ₂)(η^2 -HC≡CPh) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}]BF ₄ (14-BF₄)	110
Preparación de [Os(\equiv C–CH=CPh ₂)(η^2 -DC≡CPh) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\}]BF ₄ (14-d₁)	110
Preparación de OsH ₃ (SiEt ₃) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]\} (16)	111

Preparación de OsH ₃ (SiPh ₃) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}$ (17)	112
Preparación de OsH ₃ {SiMe(OSiMe ₃) ₂ } $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}$ (18).....	113
Reacción de 15 con (Me ₃ SiO) ₂ MeSiD: formación de la mezcla de isómeros 18-d₁ ..	
.....	114
Preparación de OsH ₄ $\{\kappa^2\text{-P,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}(P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)$ (19)	114
Preparación de Os{C≡C-C(OH)Ph ₂ } ₂ {=C=CHC(OH)Ph ₂ } $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}$ (20)	115
Preparación de Os{C≡C-C(OH)Ph ₂ } ₂ (=C=C=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}$ (21).	
.....	117
Dimerización catalítica de 1,1-difenil-2-propin-1-ol para dar (Z)-1,1,6,6-tetrafenilhex-2-en-4-ino-1,6-diol (22).....	118
Dimerización catalítica de 1,1-difenil-2-propin-1-ol para dar (E)-2-(5,5-difenilfuran-2(5H)-ilideno)-1,1-difeniletan-1-ol (23)	118
Preparación de OsH $\{\kappa^1\text{-C}_{\text{Ph}},\eta^2\text{-[PhCH}_2\text{CH=CH}_2\text{]}\}\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}$ (24)	
.....	119
Seguimiento mediante RMN de la reacción de 15 con Et ₃ SiH	120
Preparación de [Os{ $\kappa^2\text{-O,C-[O=C(CHPh}_2\text{)-naftil-Ph]}$ } (=C=CH=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}]$ (BF ₄) ₂ (25)	121
Preparación de [Os{ $\kappa^2\text{-O,C-[O=C(CHPh}_2\text{)-naftil-Ph]}$ } (=C=C=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}]$ BF ₄ (26)	122
Reacción de 26 con HBF ₄ : formación de 25	123
Preparación de [Os{C≡C-C(OH)Ph ₂ } ₂ (=C=CH=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}]$ BF ₄ (27)	124
Preparación de [OsF{=C[-C≡C-C(OH)Ph ₂]-CH=CPh ₂ } (=C=C=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}]$ BF ₄ (28)	125
Preparación de [OsCl{=C[-C≡C-C(OH)Ph ₂]-CH=CPh ₂ } (=C=C=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}]$ BF ₄ (29)	126
Preparación de [Os{ $\kappa^2\text{-F,C-[FC(=CPh}_2\text{)-naftil-Ph]}$ } (=C=C=CPh ₂) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2]\}]$ BF ₄ (30)	127

Preparación de [OsF{ κ^1 -C-[FC(=CPh ₂)-naftil-Ph]}(\equiv C-CH=CPh ₂) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(P ⁱ Pr ₂) ₂]}]BF ₄ (31)	129
Reacción de 28 con HBF ₄ : formación de 25	130
Reacción de 30 con agua: formación de 26	131
5 BIBLIOGRAFÍA	133
ANEXO. Espectros RMN	179

Abreviaturas

Å	Ångstrom, 10^{-10} m
AIM	(<i>Atoms In Molecules</i>) Teoría de átomos en moléculas
APT	(<i>Attached Proton Test</i>) Experimento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
arom	aromático
ATR	(<i>Attenuated Total Reflection</i>) Técnica espectroscópica de IR de reflexión total atenuada
atm	Atmósferas
a.u.	(<i>Hartree Atomic Units</i>) Unidades atómicas
br	(<i>Broad signal</i>) Señal ancha
B3LYP	(<i>Hybrid Functional Becke 3-paramenter with Lee, Yang and Parr correlations</i>) Híbrido functional de tres parámetros de Becke con correlaciones de Lee, Yang y Parr
Bu	Butilo
°C	Grados Celsius
CSS	(<i>Colision Cross Section</i>) Sección transversal de colisión
CCDC	(<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>) Centro de datos cristalográficos de Cambridge
COSY	(<i>Correlation Spectroscopy</i>) Espectroscopía de correlación homonuclear
δ	(<i>Chemical Shift</i>) Desplazamiento químico en ppm
ΔE	Variación de Energía
ΔG	Variación de Energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de la Entalpía
ΔS	Variación de Entropía
d	Señal con multiplicidad de doblete (RMN)
dd	Señal con multiplicidad de doblete de dobletes (RMN)
dvt	Señal con multiplicidad de doblete de virtuales tripletes (RMN)
DFT	(<i>Density Functional Theory</i>) Teoría de densidad funcional
DMSO	Dimetilsulfóxido
equiv	Equivalentes

Et	Etilo
η	Hapticidad del ligando
<i>fac</i>	Disposición facial
f	Intensidad fuerte
FT	(<i>Fourier Transform</i>) Transformada de Fourier
h	horas
HMBC	(<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>) Espectroscopía de correlación heteronuclear a dos o más enlaces
HRMS	(<i>High-Resolution Mass Spectrometry</i>) Espectrometría de masas de alta resolución
HSQC	(<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>) Espectroscopía de correlación heteronuclear a un enlace
Hz	Hercio
ipso	Posición ipso
ⁱ Pr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Contante de acoplamiento (RMN)
κ	Denticidad del ligando
K	Grado Kelvin
kcal	kilocaloría
L	Ligando
M	Centro metálico / Molaridad
m	Señal con multiplicidad compleja (RMN) / Posición meta
Me	Metilo
<i>mer</i>	Disposición meridional
<i>m/z</i>	Relación masa-carga
ν	Frecuencia de tensión de enlace (IR)
N	Constante de acoplamiento virtual (RMN)
<i>o</i>	Posición orto

ORTEP	(<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program</i>) Programa para representar estructuras de rayos X incluyendo los elipsoides de desplazamiento término original de Oak Ridge
p	Posición para
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
q	Señal con multiplicidad de cuartete (RMN)
RCM	(Ring Closing Metathesis) Metátesis de cierre de anillo
RMN	Resonancia magnética nuclear
SPS	(<i>Solvent Purification System</i>) Sistema de purificación de disolventes.
SISHA	(<i>Secondary Interactions Between Silicon and Hydrogen Atoms</i>) Interacciones secundarias entre los átomos de silicio y de hidrógeno
SSD	Stuttgart/Dresden ECP
t	Señal con multiplicidad de triplete (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
TIMS	(<i>Trapped ion mobility spectrometry</i>) Espectrometría de mobilidad de iones atrapados.
TOF	(<i>Time of Flight</i>) Tiempo de vuelo
vt	Señal con multiplicidad de triplete virtual (RMN)

1 INTRODUCCIÓN

La memoria que se expone a continuación revela el descubrimiento de nuevos modos de comportamiento químico del carbeno insaturado difenilalenilideno. Las reacciones descubiertas sobre esta entidad orgánica se han producido cuando formaba parte de la esfera de coordinación del ión central de diferentes complejos de osmio, estabilizados con la éter-difosfina 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno ($\text{xant}(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2$); un ligando particularmente versátil en su forma de actuar. Versatilidad que ha permitido generar compuestos inusuales. Antes de empezar con la exposición de los resultados obtenidos, resumimos brevemente, en esta introducción, los hitos que en nuestra opinión son más importantes dentro de la química de los carbenos alenilideno, cuando están coordinados a un metal de transición, y presentamos, dando una pincelada, los modos de coordinación observados hasta la fecha para la éter-difosfina. Con esto, nuestra intención es que el lector pueda contextualizar los logros alcanzados. Adicionalmente, cada apartado de la sección resultados y discusión contendrá una introducción específica, que permitirá una contextualización en un ámbito más particular y aproximarse a la motivación de los experimentos desarrollados.

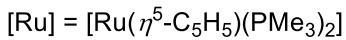
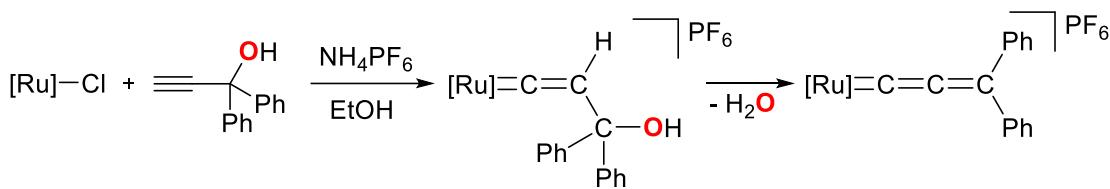
1.1 Las entidades orgánicas alenilideno

Los carbenos insaturados son compuestos orgánicos transitorios altamente inestables. Su uso es muy limitado en la síntesis orgánica, debido a su complicado acceso y las dificultades asociadas con su manipulación.¹ De manera similar a otras especies orgánicas transitorias, altamente reactivas, los carbenos insaturados se pueden estabilizar mediante su coordinación a un metal de transición. Los alenilidenos, $:\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$, son carbenos insaturados que pertenecen a la familia de los cumulenilidenos, $:\text{C}=(\text{C})_n=\text{CR}_2$ ($n \geq 0$). Estas especies estabilizadas mediante coordinación a metales de transición forman los derivados alenilideno de metales de transición, $\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$; una clase de herramientas extremadamente útiles en química organometálica y en síntesis orgánica,

que promueven un amplio rango de reacciones estequiométricas y catalíticas de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo.^{2,3}

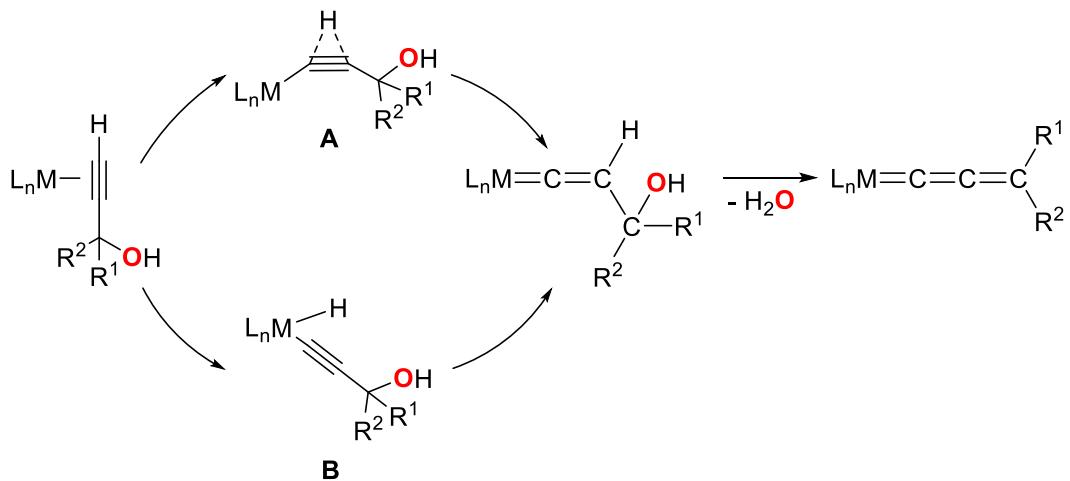
El procedimiento sintético más general para preparar los complejos alenilideno emplea alcoholes propargílicos terminales, $\text{HC}\equiv\text{CCR}^1\text{R}^2(\text{OH})$, como fuentes del esqueleto C_3 . En 1982, Selegue desarrolló esta estrategia en el transcurso de la preparación de la sal de rutenio(II) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$, que tiene lugar de manera sencilla, con alto rendimiento, usando 1,1-difenil-2-propin-1-ol (Esquema 1).⁴

Esquema 1. Estrategia desarrollada por Selegue para la preparación de complejos alenilideno.



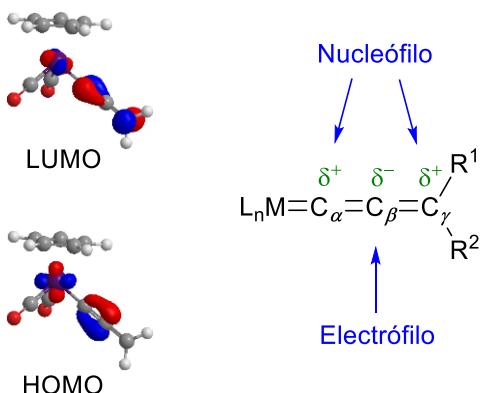
La transformación del alcohol propargílico implica la deshidratación espontánea de una especie intermedia $M(\eta^1\text{-3-hidroxivinilideno})$, que se forma como resultado de la coordinación inicial del triple enlace C–C del alquinol al centro metálico insaturado del complejo precursor. La coordinación da un intermedio $M(\pi\text{-alquinol})$. Una vez formado, su unidad alquino sufre una posterior tautomería a vinilideno, través de los intermedios **A** o **B** expuestos en el Esquema 2.^{5,6}

Esquema 2. Mecanismo de la formación de complejos alenilideno mediante el método de Selegue.



Los ligandos alenilideno son dadores σ y aceptores π . Estudios teóricos llevados a cabo por Hoffmann sobre el complejo modelo $Mn(\eta^5-C_5H_5)(=C=C=CH_2)(CO)_2$ (Esquema 3) han puesto de manifiesto una participación importante del átomo de carbono C_β en el HOMO de la molécula, mientras que los átomos de carbono C_α y C_γ contribuyen significativamente al LUMO.⁷ La deslocalización de los orbitales frontera da lugar a la

Esquema 3. Orbitales frontera del complejo $Mn(\eta^5-C_5H_5)(=C=C=CH_2)(CO)_2$ y distribución de cargas en la cadena C_3 del cumulenilideno.

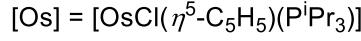
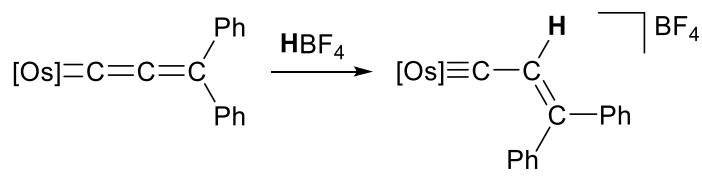


siguiente distribución de cargas: positiva en los átomos de carbono C_α y C_γ , y negativa en el átomo de carbono C_β . La reactividad de los ligandos alenilideno es consistente con esta distribución electrónica. Así, los átomos de carbono C_α y C_γ son centros electrófilos susceptibles de sufrir el ataque de reactivos nucleófilos, mientras que el átomo de carbono C_β es un centro nucleófilo susceptible de adicionar reactivos electrófilos.

El fragmento L_nM que estabiliza el cumulenilideno dirige la posición del ataque y por tanto su naturaleza. Atendiendo al comportamiento global observado, los complejos alenilideno de metales de transición se han clasificado en tres grupos: nucleófilos, α -electrófilos y γ -electrófilos.^{5,6,8}

Los complejos alenilideno nucleófilos poseen centros metálicos fuertemente básicos y han sido los menos estudiados, probablemente porque desarrollan una reactividad poco versátil. Se caracterizan por sufrir reacciones de adición de reactivos electrófilos en el átomo de carbono C_β del esqueleto C_3 . Un ejemplo representativo lo constituyen las reacciones de protonación que dan lugar a la preparación de derivados carbino (Esquema 4).⁹

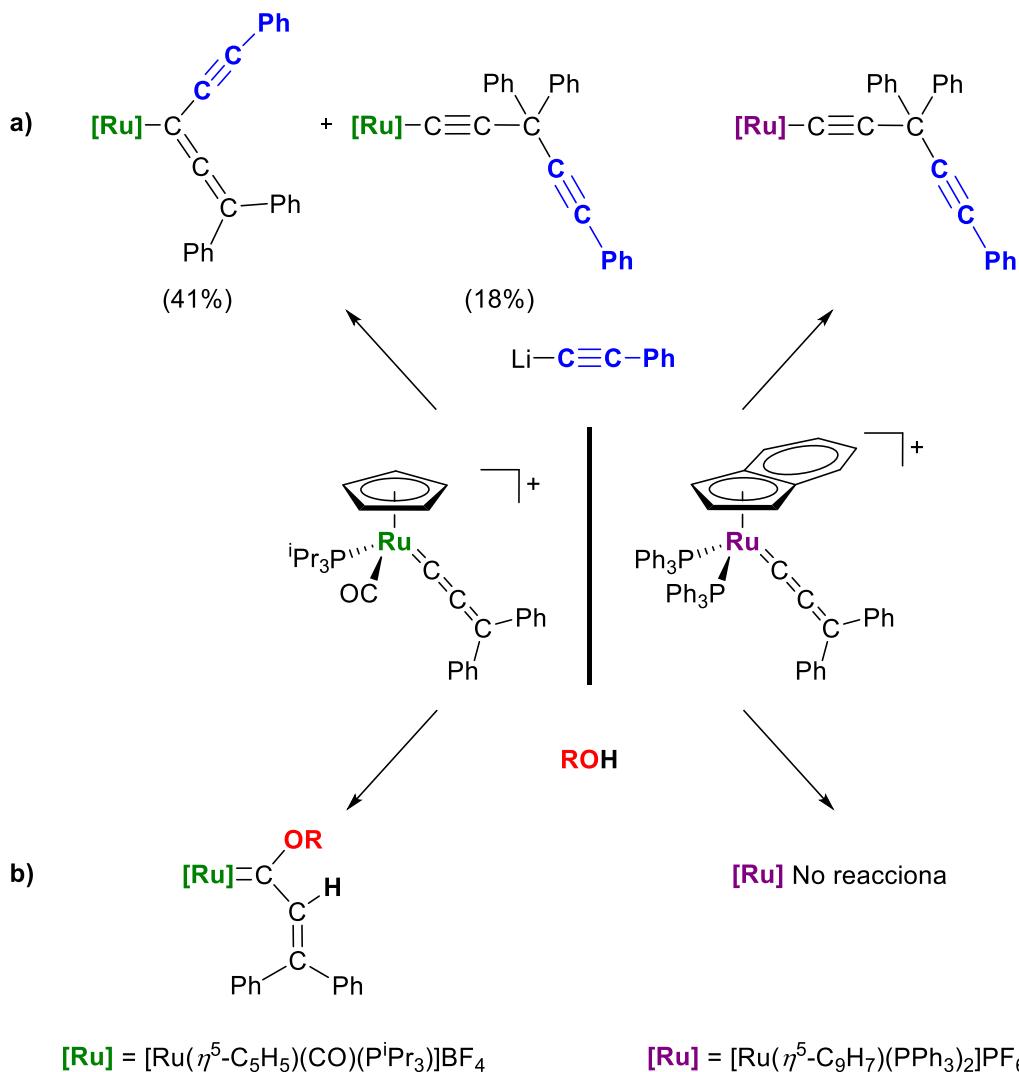
Esquema 4. Protonación de un complejo alenilideno nucleófilo.



Los centros metálicos ácidos generan complejos alenilideno electrófilos. El carácter α -electrófilo o γ -electrófilo del ligando viene determinado por las propiedades electrónicas de los coligandos de los complejos y principalmente por el impedimento

estérico que generan. Los coligandos poco voluminosos facilitan los ataques al átomo de carbono C_α del esqueleto C_3 . Así, con este tipo de coligandos se observa preferentemente un comportamiento α -electrófilo. Por el contrario, los coligandos voluminosos previenen los ataques en α , dirigiendo la adición a la posición γ . Esto se exemplifica claramente cuando se compara el comportamiento de las sales $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ frente a fenilacetiluro de litio (Esquema 5a).^{10,11} Mientras que la primera genera una mezcla de

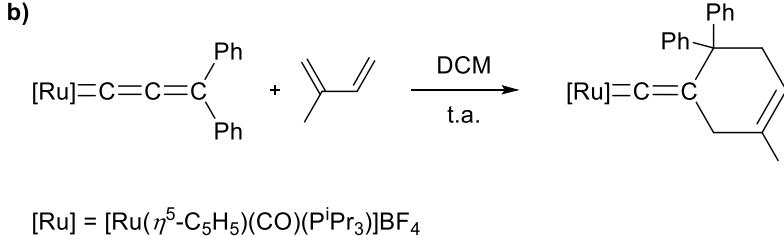
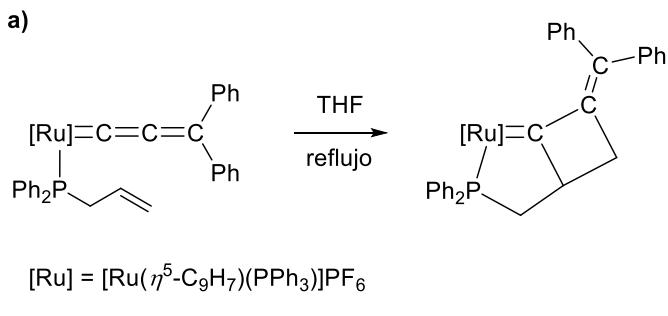
Esquema 5. Adición de fenilacetiluro de litio (a) y alcoholes (b) a alenilidenos electrófilos.



las moléculas que resultan del ataque del acetiluro a los carbonos C_α y C_γ del ligando alenilideno, la segunda da el producto que genera el ataque selectivo a C_γ . Otro ejemplo de comportamiento claramente diferenciado es el que exhiben las sales $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ frente a alcoholes (Esquema 5b).^{12,13} Mientras el doble enlace $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ del esqueleto C_3 de la primera adiciona el enlace O–H de los alcoholes para formar alcoxycarbenos insaturados de tipo Fischer, el ligando alenilideno de la segunda es inerte al estar más protegido estéricamente.

La presencia de tres enlaces dobles consecutivos en estos complejos les predispone a ser activos en reacciones de cicloadición. La cicloadición puede implicar a cualquiera de los tres dobles enlaces y puede ser intra- o intermolecular. El Esquema 6 muestra dos ejemplos representativos.^{14,15}

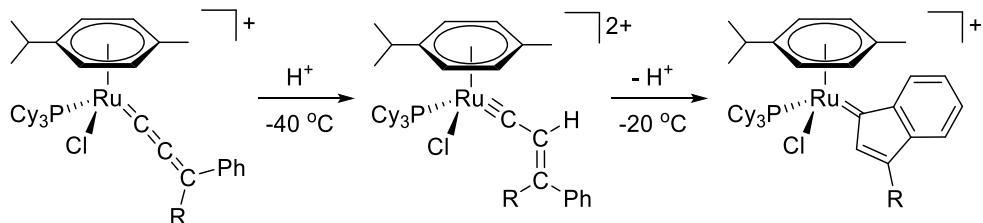
Esquema 6. Reacciones de cicloadición de complejos alenilideno.



La versatilidad química de los ligandos alenilideno es la razón del interés de los complejos alenilideno de metales de transición en síntesis orgánica, basada en catálisis homogénea organometálica.^{1,2,16} En este contexto podemos distinguir entre los procesos en los que los derivados alenilideno se emplean como precursores de las especies relevantes de la catálisis y aquellos en los que son intermedios clave.

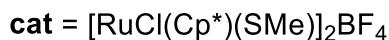
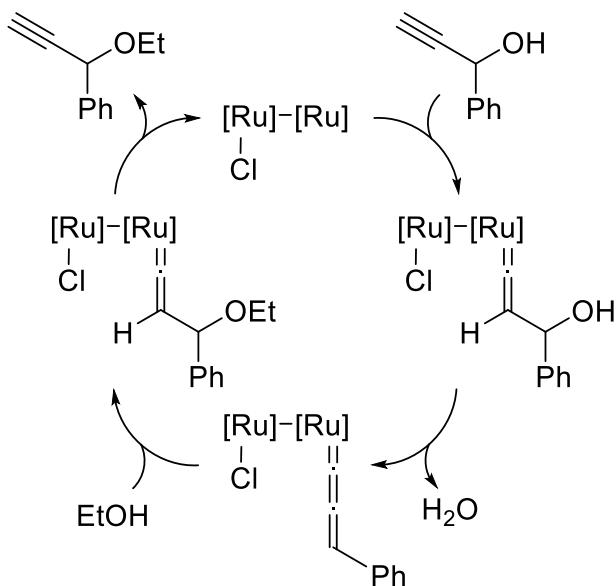
El ejemplo más representativo del primer tipo de reacciones es probablemente la metátesis de olefinas. Las primeras aplicaciones catalíticas de complejos alenilideno en dichas reacciones vieron la luz en 1998, cuando los grupos de Dixneuf y Fürstner evaluaron el potencial catalítico de varios complejos alenilideno de rutenio del tipo $[\text{RuCl}(\text{C=C=CR}_2)(\eta^6-p\text{-cimeno})(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$.¹⁷⁻²⁴ Aquellos que portaban ligandos C=C=CRPh resultaron ser catalizadores eficientes para la metátesis de cierre de anillo (*RCM*) de dienos, alcanzando rendimientos de buenos a excelentes.¹⁷⁻²⁴ Sobre la base de estudios cinéticos y reacciones estequiométricas,²⁰ se pudo demostrar que las especies catalíticamente activas eran los correspondientes derivados indenilideno (Esquema 7), cuya formación se favorece en medios ácidos mediante un reagrupamiento intramolecular que ocurre sobre intermedios alquenilcarbino dicatiónicos. Los complejos alenilideno también se emplean como precursores de catalizadores en otras reacciones como en la polimerización de apertura de anillo^{25,26} o las reacciones de acoplamiento oxidativo.²⁷

Esquema 7. Formación de derivados indenilideno.



Una reacción catalítica típica en la que se ha propuesto la participación de intermedios alenilideno es la sustitución propargílica. La capacidad de los complejos alenilideno de promover la adición de nucleófilos en la posición del carbono C_γ, junto con el fácil acceso a este tipo de complejos a partir de derivados del alcohol propargílico ha dado lugar al desarrollo de reacciones catalíticas de sustitución propargílica sobre alenilidenos generados *in situ*. Las transformaciones de alcoholes propargílicos en éteres constituyen un ejemplo representativo de este tipo de reacción (Esquema 8). Cuando el complejo alenilideno posee ligandos quirales o alguno de los sustituyentes del átomo de carbono C_γ es estereogénico, el nucleófilo puede acercarse selectivamente por una de las caras planas de la unidad cumulenilideno. La aproximación selectiva da lugar a productos ópticamente activos.^{16,28}

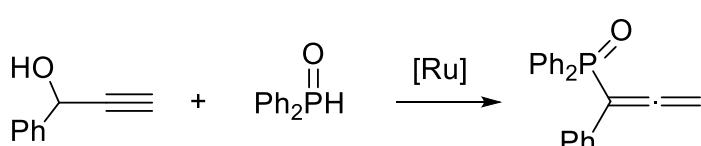
Esquema 8. Transformación catalítica de un alquinol propargílico en un éter propargílico.



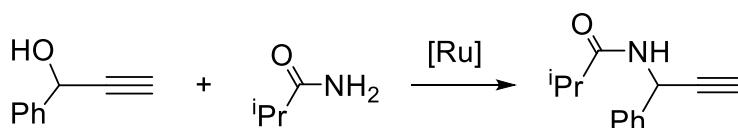
Hay descritos ejemplos de reacciones de sustitución propargílica con una variedad de nucleófilos, incluyendo fosforados y nitrogenados, además de los oxigenados. Los nucleófilos fosforados permiten reacciones de fosfanación de alcoholes propargílicos (Esquema 9a),^{29,30} mientras que los nucleófilos nitrogenados de tipo amida generan unidades propargílicas N-funcionalizadas como las amidas propargílicas (Esquema 9b).³¹ También es posible generar nuevos enlaces C–C mediante este tipo de reacciones (Esquema 9, reacciones c-e).^{32,33,34;35,36,37}

Esquema 9. Ejemplos de reacciones catalizadas por intermedios alenilideno.

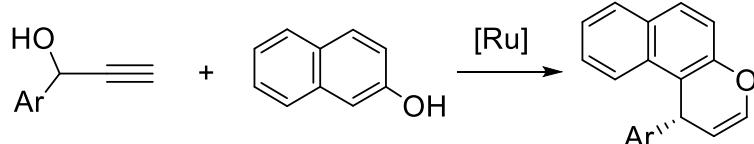
a)



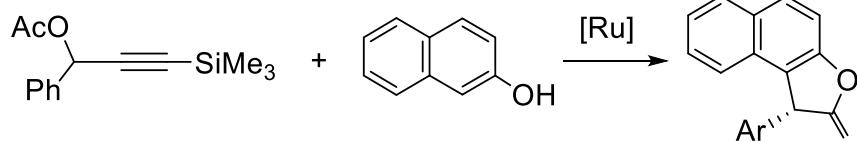
b)



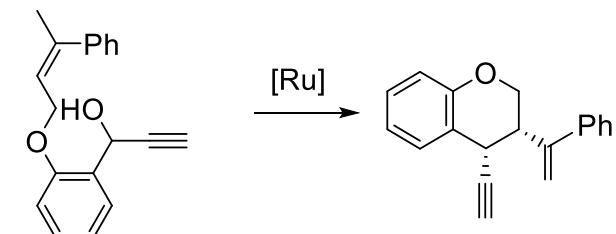
c)



d)



e)



[Ru] = [RuCl(Cp*)(SMe)]₂

1.2 El ligando 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno

El comportamiento químico de los complejos de metales de transición está determinado por el ion central y los ligandos que forman su esfera de coordinación. Los grupos coordinados que rodean el corazón metálico modulan la densidad electrónica del ion central y el espacio alrededor de este que está disponible para que las reacciones tengan lugar. Más allá de actuar como meros espectadores en ocasiones también cooperan activamente con el metal, participando directamente en las transformaciones químicas que involucran al complejo.³⁸⁻⁴³ En otros casos, modifican alguna de sus características, a lo largo de secuencias de reacciones elementales. Esto permite que el complejo se adapte a los requerimientos cinéticos de las transformaciones termodinámicas que promueve. En este último grupo se incluyen los ligandos que varían sus propiedades electrónicas mediante transformaciones reversibles⁴⁴⁻⁴⁷ y aquellos que cambian su modo de coordinación. Tal dinamismo les permite cumplir con los requisitos de cada una de las etapas individuales de las reacciones químicas multipaso. Los grupos hemilábiles son la clase más simple de ligandos con este comportamiento. La coordinación y descoordinación reversibles del átomo dador hemilábil permite la estabilización de centros metálicos altamente reactivos, lo que tiene una influencia significativa en el comportamiento catalítico de los complejos.⁴⁸⁻⁵³

El diseño racional y la posterior síntesis de complejos metálicos con características adecuadas para la consecución de un determinado objetivo, sigue siendo uno de los hitos prioritarios en la química inorgánica y organometálica. En este contexto, el uso de ligandos tridentados, que ocupan dos posiciones dispuestas meridionalmente en la esfera de coordinación del centro metálico, está siendo uno de los métodos más eficaces para lograr alcanzar una mayor versatilidad de objetivos. La naturaleza modular de los ligandos pincer permite un ajuste fino de las propiedades electrónicas de los complejos y

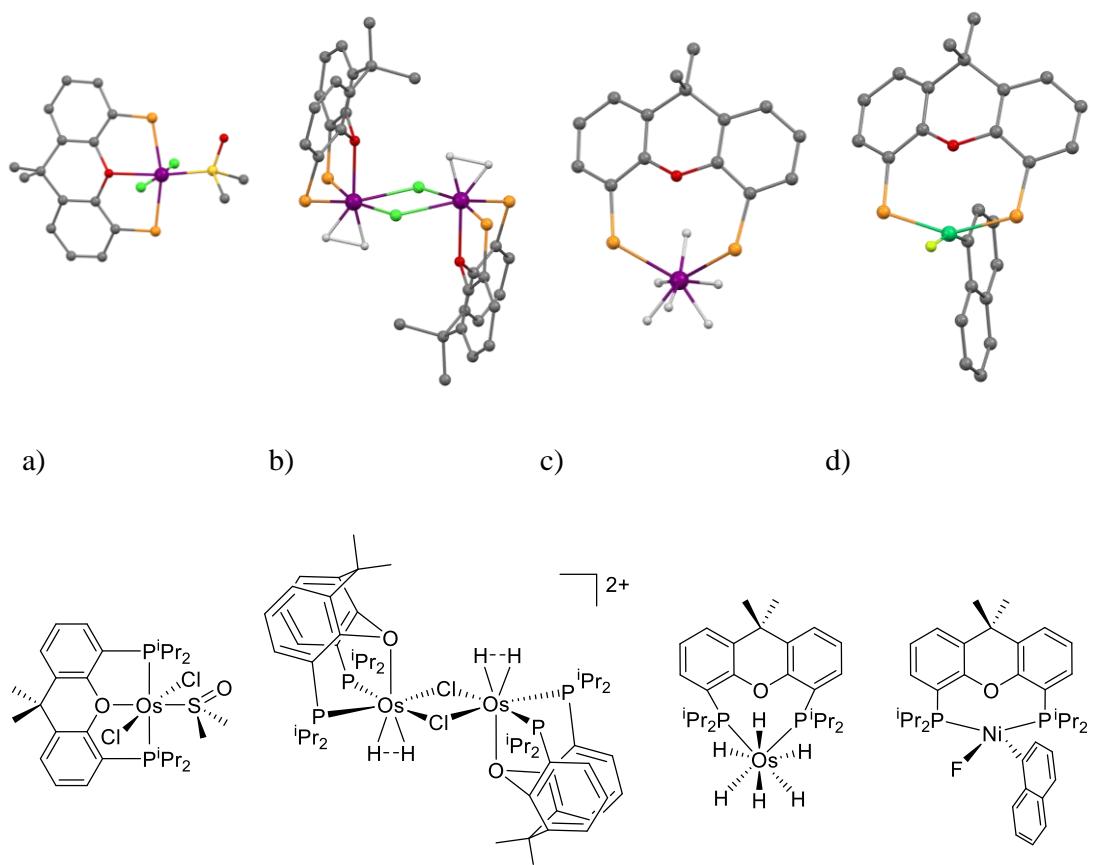
del espacio vacío en el entorno del centro metálico. Como consecuencia, son capaces de estabilizar poliedros de coordinación inusuales que favorecen estados de oxidación poco comunes de los metales,^{54–57} así como aportar alta estabilidad térmica a los complejos de los que forman parte. Los ligandos pincer ocupan una posición prominente en la química de coordinación de todos los metales. Los más empleados en la química de osmio han sido los dadores *P,C,P* de cinco electrones, utilizados principalmente por los grupos de Gusev,^{58–62} Jia,^{63–66} y Milstein^{67,68}, y los dadores *P,N,P* de seis electrones usados fundamentalmente por los grupos de Caulton,^{69–73} Gusev,^{74–78} y Jia⁷⁹. También se han descrito algunos complejos estabilizados con grupos dadores *C,C,C*,⁸⁰ *C,N,C*,⁸¹ *C,N,N*,^{82,83} *C,N,O*,⁸⁴ y *N,N,N*.^{85–89}

Los ligandos pincer hemilábiles están suscitando un gran interés dentro de la comunidad científica. Dentro de este grupo, una familia que despierta una particular fascinación es la de las difosfinas-*P,O,P*,^{90–98} destacando el ligando 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno (xant($\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$)₂), por la versatilidad de modos de coordinación que muestra (Esquema 10).^{99–101} Aunque el modo κ^3 -*P,O,P-mer* es su coordinación más habitual,^{101,102,111–116,103–110} se conocen complejos que disponen la difosfina de manera κ^3 -*P,O,P-fac*,^{101,117} κ^2 -*P,P-cis*,^{118–122} y κ^2 -*P,P-trans*.^{101,123,124} El estudio de las transformaciones en las que participan los derivados del tipo M(xant($\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$)₂) revela que esta éter-difosfina tiene una especial habilidad para cambiar su modo de coordinación en la esfera del metal, adaptándose a las necesidades del proceso.

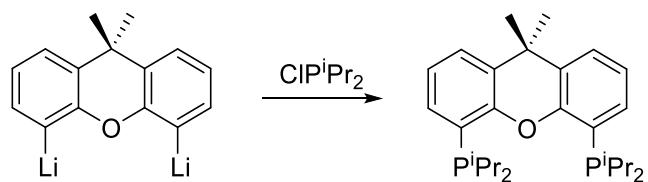
El ligando xant($\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$)₂ fue descubierto por nuestro grupo en el año 2010. Era bien conocido que, debido a la presencia del átomo de oxígeno, la adición de *sec*-butillitio a las soluciones, en dietil éter, de 9,9-dimetilxanteno producía la dilitiación de los grupos fenilo, en las posiciones orto al puente éter, en presencia de tetrametiletilendiamina. La

reacción posterior de esta especie dilitiada con clorodiisopropilfosfina dio lugar al ligando, que se aisló por primera vez como un aceite amarillo con un rendimiento aproximado del 88 % (Esquema 11).⁹⁹

Esquema 10. Modos de coordinación del ligando 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno: a) $\kappa^3\text{-P,O,P-mer}$, b) $\kappa^3\text{-P,O,P-fac}$, c) $\kappa^2\text{-P,P-cis}$ y d) $\kappa^2\text{-P,P-trans}$ (se omiten los grupos isopropilo de la difosfina en las estructuras de rayos X para mayor claridad).



Esquema 11. Síntesis de $\text{xant}(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_2$.



Esta éter-difosfina ha permitido estabilizar interesantes complejos de rutenio,^{104,107} osmio,^{107,108,112,117,118,120} rodio,^{101,102,121,103,105,106,109,110,113,114,116} iridio,^{102,103,111,115,122} níquel¹²⁴ y paladio,¹²³ en los últimos años. Algunos de ellos impulsan interesantes reacciones, incluyendo procesos catalíticos. El derivado tetrahidruroborato de rutenio(II) $\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ promueve la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a cetonas, la α -alquilación de fenilacetonitrilo y acetofenona con alcoholes y la dimerización cabeza-cabeza de alquinos terminales a (*Z*)-eninos.¹⁰⁴ El complejo tetrahidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ es otro precursor de catalizador eficiente en la dimerización regio- y estereoselectiva de alquinos terminales a (*Z*)-eninos.¹¹⁸ El compuesto trihidruro-osmio(IV)-hidroxo $\text{OsH}_3(\text{OH})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ se transforma en el derivado formiato $\text{OsH}_3\{\kappa^1\text{-O-[OC(O)H]}\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\}$, que catalíticamente descompone el ácido fórmico en H_2 y CO_2 .¹²⁵ El monohidruro de rodio(I) $\text{RhH}\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ cataliza la liberación de hidrógeno molecular de amino boranos, el proceso tandem deshidrogenación de amoníaco borano-hidrogenación de ciclohexeno,¹¹⁹ la deuteración de boranos e hidruros de los elementos del grupo 14,¹²⁶ y la hidroboración de difenilacetileno.¹¹⁴ Además es el precursor de los catalizadores $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$, que facilitan la hidroboración *anti* de alquinos terminales¹²⁷ y el homoacoplamiento y acoplamiento cruzado de fenilacetilenos y α -hidroxiacetilenos.¹²⁸ En colaboración con los complejos relacionados $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ($\text{Bpin} = \text{pinacolborilo}$) y $\text{Rh}(\text{arilo})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$, genera dos ciclos estequiométricos, que definen la borilación directa de enlaces $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ de arenos.¹⁰⁶ El polihidruro de iridio(III) $\text{IrH}_3\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ además de catalizar la borilación de estos enlaces¹¹⁵ facilita también su sililación.¹²² El derivado borilo $\text{Rh}(\text{Bpin})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ cataliza la borilación descianativa de arilnitrilos¹⁰⁵ y la adición de B_2pin_2 a 2-butino.¹¹⁰ Presente en las

disoluciones de los alquinos internos simétricos 3-hexino y 4-octino, promueve la adición del enlace B-B de $B_2\text{pin}_2$ a dos moléculas diferentes de estos alquinos y la transferencia de hidruro de una a la otra, para formar mezclas equimoleculares de los borildienos conjugados y borilolefinas.¹²¹

Los catalizadores basados en cationes han despertado mucho menos interés que los derivados moleculares. Los escasos ejemplos se centran en especies de rodio(III). El dihidruro $[\text{RhH}_2\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\]^+$ muestra una actividad moderada en la deshidrogenación de ciclooctano a cicloocteno,¹²⁹ con *tert*-butiletíleno como aceptor de hidrógeno, mientras que el derivado sililo $[\text{RhH}\{\text{Si(OH)Ph}_2\}\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-[xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\]^+$ promueve la monoalcoholisis selectiva de difenilsilano, con una amplia gama de alcoholes, a través de una especie silileno; llevando a alcanzar valores de TOF_{50%} de hasta 76500 h⁻¹ con 2-propanol.¹⁰²

1.3 Objetivos

La variada versatilidad de la éter-difostina xant(P^iPr_2)₂, que se pone de manifiesto en los modos de coordinación que expone, los tipos de complejos que estabiliza y las familias de reacciones organometálicas y orgánicas que sus complejos experimentan y promueven, nos inspiró a su empleo en la estabilización de complejos de osmio(II) con el carbeno insaturado difenilalenilideno. Nos planteamos objetivos en tres ámbitos diferentes.

El carácter dador de 6 electrones de este ligando y su preferencia por la coordinación $\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-mer}$ debería en principio facilitar la estabilización de especies octaédricas moleculares con el cumulenilideno dispuesto *cis* a ligandos dadores σ fuertes, de 1 electrón. Además, la naturaleza hemilábil de grupo éter de la difosfina debería permitir el acceso a especies insaturadas transitorias que posibilitarían el estudio de la

inserción migratoria de dichos ligandos σ en el doble enlace osmio-cumulenilideno. En este contexto, teníamos especial interés en obtener información del comportamiento de especies neutras hidruro-osmio(II)-alenilideno.

Los complejos polihidruro son una familia de derivados de metales de transición con una química estequiométrica muy variada,^{130–133} que les proporciona una notable capacidad catalítica.¹³⁴ Por otro lado, los precursores orgánicos de los ligandos alenilideno y en general los α -hidroxiacetilenos ocupan una posición destacada entre los alquinos.¹³⁵ Están presentes, como una función química adicional, en varios compuestos biológicamente activos relevantes, con aplicaciones farmacéuticas interesantes, y los productos de dimerización de estos sustratos, los enino-dioles, son una vía directa para la síntesis de éteres enólicos y una amplia variedad de heterociclos que contienen oxígeno. Dada la relevancia de la química catalítica de los complejos polihidruro y el interés de los sustratos de tipo α -hidroxiacetileno también nos interesaba saber si era posible utilizar complejos polihidruro de metales de transición como precursores inorgánicos de derivados alenilideno y si los complejos polihidruro eran capaces de promover reacciones catalíticas de sustratos α -hidroxiacetileno, a través de intermedios alenilideno.

El uso de precursores distintos de los habituales permite llevar a cabo reacciones diferentes de las descritas previamente, que generan compuestos nuevos y originales. Esta idea en al ámbito que nos ocupa anticipa que la estabilización de complejos alenilideno inusuales y el desarrollo de procedimientos de preparación de compuestos alternativos de este tipo deberían proporcionarnos entornos osmio-alenilideno inexplorados. Esto aplicado a las reacciones de cicloadición era una oportunidad para construir nuevos ligandos en la esfera de coordinación del centro metálico, dado que los ligandos alenilideno son bloques de construcción de gran potencialidad en química organometálica y orgánica. La oportunidad la convertimos en objetivo.

1.4 Estructura de la Memoria

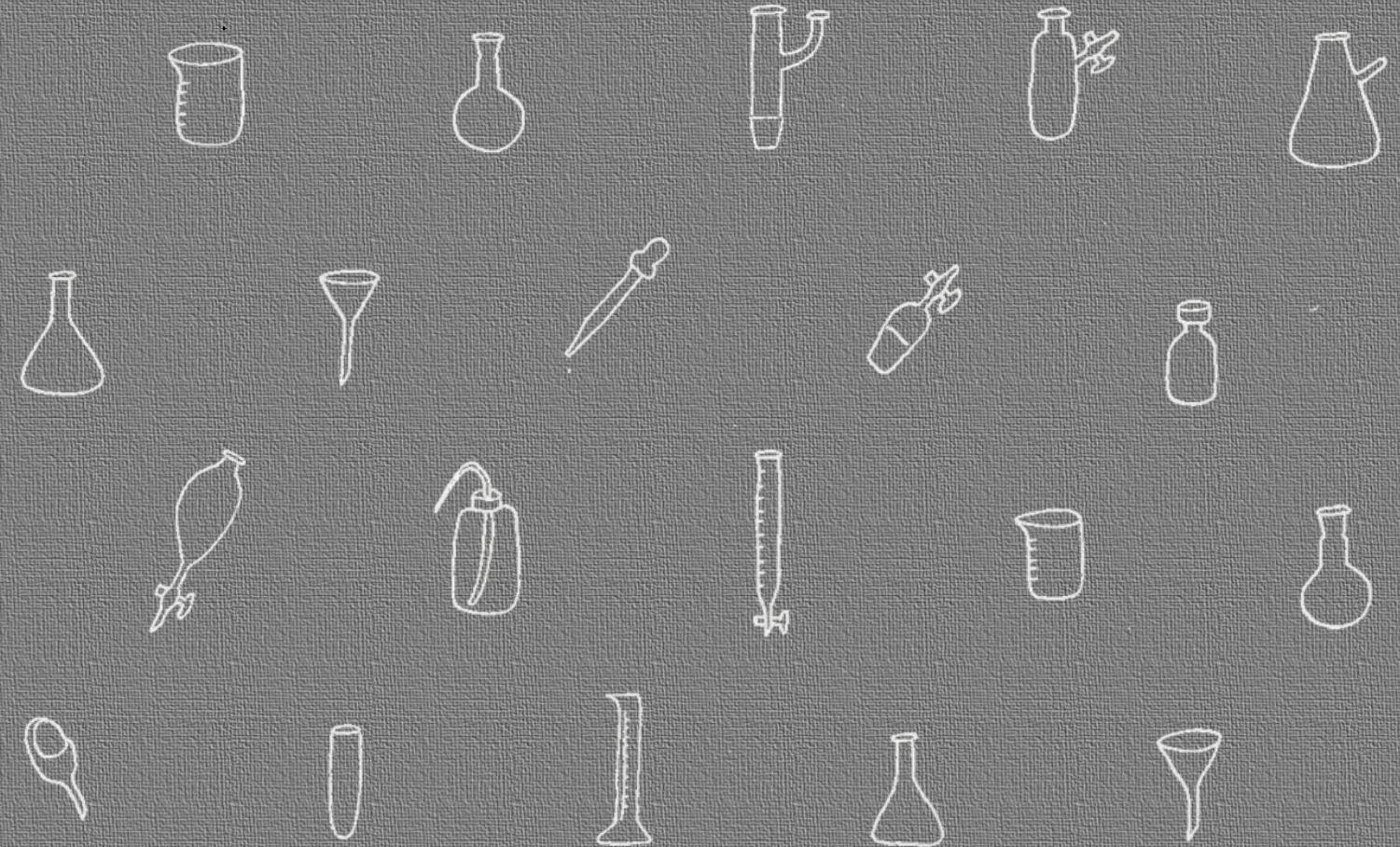
La memoria se presenta estructurada en cinco secciones: introducción, discusión de resultados, conclusiones, parte experimental y bibliografía. La introducción pretende centrar el trabajo realizado, que se expone y contextualiza en la discusión de resultados. Esta sección se presenta dividida en tres apartados. A continuación, las conclusiones resaltan la aportación del esfuerzo realizado a la generación de conocimiento. La parte experimental describe las técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de las tareas y la preparación y datos característicos de los nuevos compuestos aislados o detectados. En la sección bibliografía, se muestra los autores, el título, la revista y localización en la revista de los trabajos publicados previamente que han ayudado a contextualizar los resultados. La memoria se completa con un anexo, que contiene la representación gráfica de los resultados obtenidos de las diferentes técnicas utilizadas.

El primer apartado de la sección resultados y discusión “*Repercusiones de un desplazamiento de hidrogeno 1,3 en un complejo hidruro-osmio(II)-alenilideno*” muestra la preparación, estabilización y caracterización del complejo molecular $\text{OsHCl}(\text{=C=C=CPh}_2)\{\kappa^3\text{-P}_\text{O}, \text{P}-[\text{xant}(\text{P}^\text{i}\text{Pr}_2)_2]\}$ y analiza su comportamiento frente alcoholes, agua, aldehídos y fenilacetileno. Algunas de estas moléculas promueven aparentemente la migración del ligando hidruro desde el centro metálico al átomo C_β del cumulenilideno, lo que posteriormente desemboca en la isomerización de fenilalenilideno a indenilideno y la transformación de la unidad hidruro-metal-indenilideno en metal-indenilo. Estos procesos se estudian detalladamente mediante marcaje isotópico y a través de métodos teóricos.

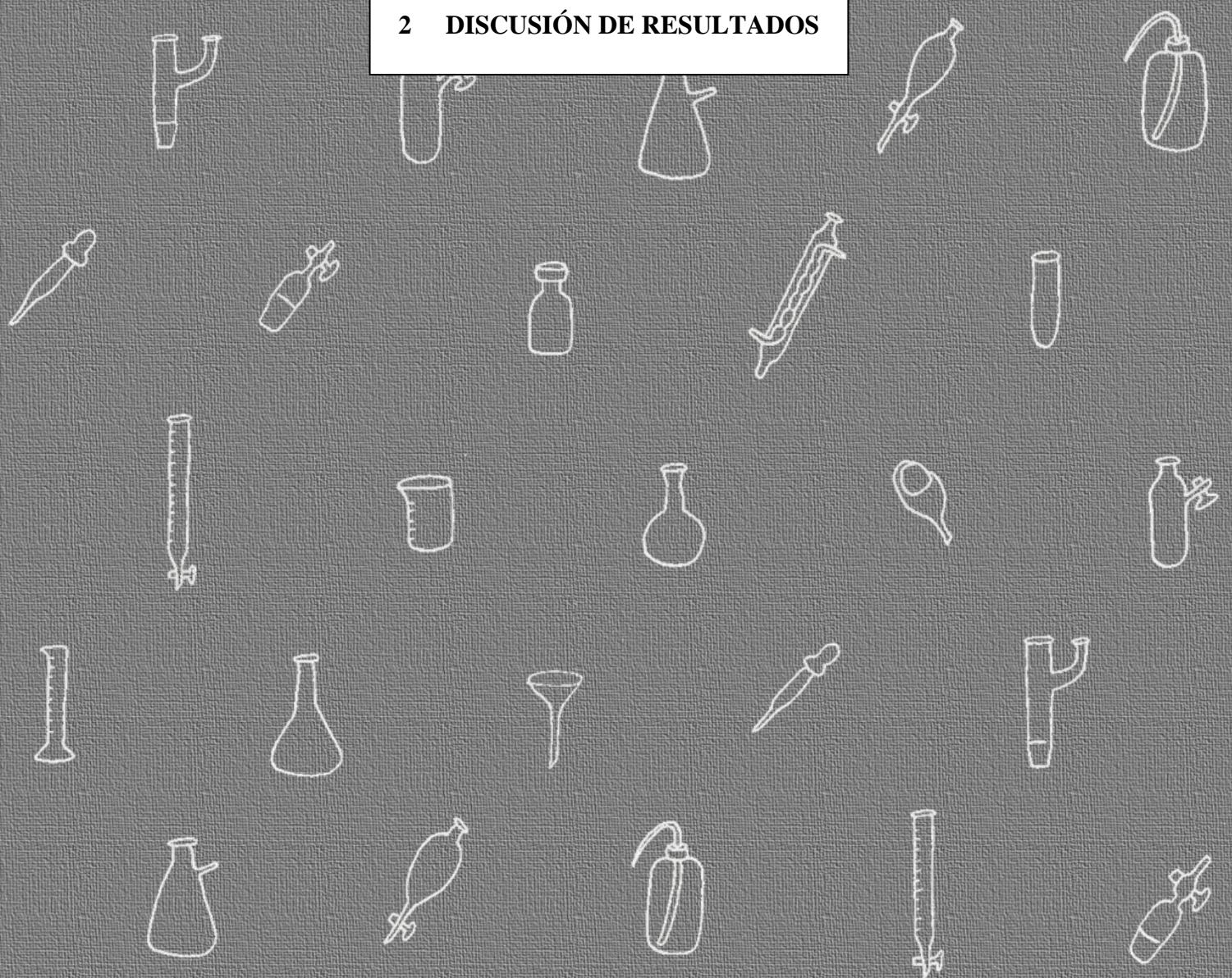
El segundo apartado “*Complejos trihidruro-osmio(IV)-sililo: formación y reacciones con alquinos*” revela que los polihidruros de osmio son capaces de promover la activación del enlace Si–H de silanos terciarios para generar polihidruros sililados, que

exhiben una interesante reactividad frente a alquinos y particularmente frente a-hidroxiacetilenos. En el contexto estequiométrico debe destacarse la formación del complejo alenilideno $\text{Os}\{\text{C}\equiv\text{CC(OH)Ph}_2\}_2\{\text{=C=C=CPh}_2\}\{\kappa^3-\text{P}, \text{O}, \text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$, mientras que desde un punto de vista catalítico sobresale la conversión de 1,1-difenil-2-propin-1-ol en un interesante derivado furanilidenoetanol, a través de un intermedio (*Z*)-eninodiol.

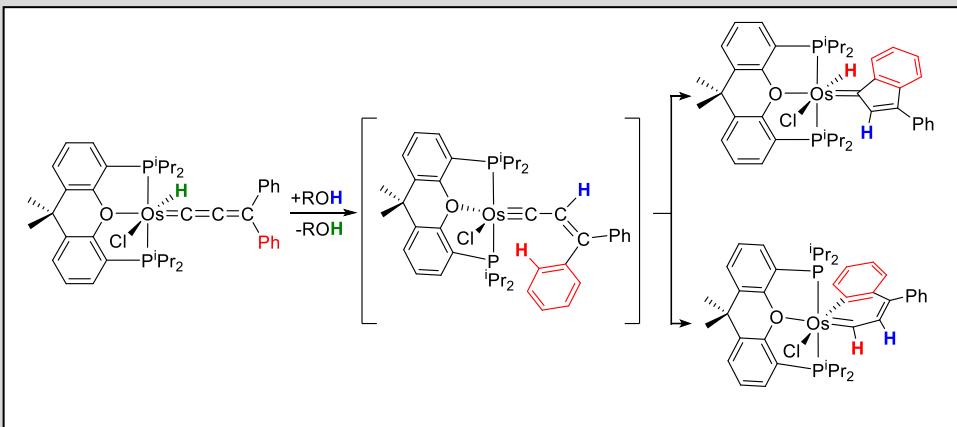
El tercer apartado "*Reordenamiento de tipo Rupe interceptado por una cicloadición Diels–Alder sobre osmio*" muestra el descubrimiento de una nueva reacción dentro de la química de los complejos alenilideno de metales de transición. La reacción de carácter orgánico tiene lugar entre fragmentos γ -hidroxialquinilo y difenilalenilideno, coordinados a un centro de osmio, que se acoplan para generar una 1-naftilcetona ortometalada. Se describe como se forman los intermedios más relevantes y se racionalizan los pasos elementales del proceso para la formación de la cetona.



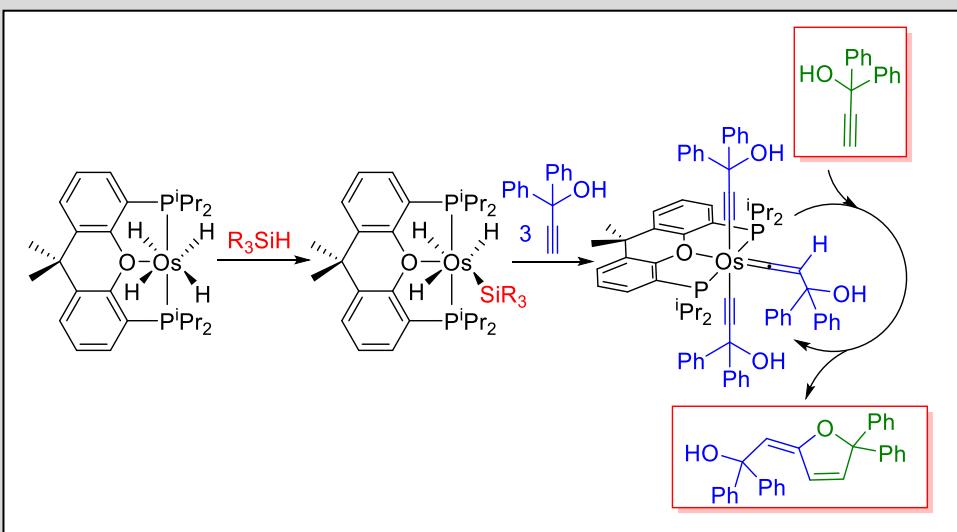
2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS



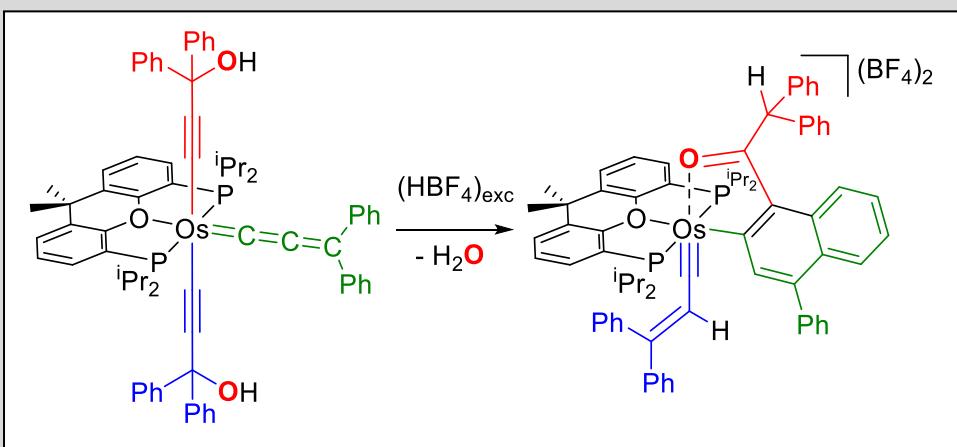
Apartado 2.1.



Apartado 2.2.



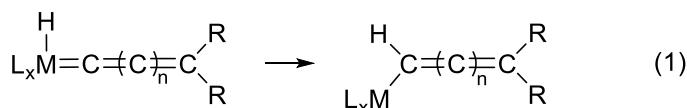
Apartado 2.3.



2.1 Repercusiones de un desplazamiento de hidrógeno 1,3 en un complejo hidruro-osmio(II)-alenilideno

Los complejos vinilideno y alenilideno de metales de transición son herramientas modernas de gran potencial en síntesis orgánica y organometálica. Su uso permite llevar a cabo transformaciones previamente inaccesibles, o demasiado complejas por otros métodos, lo que se traduce en la formación de un amplio rango de tipos de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo.^{1,6,136,137} Otras herramientas igual de relevantes son los complejos hidruro de metales de transición. Son compuestos inorgánicos clásicos¹³⁸ cada vez más usados en catálisis homogénea.^{139–141} Esto se debe a que son capaces de anclar moléculas orgánicas insaturadas a fragmentos metálicos,¹⁴² generar radicales con selectividad Markovnikov mediante la transferencia de ·H¹⁴³ y funcionalizar enlaces C–H gracias a su capacidad para activar enlaces σ .^{115,122,132} Por lo tanto, los complejos que contienen ambas clases de ligandos tienen enormes posibilidades, siendo un gran desafío la estabilización y control de sus propiedades químicas.

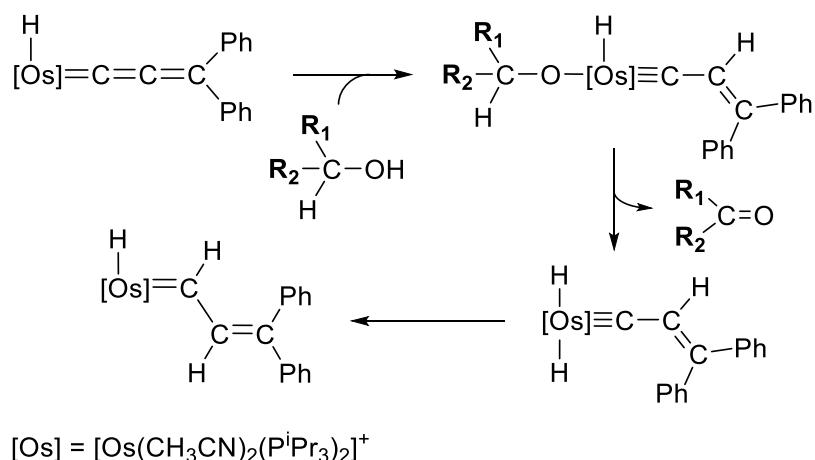
El principal problema que presenta el estudio de la química estequiométrica de estos compuestos bifuncionales es su baja estabilidad, ya que son inestables respecto a los productos de la inserción 1,2 (ec. 1).^{144–146} Como consecuencia, solo un pequeño número de complejos hidruro-metal-vinilideno de metales del grupo 8 se ha aislado y caracterizado,^{147–156} principalmente derivados de osmio,^{147–151,153–156} mientras que los ejemplos conocidos de compuestos hidruro-metal-alenilideno se reducen a los cationes⁸ [OsH(=C=C=CPh₂)(CH₃CN)₂(P*i*Pr₃)₂]⁺ y [OsH(=C=C=CPh₂)(η^2 -HC≡CH)(P*i*Pr₃)₂]⁺ y a los complejos moleculares de iridio(III) IrHCl(=C=C=CPhR)(P*i*Pr₃)₂ (R = Ph, ^tBu),¹⁵⁷ aunque solo se ha investigado la reactividad del primero de ellos y de manera parcial.^{158–}



$$n = 0, 1$$

El ligando alenilideno del catión $[\text{OsH}(\text{=C=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2]^+$ muestra un comportamiento de súper nucleófilo, a pesar de la carga positiva global, que permite la reducción del doble enlace $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ de la cadena insaturada (Esquema 12). La adición 1,3 del enlace O–H de los alcoholes secundarios al centro metálico y al carbono C_β da lugar a intermedios metálicos con ligandos alcoholato, hidruro y carbino, que generan una especie dihidruro-metal-carbino mediante la β -eliminación del átomo de hidrógeno C_βH del grupo alcoholato coordinado. La migración posterior de uno de los ligandos hidruro al átomo de carbono C_α del carbino da el producto de reducción hidruro-metal-alquenilcarbeno.^{158,161}

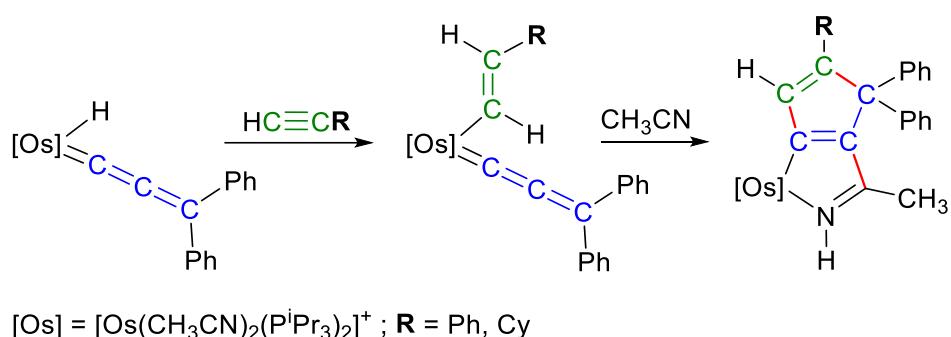
Esquema 12. Reducción de $[\text{OsH}(\text{=C=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2]^+$ con alcoholes secundarios.



El ligando hidruro del catión $[\text{OsH}(\text{=C=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2]^+$ es extraordinariamente eficiente para anclar moléculas orgánicas insaturadas al lado del

ligando alenilideno. Como prueba cabe mencionar que este complejo reacciona con alquinos terminales para formar derivados alquenilo-osmio(II)-alenilideno, que evolucionan a complejos metalaciclopentapirrol, en acetonitrilo (Esquema 13). Su formación implica la creación de tres enlaces carbono-carbono. Los átomos C_α y C_γ del cumulenilideno se acoplan con los átomos C_α y C_β del grupo alquenilo, mientras que el carbono electrofílico $C(sp)$ del disolvente ataca al carbono C_β de la cadena C_3 .⁸

Esquema 13. Formación de derivados metalaciclopentapirrol.



La reactividad descrita para el catión $[OsH(=C=C=CPh_2)(CH_3CN)_2(P^iPr_3)_2]^+$ nos hizo preguntarnos, ¿qué es lo que provoca este comportamiento tan inusual?: ¿la carga del complejo?, ¿la escasa capacidad coordinante del ligando acetonitrilo? o ¿ambos? Durante años nuestro grupo de investigación no pudo encontrar un complejo metálico que permitiese aclarar estas preguntas. Al inicio de esta Tesis, la disponibilidad de la éter-difosfina xant(P^iPr_2)₂, junto con su hemilabilidad y destacada flexibilidad coordinativa, nos inspiró para usarla en la preparación de un complejo hidruro-osmio(II)-alenilideno neutro, que nos permitiese abordar la cuestión planteada mediante el estudio de su reactividad frente a alcoholes, agua y alquinos terminales.

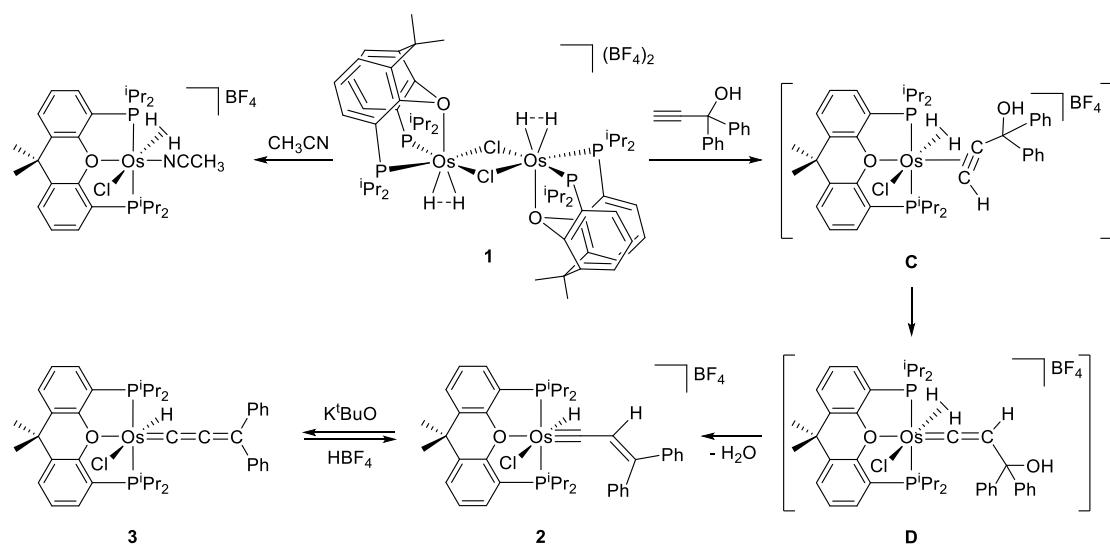
Este apartado muestra la preparación de un complejo neutro hidruro-osmio(II)-alenilideno, que es estructuralmente análogo al catión

$[\text{OsH}(\text{=C=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^{+}$, y, para responder a las preguntas planteadas, analiza su comportamiento frente a alcoholes, agua, aldehídos y fenilacetileno; moléculas que promueven una migración 1,3 inusual de hidrógeno desde el centro metálico hasta el átomo C_β del cumulenilideno.

2.1.1 Preparación de un complejo neutro hidruro-osmio(II)-alenilideno.

El Esquema 14 muestra la estrategia empleada para obtener el compuesto objetivo. Hemos seleccionado el dímero tetrahidruro $[(\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**) como producto de partida a pesar de la coordinación $\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-fac}$ de la éter-difosfina. Este dímero reacciona con bases de Lewis débiles para dar derivados hexacoordinados mononucleares con un ligando dihidrógeno alargado y la difosfina coordinada en modo $\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-mer}$, como lo demuestra la estructura de difracción de rayos X del complejo $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CH}_3\text{CN})\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]\text{BF}_4$.¹¹⁷ La disposición *fac* de la difosfina en **1** estabiliza la estructura dimérica respecto a la coordinación *mer* debido a la disminución del impedimento estérico que experimentan

Esquema 14. Síntesis del compuesto **3**.



los sustituyentes isopropilo. Sin embargo, la coordinación *mer* está favorecida frente a la coordinación *fac* para las especies mononucleares saturadas. La molécula de acetonitrilo es capaz de romper los puentes cloruro del dímero, saturando el centro metálico. Al mismo tiempo, los ligandos dihidruro comprimido se aproximan y forman un dihidrógeno alargado, mientras que la éter-difosfina cambia su disposición de *fac* a *mer* como consecuencia de la desaparición del impedimento estérico.¹¹⁷ En este contexto, se debe mencionar que los complejos dihidruro insaturados de osmio, además de dar lugar a especies dihidrógeno mediante la coordinación de bases de Lewis con poca densidad electrónica, reaccionan con alcoholes propargílicos para dar derivados hidruro-alquenilcarbino. La coordinación π del enlace triple C–C del alquinol en la vacante de coordinación promueve su tautomerización a una especie hidroxivinilideno, la cual se deshidrata y adiciona el átomo ácido del dihidrógeno generado.¹⁶¹ De acuerdo con esto, 1,1-difenil-2-propin-1-ol reacciona con el dímero tetrahidruro, en fluorobenceno a 80 °C, para formar el hidruro-metal-alquenilcarbino esperado [OsHCl(\equiv C–CH=CPh₂) $\{\kappa^3$ -*P,O,P*–[xant(P*i*Pr₂)₂]]BF₄ (**2**) a través de los intermedios **C** y **D**. El complejo **2** se aísla como un sólido rojo con un 76% de rendimiento. A pesar de la acidez que cabe esperar para el ligando hidruro de **2**, el tratamiento de sus disoluciones en THF con 1.1 equiv de K^tBuO produce la abstracción selectiva del átomo de hidrógeno C_β–H del ligando alquenilcarbino. La desprotonación da lugar al ligando alenilideno deseado. El complejo OsHCl(=C=C=CPh₂) $\{\kappa^3$ -*P,O,P*–[xant(P*i*Pr₂)₂]} (**3**) se aisló como un sólido verde con un 86% de rendimiento. La desprotonación es reversible: la adición de 1.0 equiv de HBF₄ a disoluciones de **3** en diclorometano regenera el compuesto **2** cuantitativamente.

El complejo **2** se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 1 muestra una vista del catión. La estructura confirma la formación del ligando alquenilcarbino y la disposición *mer* de la difosfina, que coordina con ángulos de mordedura P(1)–Os–P(2),

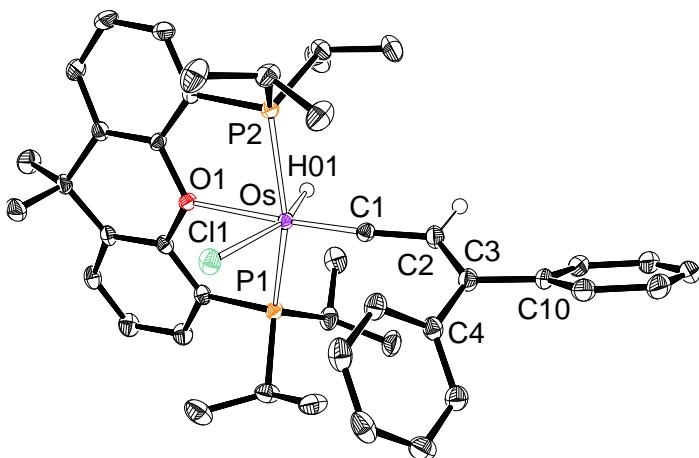


Figura 1. Vista del catión de la sal **2** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto C_{β} -H y el hidruro) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.3487(6), Os–P(2) = 2.3601(6), Os–O(1) = 2.3150(15), Os–Cl(1) = 2.4403(6), Os–H(01) = 1.595(9), Os–C(1) = 1.731(2), C(1)–C(2) = 1.423(3), C(2)–C(3) = 1.360(3); P(1)–Os–P(2) = 155.95(2), C(1)–Os–O(1) = 173.09(8), C(1)–C(2)–C(3) = 127.8(2), C(2)–C(3)–C(4) = 124.0(2), C(2)–C(3)–C(10) = 119.3(2), P(1)–Os–O(1) = 79.32(4), P(2)–Os–O(1) = 79.57(4), H(01)–Os–Cl(1) = 158.8(9).

P(1)–Os–O(1) y P(2)–Os–O(1) de $155.95(2)^{\circ}$, $79.32(4)^{\circ}$ y $79.57(4)^{\circ}$, respectivamente. Así, el poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con el grupo carbino en posición *trans* al átomo de oxígeno de la difosfina ($C(1)$ –Os–O(1) = $173.09(8)^{\circ}$) y el ligando hidruro situado *trans* al ligando cloruro ($H(01)$ –Os–Cl(1) = $158.8(9)^{\circ}$). La característica principal de la estructura es la longitud del enlace Os–C(1) de $1.731(2)$ \AA ; distancia relativamente corta y consistente con un triple enlace.¹⁶² La propuesta alquenilcarbino está de acuerdo con las longitudes de enlace y ángulos presentes en el ligando carbono dador. Los átomos C(1) y C(2) están separados por $1.423(3)$ \AA , mientras que la distancia entre C(2) y C(3) es de $1.360(3)$ \AA . Los ángulos alrededor de C(2) y C(3) están dentro del rango 112 – 127° . De acuerdo con

la presencia de un ligando hidruro, el espectro de RMN de ^1H , en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente contiene un triplete ($^2J_{\text{H-P}} = 16.4$ Hz) a -5.59 ppm. En la región de campo bajo del espectro, la señal más característica es un singlete a 5.55 ppm, que corresponde al átomo de hidrógeno $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ del grupo alquenilo. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia debida al átomo $\text{C}(\text{sp})$ aparece a 271.5 ppm, como un triplete con una constante de acoplamiento C-P de 5.6 Hz, mientras que las señales correspondientes a los átomos $\text{C}(\text{sp}^2)$ del grupo alquenilo se observan como singletes a 166.9 y 130.8 ppm. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 52.9 ppm, como es de esperar para grupos $\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$ equivalentes.

El complejo **3** también se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 2 muestra su diagrama molecular. La coordinación alrededor del átomo de osmio es similar

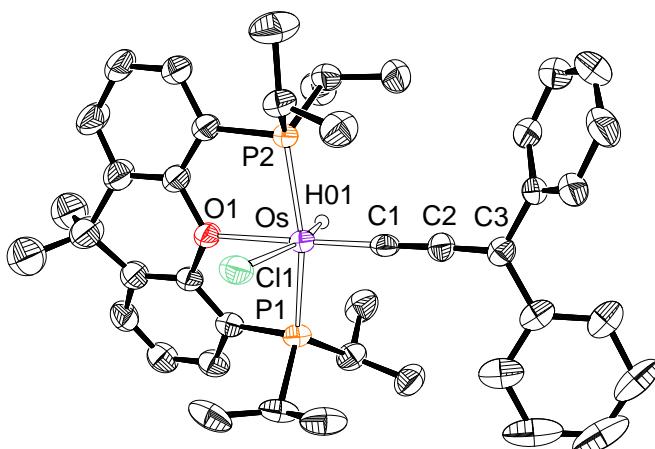


Figura 2. Estructura molecular del compuesto **3** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto el hidruro) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: $\text{Os-P(1)} = 2.3200(15)$, $\text{Os-P(2)} = 2.3072(15)$, $\text{Os-O(1)} = 2.239(4)$, $\text{Os-Cl(1)} = 2.4846(16)$, $\text{Os-H(01)} = 1.580(10)$, $\text{Os-C(1)} = 1.858(6)$, $\text{C(1)-C(2)} = 1.261(8)$, $\text{C(2)-C(3)} = 1.351(8)$; $\text{P(1)-Os-P(2)} = 160.88(6)$, $\text{C(1)-Os-O(1)} = 177.8(2)$, $\text{H(01)-Os-Cl(1)} = 164(2)$, $\text{Os-C(1)-C(2)} = 175.1(5)$, $\text{C(1)-C(2)-C(3)} = 175.1(6)$.

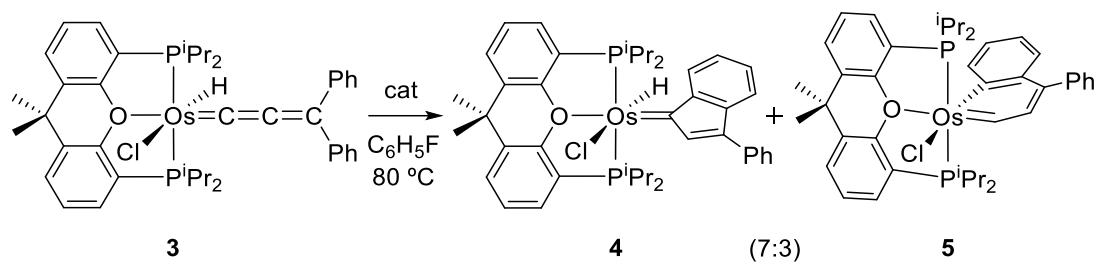
a la del complejo **2**, con el ligando alenilideno en la posición del grupo alquenilcarbino; es decir: los átomos dadores alrededor del centro metálico definen un octaedro distorsionado con ángulos P(1)–Os–P(2), C(1)–Os–O(1), y H(01)–Os–Cl(1) de 160.88(6) $^{\circ}$, 177.8(2) $^{\circ}$ y 164(2) $^{\circ}$, respectivamente. El ligando difenilalenilideno está enlazado al átomo de osmio prácticamente de forma lineal (Os–C(1)–C(2) = 175.1(5) $^{\circ}$ y C(1)–C(2)–C(3) = 175.1(6) $^{\circ}$). Las distancias Os–C(1), C(1)–C(2) y C(2)–C(3), de 1.858(6), 1.261(8) y 1.351(8) Å, respectivamente, son análogas a las descritas para otros complejos alenilideno de osmio caracterizados estructuralmente.^{8,9,12,104,163–166} De acuerdo con ellos, las distancias C(1)–C(2) y C(2)–C(3) son alrededor de 0.05 Å más corta y más larga, respectivamente, que lo esperado para enlaces dobles C–C (aproximadamente 1.30 Å), lo que sugiere una contribución significativa de la forma canónica [M] $^-$ –C≡C–C $^+$ Ph₂ a la estructura de la cadena C₃. De acuerdo con la presencia de los ligandos hidruro y alenilideno, el espectro de IR de la molécula contiene las bandas de vibración características ν (Os–H) y ν (C=C=C) a 2090 y 1863 cm $^{-1}$. En el espectro de RMN de ¹H, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente la resonancia debida al ligando hidruro aparece como un triplete (²*J*_{H-P} = 17.4 Hz) a –8.82 ppm. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, la cadena C₃ da lugar a tres tripletes a 154.8, 242.5 y 256.1 ppm, con constantes de acoplamiento C–P de 2.4, 10.4 y 4.1 Hz, que fueron asignados a los átomos C_γ, C_α y C_β, respectivamente. El espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra un singlete a 27.6 ppm.

2.1.2 Isomerización de 3 promovida por agua, alcoholes y aldehídos.

El tratamiento del complejo hidruro-osmio(II)-alenilideno con 1–2 equiv de agua, metanol, 2-propanol o benzaldehído, en fluorobenceno, a 80 °C, durante 16 h da lugar a su isomerización cuantitativa, generando una mezcla 7:3 de los derivados hidruro-indenilideno OsHCl(=C_{IndPh}) $\{\kappa^3$ -*P,O,P*–[xant(PⁱPr₂)₂] $\}$ (**4**) y osmanafaftaleno OsCl(η^2 -1,1-

difenilprop-1-en-3-ilideno) $\{\kappa^3$ -*P,O,P*-[xant(P^iPr_2)₂] $\}$ (5) (Esquema 15). Estos compuestos se separaron haciendo uso de su diferente solubilidad en metanol, y se aislaron como cristales rojos y verdes respectivamente.

Esquema 15. Isomerización del compuesto 3.



El complejo **4** es un ejemplo notable de un derivado hidruro-osmio(II)-indenilideno estable, que no evoluciona a una especie indenilo semi-sándwich. Su estructura de difracción de rayos X (Figura 3) demuestra la ciclación del cumulenilideno de **3** y la disposición *cis* del ligando hidruro y el átomo C(sp²) metalado del carbociclo. Los átomos dadores alrededor del centro metálico forman un octaedro distorsionado, como cabe esperar para complejos hexacoordinados de un ion *d*⁶, con la éter-difosfina coordinada en el modo *κ*³-P,O,P-*mer* (P(1)–Os–P(2) = 148.66(3)°, P(1)–Os–O(1) = 77.63(6)° y P(2)–Os–O(1) = 77.53(6)°), el carbociclo dispuesto *trans* al grupo éter (C(1)–Os–O(1) = 175.26(11)°) y el hidruro situado en posición *trans* al ligando cloruro (H(01)–Os–Cl(1) = 172.7(12)°). La distancia Os–C(1) de 1.901(3) Å confirma la existencia de un doble enlace Os–C.^{167–170} La presencia del ligando hidruro en la molécula es consistente con el espectro de RMN de ¹H, en diclorometano-*d*₂, que a –50 °C contiene un triplete (²J_{H-P} = 21.9 Hz) a –18.54 ppm. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, la resonancia correspondiente

al átomo C(1) aparece a 232.4 ppm. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ muestra un singlete a 53.3 ppm debido a los grupos P^iPr_2 equivalentes.

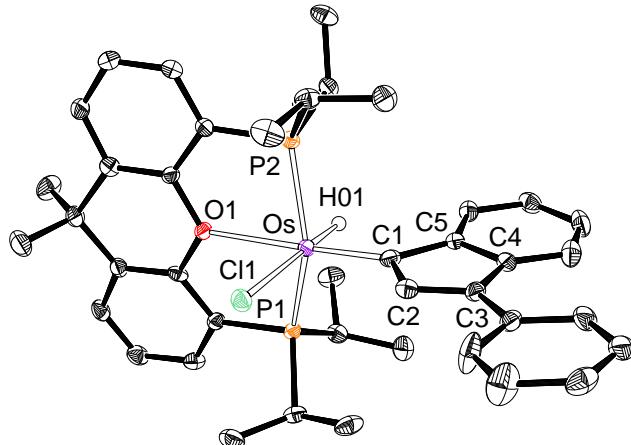


Figura 3. Estructura molecular del compuesto **4** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto el hidruro) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Os–P(1) = 2.3252(9), Os–P(2) = 2.2952(9), Os–O(1) = 2.377(2), Os–Cl(1) = 2.5254(8), Os–H(01) = 1.573(10), Os–C(1) = 1.901(3), C(1)–C(2) = 1.457(5), C(2)–C(3) = 1.360(5), C(3)–C(4) = 1.495(5), C(4)–C(5) = 1.412(4), C(5)–C(1) = 1.492(5); P(1)–Os–P(2) = 148.66(3), C(1)–Os–O(1) = 175.26(11), P(1)–Os–O(1) = 77.63(6), P(2)–Os–O(1) = 77.53(6), H(01)–Os–Cl(1) = 172.7(12).

El complejo **5** es también destacable, ya que es un nuevo miembro de la pequeña familia de derivados de tipo metalanaftaleno, dentro de los compuestos metalaaromáticos.^{171–179} La Figura 4a muestra su estructura de difracción de rayos X, que prueba la formación del osmaciclo. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede racionalizar como un octaedro distorsionado con la éter-difosfina coordinada en modo $\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-mer}$ (P(1)–Os–P(2) = 156.79(13) $^\circ$, P(1)–Os–O(1) = 78.9(3) $^\circ$ y P(2)–Os–O(1) = 79.1(3) $^\circ$). El metalaciclo se dispone perpendicular a la dirección P–Os–P, con el átomo C(1) del anillo OsC₅ situado en posición *trans* al átomo

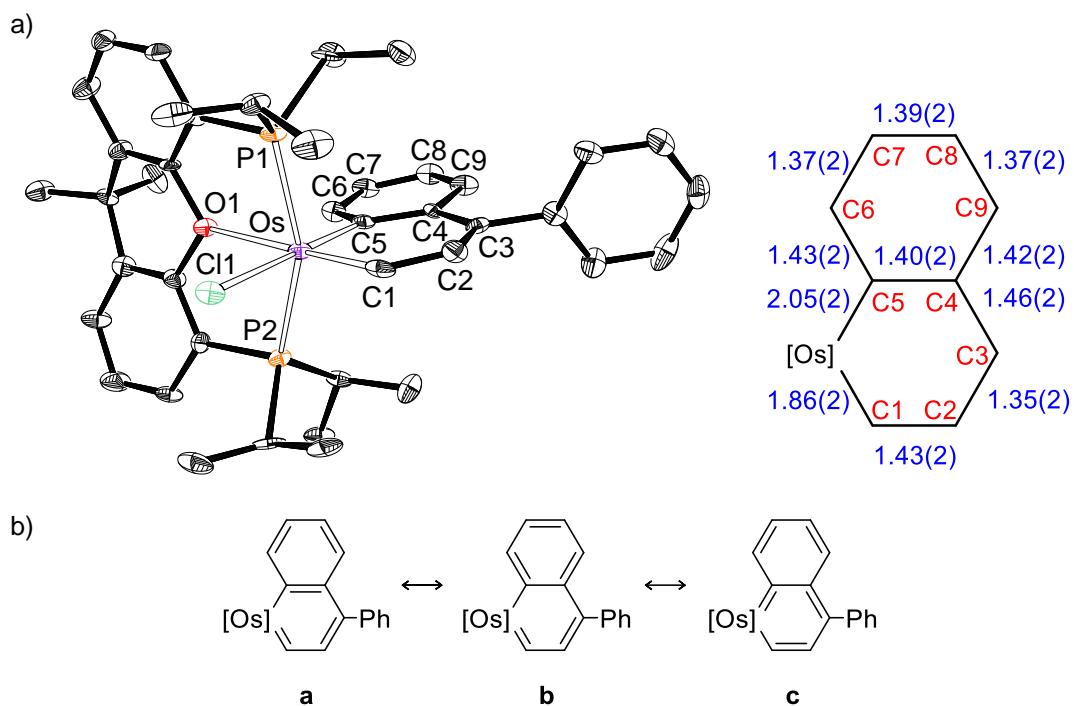
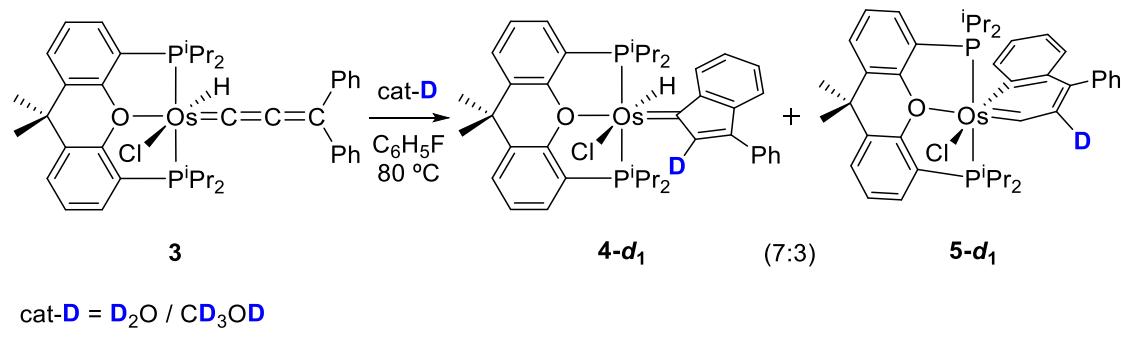


Figura 4. (a) Estructura molecular del compuesto **5** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.353(4), Os–P(2) = 2.339(4), Os–O(1) = 2.322(10), Os–Cl(1) = 2.533(4), Os–C(1) = 1.861(18), Os–C(5) = 2.046(15), C(1)–C(2) = 1.43(2), C(2)–C(3) = 1.35(2), C(3)–C(4) = 1.46(2), C(4)–C(5) = 1.40(2), C(5)–C(6) = 1.431(19), C(6)–C(7) = 1.37(2), C(7)–C(8) = 1.39(2), C(8)–C(9) = 1.37(2), C(9)–C(4) = 1.42(2); P(1)–Os–P(2) = 156.79(13), C(1)–Os–O(1) = 178.1(5), C(5)–Os–Cl(1) = 177.5(4), P(1)–Os–O(1) = 78.9(3), and P(2)–Os–O(1) = 79.1(3). (b) Formas canónicas que describen la situación de enlace del metalaciclo.

de oxígeno de la difosfina ($\text{C}(1)\text{–Os–O}(1) = 178.1(5)^{\circ}$) y con el átomo $\text{C}(5)$ situado *trans* al ligando cloruro ($\text{C}(5)\text{–Os–Cl}(1) = 177.5(4)^{\circ}$). Las distancias de enlace del biciclo indican que de las tres formas resonantes que contribuyen a la estructura (**a–c** en la Figura 4b), la forma **a** es la predominante, seguida de la forma **b**. De hecho, la distancia Os–C(1) de 1.861(18) \AA es alrededor de 0.19 \AA más corta que la distancia Os–C(5) de 2.046(15) \AA , mientras que los enlaces C(2)–C(3), C(4)–C(5), C(6)–C(7) y C(8)–C(9) son más

cortos que los enlaces C(3)–C(4), C(5)–C(6), C(7)–C(8) y C(9)–C(4) (1.35–1.40 Å *versus* 1.39–1.46 Å). El grupo éter de la difosfina parece tener mayor efecto estabilizador *trans* sobre los enlaces múltiples Os–C que el ligando cloruro. En este contexto, cabe mencionar que la disposición del oxígeno, *trans* al doble enlace Os–C, se observa en los cuatro complejos **2–5**; hecho que puede estar relacionado con el mayor carácter π dador del átomo de oxígeno respecto al átomo de cloro y la marcada capacidad π aceptora de los ligandos C dadores que forman enlaces dobles metal-carbono. La existencia de una forma resonante predominante puede explicar los bajos valores calculados de NICS(0) y NICS(1), de 2.4 y –2.6 ppm, respectivamente, que sin embargo están de acuerdo con los encontrados en otros complejos metalaromáticos de esta clase.¹⁸⁰ El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los cristales verdes de **5**, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente también apoya una contribución dominante de la forma resonante **a** a la estructura del metalaciclo. De acuerdo con un carácter de casi doble enlace para Os–C(1), la señal debida a C(1) aparece a 248.1 ppm, mientras que aquella debida a C(5) se observa a campo más alto, 168.9 ppm, como cabe esperar para un enlace Os–C(sp²) casi simple. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 33.4 ppm, de acuerdo con la equivalencia de los grupos PⁱPr₂ dispuestos mutuamente *trans*.

Las reacciones de isomerización de **3** a **4** y **5** son procesos competitivos catalizados por agua, alcoholes y aldehídos. La relación molar entre los productos de isomerización no depende del catalizador. Para entender esto, llevamos a cabo las isomerizaciones en presencia de D₂O y metanol-*d*₄. En ambos casos obtuvimos una mezcla 7:3 de los isómeros monodeuterados **4-d**₁ y **5-d**₁, con el átomo de deuterio enlazado al átomo C(2) de los compuestos (Esquema 16), es decir, el átomo C_β del cumulenilideno de **3**.

Esquema 16. Isomerización del compuesto **3** con D₂O y metanol-*d*₄.

La posición del átomo de deuterio, análoga en ambos compuestos, indica que el primer paso para la formación de ambos productos es común. Consiste en una migración, catalizada, 1,3 de hidrógeno, desde el centro metálico hasta el carbono C_β del cumulenilideno. Para aclarar cómo se produce y los procesos de ciclación posteriores, hemos llevado a cabo cálculos DFT al nivel SMD(fluorobenceno)-B3LYP-D3//SDD(f)/6-31-G** (Figura 5). Los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) se calcularon a 298.15 K y 1 atm. La Figura 5 muestra el perfil de reacción obtenido, mientras que el Esquema 17 contextualiza los intermedios que intervienen en la reacción.

La migración directa del ligando hidruro al átomo de carbono C_β del cumulenilideno, a través de un estado de transición de cuatro centros, está prohibida desde un punto de vista energético, ya que debe superar una barrera de 71.4 kcal·mol⁻¹. La migración en dos pasos a través de un intermedio alenilo, mediante dos desplazamientos 1,2 consecutivos, tampoco es posible. Aunque la energía de activación para la formación de un intermedio alenilo no es excesivamente elevada, 28.1 kcal·mol⁻¹, el estado de transición para la segunda migración está situado a 51.5 kcal·mol⁻¹ sobre **3**. El uso de un transportador de protones, formado por dos moléculas de agua consecutivas unidas por enlaces de hidrógeno, reduce significativamente la barrera para la migración 1,3 del hidrógeno, a un

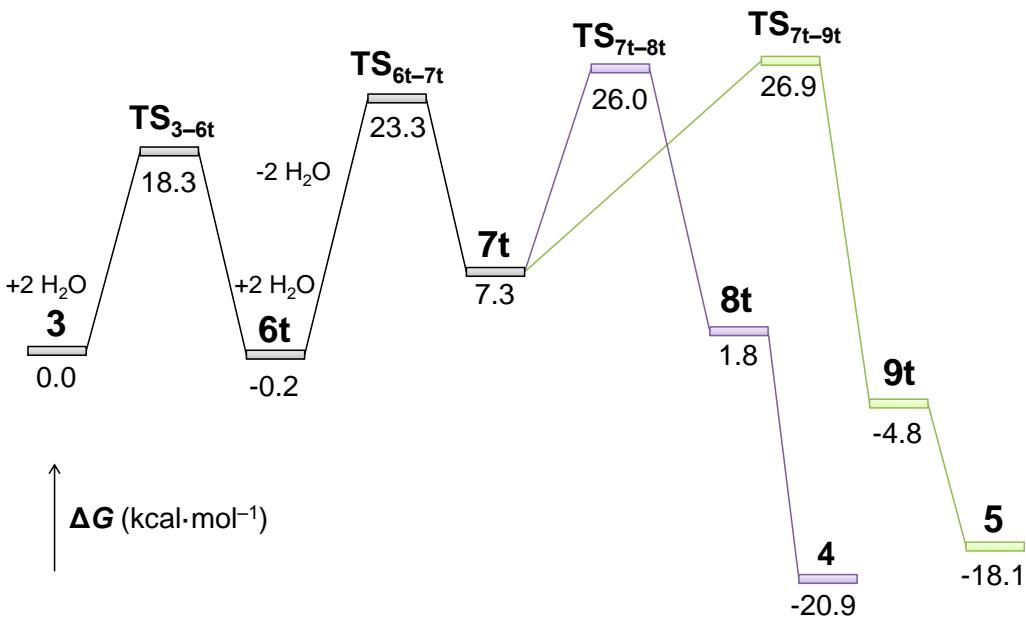
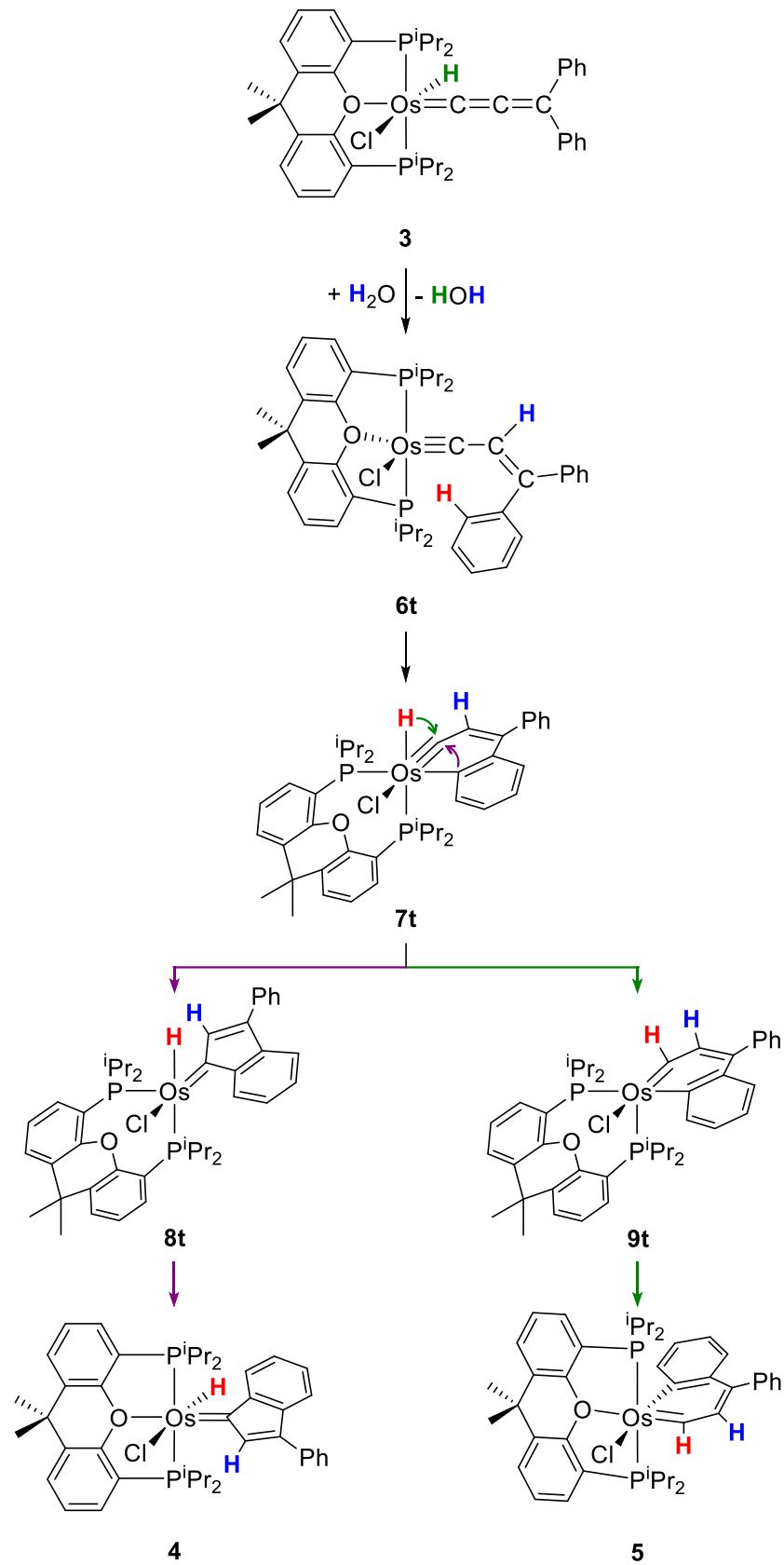


Figura 5. Perfil de reacción calculado para la isomerización de **3**.

valor de $18.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El ligando hidruro interacciona con el átomo de oxígeno de una de ellas, para que la otra sitúe uno de sus átomos de hidrógeno cerca del átomo C_β del cumulenilideno. Esta interacción genera un estado de transición cíclico de ocho miembros (TS_{3-6t} , Figura 6), mucho menos tensionado que el estado de transición de la migración directa, que da lugar a un intermedio pentacoordinado de osmio(0) **6t**. A pesar de su carácter saturado, este intermedio adiciona oxidantemente el enlace *ortho*-C–H de uno de los sustituyentes fenilo del ligando alquenilcarbino, en un solo paso, a través del estado de transición TS_{6t-7t} , que está situado a $23.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sobre **3**. La aproximación del enlace C–H al centro metálico causa la disociación del átomo de oxígeno de la éter-difosfina, antes de la ruptura del enlace C–H. La adición oxidante genera un osmanafaftalino **7t**, que es $7.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos estable que **3**. La existencia de esta clase de compuestos ha sido demostrada experimentalmente por Jia, Lin y colaboradores.¹⁸¹ El osmanafaftalino **7t** contiene los dos fragmentos de la activación del enlace C–H dispuestos en posición *cis* al enlace triple Os–C del metalaciclo. La migración 1,2 del átomo de

Esquema 17. Mecanismo de la isomerización del complejo **3** catalizada por agua.

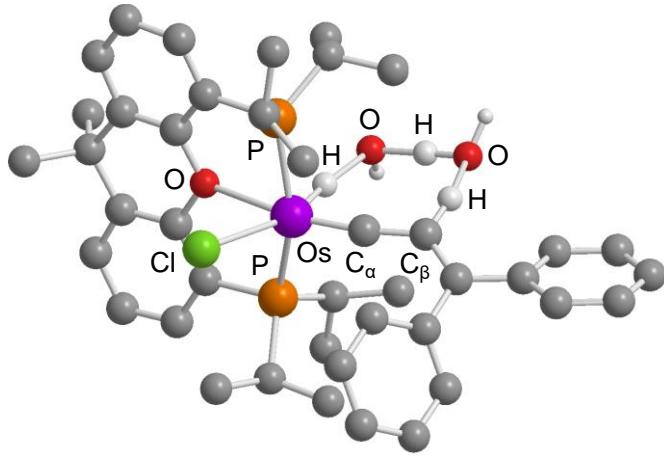


Figura 6. Estado de transición cíclico de ocho miembros **TS_{3-6t}**.

carbono da lugar al derivado hidruro-osmio(II)-indenilideno **4**, mientras que la migración 1,2 del átomo de hidrógeno genera el osmanafaftaleno **5**. Las barreras son similares, 26.0 kcal·mol⁻¹ para el primero y 26.9 kcal·mol⁻¹ para el segundo. De forma coherente con la composición de la mezcla de isómeros obtenida experimentalmente, el compuesto **4** es ligeramente más estable que **5** (2.8 kcal·mol⁻¹). A pesar de esta pequeña diferencia, no se interconvierten en disolución una vez aislados, como corresponde a una alta barrera para la isomerización desde ambos lados. Las reacciones de inserción intramoleculares dan lugar inicialmente a las respectivas especies pentacoordinadas **8t** y **9t**, las cuales coordinan el átomo de oxígeno de la éter-difosfina para dar los productos de isomerización.

El diferente comportamiento de **3** y del catión $[\text{OsH}(\text{=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2]^+$ frente a alcoholes es evidente. Sobre la base de lo observado experimentalmente y de los resultados de los cálculos DFT, el hecho puede atribuirse tanto a la diferencia en la capacidad coordinante entre el ligando acetonitrilo y el átomo de oxígeno de la difosfina como a la diferencia de carga entre los complejos. El mayor poder coordinante del grupo éter de la difosfina respecto al ligando acetonitrilo previene la coordinación del

alcoholato, que resulta en la protonación del carbono C_β del cumulenilideno. En este contexto, cabe mencionar que los experimentos de marcaje isotópico con deuterio y los cálculos teóricos, indican que la β -eliminación de hidrógeno en el grupo alcóxido coordinado es la clave para la hidrogenación del catión. La razón parece ser que la formación de una especie dihidruro-osmio(II)-carbino, con una disposición *cis* del grupo carbino a ambos hidruros (dispuestos en posición *trans* entre sí), es esencial para la migración 1,2 desde el centro metálico al átomo C_α del ligando carbino (Esquema 12).¹⁵⁸ Además, el carácter neutro de **3**, respecto a la naturaleza catiónica de $[\text{OsH}(\text{---C=C---CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$, incrementa la basicidad del centro metálico. Este incremento aumenta la energía de activación de la migración del ligando hidruro, desde el centro metálico al grupo carbono dador,¹⁸² favoreciendo a la vez la adición oxidativa del enlace C—H del fenilo al centro metálico de **6t**.

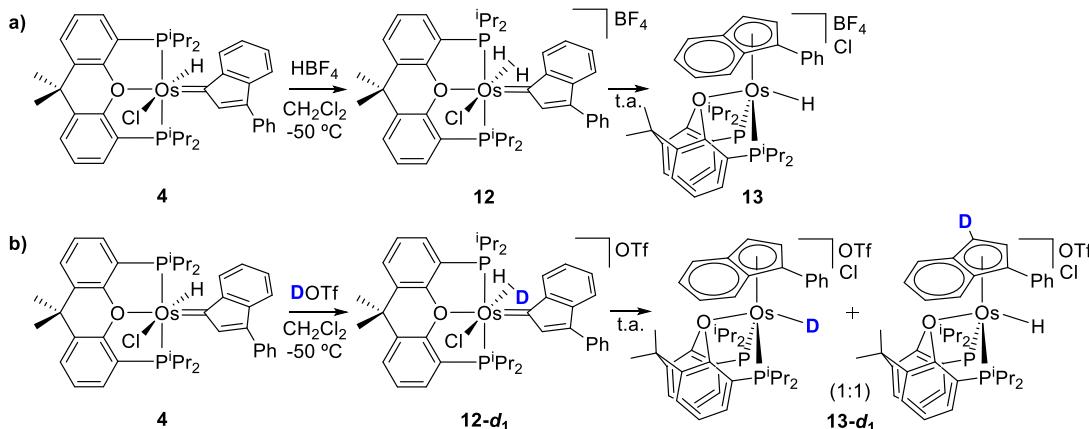
2.1.3 Protonación de **4** y **5**.

Los complejos indenilideno muestran una remarcable tendencia a evolucionar a derivados indenilo mediante migraciones 1,2 de un ligando dador de un electrón, incluido el ion cloruro, desde el centro metálico al átomo de carbono metalado.^{181,183–186} Además, se ha argumentado que una de las dificultades en la síntesis de compuestos de tipo metalaftaleno puede ser su baja estabilidad relativa frente a los derivados indenilo. Por tanto, la estabilidad de **4** y **5** primero nos sorprendió, en particular la de **4**, y luego nos animó a intentar su transformación a una especie indenilo. En este contexto, notamos que el carbono carbénico de los complejos alquilideno de osmio(II) tiene carácter ambifílico, reaccionando tanto con nucleófilos como electrófilos, incluido el protón.^{187,188} Por tanto, decidimos estudiar la protonación de **4** y **5**.

La adición de 1.0 equiv de HBF_4 a una disolución de **4**, en diclorometano, a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ conduce de manera inmediata y cuantitativa al derivado dihidrógeno alargado $[\text{OsCl}(\eta^2-$

$\text{H}_2)(=\text{C}_{\text{IndPh}})\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\text{BF}_4$ (**12**). De acuerdo con la presencia del ligando dihidrógeno alargado, su espectro de RMN de ^1H muestra una señal ancha a -6.04 ppm, que a -56 $^\circ\text{C}$ presenta un valor de $T_1(\text{mín})$, a 300 MHz, de 31 ± 3 ms. En la especie parcialmente deutera [OsCl(η^2 -H-D)($=\text{C}_{\text{IndPh}}\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\text{OTf}$ (**12-d₁**), la constante de acoplamiento H–D es 20 Hz. Estos valores de $T_1(\text{mín})$ y $J_{\text{H-D}}$ permiten calcular las distancias hidrógeno-hidrógeno en la molécula de hidrógeno coordinada, siendo éstas de 1.00 y 1.08 \AA , respectivamente.¹⁸⁹ Otras señales características de esta especie son también un singlete a 257.0 ppm en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, debido al átomo de carbono carbénico del indenilideno, y un singlete a 46.5 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, correspondiente a los grupos P^iPr_2 equivalentes. A temperatura ambiente, el átomo de hidrógeno ácido del ligando dihidrógeno migra al átomo de carbono carbénico del ligando indenilideno, para dar un ligando indenilo. La migración es cuantitativa después de 1 h y causa la oxidación formal del centro metálico de Os^{2+} a Os^{4+} . El ligando indenilo generado desplaza el ligando cloruro de la esfera de coordinación del metal. Como resultado, se forma la sal $[\text{OsH}(\eta^5\text{-IndPh})\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}](\text{BF}_4)\text{Cl}$ (**13** en el Esquema 18a). De acuerdo con la migración de H^+ desde

Esquema 18. Protonación del compuesto **4**.



el ligando dihidrógeno alargado al grupo indenilideno, la especie **12-d₁** parcialmente deuterada evoluciona a una mezcla 1:1 de los isómeros **13-d₁** que muestra el Esquema 18b.

La sal doble se aisló como cristales naranjas y se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 7 muestra la estructura del catión. La distribución de los ligandos alrededor del átomo de osmio se puede describir como una geometría de taburete de piano con cuatro patas. El ligando indenilo, que se coordina por el anillo de cinco miembros, ocupa las tres posiciones de la base, mientras que la difosfina y el ligando hidruro ocupan las posiciones correspondientes a las patas. Los grupos $\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$ se disponen de forma *transoide* ($\text{P}(1)\text{--Os--P}(2) = 107.32(7)^\circ$). Como consecuencia, el átomo de oxígeno y el ligando hidruro se sitúan en los otros dos vértices ($\text{O}(1)\text{--Os--H}(01) = 150(3)^\circ$). El ángulo $\text{P}(1)\text{--Os--P}(2)$ concuerda con los ángulos observados en otros compuestos que contienen

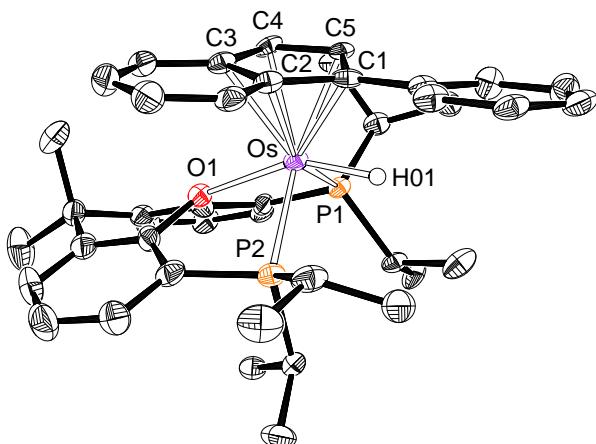
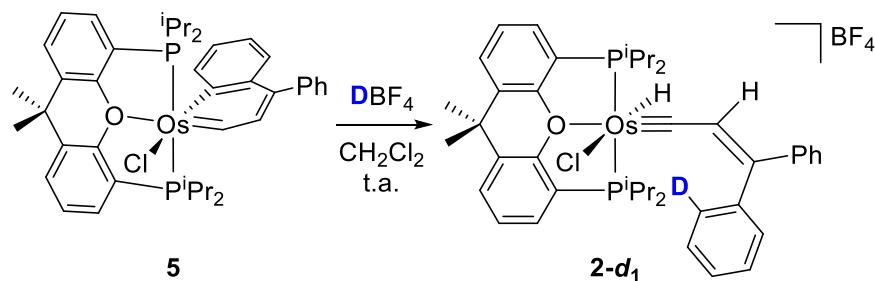


Figura 7. Vista del catión de la sal **13** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto el hidruro) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: $\text{Os--P}(1) = 2.313(2)$, $\text{Os--P}(2) = 2.374(2)$, $\text{Os--O}(1) = 2.163(5)$, $\text{Os--H}(01) = 1.587(10)$, $\text{Os--C}(1) = 2.255(7)$, $\text{Os--C}(2) = 2.402(8)$, $\text{Os--C}(3) = 2.358(8)$, $\text{Os--C}(4) = 2.206(7)$, $\text{Os--C}(5) = 2.180(7)$; $\text{P}(1)\text{--Os--P}(2) = 107.32(7)$, $\text{O}(1)\text{--Os--H}(01) = 150(3)$.

una éter-difosfina coordinada en modo κ^3 -*P,O,P-fac*,^{101,117} incluso con los que presentan el modo de coordinación κ^2 -*P,P-cis*,¹²⁰ y con el ángulo P–Os–P normalmente encontrado en los complejos de osmio(IV) con estructura de taburete de piano con cuatro patas y con una disposición *transoide* de las fosfinas.^{190–193} Sin embargo, se desvía significativamente del ángulo P–Os–P esperado para la disposición *cis* ideal en un derivado octaédrico de osmio(II). Esta diferencia podría explicar por qué el complejo hidruro **4** no evoluciona al derivado indenilo de osmio(II), mientras que el compuesto dihidrógeno alargado **12** da lugar al catión indenilo, de osmio(IV), de la sal doble **13**. Previamente se ha demostrado la fuerte influencia de los ángulos de mordedura de los ligandos polidentados en la estabilidad del poliedro de coordinación, y por tanto en la estabilidad de los distintos estados de oxidación del ion metálico.^{194,195} Los espectros de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 7. El espectro de RMN de ^1H contiene un doblete de dobletes ($^2J_{\text{H-P}} = 36.1$ y 32.4 Hz) a –12.57 ppm debido al ligando hidruro, mientras que el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos dobletes ($^2J_{\text{P-P}} = 11.9$ Hz) a –12.6 y –23.0 ppm que corresponden a los grupos $\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$ inequivalentes.

El complejo osmanafaleno **5** también reacciona con HBF_4 . Sin embargo, a diferencia de **4**, la protonación regenera el precursor hidruro-osmio(II)-alquenilcarbino **2**, como consecuencia del ataque del protón al átomo de carbono C(5) del biciclo y del desplazamiento 1,2 de hidrógeno, desde el átomo C(1) hasta el centro metálico. De acuerdo con esto, la adición de DBF_4 a las disoluciones de **5**, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente da lugar de forma selectiva a **2-d₁**, que contiene un átomo de deuterio en uno de los carbonos en posición *ortho* del sustituyente fenilo del ligando alquenilcarbino (Esquema 19).

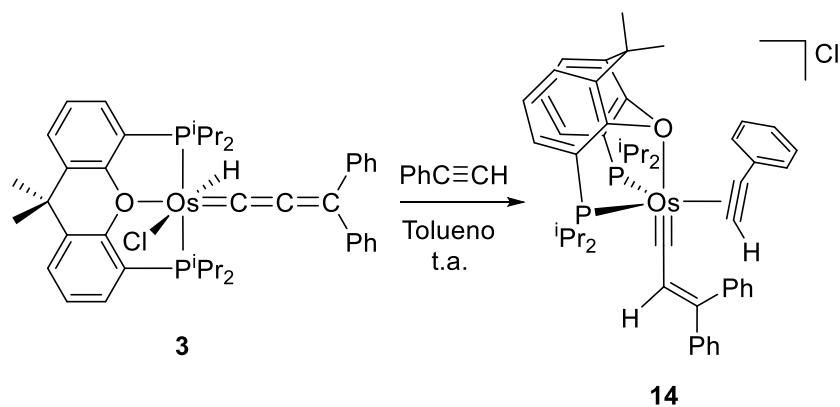
Esquema 19. Protonación del compuesto **5** con DBF₄.



2.1.4 Reacción de 3 con fenilacetileno.

El tratamiento de disoluciones del complejo hidruro-osmio(II)-alenilideno, en tolueno, con 4 equiv del alquino, durante 2 días, a temperatura ambiente da lugar a el π -alquino-osmio(0)-alquenilcarbino $[\text{Os}(\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\eta^2-\text{HC}\equiv\text{CPh})\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}] \text{Cl}$ (**14**). Esta sal se aisló como un sólido marrón con un 58% de rendimiento. La reacción implica una migración 1,3 de hidrógeno del centro metálico al átomo de carbono C_β del ligando alenilideno. Además, se produce la reducción del centro metálico de Os^{2+} a Os^0 , la sustitución del ligando cloruro por el alquino y un cambio en el modo de coordinación de la difosfina de $\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P-mer}$ a $\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P-fac}$ (Esquema 20).

Esquema 20. Reacción de **3** con fenilacetileno.



La Figura 8 muestra la estructura de difracción de rayos X del catión, que prueba las tres transformaciones previamente mencionadas en la esfera de coordinación del metal. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede racionalizar como una bipirámide trigonal distorsionada, con el átomo de oxígeno de la difosfina y el ligando alquenilcarbino en las posiciones apicales ($O(1)-Os-C(1) = 165.8(3)^\circ$), mientras que los grupos P^iPr_2 y el enlace triple $C(16)-C(17)$ del alquino se sitúan en el plano ecuatorial. El ángulo $P(1)-Os-P(2)$ de $109.51(9)$ es similar al de **13**, como cabría esperar, ya que se observa el mismo modo de coordinación de la difosfina en ambos casos. El alquino se coordina al átomo de osmio con distancias de enlace $Os-C(16)$ y $Os-C(17)$ de $2.065(10)$ y $2.098(9)$ Å, respectivamente. La coordinación produce una ligera elongación del triple enlace, de acuerdo con el conocido modelo de coordinación de Chatt-Dewar-Ducanson.

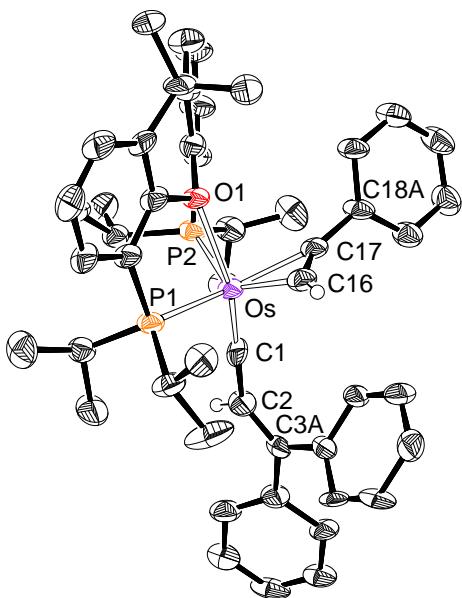
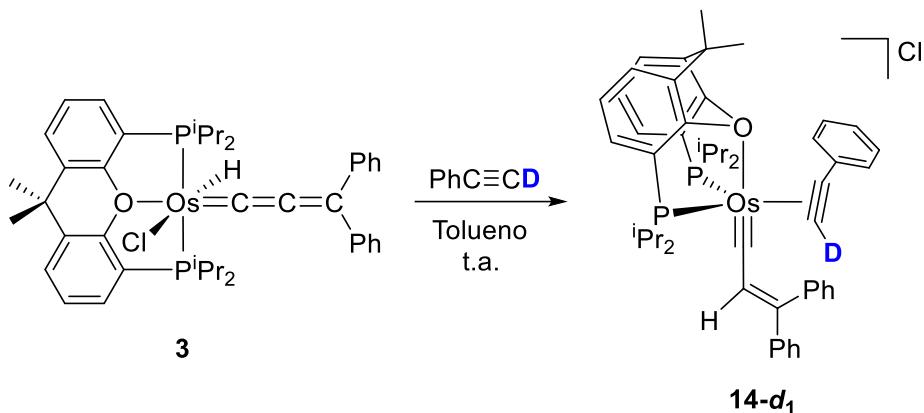


Figura 8. Vista del catión de la sal **14** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto $C_\beta-H$ y el hidrógeno acetilénico) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: $Os-P(1) = 2.353(2)$, $Os-P(2) = 2.363(3)$, $Os-O(1) = 2.381(5)$, $Os-C(1) = 1.708(10)$, $Os-C(16) = 2.065(10)$, $Os-C(17) = 2.098(9)$, $C(1)-C(2) = 1.441(13)$, $C(2)-C(3A) = 1.313(16)$, $C(16)-C(17) = 1.280(13)$; $P(1)-Os-P(2) = 109.51(9)$, $O(1)-Os-C(1) = 165.8(3)$.

Así, la distancia C(16)–C(17) de 1.280(13) Å es intermedia entre aquellas correspondientes a los enlaces doble y triple. La longitud del enlace osmio-carbino Os–C(1), de 1.708(10) Å, y las distancias de los enlaces C(1)–C(2) y C(2)–C(3A), de 1.441(13) y 1.313(16) Å respectivamente, del sustituyente alquenilo son similares a las observadas para la unidad alquenilcarbino-osmio de **2**. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en diclorometano-*d*₂, a –20 °C son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 8. En el espectro de RMN de ^1H , las señales más características son un doblete ($^3J_{\text{H}-\text{P}} = 9.6$ Hz) a 8.57 ppm, correspondiente al átomo de hidrógeno C(sp)–H del alquino coordinado, y un singlete a 5.68 ppm debido al átomo de hidrógeno C(sp²)–H del sustituyente alquenilo del ligando carbino. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra la resonancia debida al carbono C(1) del grupo alquenilcarbino a 265.0 ppm, mientras que las señales correspondientes a los átomos coordinados del ligando alquino se observan a 133.9 y 117.7 ppm. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un sistema de espín AB centrado en 41.6 ppm y definido por $\Delta\nu = 53.0$ Hz y $J_{\text{A}-\text{B}} = 16.9$ Hz, de acuerdo con grupos PⁱPr₂ inequivalentes.

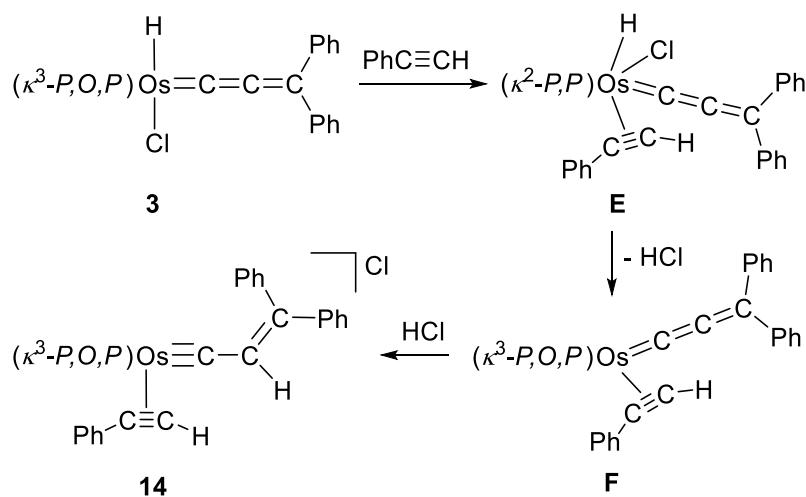
La formación de **14** parece estar de acuerdo con las isomerizaciones de **3** a **4** y **5**, al menos a primera vista. Se podría pensar que **14** es el resultado de atrapar el intermedio **6t** del Esquema 17 mediante la coordinación de fenilacetileno. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, aunque el átomo de hidrógeno C(sp)–H es relativamente ácido, el fenilacetileno no tiene un equivalente al átomo oxígeno de los catalizadores que promueven la isomerización (agua, alcoholes y aldehídos) capaz de interaccionar con el ligando hidruro de **3** y aproximar el átomo de hidrógeno ácido al átomo C_β del cumulenilideno. Teniendo esto en cuenta, llevamos a cabo la reacción de **3** con PhC≡CD. Bajo las mismas condiciones utilizadas para formar **14**, se obtuvo de forma cuantitativa y selectiva la especie análoga monodeuterada **14-d₁** (Esquema 21).

Esquema 21. Reacción de **3** con fenilacetileno-*d*₁.



La posición del átomo de deuterio en el alquino coordinado de **14-d₁** indica que en este caso la migración 1,3 ocurre de diferente manera a las previamente discutidas. Una posible alternativa podría implicar la eliminación reductora de HCl de un intermedio **E** (Esquema 22), como consecuencia de la acidificación del centro metálico debido a la sustitución del átomo de oxígeno de la éter-difosfina por el alquino. La eliminación conduciría al intermedio pentacordinado **F**, que resultaría de la reducción del centro

Esquema 22. Mecanismo propuesto para la formación de **14**.



metálico y la recoordinación del átomo de oxígeno de la éter-difosfina *trans* al cumulenilideno, cambiando su disposición al modo $\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-fac}$. Así, la subsecuente protonación del átomo C_β del ligando alenilideno de **F** con el HCl eliminado deberían dar

14.

2.1.5 Conclusiones

Las líneas escritas hasta ahora revelan la existencia de una migración 1,3 de hidrógeno en los esquivos complejos de tipo hidruro-osmio(II)-alenilideno, que es responsable de la isomerización del cumulenilideno a especies indenilideno^{196–201} y de la transformación de la unidad hidruro-metal-alenilideno a un bicilo metalanaftaleno aromático. La migración del átomo de hidrógeno, que tiene una energía de activación muy alta para tener lugar de manera concertada, es catalizada por agua, alcoholes y aldehídos. El fenilacetileno también provoca la migración 1,3 del ligando hidruro, aunque no participa en el desplazamiento. Al contrario que el agua, los alcoholes y los aldehídos, el fenilacetileno estabiliza el intermedio alquenilcarbeno resultante, evitando su evolución a indenilideno o metalanaftaleno.

Los resultados del estudio ilustran un nuevo comportamiento de los complejos alenilideno de metales de transición frente a alcoholes. Hasta ahora, estos compuestos habían desarrollado tres comportamientos diferentes. Aquellos con naturaleza electrofílica forman alcoxicarbonos α,β -insturados como consecuencia de la adición 1,2 del enlace O–H de los alcoholes a el enlace doble $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ del alenilideno, los alenilidenos nucleofílicos son inertes,¹³⁶ y el catión $[\text{OsH}(\text{=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2]^+$ experimenta la reducción del enlace doble $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ como resultado de una reacción de transferencia de hidrógeno desde el alcohol al complejo.¹⁵⁸ Las transformaciones de **3** a **4** y **5** representan un comportamiento alternativo, dos isomerizaciones diferentes inducidas por el alcohol.

Se pensaba hasta ahora que la reactividad de un ligando alenilideno es solamente consecuencia de su nucleofilia o electrofilia, que es impuesta por los coligandos del complejo. Así, los ligandos alenilideno de naturaleza electrónica similar deberían mostrar un comportamiento análogo. El complejo **3** y el catión $[\text{OsH}(\text{=C=C=CPh}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)_2]^+$ contienen ligandos alenilideno que tienen una característica común: el fuerte carácter nucleofílico del átomo de carbono central de la cadena C_3 . No obstante, muestran diferente comportamiento debido a las diferentes capacidades de los coligandos. El bajo poder coordinante del ligando acetonitrilo del catión permite la reducción del enlace $\text{C}_{\alpha}\text{--C}_{\beta}$, mientras que la habilidad para asociarse del ligando hidruro de **3**, con el átomo de oxígeno del alcohol, permite disminuir la barrera de activación para su migración 1,3 desde el metal al átomo C_{β} del cumulenilideno. Es decir, los coligandos de los complejos alenilideno no son inocentes ya que pueden tener una participación directa en las reacciones de la cadena C_3 .

Hemos descrito, en resumen, un nuevo patrón de reactividad de los complejos hidruro-metal-alenilideno, que es de interés en conexión con la isomerización de especies fenilalenilideno a indenilideno y la transformación de complejos hidruro-metal-indenilideno a metal-indenilo. Además, el descubrimiento puede ayudar a sistematizar la preparación de derivados metalanaftaleno.

2.2 Complejos trihidruro-osmio(IV)-sililo: formación y reacciones con alquinos

Los complejos polihidruro L_nMH_x ($x \geq 3$) de metales de transición son especies que contienen los suficientes átomos de hidrógeno, enlazados al centro metálico, para formar ambos tipos de ligandos: hidruro y dihidrógeno. Una característica destacable de los complejos polihidruro de metales del grupo del platino es su probada capacidad para promover reacciones de activación de enlaces σ .¹³² Varios rasgos distintivos de los

ligandos H-dadores explican esta habilidad. Los hidruros clásicos se comportan como bases de Brønsted, que facilitan la ruptura heterolítica, mientras que los ligandos dihidrógeno muestran una marcada tendencia a descoordinarse del centro metálico, para generar especies altamente insaturadas que promueven la ruptura homolítica. La activación del enlace σ produce un aumento en el número de coordinación del centro metálico en especies ya congestionadas y, en algunos casos, el aumento del número de oxidación de un ion ya altamente oxidado. Como resultado, la activación de enlaces σ del tipo E–H es la más común, ya que los números de coordinación y oxidación iniciales del centro metálico se pueden restaurar rápidamente, tras la activación, mediante la eliminación de hidrógeno molecular. Dentro de la familia de activaciones de enlaces σ del tipo E–H, la activación C–H es la más frecuente.^{132,202–204} Comparativamente, la activación Si–H ha recibido escasa atención,²⁰⁵ si bien se conocen algunos derivados sililo-metal-polihidruro, principalmente de osmio^{61,206–210} e iridio.^{211–216} Al igual que la ruptura C–H mediada por el metal, la activación Si–H tiene lugar a través de intermedios σ , en los que el enlace Si–H se coordina al centro metálico. Sin embargo, se han descrito un número mayor de grados de fortaleza para la interacción M–HSi que para la interacción M–HC.^{217,218} Las reacciones de activación Si–H son destacables debido a la relevancia de los derivados M–SiR₃ como especies intermedias en síntesis de clorosilanos,^{219–221} acoplamiento SiH/OH^{102,222–225} e hidrosililación de sustratos orgánicos insaturados,²²⁶ incluidos alquinos.²²⁷

Los alquinos son moléculas fundamentales en síntesis orgánica,²²⁸ y además tienen gran relevancia en la química organometálica. Su importancia se debe a su uso como precursores de diferentes grupos funcionales^{136,161,168,169} y como piezas de construcción en la formación de nuevos ligandos e interesantes metalaciclos.¹⁷⁹ Las reacciones de alquinos con complejos hidruro de metales de transición permiten la formación de enlaces

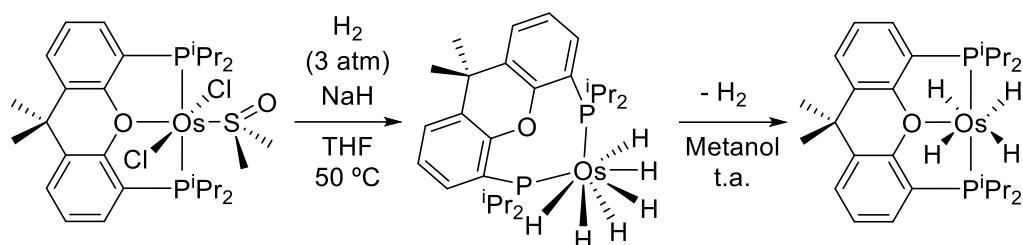
M–C simples, dobles y triples, dependiendo de la naturaleza del centro metálico, de los ligandos y de los sustituyentes del alquino.^{136,161,168,169} El incremento del número de ligandos hidruro en el complejo facilita el uso de estos sustratos como bloques de construcción, ya que permite el acceso al centro metálico de un mayor número de moléculas, a través de diferentes reacciones. A su vez, la presencia de un mayor número de fragmentos orgánicos anclados al metal favorece una mayor variedad de reacciones de acoplamiento C–C.¹⁴² Los complejos polihidruro tienen la habilidad de activar el enlace C(sp)–H de alquinos terminales, mientras que hidrogenan el enlace triple C–C de los disustituidos. La activación a menudo conduce a la formación de especies alquinilo, que son capaces de actuar como precursores catalíticos eficientes en reacciones de dimerización de dichos sustratos, dando lugar a eninos y butatrienos;^{147,229–233} esqueletos de gran interés puesto que están presentes en productos naturales biológicamente activos y en intermedios sintéticos para la preparación de anillos aromáticos altamente sustituidos, así como por su conexión con la ciencia de materiales.^{234,235} Los alcoholes propargílicos terminales, $\text{HC}\equiv\text{CC(OH)}\text{R}^1\text{R}^2$, son alquinos terminales funcionalizados con un grupo alcohol. Su reactividad frente a complejos polihidruro no se ha estudiado.

Los ligandos pincer tienen un impacto significativo en la química de coordinación moderna y la química de los complejos polihidruros no es ajena a esta tendencia,⁵⁴ aunque estos ligandos han sido mucho menos empleados que en otras áreas; probablemente debido a que saturan tres posiciones de coordinación, reduciendo el número de vacantes disponibles para otros ligandos en complejos con un alto número de coordinación. En este contexto, los ligandos pincer hemilábiles resultan especialmente interesantes.

Nuestro grupo de investigación observó en 2013 que el complejo $\text{OsCl}_2\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}\{\kappa^1\text{-S-[DMSO]}\}$ reacciona con hidruro de sodio en tetrahidrofurano, bajo 3 atm de hidrógeno, a 50 °C, para dar el derivado hexahidruro $\text{OsH}_6\{\kappa^2\text{-P},\text{O},\text{P-}$

[xant(PⁱPr₂)₂]. Este polihidruro de osmio(VI), con la difosfina coordinada de manera κ^2 -*P,P-trans* elimina lentamente una molécula de hidrógeno en metanol, bajo atmósfera de argón, a temperaturas superiores a 20 °C. La coordinación del átomo de oxígeno al centro metálico estabiliza el derivado tetrahidruro OsH₄{ κ^3 -*P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]*} (**15**). A diferencia de su precursor hexahidruro, este complejo tetrahidruro contiene la difosfina coordinada de modo κ^3 -*P,O,P-mer* (Esquema 23).¹¹⁸

Esquema 23. Síntesis de OsH₄{ κ^3 -*P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]*}.



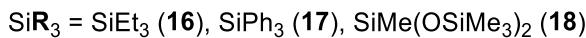
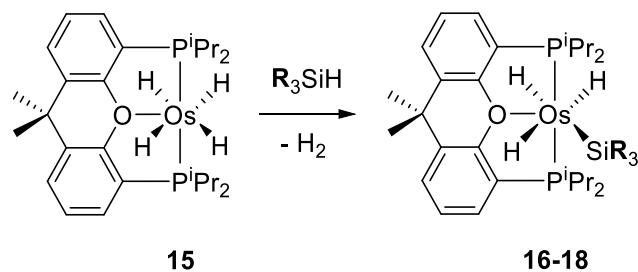
La disponibilidad de esta especie tetrahidruro y el carácter hemilábil de la difosfina nos animaron a investigar su capacidad para promover la activación Si–H de silanos terciarios. Nuestro objetivo era preparar un sistema sililo-osmio-polihidruro, que nos permitiese estudiar el comportamiento de esta clase de complejos frente a alquinos, incluidos los alcoholes propargílicos. A continuación, se describe dicha activación σ , incluido el estudio de su mecanismo, y la reactividad de uno de los complejos sililo-osmio(IV)-polihidruro generados, frente a 1,1-difenil-2-propin-1-ol y 1-fenil-1-propino.

2.2.1 Activación del enlace Si–H de silanos terciarios.

El complejo tetrahidruro de osmio(IV) OsH₄{ κ^3 -*P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]*} (**15**) activa el enlace Si–H de trietilsilano, trifenilsilano y 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, a pesar de su carácter saturado. El tratamiento de disoluciones de este polihidruro, en tolueno, con 2.0 equiv del silano, bajo refluxo, durante 16 h conduce a los correspondientes derivados

$\text{OsH}_3(\text{SiR}_3)\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$ (**16**), SiPh_3 (**17**), $\text{SiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**18**)) e hidrógeno molecular. Estos compuestos trihidruro-osmio(IV)-sililo se aislaron como sólidos blancos, con rendimientos entre el 77 y el 97% (Esquema 24).

Esquema 24. Reacción de **15** con silanos terciarios.



La presencia de un ligando sililo en los complejos **16–18** se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X del derivado trifenilsililo **17**. La Figura 9 muestra su diagrama molecular. El poliedro alrededor del centro metálico se puede idealizar como una bipirámide pentagonal. Los grupos P^iPr_2 del ligando éter-difosfina, que está coordinado en modo *mer*, se sitúan en las posiciones apicales de la bipirámide, resultando un ángulo P–Os–P de $158.63(4)^\circ$. La base está formada por el átomo de oxígeno, el grupo sililo y los ligandos hidruro. El átomo de oxígeno se localiza entre los hidruros H(01) y H(02), mientras que el grupo sililo se encuentra entre H(01) y H(03). La naturaleza de polihidruro clásico de estos complejos está de acuerdo con la separación entre los ligandos H(02) y H(03), que es de $1.71(4)$ Å en la estructura cristalina y de 1.826 Å en la estructura optimizada mediante cálculos teóricos a nivel DFT. Tanto la estructura obtenida mediante difracción de rayos X como la calculada, muestran separaciones relativamente pequeñas entre el átomo de silicio y los hidruros H(01) y H(03), de $2.16(3)$ y $2.21(3)$ Å y de 2.241 y 2.230 Å, respectivamente, lo que podría sugerir la presencia de interacciones

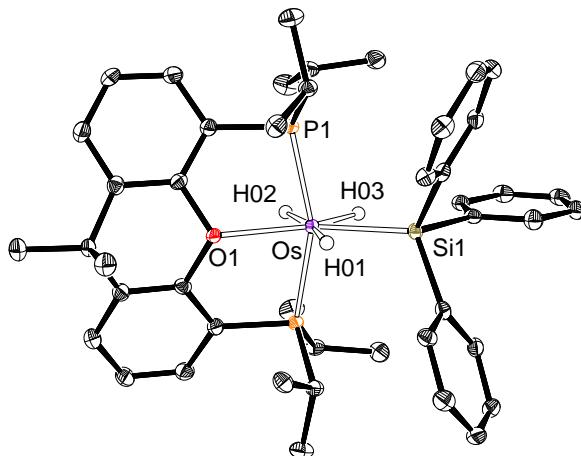


Figura 9. Estructura molecular del compuesto **17** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto hidruros) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.3061(6), Os–O(1) = 2.284(2), Os–Si(1) = 2.3862(9); P(1)–Os–P(1) = 158.63(4), O(1)–Os–Si(1) = 145.97(6).

secundarias entre los átomos de silicio e hidrógeno (SISHA, 1.9–2.4 \AA).^{205,218} Sin embargo, un estudio realizado en el marco de la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) no muestra ninguna trayectoria de enlace entre los átomos involucrados (Figura 10). Por tanto, las separaciones encontradas parecen ser una consecuencia del tamaño de los átomos y sus posiciones en el poliedro de coordinación, no de la presencia de alguna interacción de enlace entre ellos. En este contexto, cabe destacar que el derivado catecolborano $\text{OsH}_2(\eta^2\text{-H-Bcat})\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (HBcat = catecolborano) es un complejo σ , descrito como hidruro-osmio(II)-(σ-borano), a diferencia de los derivados **16–18**.¹⁰⁸ Aunque hay una marcada relación diagonal entre los átomos de boro y silicio,²³⁶ parece que la mayor acidez del boro con respecto al silicio favorece la interacción hidrógeno-heteroátomo.

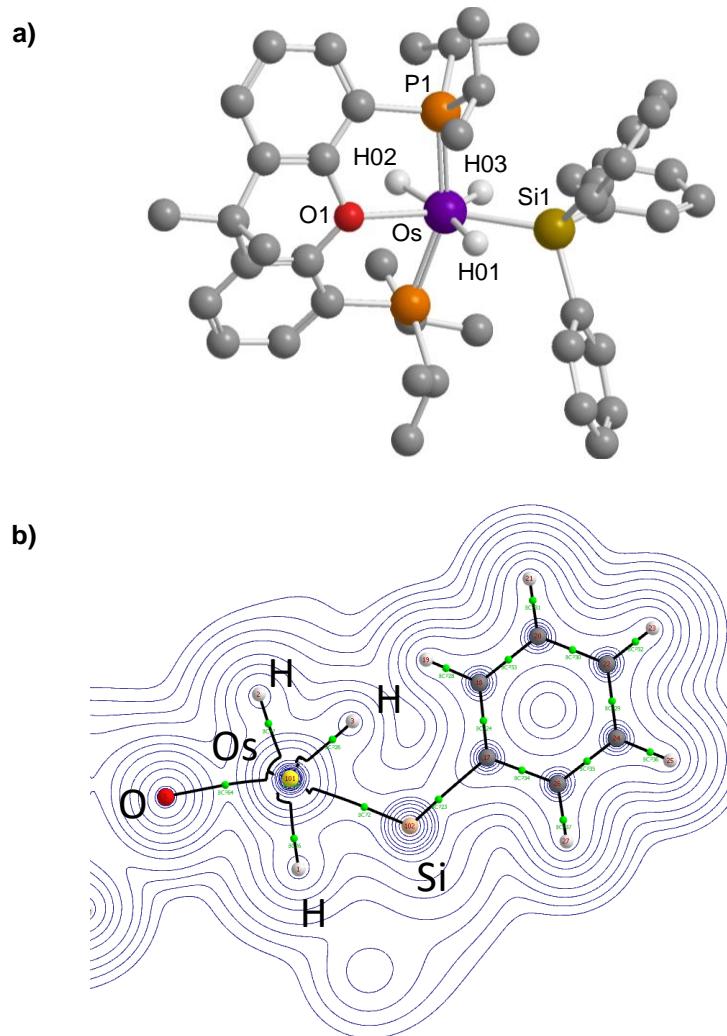


Figura 10. (a) Estructura optimizada por DFT de **17**. Todos los átomos de hidrógeno (excepto los hidruros) se han omitido por claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Os–H(01) = 1.697, Os–H(02) = 1.680, Os–H(03) = 1.584, Os–P(1) = 2.322, Os–O(1) = 2.360, Os–Si(1) = 2.409, P(1)–Os–P(1) = 158.347, O(1)–Os–Si(1) = 150.234. (b) Diagramas de líneas de contorno $\nabla^2 \rho(r)$ para **17** en el plano O–Os–Si. Las líneas sólidas que conectan los núcleos atómicos representan las trayectorias de enlace, mientras que las esferas verdes pequeñas indican los correspondientes BCPs y RCPs, respectivamente. [Leyenda: H (blanco), Si (naranja), C (gris), O (rojo) y Os (amarillo)].

Los hidruros H(02) y H(03) experimentan un proceso de intercambio entre sus posiciones activado térmicamente, caracterizado por una baja energía de activación

(Tabla 1). Como consecuencia, las regiones de campo alto, de los espectros de RMN, de ^1H de los tres polihidruros, en tolueno- d_8 , a 40 °C muestran dos resonancias, con intensidades relativas 1:2, alrededor de –1 y entre –10.0 y –12.5 ppm. La primera de ellas se debe al hidruro H(01), mientras que la segunda corresponde a los hidruros H(02) y H(03). Entre 10 y –50 °C, ocurre la decoalescencia de la señal a campo alto, dependiendo la temperatura de decoalescencia del ligando sililo. El proceso da lugar a otras dos nuevas resonancias. Así, a temperaturas inferiores a –50 °C, los espectros muestran una señal para cada uno de los tres ligandos hidruro inequivalentes, con los desplazamientos químicos que recoge la Tabla 1. Los valores de T_1 (mín) a 300 MHz, correspondientes a las resonancias asignadas a los ligandos hidruro H(02) y H(03) de **16** y **17**, se obtuvieron a –25 y –43 °C, respectivamente. Los valores encontrados de 231 ± 3 (**16**) y 251 ± 3 (**17**) ms corresponden a separaciones entre los ligandos hidruro de 1.76 (**16**) y 1.79 (**17**) Å.²³⁷ Estos valores concuerdan con los obtenidos para **17**, mediante difracción de rayos X y cálculos DFT. De acuerdo con la estructura que muestra la Figura 10, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **16–18** contienen un singlete entre 54 y 47 ppm, como cabe esperar para los dos grupos P^iPr_2 equivalentes. Otra característica relevante de estos compuestos es la presencia de un triplete ($^2J_{\text{Si-P}} \approx 5$ Hz) en los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$; a 2 ppm para **16** y **17** y a –19.8 ppm para **18**.

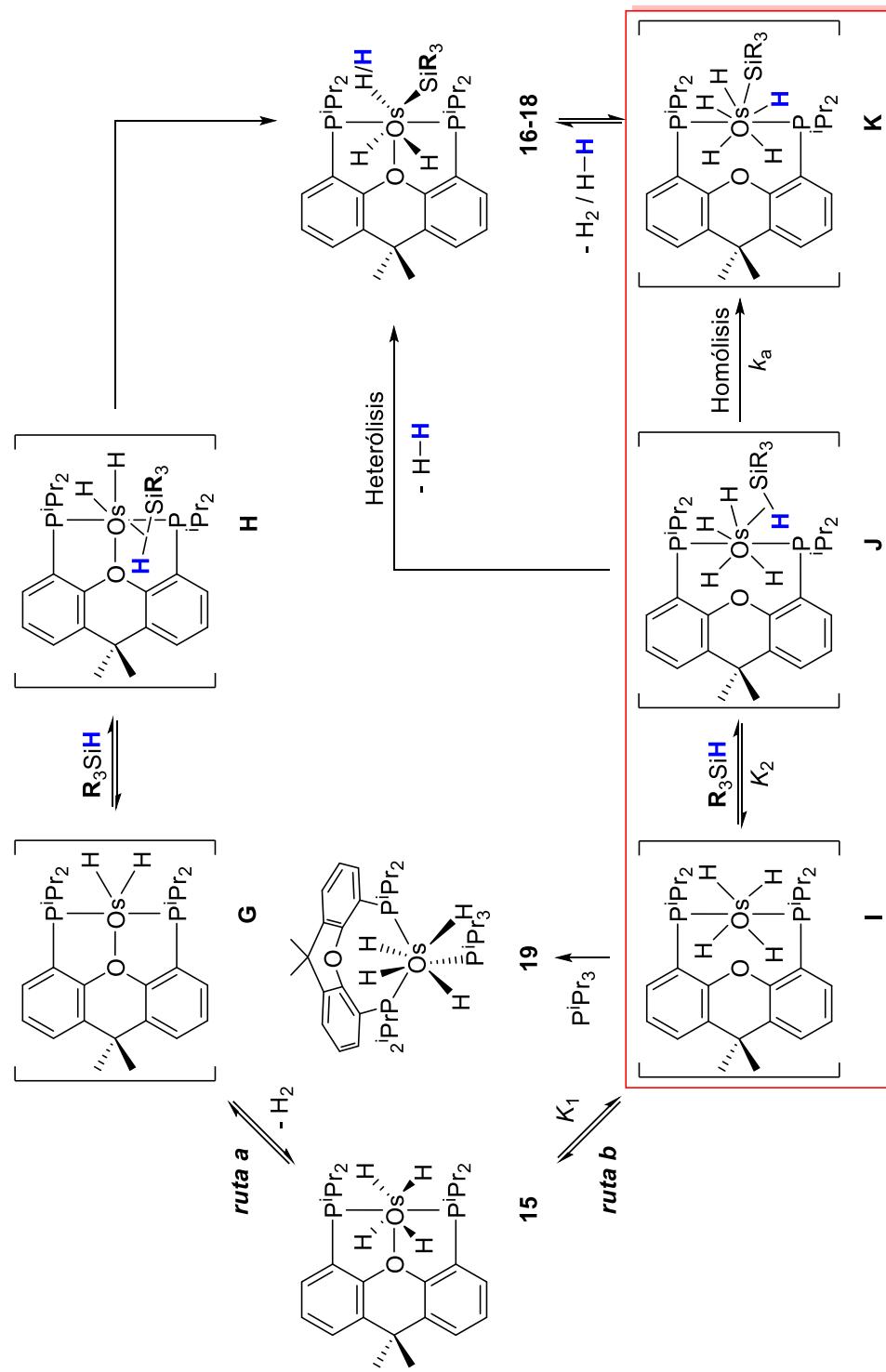
Tabla 1. Temperatura de coalescencia (T_c) y energía de activación (ΔG^\ddagger) para el proceso de intercambio de posición entre H(02) y H(03) y desplazamiento químico de los ligandos hidruro H(01), H(02) y H(03) de los complejos **16–18**.

Complejo	T_c (°C)	ΔG^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	δ (ppm)		
16	5	10.9 ± 0.2	–1.76	–4.01	–20.21
17	–25	9.8 ± 0.2	–0.14	–3.73	–17.08
18	–45	8.9 ± 0.2	–1.53	–4.42	–18.85

2.2.2 Mecanismo de la activación del enlace Si–H.

El complejo **15** es una especie saturada. Por tanto, la activación del enlace Si–H de los silanos requiere la generación previa de una vacante de coordinación en el centro metálico. En principio, este proceso podría producirse de dos formas distintas (Esquema 25): mediante eliminación reductora de hidrógeno molecular (ruta *a*) o a través de la disociación del éter hemilábil de la difosfina (ruta *b*). En el primer caso, la activación tendría lugar a través de intermedios de osmio(II). El dihidruro insaturado **G** coordinaría el enlace Si–H de los silanos para dar los intermedios σ de osmio(II) **H**, que evolucionarían a **16–18** mediante la ruptura homolítica del enlace σ coordinado. En el segundo caso, la activación tendría lugar a través de intermedios de osmio(IV) y osmio(VI). Al igual que **G**, el intermedio tetrahidruro insaturado de osmio(IV) **I** coordinaría el enlace Si–H de los silanos para dar los correspondientes intermedios σ de osmio(IV) **J**. Estos intermedios podrían generar los productos **16–18** a través de dos caminos de reacción distintos, que dependerían del tipo de activación del enlace σ coordinado. Una ruptura heterolítica, promovida por un ligando hidruro, daría directamente los derivados trihidruro-osmio(IV)-sililo, mientras que la activación homolítica seguida de la eliminación reductora de hidrógeno molecular conduciría a los productos, a través de los intermedios pentahidruro-osmio(VI)-sililo **K**. En este contexto debe mencionarse, que en nuestro laboratorio se han aislado recientemente complejos análogos a **K** con dos ligandos triisopropilfosfina en lugar de la éter-difosfina; uno de ellos ha sido incluso caracterizado mediante difracción de rayos X.²³⁸

Razonamos que el uso de R₃SiD en vez de R₃SiH debería permitirnos discernir entre las rutas *a* y *b*, y establecer la naturaleza de la ruptura Si–H. De acuerdo con el Esquema 25, la ruta *a* debería producir la deuteration de una de las posiciones de los ligandos hidruro, mientras que la ruptura heterolítica del enlace Si–H a través de la ruta *b* daría un

Esquema 25. Rutas de reacción propuestas para la formación de **16–18**.

producto no deuterado. Sin embargo, la activación homolítica, para generar los intermedios **K** vía la ruta *b*, originaría una cantidad de deuterio intermedia entre cero y

uno, en el centro metálico, ya que los procesos de intercambio (típicos en esta clase de complejos pentahidruro) deberían distribuir el átomo de deuterio en las distintas posiciones de los ligandos hidruro, antes de producirse la eliminación reductora. La adición de 2.0 equiv de $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiD}$ a una disolución de **15**, en tolueno- d_8 , a 110 °C condujo a la especie parcialmente deuterada **18-d0.5**, que contiene 0.5 átomos de deuterio distribuidos entre las posiciones H(02) y H(03). Como hemos mencionado, esta cantidad de deuterio en el centro metálico indica que el mecanismo de la activación del enlace Si-H sigue la ruta *b*, de activación homolítica, a través de los intermedios **K**.

Decidimos seguidamente atrapar el intermedio **I**, con un ligando dador de $2e^-$ como la triisopropilfosfina, como evidencia adicional a favor de la ruta *b*. Tal como esperábamos, la adición de 1.0 equiv de la fosfina a las suspensiones del precursor de **I**, **15**, en metanol, a temperatura ambiente condujo al tetrahidruro $\text{OsH}_4\{\kappa^2\text{-}P,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**19** en Esquema 25), como resultado de la coordinación del ligando fósforo dador a la vacante de coordinación del intermedio **I**. El complejo **19** se aisló como un sólido blanco, con un 78% de rendimiento, y se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 11 muestra su diagrama molecular. La disposición de los átomos dadores alrededor del centro metálico se puede describir idealmente como un taburete de piano de cuatro patas con simetría C_S , en la que la cara de cuatro miembros está formada por los átomos de fósforo de la difosfina quelato y por los hidruros H(01) y H(04), mientras que la cara de tres miembros está formada por los hidruros H(02) y H(03) y el átomo de fósforo del grupo triisopropilfosfina. Esta disposición de los ligandos es poco común para complejos tetrahidruro de osmio(IV) del tipo $\text{OsH}_4(\text{PR}_3)_3$, que generalmente presentan una geometría de bipirámide pentagonal.²³⁹ En disolución, en tolueno- d_8 , la estructura no es rígida, como corresponde a una estabilidad similar de las cuatro geometrías más comunes de los complejos heptacoordinados de este tipo, y a la baja

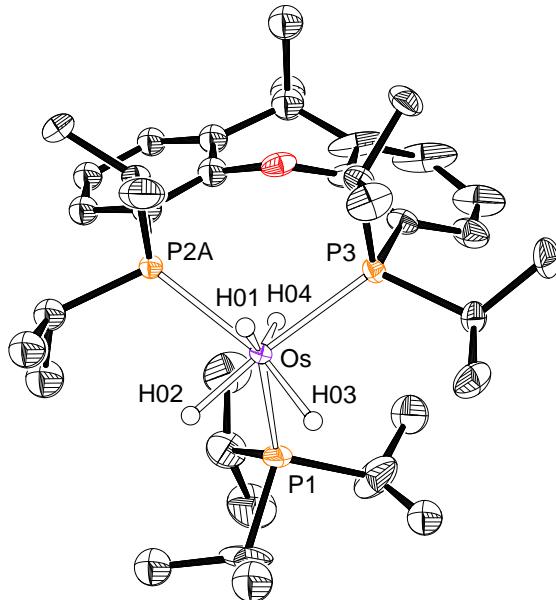


Figura 11. Estructura molecular del compuesto **19** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto hidruros) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.3128(9), Os–P(2A) = 2.3433(11), Os–P(3) = 2.3540(7); P(2A)–Os–P(3) = 105.43(4), P(1)–Os–P(3) = 115.40(3).

energía de activación para su interconversión.²⁴⁰ Así, a temperatura ambiente, el espectro de RMN de ^1H muestra una única resonancia ancha, para los cuatro ligandos hidruro, a –10.87 ppm. A –39 °C, esta señal se divide en dos resonancias que aparecen a –9.99 y –11.90 ppm, con intensidades relativas 1:1. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ también varía con la temperatura. A temperatura ambiente, el espectro contiene un aparente triplete debido a la fosfina monodentada, a 44.6 ppm, y una señal ancha correspondiente a la difosfina, a 8.4 ppm. A temperaturas inferiores a –20 °C, el triplete se transforma en una señal compleja, mientras que la señal ancha se divide en dos señales a 14.7 y 2.3 ppm.

Una vez establecido el mecanismo de la activación Si–H, decidimos confirmarlo y e identificar la etapa determinante de la velocidad, mediante el estudio cinético de la reacción de **15** con Et₃SiH. La transformación de **15** en **16** se monitorizó mediante

espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Los experimentos se realizaron en condiciones de *pseudo*-primer orden, a 80 °C, empleando concentraciones de silano ($[\text{Et}_3\text{SiH}]$) entre 0.38 y 0.76 M y con una concentración inicial de **15** de 1.9×10^{-2} M ($[\mathbf{15}]_0$). En este rango de concentraciones de silano, la disminución de la concentración de **15**, con el correspondiente aumento de la cantidad de **16**, es una función exponencial frente al tiempo, que puede linealizarse (Figura 12) mediante la ec. 2, donde $[\mathbf{15}]$ es la concentración del tetrahidruro a tiempo t . La Tabla 2 muestra las constantes de velocidad observadas (k_{obs}) para cada concentración de silano.

$$\ln \frac{[\mathbf{15}]}{[\mathbf{15}]_0} = -k_{\text{obs}} t \quad (2)$$

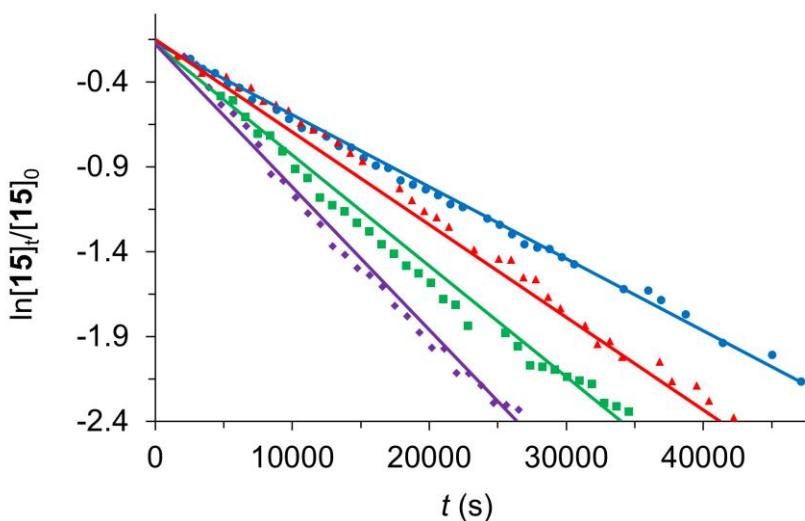


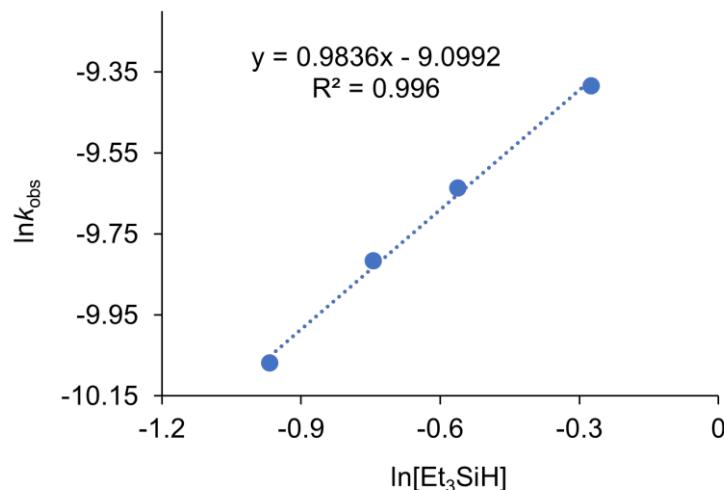
Figura 12. Representación de la ec. 2 para la reacción de **15** (1.9×10^{-2} M) con diferentes concentraciones de trietilsilano en tolueno- d_8 a 80 °C. $[\text{Et}_3\text{SiH}] = 0.38$ M (●); 0.48 M (▲); 0.57 M (■); 0.76 M (◆).

Tabla 2. Datos cinéticos para la reacción de **15** con Et₃SiH en tolueno-*d*₈ a 80 °C.

[Et ₃ SiH] (M)	<i>k</i> _{obs} ($\times 10^{-5}$ s ⁻¹)	<i>k</i> ($\times 10^{-4}$ M ⁻¹ s ⁻¹)
0.38	4.24 ± 0.10	1.11 ± 0.10
0.48	5.46 ± 0.11	1.15 ± 0.11
0.57	6.53 ± 0.19	1.15 ± 0.19
0.76	8.41 ± 0.24	1.10 ± 0.24

La constante *k*_{obs} es una función de la concentración de silano [Et₃SiH] de acuerdo a la ec. 3. La representación gráfica de ln*k*_{obs} frente a ln[Et₃SiH] resulta en una línea recta, con una pendiente de 0.98 (Figura 13). Este valor revela que la activación es de primer orden respecto a la concentración de silano (a = 1 en ec. 3), por tanto, la ley de velocidad es aquella dada en la ec. 4. La representación gráfica de *k*_{obs} frente a [Et₃SiH] (Figura 14) permite calcular un valor para *k*, a 80 °C, de (1.2 ± 0.1) × 10⁻⁴ M⁻¹ s⁻¹.

$$k_{obs} = k[Et_3SiH]^a \quad (3)$$

**Figura 13.** Representación de ln*k*_{obs} frente a ln[Et₃SiH] para la reacción de **15** (0.019 M) con Et₃SiH en tolueno-*d*₈ a 80 °C.

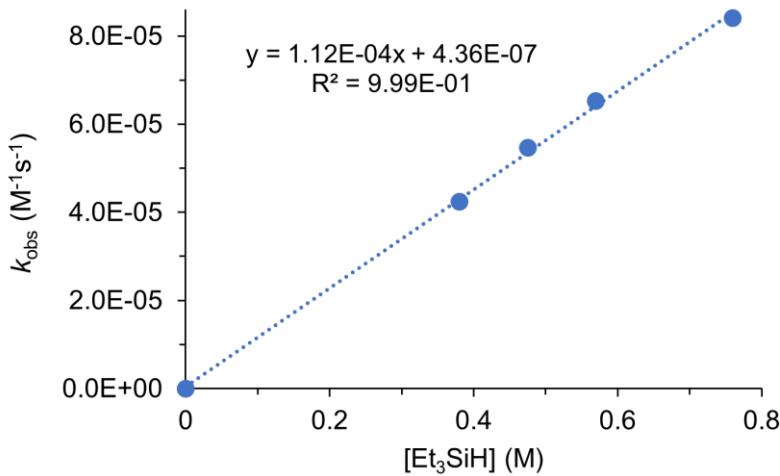


Figura 14. Representación de k_{obs} frente a $[\text{Et}_3\text{SiH}]$ para la reacción de **15** (0.019 M) con Et_3SiH en tolueno- d_8 a 80 °C.

$$v = -\frac{d[\mathbf{15}]}{dt} = k[\mathbf{15}][\text{Et}_3\text{SiH}] \quad (4)$$

La velocidad de la reacción de **15** con Et_3SiD es significativamente más lenta que la velocidad de la reacción con Et_3SiH . La relación entre las constantes $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ de 4.2 indica un marcado efecto isotópico primario. Dicho valor señala que la etapa determinante de la velocidad para la reacción de formación de los complejos trihidruro-osmio(IV)-sililo es la ruptura homolítica del enlace Si–H.²⁴¹ De acuerdo con la aproximación de la etapa limitante, la formación de **16** se puede describir mediante la ec. 5.

$$-\frac{d[\mathbf{15}]}{dt} = k_a[\mathbf{J}] \quad (5)$$

Dado que la eliminación reductora de hidrógeno molecular desde el intermedio **K** es la etapa rápida del proceso, podemos admitir que $[\mathbf{K}] = 0$. Por tanto, la concentración del intermedio **J** se puede calcular a través de la ec. 6.

$$[\mathbf{15}] = [\mathbf{15}]_{eq} + [\mathbf{I}] + [\mathbf{J}] \quad (6)$$

Como $[15]_{\text{eq}} = [\mathbf{J}]/K_1 K_2[\text{Et}_3\text{SiH}]$ y $[\mathbf{I}] = [\mathbf{J}]/K_2[\text{Et}_3\text{SiH}]$, obtenemos la siguiente expresión:

$$[\mathbf{J}] = \frac{K_1 K_2 [15][\text{Et}_3\text{SiH}]}{1 + K_1 + K_1 K_2 [\text{Et}_3\text{SiH}]} \quad (7)$$

El intermediario **I** no se ha detectado espectroscópicamente. Como consecuencia, podemos asumir que $K_1 + K_1 K_2[\text{Et}_3\text{SiH}] \ll 1$, por lo que $[\mathbf{J}]$ se puede describir como:

$$[\mathbf{J}] = K_1 K_2 [15][\text{Et}_3\text{SiH}] \quad (8)$$

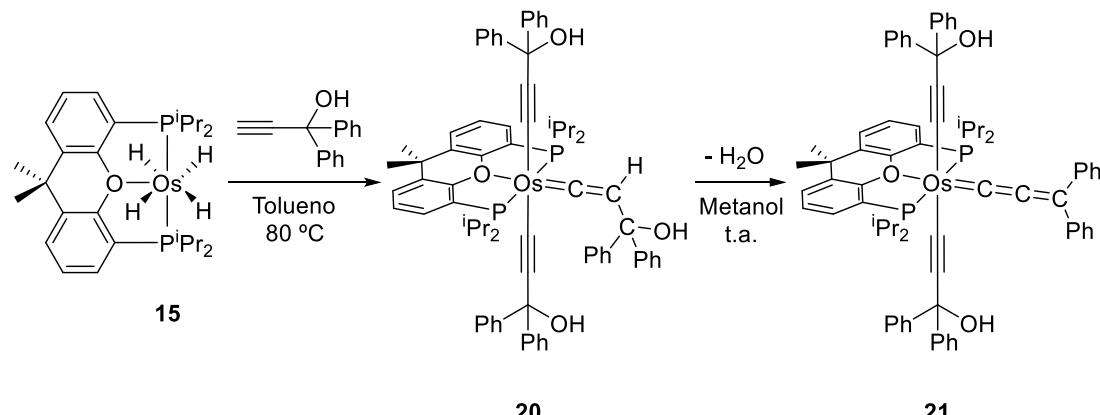
Combinando las ecs. 5 y 8 se obtiene la ec. 9, que es una nueva prueba a favor de la ruta *b*. En efecto, la comparación de las ecs. 4 y 9 revela que $k = k_a K_1 K_2$, es decir, la constante de velocidad experimental k es proporcional a k_a y a las constantes de equilibrio K_1 y K_2 .

$$-\frac{d[15]}{dt} = k_a K_1 K_2 [15][\text{Et}_3\text{SiH}] \quad (9)$$

2.2.3 Reacciones con alquinos.

El tratamiento de disoluciones de **16**, en tolueno, con 4.0 equiv de 1,1-difenil-2-propin-1-ol, a 80 °C, durante 2 h conduce al derivado bis(γ -hidroxialquinilo)-osmio(II)-hidroxivinilideno Os{C≡C—C(OH)Ph₂}₂{=C=CHC(OH)Ph₂} {κ³-P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂] } (**20**), que fue aislado como un sólido marrón, en 52% de rendimiento. En metanol, el ligando hidroxivinileno se deshidrata. La agitación de suspensiones de **20**, en metanol, durante 4 h, a temperatura ambiente genera el complejo alenilideno Os{C≡C—C(OH)Ph₂}₂(=C=C=CPh₂) {κ³-P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂] } (**21**), que fue obtenido como un sólido verde, en 85% de rendimiento (Esquema 26).

Esquema 26. Reacción de **16** con 1,1-difenil-2-propin-1-ol.



El complejo **20** se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 15 muestra su estructura. Con el ligando éter-difosfina dispuesto en modo *mer* (P(1)–Os–P(2) = 162.36(3)°), el poliedro de coordinación definido por los átomos que rodean el centro metálico es el octaedro esperado para una especie d⁶ hexacoordinada. Los ligandos hidroxialquinilo están situados mutuamente *trans*, formando un ángulo C(16)–Os–C(31) de 168.57(12)°, mientras que el grupo hidroxivinilideno (π aceptor) se sitúa en posición relativa *trans* al átomo de oxígeno (π dador) del ligando pincer (C(1)–Os–O(4) = 176.13(10)°). Las distancias de enlace Os–C(16) y Os–C(31) de 2.068(3) Å concuerdan con un enlace simple Os–C(sp)^{170,242,243} y sugieren un bajo grado de retrodonación del átomo de osmio al ligando.²⁴⁴ Como en otros compuestos osmio-vinilideno,^{153,154,245–248} el ligando vinilideno se enlaza al átomo de osmio de forma casi lineal, con un ángulo Os–C(1)–C(2) de 175.2(3)°. Las distancias Os–C(1) y C(1)–C(2) de 1.820(3) y 1.316(4) Å, respectivamente, también están de acuerdo con las descritas para complejos de este tipo y prueban la presencia de enlaces dobles entre los átomos involucrados. En benceno-*d*₆, a temperatura ambiente, el ligando vinilideno gira alrededor del eje metal-vinilideno; comportamiento común para este tipo de compuestos. Como consecuencia, el espectro de

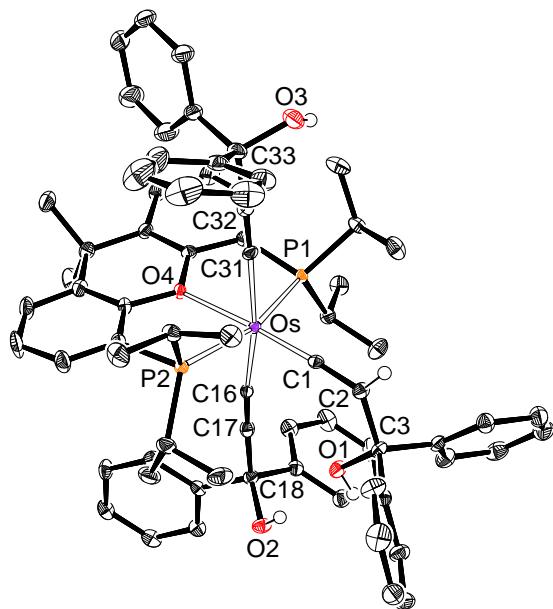


Figura 15. Estructura molecular del compuesto **20** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto C_β -H y OH) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Os-P(1) = 2.3489(7), Os-P(2) = 2.3373(7), Os-O(4) = 2.262(2), Os-C(16) = 2.068(3), Os-C(31) = 2.068(3), Os-C(1) = 1.820(3), C(1)-C(2) = 1.316(4); P(1)-Os-P(2) = 162.36(3), C(1)-Os-O(4) = 176.13(10), C(16)-Os-C(31) = 168.57(12).

RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ revela la presencia de un único tipo de ligando hidroxialquinilo: los átomos de carbono C_α y C_β del triple enlace dan lugar a un triplete ($^2J_{\text{C}-\text{P}} = 11.8 \text{ Hz}$) a 102.0 ppm y un singlete a 152.1 ppm, respectivamente, mientras que las resonancias debidas a los átomos C_α y C_β del ligando vinilideno se observan como dos tripletos, a 291.6 ($^2J_{\text{C}-\text{P}} = 9.1 \text{ Hz}$) y a 111.5 ($^3J_{\text{C}-\text{P}} = 3.8 \text{ Hz}$) ppm. En el espectro de RMN de ^1H , la señal más característica es la debida al átomo de hidrógeno C_β -H del fragmento vinilideno, que aparece a 2.45 ppm como un triplete ($^4J_{\text{H}-\text{P}} = 2.7 \text{ Hz}$). El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ muestra un singlete a 12.7 ppm, como cabe esperar para grupos P^iPr_2 equivalentes.

El complejo **21** también se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 16 muestra el diagrama molecular de esta especie. La geometría alrededor del centro metálico es análoga a la de **20**, con el grupo alenilideno en la posición del ligando hidroxivinilideno. El cumulenilideno C₃ se enlaza al átomo de osmio de modo casi lineal (Os–C(1)–C(2) = 178.7(3)^o y C(1)–C(2)–C(3) = 174.0(4)^o). Las distancias a lo largo de la cadena metal-cumulenilideno de 1.868(4) (Os–C(1)), 1.265(5) (C(1)–C(2)) y 1.311(5) Å (C(2)–C(3)) son similares a las descritas previamente para complejos de este tipo. Los valores de las distancias C(1)–C(2) y C(2)–C(3) sugieren una contribución notable de la forma canónica M⁻–C≡C–C⁺Ph₂ a la estructura del cumulenilideno.^{8,9,12,104,163–166} La

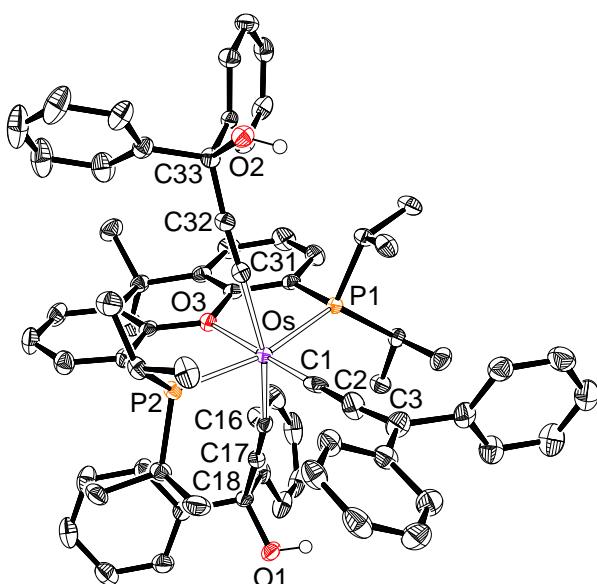


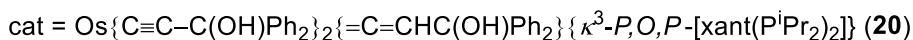
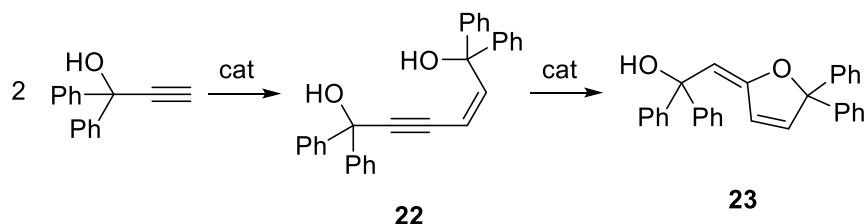
Figura 16. Estructura molecular del compuesto **21** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto OH) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (^o) seleccionados: Os–P(1) = 2.3254(8), Os–P(2) = 2.3337(8), Os–O(3) = 2.246(2), Os–C(16) = 2.067(3), Os–C(31) = 2.067(3), Os–C(1) = 1.868(4), C(1)–C(2) = 1.265(5), C(2)–C(3) = 1.311(5); P(1)–Os–P(2) = 163.46(3), C(1)–Os–O(3) = 177.63(11), C(16)–Os–C(31) = 157.89(12), Os–C(1)–C(2) = 178.7(3), C(1)–C(2)–C(3) = 174.0(4).

cadena C₃ da lugar a tres tripletes en el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, que en benceno-*d*₆ aparecen a 251.3 (C_α, ²J_{C-P} = 10.1 Hz), 247.3 (C_β, ³J_{C-P} = 3.7 Hz) y 154.2 (C_γ, ⁴J_{C-P} = 2.1 Hz) ppm. Otras señales relevantes de este espectro son también dos tripletes a 103.8 ppm (²J_{C-P} = 11.7 Hz) y a 125.4 ppm (³J_{C-P} = 1.2 Hz), que se corresponden con los átomos C_α y C_β del triple enlace de los ligandos hidroxialquinilo. Al igual que **20**, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} contiene un singlete a 13.3 ppm.

El complejo **20** es un miembro de la familia de complejos Os(C≡CR)₂(=C=CHR){κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂] } (R = Ph, ^tBu), que se ha funcionalizado con tres grupos OH. Los compuestos de esta familia bisalquinilo-osmio(II)-vinilideno previamente descritos catalizan eficientemente la dimerización estereoselectiva cabeza-cabeza, con estereoquímica Z, de alquinos terminales, para dar los correspondientes eninos (Z)-RC≡CCH=CHR.¹¹⁸ De acuerdo con esta tendencia, el complejo **16** promueve la dimerización cabeza-cabeza, con estereoquímica Z, de 1,1-difenil-2-propin-1-ol. La transformación tiene lugar a través de la especie activa **20**, que se genera *in situ*. Las reacciones se llevaron a cabo en un sistema cerrado, a 110 y 140 °C, en tolueno, usando un 5 mol % del precursor de osmio. A 110 °C, la dimerización produce selectivamente el enino (Z)-1,1,6,6-tetrafenilhex-2-en-4-ino-1,6-diol (**22**), con un 70% de rendimiento. A 140 °C, el grupo hidroxilo en la posición 1 del enino se adiciona al enlace triple carbono-carbono dando lugar al derivado furanol (E)-2-(5,5-difenilfuran-2(5H)-ilideno)-1,1-difeniletan-1-ol (**23**), con un 80% de rendimiento tras 24 h (Esquema 27).

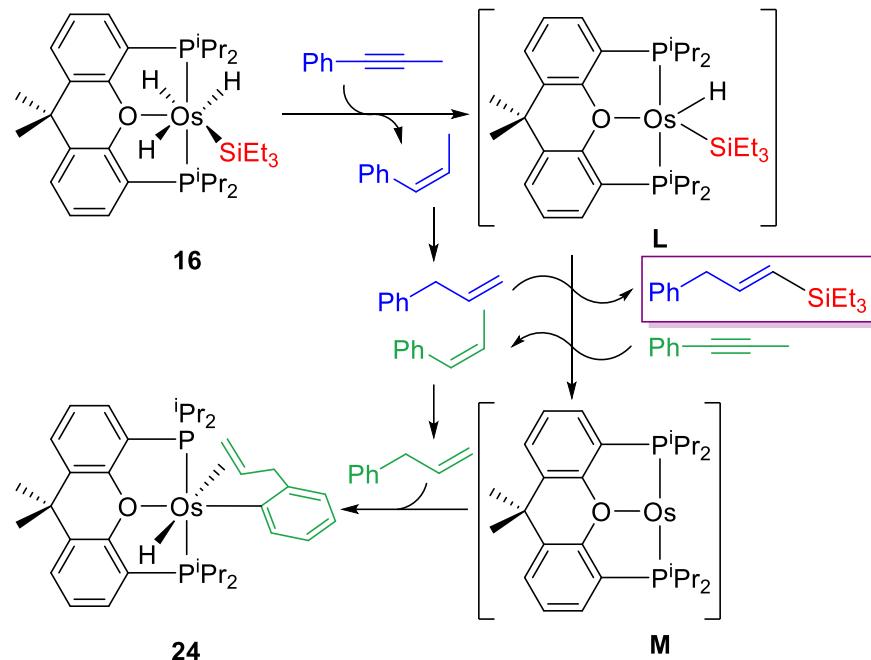
El Esquema 27 muestra un raro ejemplo de reacción catalítica tandem,²⁴⁹ que no tiene precedentes en la química de osmio. El proceso consiste en la dimerización del alquino funcionalizado y la posterior cicloisomerización del eninodiol resultante para generar un interesante furanilidenoetanol. La formación del heterociclo de cinco miembros es destacable, ya que esta estructura está presente en numerosos productos naturales con una

Esquema 27. Dimerización cabeza-cabeza de 1,1-difenil-2-propin-1-ol, con estereoquímica *Z*, y formación de un derivado furanol.



amplia variedad de aplicaciones en distintos campos. Los catalizadores metálicos para la dimerización de alcoholes propargílicos terminales son escasos. Al contrario que **20**, la mayoría de esos catalizadores dan lugar a los productos del acoplamiento cabeza-cabeza con estereoquímica *E*^{250–253} y en algunos casos, a la dimerización cabeza-cola.^{254,255} La formación de alcoholes alquilidenobenzociclobutenilo también se ha observado.²⁵⁶ Los catalizadores para la cicloisomerización de enoles son todavía más escasos,^{257–259} y no tenemos constancia de que se hayan aplicado a dioles.

El complejo **16** también reacciona con alquinos internos como el 1-fenil-1-propino. El tratamiento de sus disoluciones, en tolueno, con 2.0 equiv del alquino, a refluxo, durante 16 h conduce al complejo OsH{κ¹-C_{Ph},η²-[PhCH₂CH=CH₂]} {κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}) (**24**) y al derivado sililado (*E*)-triethyl(3-fenilprop-1-en-1-il)silano. La reacción se puede racionalizar de acuerdo al Esquema 28.

Esquema 28. Reacción de **16** con 1-fenil-1-propino.

El complejo **16** reduciría inicialmente 1.0 equiv del alquino para generar el intermedio insaturado hidruro-osmio(II)-sililo **L** y 1-fenil-1-propeno. Bajo las condiciones de reacción, la olefina generada se isomerizaría de alqueno interno a terminal. A continuación, la especie hidruro-osmio(II)-sililo **L** llevaría a cabo la silitación deshidrogenativa del 3-fenil-1-propeno resultante, en presencia de un segundo equiv de alquino interno, que actuaría como aceptor de hidrógeno. Como resultado, se formaría la olefina silitada en la posición terminal, un intermedio de osmio(0) **M**, y 1-fenil-1-propeno. La isomerización de 1-fenil-1-propeno a 3-fenil-1-propeno, seguida de la activación de un enlace *ortho* C–H del sustituyente fenilo (asistida por el doble enlace C–C y promovida por el intermedio **M**), darían lugar finalmente al producto organometálico.

El complejo **24** se aisló como un sólido amarillo, con un 65% de rendimiento, y se caracterizó mediante difracción de rayos X. La Figura 17 muestra el diagrama molecular del complejo. La coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un

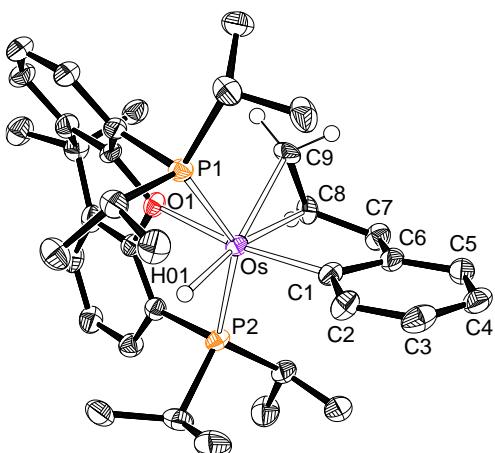


Figura 17. Estructura molecular del compuesto **24** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto el hidruro y los átomos de hidrógeno olefínicos) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.2926(15), Os–P(2) = 2.2981(16), Os–O(1) = 2.254(4), Os–C(1) = 2.055(6), Os–C(8) = 2.173(6), Os–C(9) = 2.178(6); P(1)–Os–P(2) = 141.44(6), O(1)–Os–C(1) = 168.0(2).

octaedro muy distorsionado. La distorsión es consecuencia de la repulsión estérica entre los grupos $\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$ del ligando éter-difosfina (que se encuentra coordinado en modo *mer*) y el enlace olefínico C(8)–C(9). Esto explica por qué solamente una de las dos olefinas generadas en la reacción se ancla selectivamente al metal, se trata de la olefina con menor impedimento estérico en el doble enlace C–C (el alqueno terminal). La disposición casi paralela del enlace olefínico C(8)–C(9) respecto al eje P(1)–Os–P(2) disminuye el ángulo de mordedura de la fosfina a $141.44(6)^{\circ}$ (un valor muy alejado del ideal de 180°). De acuerdo con el carácter concertado de la adición oxidante del enlace C–H, el ligando hidruro H(01) está dispuesto en posición relativa *cis* respecto al átomo de carbono metalado C(1), del grupo fenilo. El átomo de oxígeno del ligando difosfina está coordinado en posición relativa *trans* respecto al grupo fenilo (O(1)–Os–C(1) = $168.0(2)^{\circ}$), mientras que el enlace C(8)–C(9) se sitúa *trans* respecto al ligando H(01). El

enlace C(8)–C(9) se coordina al átomo de osmio de forma simétrica, mostrando longitudes prácticamente iguales para los enlaces Os–C(8) y Os–C(9), de 2.173(6) y 2.178(6) Å, respectivamente. La coordinación causa un alargamiento significativo del doble enlace C–C, como cabe esperar según el modelo de enlace Chatt-Dewar-Ducanson. Es decir, la longitud del enlace C(8)–C(9) de 1.424(9) Å, es notablemente más larga que las observadas habitualmente para los enlaces dobles C–C libres (1.34 Å aprox.).²⁶⁰ De acuerdo con la fuerte adición de este enlace al centro metálico, las resonancias correspondientes a los átomos de carbono C(8) y C(9) se observan a campos significativamente altos en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, en benceno-*d*₆, a 41.0 y 36.3 ppm, respectivamente. En la misma línea, las señales debidas a los átomos de hidrógeno asociados aparecen a 3.67 (C(8)H), y 2.49 y 1.84 (C(9)H₂) ppm en el espectro de RMN de ¹H. La resonancia debida al ligando hidruro se observa a –7.15 ppm, como un doblete de dobletes, con constantes de acoplamiento H–P de 33.0 y 37.4 Hz. Los grupos PⁱPr₂ del ligando pincer son inequivalentes dada la asimetría impuesta por la olefina coordinada. Así, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ contiene un sistema de espín AB centrado a 36.2 ppm y definido por $\Delta\nu = 726$ Hz y $J_{\text{A–B}} = 164$ Hz.

2.2.4 Conclusiones

El complejo tetrahidruro OsH₄{ κ^3 -*P,O,P*-[xant(PⁱPr₂)₂]} (**15**) activa el enlace Si–H de silanos terciarios para formar derivados sililo-osmio(IV)-trihidruro, a pesar de su carácter coordinativamente saturado. Un estudio minucioso del mecanismo de la reacción señala que la activación tiene lugar gracias a la naturaleza hemilábil del ligando éter-difosfina, que disocia su átomo de oxígeno, para permitir la coordinación del enlace Si–H del silano. La posterior adición oxidante del enlace coordinado, seguida de la eliminación reductora de hidrógeno molecular, da lugar a los compuestos polihidruro saturados. El estudio

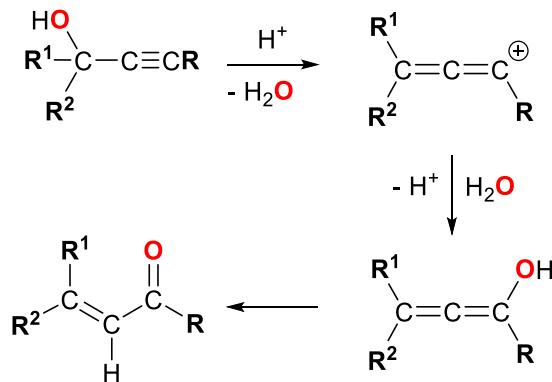
cinético de la adición junto con el efecto isotópico primario observado, demuestran que la ruptura del enlace Si–H es la etapa determinante de la velocidad.

Estos complejos sililo-osmio(IV)-trihidruro promueven un proceso catalítico tandem, que convierte 1,1-difenil-2-propin-1-ol en un interesante derivado furanilidenooctanol, a través de un intermedio (*Z*)-eninodiol. La catálisis ocurre mediante la formación de un derivado bis(γ -hidroxialquinilo)-osmio(II)-hidroxivinilideno Os{C≡C–C(OH)Ph₂}₂{=C=CHC(OH)Ph₂}{{ κ^3 -P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}} (**20**), que ha sido aislado y totalmente caracterizado. La deshidratación del grupo hidroxivinilideno de este complejo da lugar a un derivado alenilideno.

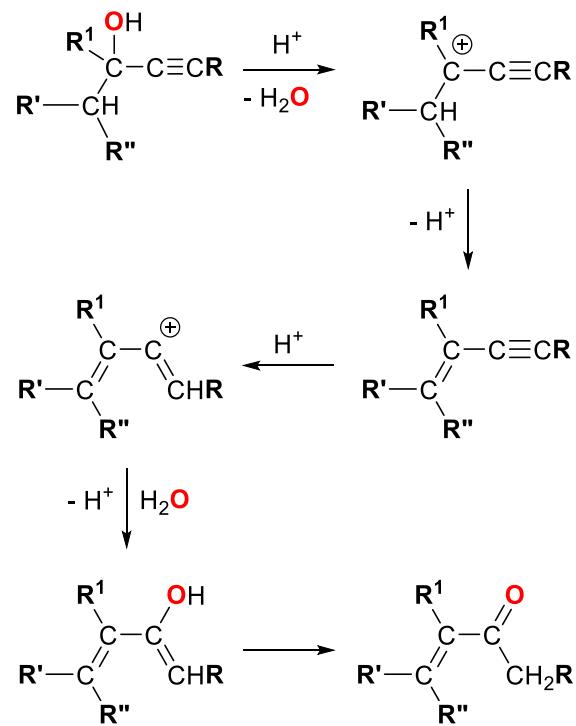
Podemos decir en resumen, que un complejo tetrahidruro de osmio(IV), estabilizado por un ligando éter-difosfina de tipo pincer, promueve la activación del enlace Si–H de los silanos. La activación genera una familia de derivados sililo-osmio(IV)-trihidruro, que muestran una interesante reactividad frente a alquinos, incluida la transformación catalítica de 1,1-difenil-2-propin-1-ol a (*E*)-2-(5,5-difenilfuran-2(5*H*)-ilideno)-1,1-difeniletan-1-ol.

2.3 Reordenamiento de tipo Rupe interceptado por una cicloadición Diels–Alder sobre osmio

La combinación de las funciones alquino e hidroxilo próximas entre sí en una misma molécula, como sucede en los alcoholes propargílicos (R–C≡C–C(OH)R¹R² en el Esquema 29), resulta muy útil en el ámbito de la química orgánica, especialmente en procesos tandem y de síntesis *one-pot*.^{2,3,261–263} Entre las transformaciones más relevantes de estas moléculas, cabe mencionar los reordenamientos a compuestos carbonilo α,β -insaturados, por su gran potencial sintético.²⁶⁴ Se conocen dos tipos de isomerizaciones de esta clase: Meyer-Schuster y Rupe (a y b respectivamente en el Esquema 29),^{265,266}

Esquema 29. Reordenamientos de Meyer-Schuster (a) y Rupe (b).**a) Reordenamiento de Meyer-Schuster****b) Reordenamiento de Rupe**

$$\text{R}^2 = \text{CHR}'\text{R}''$$



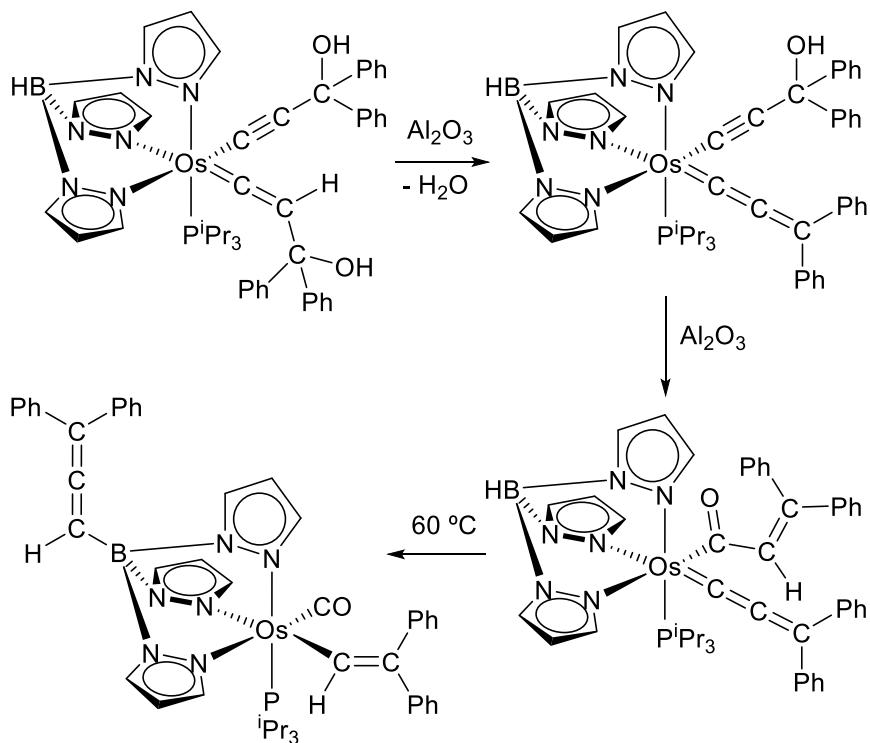
que son relevantes desde el punto de vista de la preparación de fármacos y productos naturales.²⁶⁷⁻²⁷¹ El primero de ellos es el más común; implica migraciones 1,3 de oxígeno y 1,4 de hidrógeno.²⁷²⁻²⁷⁷ El reordenamiento de Rupe está limitado a las moléculas que contienen un enlace C-H en la posición β respecto al grupo hidroxilo ($\text{R}^2 = \text{CHR}'\text{R}''$). Al

contrario que el reordenamiento de Meyer-Schuster, la migración del átomo de oxígeno tiene lugar al átomo de carbono vecino; además, se producen dos migraciones 1,4 de hidrógeno.^{278–280} Ambas isomerizaciones son el resultado de una secuencia de reacciones de deshidratación-hidratación. La deshidratación se ha promovido tradicionalmente con ácidos y bases de Brønsted.^{265,266,280,272–279} Sin embargo, se ha observado recientemente que la catálisis con metales de transición es un método más selectivo y eficiente para llevar a cabo la secuencia completa.²⁸¹

Los complejos metal-(γ -hidroxialquinilo) son los equivalentes organometálicos de los alcoholes propargílicos. Formalmente, resultan de reemplazar el sustituyente R del átomo de carbono C(sp) por el metal de transición y sus ligandos ($L_nM-C\equiv C-C(OH)R^1R^2$). A pesar de que los derivados metal-alquinilo forman una de las familias más importantes de complejos de metales de transición,^{244,282–286} los compuestos metal-(γ -hidroxialquinilo) han despertado relativamente poco interés.^{287–292} La escasa atención que esta clase de complejos recibe se debe en parte a su alta tendencia a perder el grupo hidroxilo para formar especies alenilideno;^{5,136,166,191,293} compuestos que son los intermedios clave en la isomerización de alcoholes propargílicos a cetonas o aldehídos α,β -insaturados, catalizada por complejos de metales de transición.²⁸¹ Sin embargo, la transformación Meyer-Schuster de derivados metal-(γ -hidroxialquinilo) en sus isómeros acilo α,β -insaturados rara vez se ha observado.^{42,165} Esto parece deberse a que una vez formado el intermedio alenilideno, el ataque del grupo OH desprendido al átomo de carbono C_α requiere un carácter fuertemente electrofílico de la cadena C_3 ; característica que solo se puede alcanzar con la presencia de coligandos ácidos en la esfera de coordinación del centro metálico.²⁹⁴ De acuerdo con este hecho, el ligando γ -hidroxialquinilo del complejo OsTp{C≡C—C(OH)Ph₂} {=C=CH—C(OH)Ph₂}(PⁱPr₃) (Tp = hidrurotris(pirazolil)borato) solo isomeriza al grupo acilo α,β -insaturado

correspondiente cuando el ligando hidroxivinilideno se deshidrata a alenilideno, que es más ácido. Desafortunadamente, el enlace B–H del escorpíonato es un gancho de garra capaz de extraer el ligando alenilideno de la esfera de coordinación del metal, mediante la hidroboración del doble enlace Os–C_α. La extracción causa la ruptura del grupo acilo debido a la desinserción del grupo carbonilo (Esquema 30),⁴² lo que impide estudiar el comportamiento conjunto de ambos fragmentos orgánicos; alenilideno y acilo α,β -insaturado. No se ha descrito hasta el momento ningún reordenamiento Rupe para los compuestos metal-(γ -hidroxialquinilo).

Esquema 30. Reordenamiento de Meyer-Schuster en un derivado metal(γ -hidroxialquinilo).



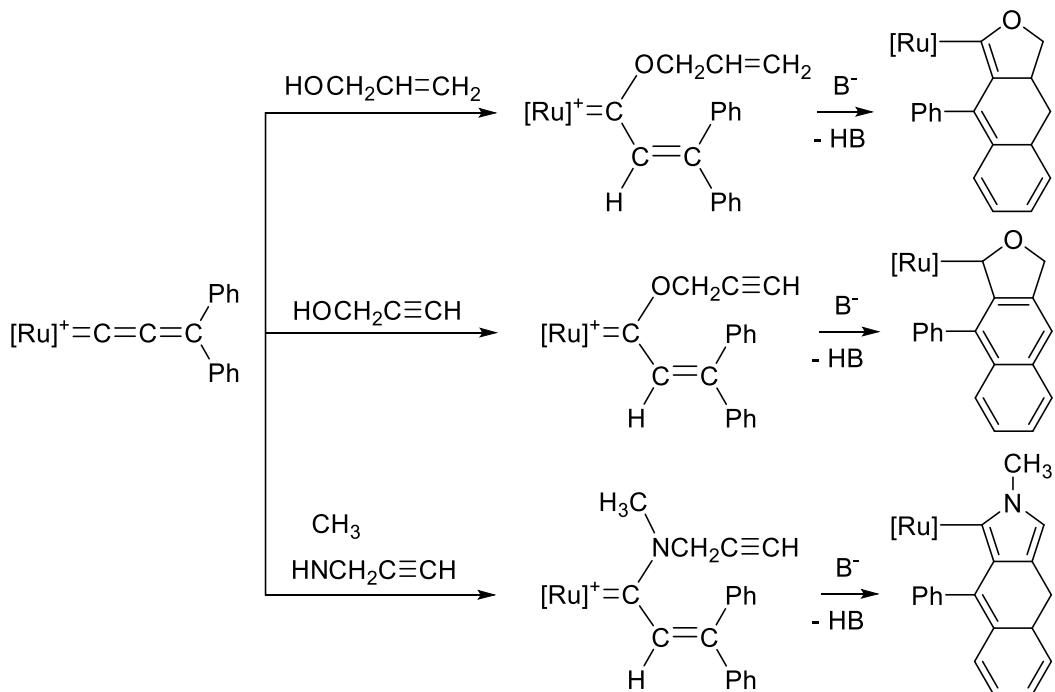
La extracción del ligando alenilideno por la *cola-garra* del escorpíonato es sin duda un hecho desafortunado. Como hemos visto, los grupos alenilideno son potentes herramientas en síntesis organometálica. Su uso permite formar una amplia variedad de

enlaces C–C y C–heteroátomo en la esfera de coordinación del metal de manera simple, lo que ha dado lugar a novedosos y sofisticados ligandos,^{1,6,137,295} que de otra manera serían inaccesibles. Los tres dobles enlaces de la unidad metal-cumulenilideno son propensos a participar en reacciones de cicloadición;^{8,9,15,163,296–298} incluidas las reacciones de tipo Diels–Alder con dienos. Tradicionalmente, el enlace C_β–C_γ de la cadena C₃ actúa como dienófilo.¹⁴ En este contexto, debe señalarse el comportamiento del ligando difenilalenilideno de la sal [Ru(η⁵-C₅H₅) (=C=C=CPh₂)(CO)(PⁱPr₃)]BF₄. A diferencia de lo observado en las cicloadiciones Diels–Alder tradicionales, el ligando difenilalenilideno del catión de esta sal de rutenio utiliza el enlace C_β–C_γ de la cadena C₃ y el doble enlace conjugado C–C de uno de sus sustituyentes fenilo como un dieno conjugado, en sus reacciones con alcoholes alílicos²⁹⁹ y propargílicos,³⁰⁰ además de con aminas propargílicas.³⁰¹ Las adiciones de los sustratos orgánicos a la cadena insaturada C₃ del catión organometálico inicialmente genera ligandos carbeno del tipo Fischer α,β-insaturados, que evolucionan a los respectivos ligandos naftofuranilo y naftopirrolilo en presencia de una base (Esquema 31).

El complejo **21** descrito en el apartado anterior contiene una cadena alenilideno y dos ligandos γ-hidroxialquinilo que en principio podrían isomerizar a grupos acilo. Por tanto, nos ofrece la posibilidad que el sistema escorpíonato OsTp{C≡C–C(OH)Ph₂} {=C=CH=CPh₂} (PⁱPr₃) nos negó.

Este apartado describe el descubrimiento de una nueva reacción orgánica en la esfera de coordinación de un metal de transición que involucra ligandos γ-hidroxialquinilo y difenilalenilideno. El acoplamiento entre ellos genera una 1-naftilcetona ortometalada. Su formación es el resultado de una reordenación en uno de los ligandos γ-hidroxialquinilo, poco frecuente del tipo Rupe. El producto de esta reorganización es interceptado por el grupo difenilalenilideno, mediante una reacción de tipo Diels–Alder.

Esquema 31. Reacciones del ligando difenilalenilideno de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ con un alcohol alílico, un alcohol propargílico y *N*-metilpropargilamina.

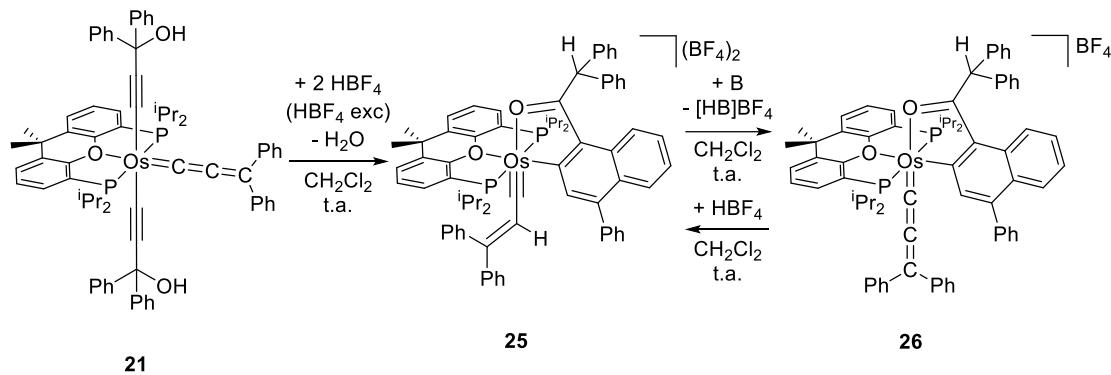


2.3.1 Descubrimiento de la reacción orgánica: complejos alquenilalquilidino y alenilideno estabilizados por una 1-naftilcetona ortometalada.

Decidimos tratar el complejo **21** con HBF₄, dado que los ligandos, γ-hidroxialquinilo y alenilideno, son reactivos frente a ácidos. Su agitación en diclorometano, durante 1 h, a temperatura ambiente, en presencia de 5.0 equiv del ácido da lugar a la sal $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O},\text{C-[O=C(CHPh₂)-naftil-Ph]}\}(\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2)\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant(P}^i\text{Pr}_2)_2]\}](\text{BF}_4)_2$ (**25**), que se aisló como un sólido marrón con un 82% de rendimiento. El dicitación contiene dos nuevos ligandos: un alquenilalquilidino y una 1-naftilcetona ortometalada. El primero de ellos es el resultado de la extracción del grupo hidroxilo de uno de los ligandos γ-hidroxialquinilo, y la posterior protonación del alenilideno resultante. El segundo es consecuencia del

acoplamiento del otro ligando γ -hidroxialquinilo con el alenilideno inicial, seguido del reordenamiento del fragmento resultante mediante una carbociclación y una migración 1,2 del átomo de oxígeno. La protonación del intermedio alenilideno, generado por la abstracción del grupo OH del ligando γ -hidroxialquinilo original, es reversible e independiente de la formación de la 1-naftilcetona. Así, el tratamiento de las disoluciones de **25**, en diclorometano, con un ligero exceso de (piperidinometil)poliestireno, durante 1 h, a temperatura ambiente conduce al complejo alenilideno $[\text{Os}\{\kappa^2-O,C-\text{[O=C(CHPh}_2\text{-naftil-Ph]}\}(\text{=C=C=CPh}_2)\{\kappa^3-P,O,P-\text{xant(P}^i\text{Pr}_2)_2\}]\text{BF}_4^-$ (**26**), resultado de la desprotonación del ligando alquenilalquilidino de **25**. La adición de 1.0 equiv de HBF_4 a disoluciones de **26** en diclorometano regenera la especie **25** (Esquema 32).

Esquema 32. Formación de **25** y **26** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.



B = (piperidinometil)poliestireno

El complejo **26** se aisló como cristales marrones, aptos para un análisis mediante difracción de rayos X, en un 79% de rendimiento. La estructura del catión de la sal (Figura 18) demuestra la formación de la cetona ortometalada, mediante el acoplamiento de los ligandos γ -hidroxialquinilo y difenilalenilideno. El nuevo ligando actúa con un ángulo de mordedura C(1)–Os–O(1) de $76.15(11)^\circ$. Como hemos comentado anteriormente, la éter-difosfina muestra una gran flexibilidad, lo que le permite modificar su modo de

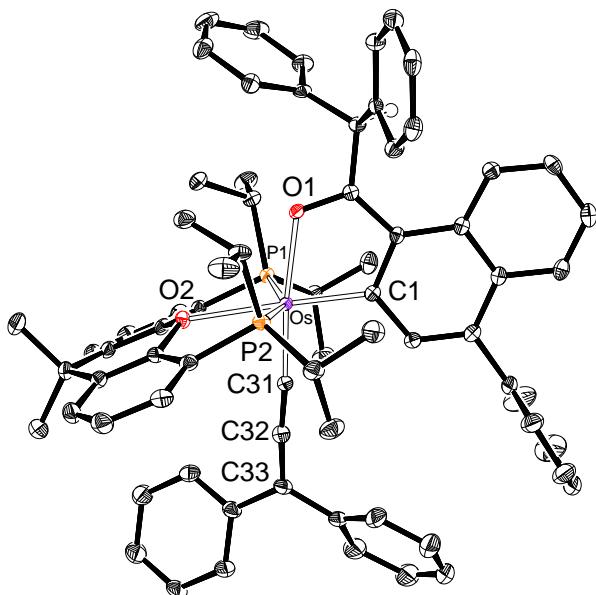


Figura 18. Vista del catión de la sal **26** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto CHPh₂) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.3275(8), Os–P(2) = 2.3519(8), Os–O(1) = 2.140(2), Os–O(2) = 2.367(2), Os–C(1) = 1.971(3), Os–C(31) = 1.889(3), C(31)–C(32) = 1.262(5), C(32)–C(33) = 1.354(5); P(1)–Os–P(2) = 154.89(3), C(1)–Os–O(2) = 178.04(11), O(1)–Os–C(31) = 173.51(11), Os–C(31)–C(32) = 174.7(3), C(31)–C(32)–C(33) = 173.1(4).

coordinación para adaptarse a los requerimientos estructurales del resto de coligandos.^{101,117–122} En este caso, mantiene la coordinación *mer* del precursor **21**, pero reduce significativamente el ángulo P(1)–Os–P(2), a 154.89(3) $^{\circ}$, frente al valor de 162.36(3) $^{\circ}$ observado en **21**. Así, el poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro fuertemente distorsionado, con el átomo de oxígeno del ligando difosfina dispuesto en posición *trans* respecto al átomo de carbono metalado de la cetona (C(1)–Os–O(2) = 178.04(11) $^{\circ}$), y el átomo de oxígeno de la cetona dispuesto en posición *trans* respecto al ligando alenilideno (O(1)–Os–C(31) = 173.51(11) $^{\circ}$). El cumulenilideno se coordina al metal de forma casi lineal, con ángulos Os–C(31)–C(32) y C(31)–C(32)–C(33) de 174.7(3) $^{\circ}$ y 173.1(4) $^{\circ}$, respectivamente. Las

distancias Os–C(31), C(31)–C(32) y C(32)–C(33) de 1.889(3), 1.262(5) y 1.354(5) Å, respectivamente, concuerdan con la formulación de alenilideno y señalan una notable contribución de la forma canónica $[M]^- - C \equiv C - C^+ Ph_2$ al enlace metal-cumulenilideno.^{8,9,12,104,163–166}

La presencia de un ligando alquenilalquilidino en **25** se confirmó mediante los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, en diclorometano, a temperatura ambiente, de la sal. Al igual que otros compuestos que contienen un grupo alquenilalquilidino,^{158,182,302,303} el espectro de RMN de 1H contiene la señal característica debida al átomo de hidrógeno ácido $C(sp^2)-H$, a 5.95 ppm, mientras que el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ muestra el triplete característico ($^2J_{C-P} = 7.6$ Hz) correspondiente al átomo de carbono $C(sp)$ a 281.9 ppm y dos singletes a 151.8 y 130.5 ppm asignados a la unidad olefina. Otras señales de este espectro que pueden destacarse son las características de la cetona ortometalada, que aparecen a 208.2 y 180.9 ppm y fueron adscritas al grupo carbonilo y al átomo de carbono metalado, respectivamente. El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ muestra un singlete a 33.8 ppm debido a los grupos P^+Pr_2 equivalentes. Los espectros de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{31}P\{^1H\}$ de **26** son consistentes con la estructura de la Figura 18. El espectro de RMN de 1H no contiene ninguna señal debida al protón $C(sp^2)-H$, en la región alrededor de 6 ppm, como era de esperar tras la desprotonación, mientras que el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ muestra las tres señales características debidas a la cadena C_3 , a 268.7 (C_α), 241.5 (C_β) y 153.2 (C_γ) ppm. De acuerdo con lo observado para **25**, las resonancias correspondientes al grupo carbonilo y al átomo de carbono metalado de la cetona, aparecen en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ a 204.9 y 188.9 ppm. En el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ se observa un singlete a 32.5 ppm.

2.3.2 Formación de un ligando fluoroalquenilnaftilo.

Es bien conocido que la disminución de la densidad electrónica del centro metálico favorece el acoplamiento de ligandos carbono dadores en la esfera de coordinación de un átomo de osmio. Este acoplamiento está particularmente favorecido cuando el átomo de osmio forma un enlace sencillo con uno de ellos y un enlace múltiple con otro.¹⁶¹ Por tanto, se podría pensar que el complejo **26** debería ser accesible directamente desde **21**, mediante la adición de la cantidad estequiométrica de HBF₄. El ácido promovería la extracción del grupo hidroxilo de uno de los ligandos γ -hidroxialquinilo. Así, el ligando alenilideno resultante provocaría la acidificación del centro metálico, lo que debería permitir la migración del segundo ligando γ -hidroxialquinilo al alenilideno inicial, y posteriormente la formación de la cetona. Con objeto de comprobar esta hipótesis y de atrapar los posibles intermedios de la reacción, llevamos a cabo la protonación de **21** con 1.0 equiv del ácido, en dietil éter, a temperatura ambiente. Para nuestra sorpresa, el átomo de carbono C _{β} de la cadena C₃ del ligando alenilideno resultó ser un centro nucleófilo más fuerte que el grupo hidroxilo de los ligandos γ -hidroxialquinilo. En consecuencia, la protonación produjo la precipitación inmediata del derivado alquenilalquilidino [Os{C≡C–C(OH)Ph₂}₂(≡C–CH=CPh₂)_{{κ³-P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]}}]BF₄ (**27**), que mantiene ambos ligandos γ -hidroxialquinilo intactos (Esquema 33).}

La sal se aisló como un sólido marrón, en un 77% de rendimiento, y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura tiene dos cationes químicamente iguales, pero cristalográficamente independientes, en la unidad asimétrica. La Figura 19 muestra la estructura de uno de ellos, que confirma la protonación selectiva del ligando alenilideno. La formación del ligando alquenilalquilidino está soportada por las distancias relativamente cortas del enlace Os–C(1), de 1.742(10) y 1.746(9) Å, que están de acuerdo con la formulación de triple enlace,¹⁶² y los siguientes hechos, que concuerdan con la

Esquema 33. Complejo **27** como intermedio de la formación de **25**.

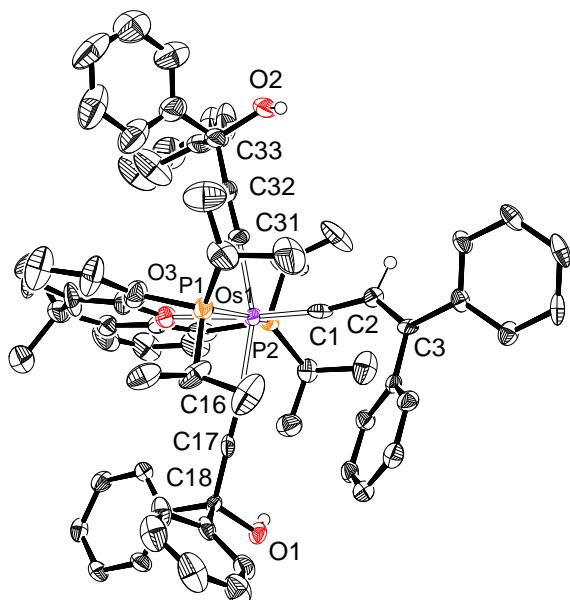
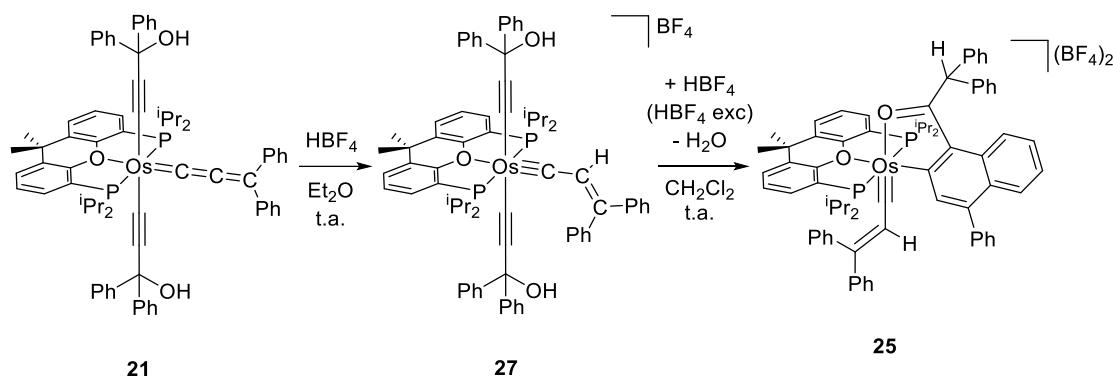


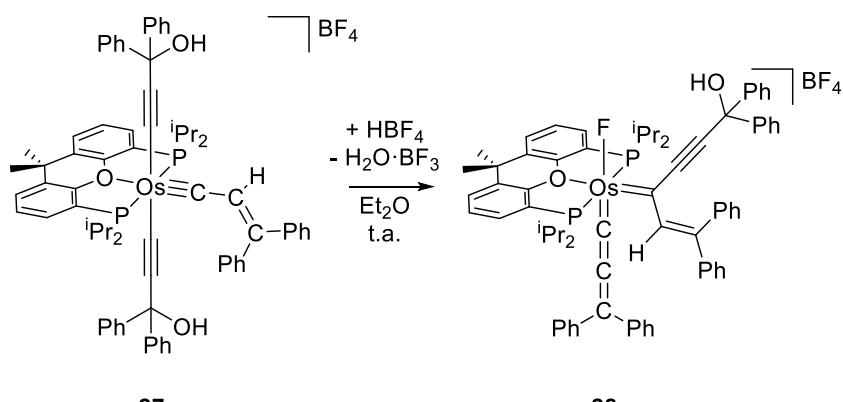
Figura 19. Vista de uno de los cationes cristalográficamente independientes de la unidad asimétrica de la sal **27** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto OH y Os≡C–CH) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Os(1)–P(1) = 2.377(3), 2.388(2); Os(1)–P(2) = 2.375(3), 2.386(2); Os(1)–O(3) = 2.322(6), 2.305(6); Os(1)–C(1) = 1.742(10), 1.746(9); Os(1)–C(16) = 2.077(9), 2.018(10); Os(1)–C(31) = 2.050(10), 2.066(9); C(1)–C(2) = 1.394(13), 1.394(14); C(2)–C(3) = 1.372(12), 1.343(17); P(1)–Os(1)–P(2) = 159.13(9), 159.40(9); C(1)–Os(1)–O(3) = 175.4(3), 173.7(4); C(16)–Os(1)–C(31) = 159.9(4), 161.9(4); Os(1)–C(1)–C(2) = 170.5(7), 167.4(9).

presencia de un sustituyente alquenilo: los átomos de carbono C(1) y C(2) están separados por 1.394(13) y 1.398(14) Å, las distancias del enlace C(2)–C(3) son 1.372(12) y 1.343(17) Å y los ángulos alrededor de los átomos C(2) y C(3) tienen valores en el rango 113-126°. Al igual que el ligando alenilideno de **21**, el grupo alquenilalquilidino está situado en posición *trans* al átomo de oxígeno del ligando difosfina, que se coordina de modo *mer*, en una disposición casi octaédrica de átomos dadores alrededor del centro de osmio. El ángulo C(1)–Os–O(3) presenta valores de 175.4(3) y 173.7(4)°, mientras que los ángulos P(1)–Os–P(2) de 159.13(9) y 159.40(9)° tienen valores intermedios entre los observados en los complejos **21** y **26**. Los ligandos hidroxialquinilo se disponen en posición mutuamente *trans* con ángulos C(16)–Os–C(31) de 159.9(4) y 161.9(4)°. Las distancias osmio-alquinilo están en el rango 2.018(10)-2.077(9) Å, que es consistente con un enlace sencillo Os–C(sp).^{170,242,243} Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de la sal, en diclorometano-*d*₂, a temperatura ambiente también confirman la protonación del ligando alenilideno. La formación de un grupo alquenilalquilidino en la reacción es indiscutible debido a la presencia de un singlete a 5.62 ppm, característico del átomo de hidrógeno C(sp²)–H de una unidad alquenilo, en el espectro de ¹H. El espectro de ¹³C{¹H} muestra un triplete (²J_{C-P} = 5.1 Hz) a 278.8 ppm, debido al átomo de carbono C(1), y dos singletes a 167.2 y 130.4 ppm, correspondientes a los respectivos átomos C(2) y C(3). De acuerdo con la presencia de dos grupos PⁱPr₂ equivalentes, el espectro de ³¹P{¹H} contiene un singlete a 37.3 ppm.

El complejo **27** es efectivamente una especie intermedia en la formación de **25**, a partir de **21**. De hecho, la adición de 4.0 equiv de HBF₄ a las disoluciones de **27**, en diclorometano, da **25** (Esquema 33). De acuerdo con el Esquema 32, el complejo **25** también se puede formar mediante la protonación de **26**. La diferencia entre los cationes de las sales **26** y **27** es una molécula de agua. Sin embargo, **27** es inerte en diclorometano,

en ausencia de ácido, por varias semanas; no muestra evidencias significativas de descomposición. Esto sugiere que la deshidratación de **27** para dar **26** es un proceso catalizado por el ácido. Para confirmar esta hipótesis, llevamos a cabo la protonación estequiométrica de **21** con un pequeño exceso de ácido, entre 0.1 y 1.0 equiv. La protonación de **21**, en dietil éter, con 2.0 equiv de HBF_4 también produce la precipitación instantánea de **27**. Sin embargo, la agitación de dicha suspensión, durante 3 h, a temperatura ambiente no provoca la deshidratación de **27**, sino su evolución al derivado [OsF $\{=\text{C}[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2]-\text{CH}=\text{CPh}_2\}(\equiv\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}] \text{BF}_4^-$ (**28** en Esquema 34). El complejo **28** es el resultado del intercambio formal del grupo hidroxilo de uno de los ligandos γ -hidroxialquinilo de **27** por un anión fluoruro. Este último proviene del exceso de anión $[\text{BF}_4]^-$ presente en la suspensión. La abstracción del grupo OH transforma el ligando γ -hidroxialquinilo en alenilideno. La transformación promueve la migración esperada del otro ligando γ -hidroxialquinilo desde el centro metálico al átomo de carbono del triple enlace Os–C, como consecuencia de la acidificación del centro metálico. La vacante de coordinación, generada en el metal como resultado de la migración, es ocupada por un anión fluoruro.

Esquema 34. Formación del complejo 28.



La sal **28** se aisló como un sólido rojo en un 80% de rendimiento, y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 20 muestra la estructura del catión, que recuerda a la del catión de la sal **27**. De manera consistente con la secuencia de eventos mencionados anteriormente, los átomos dadores que no están implicados en la migración no experimentan cambios respecto a las posiciones iniciales, en la esfera de coordinación del metal. La geometría alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado, en el que la difosfina se coordina en modo *mer* ($P(1)-Os-P(2) = 158.18(5)^\circ$), con el átomo de oxígeno dispuesto en posición *trans* al ligando alquenil-(γ -hidroxialquinilo)alquilideno ($O(2)-Os-C(1) = 175.52(19)^\circ$), mientras que el

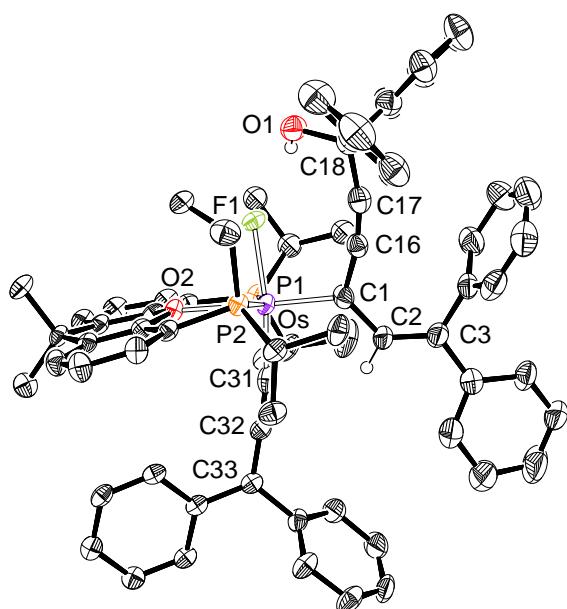


Figura 20. Vista del catión de la sal **28** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto OH y $Os \equiv C - CH$) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: $Os-P(1) = 2.3948(15)$, $Os-P(2) = 2.3731(15)$, $Os-O(2) = 2.300(4)$, $Os-F(1) = 2.095(3)$, $Os-C(1) = 1.948(6)$, $Os-C(31) = 1.885(6)$, $C(1)-C(2) = 1.442(8)$, $C(2)-C(3) = 1.360(9)$, $C(31)-C(32) = 1.256(8)$, $C(32)-C(33) = 1.355(8)$; $P(1)-Os-P(2) = 158.18(5)$, $C(1)-Os-O(2) = 175.52(19)$, $F(1)-Os-C(31) = 170.54(19)$, $Os-C(31)-C(32) = 173.4(5)$, $C(31)-C(32)-C(33) = 172.1(6)$.

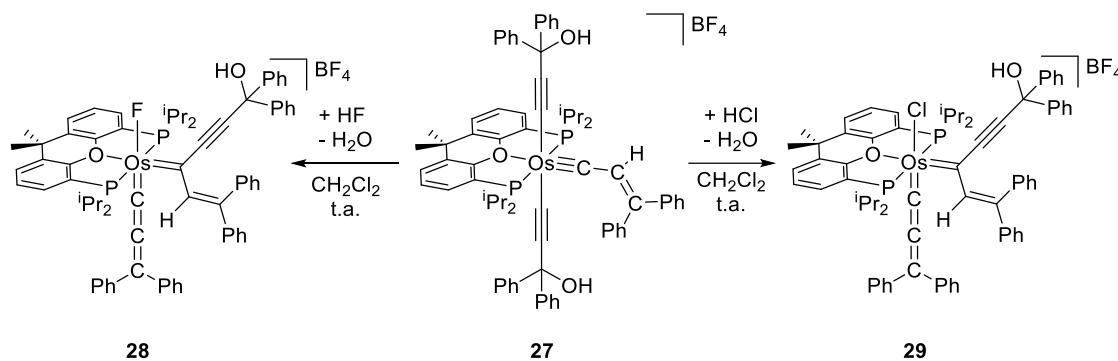
átomo de flúor se sitúa *trans* al ligando alenilideno ($\text{F}(1)\text{--Os--C}(31) = 170.54(19)^\circ$). La longitud del enlace osmio-alquilideno ($\text{Os--C}(1) = 1.948(6)$ Å) confirma la formulación de doble enlace.^{167–169} Las distancias y ángulos en los sustituyentes son las esperadas de acuerdo a su naturaleza (ver el pie de la Figura 20). La coordinación del ligando alenilideno presenta parámetros geométricos similares a los comentados previamente para **26**. La transformación de **27** a **28** también se hace evidente en los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del sólido rojo, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente. La característica más destacable del espectro de ^1H es el desplazamiento químico de la señal correspondiente al átomo de hidrógeno $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}$ del sustituyente alquenilo del ligando alquilideno, que aparece a 9.00 ppm; 3 ppm desplazado a campo bajo con respecto a **27**. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la señal debida al átomo de carbono C(1) del ligando alquilideno se observa a 235.2 ppm, mientras que las asignadas a los carbonos C(31), C(32) y C(33) del alenilideno aparecen a 265.9, 239.8 y 152.9 ppm, respectivamente. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un doblete ($^2J_{\text{P--F}} = 31.2$ Hz) a 35.7 ppm, como es de esperar para grupos P^iPr_2 equivalentes, dispuestos en posición *cis* respecto a un átomo de flúor. En el espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, la característica más notable es la presencia de un triplete a –209.7 ppm, consistente con la presencia del ligando fluoruro.

El catión de la sal **28** y su formación son destacables, ya que se han estabilizado muy pocos complejos organometálicos con enlaces Os–F.^{8,150,153} El fluoruro es un ligando π -dador fuerte. Por tanto, la estabilización de sus derivados de metales de transición requiere la presencia de coligandos π -aceptores en la esfera de coordinación del metal.³⁰⁴ El grupo de Braun ha estabilizado recientemente un interesante fluoruro de platino, con la ayuda de ligandos fosfina sustituidas con 2-(3-metil)indolilo, que promueve la hidrofluoración catalítica de alquinos.³⁰⁵ El ácido tetrafluoroborónico se ha utilizado para fluorar compuestos metálicos^{8,150,153,306–309} y moléculas orgánicas.³¹⁰ Sin embargo, el uso de

fluoruro de hidrógeno es un método más común para llevar a cabo estas reacciones.³¹¹⁻³¹³

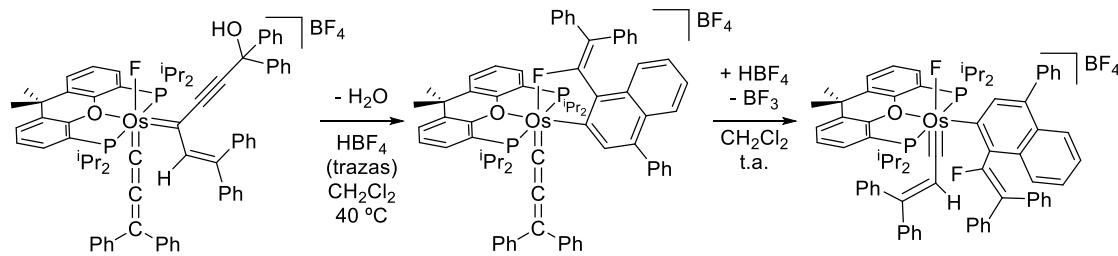
De hecho, la adición de la cantidad estequiométrica de $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ a **27** en diclorometano es un método más rápido y limpio, para obtener **28** de forma casi cuantitativa, que trata **21** con HBF_4 . Al igual que HF, la molécula HCl reacciona con **27** para dar el compuesto análogo con un ligando cloruro, $[\text{OsCl}\{=\text{C}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})\text{Ph}_2)-\text{CH}=\text{CPh}_2\}(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)\{\kappa^3-\text{P}(\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2])\}]\text{BF}_4$ (**29**). La sal **29** se aisló como un sólido rojo con un 82% de rendimiento (Esquema 35). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **29**, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente son similares a los del compuesto **28**. El espectro de ^1H muestra la resonancia debida al átomo de hidrógeno $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{H}$ de la unidad alquenilo del ligando alquilideno a 8.84 ppm, mientras que el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contiene la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del alquilideno a 225.8 ppm, y las debidas a los átomos de carbono del ligando alenilideno a 261.6 (C_α), 234.7 (C_β) y 150.9 (C_γ) ppm. Un singlete a 27.2 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es también característico de este compuesto. Los cationes de las sales **28** y **29** son ejemplos notables de especies cargadas positivamente que contienen dos enlaces dobles M–C, en la química de los metales del grupo 8.^{314–316}

Esquema 35. Reacción del complejo **27** con HF y HCl.



El comportamiento de **28** en diclorometano es significativamente diferente del comportamiento de **27**. A diferencia de éste último, el catión de la sal **28** se deshidrata para dar el complejo $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-F}, \kappa\text{-[FC(=CPh₂)-naftil-Ph]}\}(\text{=C=C=CPh}_2)\{\kappa^3\text{-P}, \text{O}, \text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}] \text{BF}_4^-$ (**30** en el Esquema 36). La deshidratación involucra ambos sustituyentes del ligando alquilideno: el grupo OH del sustituyente γ -hidroxialquinilo y el átomo de hidrógeno *ortho* de uno de los grupos fenilo del sustituyente alquenilo. Esta transformación es cuantitativa después de 6 h, a 40 °C. Además de la deshidratación, el enlace triple C–C del sustituyente γ -hidroxialquinilo adiciona el átomo de carbono deshidrogenado y el ligando fluoruro. La deshidratación y la doble adición transforman el ligando alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno en un ligando fluoroalquenilnaftaleno ortometalado. Esta nueva y fascinante transformación está soportada por la estructura de rayos X de la sal **30** (Figura 21), que se aisló como un sólido naranja con un 70% de rendimiento. Cabe mencionar que la esfera de coordinación del metal no experimenta ninguna modificación como consecuencia de la reacción. Es decir, el quelato generado coordina el átomo de carbono en posición *trans* al átomo de oxígeno (C(1)–Os–O(2) = 176.53(19)°) de la difosfina pincer (P(1)–Os–P(2) = 157.14(6)°), y el átomo de flúor mantiene su posición *trans* al ligando alenilideno (F(1)–Os–C(31) = 173.3(2)°) en un entorno prácticamente octaédrico. La retención de la coordinación sugiere que la reacción

Esquema 36. Formación de los complejos **30** y **31**.



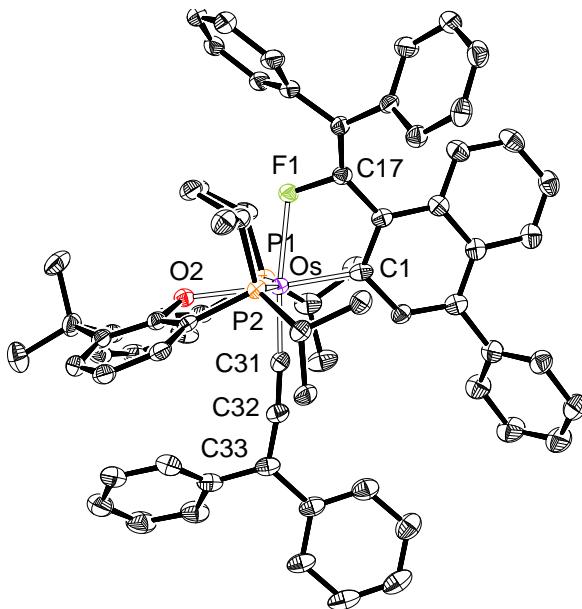


Figura 21. Vista del catión de la sal **30** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os–P(1) = 2.3530(15), Os–P(2) = 2.3437(15), Os–O(2) = 2.333(4), Os–F(1) = 2.273(3), Os–C(1) = 2.014(6), Os–C(31) = 1.847(6), C(31)–C(32) = 1.269(8), C(32)–C(33) = 1.349(8); P(1)–Os–P(2) = 157.14(6), C(1)–Os–O(2) = 176.53(19), F(1)–Os–C(31) = 173.3(2), Os–C(31)–C(32) = 176.0(5), C(31)–C(32)–C(33) = 171.7(7).

es puramente orgánica y que tiene lugar sin la participación directa del metal. El ligando fluoroalquenilnaftaleno ortometalado se coordina al centro metálico en el plano perpendicular a la dirección P–Os–P. Sin embargo, no es estrictamente plano debido a la repulsión estérica entre los sustituyentes fenilo y naftilo, dispuestos en posición relativa *cis* respecto al enlace doble C–C. El tamaño de estos anillos aromáticos les impide ser coplanares, y como consecuencia, los grupos $\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2$ del ligando difosfina se hacen inequivalentes. De acuerdo con esto, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del sólido naranja, en diclorometano- d_2 , a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ muestra un sistema de spin ABX ($\text{X} = {^{19}\text{F}}$) centrado en 39.7 ppm y definido por $\Delta\nu = 1042\text{ Hz}$, $J_{\text{A}-\text{B}} = 197.6\text{ Hz}$, $J_{\text{A}-\text{X}} = 16.9\text{ Hz}$ y $J_{\text{B}-\text{X}} = 19.5\text{ Hz}$. Los espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son también consistentes con la

presencia de un ligando fluoroalquenilnaftaleno ortometalado en el complejo. El espectro de $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ contiene un doblete de dobletes a -170.3 ppm, correspondiente al átomo de flúor coordinado. Las señales destacables del espectro de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ son un doblete ($^1J_{\text{C}-\text{F}} = 216.6$ Hz) a 164.5 ppm y una señal ancha a 146.2 ppm, que corresponden a los átomos de carbono C(17) y C(1), respectivamente. Las señales debidas a la cadena C₃ del ligando alenilideno aparecen a 253.2 (C(31), C _{α}), 236.0 (C(32), C _{β}) y 151.7 (C(33), C _{γ}) ppm.

El enlace Os–F de **30** es lábil. La hemilabilidad del ligando fluoroalquenilnaftilo permite la adición formal 1,3 de HF a la cadena osmio-cumulenilideno. En presencia de exceso de HBF₄, el átomo de carbono C _{β} del ligando alenilideno sufre el ataque electrofílico del protón, y el centro metálico extrae un átomo de flúor del anión. Como resultado de ambos procesos, se forma el complejo [OsF{ κ^1 -C-[FC(=CPh₂)-naftil-Ph]}(\equiv C–CH=CPh₂) $\{\kappa^3$ -P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]}]BF₄ (**31**), que se aisló como un sólido marrón con un 85% de rendimiento (Esquema 36). El complejo **31** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La estructura tiene dos cationes químicamente equivalentes, pero cristalográficamente independientes, en la unidad asimétrica. La Figura 22 muestra la estructura de uno de ellos. La distribución de los átomos dadores alrededor del centro metálico es similar a la de **30**, con el ligando fluoruro incorporado en la posición que ocupaba el átomo de flúor lábil del ligando fluoroalquenilnaftilo. Así, con el entorno octaédrico conservado, el grupo naftilo se sitúa en posición *trans* respecto al átomo de oxígeno (C(1)–Os–O(1) = $163.3(2)^\circ$ y $164.4(2)^\circ$) de la difosfina (P(1)–Os–P(2) = $158.99(6)^\circ$ y $159.06(5)^\circ$), mientras que el anión fluoruro ocupa la posición *trans* respecto al ligando alquilidino (F(1)–Os(1)–C(31) = $169.0(2)^\circ$ y $169.6(2)^\circ$). La asimetría del ligando fluoroalquenilnaftilo y su gran tamaño, que evita la rotación alrededor del enlace Os–C, provocan que los grupos PⁱPr₂ sean inequivalentes. De acuerdo con ello, el

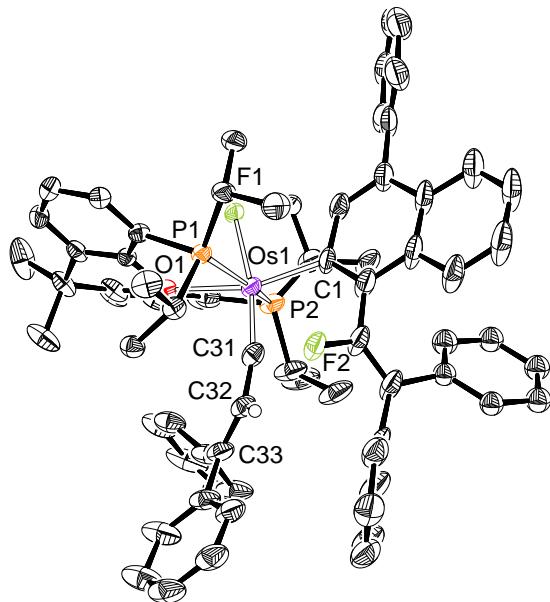


Figura 22. Vista de uno de los dos cationes cristalográficamente independientes de la unidad asimétrica de la sal **31** (elipsoides al 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno (excepto Os≡C–CH) son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Os(1)–P(1) = 2.3798(16), 2.3962(16); Os(1)–P(2) = 2.3978(19), 2.3790(15); Os(1)–O(1) = 2.301(4), 2.308(4); Os(1)–F(1) = 2.023(3), 2.032(3); Os(1)–C(1) = 2.093(7), 2.094(5); Os(1)–C(31) = 1.757(7), 1.756(6); C(31)–C(32) = 1.406(10), 1.411(8); C(32)–C(33) = 1.359(10), 1.365(9); P(1)–Os(1)–P(2) = 158.99(6), 159.06(5); C(1)–Os(1)–O(1) = 163.3(2), 164.4(2); F(1)–Os(1)–C(31) = 169.0(2), 169.6(2); Os(1)–C(31)–C(32) = 166.9(5), 167.8(5); C(31)–C(32)–C(33) = 130.1(7), 129.6(6).

espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, en diclorometano- d_2 , a temperatura ambiente muestra un sistema de spin ABX ($\text{X} = ^{19}\text{F}$) centrado en 27.9 ppm y definido por $\Delta\nu = 947 \text{ Hz}$, $J_{\text{A}-\text{B}} = 258.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{A}-\text{X}} = 40.9 \text{ Hz}$ y $J_{\text{B}-\text{X}} = 48.6 \text{ Hz}$. Resonancias características del complejo son también: un singlete a 5.84 ppm en el espectro de ^1H , debido al átomo de hidrógeno $\text{C}(\text{sp}^2)\text{–H}$ del sustituyente alquenilo del ligando alquilidino, y un singlete a -86.4 ppm, debido al átomo de flúor no coordinado del ligando fluoroalquenilnaftilo, y un doblete de dobletes a -213.3 ppm, debido al ligando fluoruro, en el espectro de $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$. El espectro

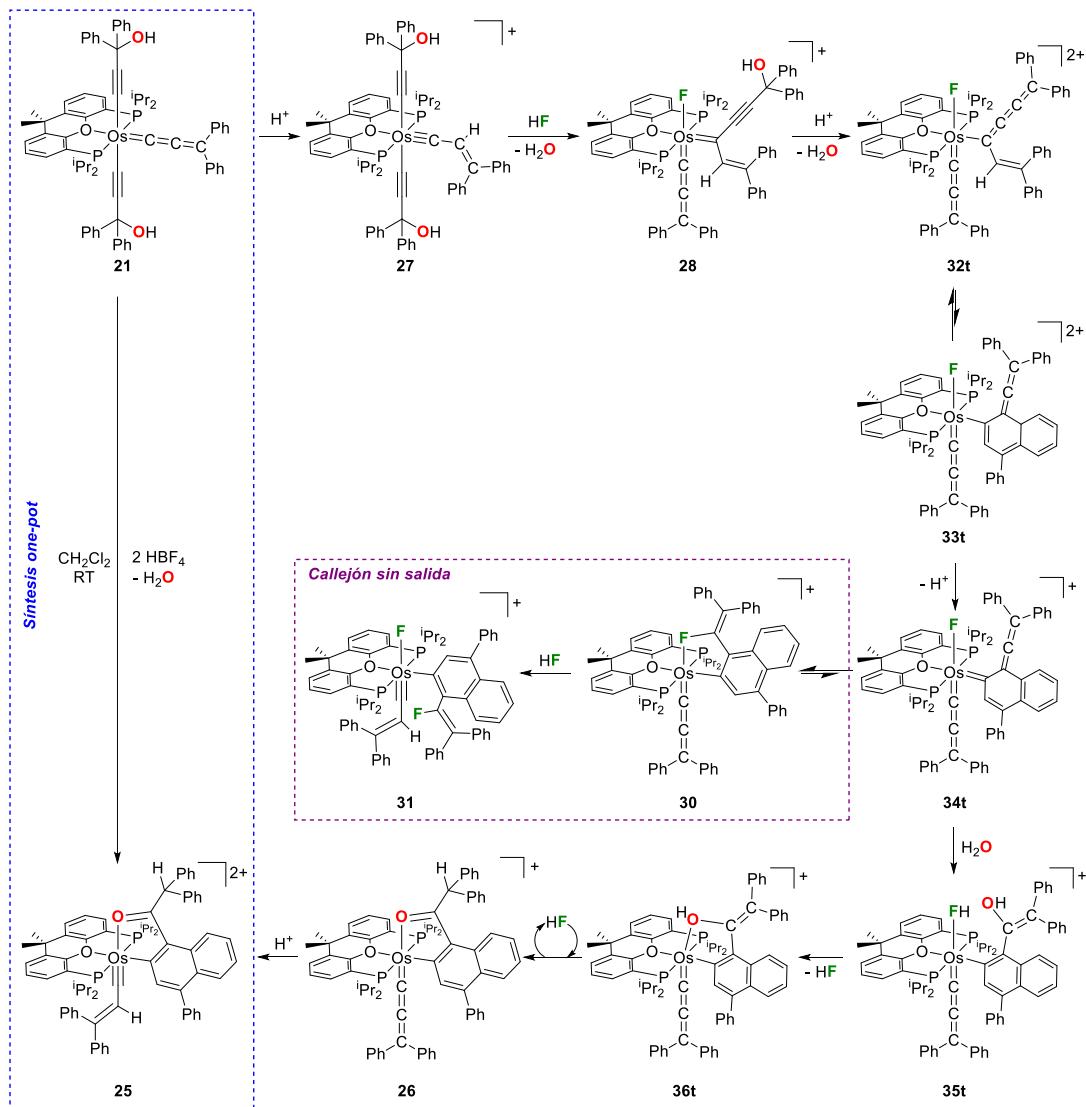
de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirma la transformación de alenilideno a alquenilaquilidino. Así, la resonancia debida al átomo C(31) se observa a 272.9 ppm, desplazada unos 20 ppm hacia campo bajo con respecto a la señal asignada al átomo C_α del ligando alenilideno de **30**.

2.3.3 *El papel del ligando fluoroalquenilaftilo en la formación de la cetona ortometalada.*

El complejo **31** no reacciona con agua para dar **25**. Por lo tanto, representa un callejón sin salida que surge del camino principal que conduce a **25**. Para averiguar en qué punto el camino principal se pierde, llevamos a cabo cálculos DFT al nivel SMD-(diclorometano)-B3LYP-D3//SDD(f)/6-31-G**, con corrección de dispersión, sobre las transformaciones de **28** a **30** y de **30** a **26**. Los cambios en energía libre (ΔG) se calcularon a 298.15 K y 1 atm. La Figura 23a muestra el perfil de energía calculado para la transformación de **28** a **30**, mientras que la Figura 23b muestra el de la conversión de **30** en **26**. El Esquema 37 contextualiza los intermedios calculados como parte del mecanismo correspondiente a la formación de **25**, mediante la reacción de **21** con un exceso de HBF_4 en diclorometano.

Los cálculos revelan que la transformación del ligando alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno en un ligando fluoroalquenilaftaleno ortometalado requiere una barrera de activación muy baja, $7.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con respecto a **28**, que concuerda con las condiciones experimentales; 40 °C durante 6 h. El proceso puede describirse como una fluoroestabilización del cicloaducto generado tras un proceso de deshidratación interceptado por una cicloadición de Diels–Alder. La formación del cicloaducto está catalizada por un protón. El protón extrae el grupo OH del sustituyente γ -hidroxialquinilo del ligando alquilidino de **28**, en una reacción prácticamente sin barrera energética. La extracción da lugar al dicatión **32t**, transformando el ligando alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno en un ligando butatrienilo, que porta un sustituyente alquenilo

Esquema 37. Mecanismo de la formación de **25** mediante la reacción de **21** con exceso de HBF₄ en diclorometano.



en el átomo de carbono metalado. El ligando butatrienilo de este intermedio, que es 9.8 kcal·mol⁻¹ más estable que **28**, lleva a cabo a continuación una reacción Diels–Alder intraligando para dar **33t**. Para ello el sustituyente alquenilo utiliza como dieno su doble enlace C–C y el grupo fenilo, dispuesto en posición *cis* respecto a la función butatrienilo, mientras que el enlace doble $\text{C}_{\text{Os}}=\text{C}$ de la unidad butatrienil actúa como dienófilo. La cicloadición tiene una barrera energética de 17.2 kcal·mol⁻¹ y produce un biciclo que contiene una unidad propadienilo exocíclica. Este ligando bicíclico regenera el

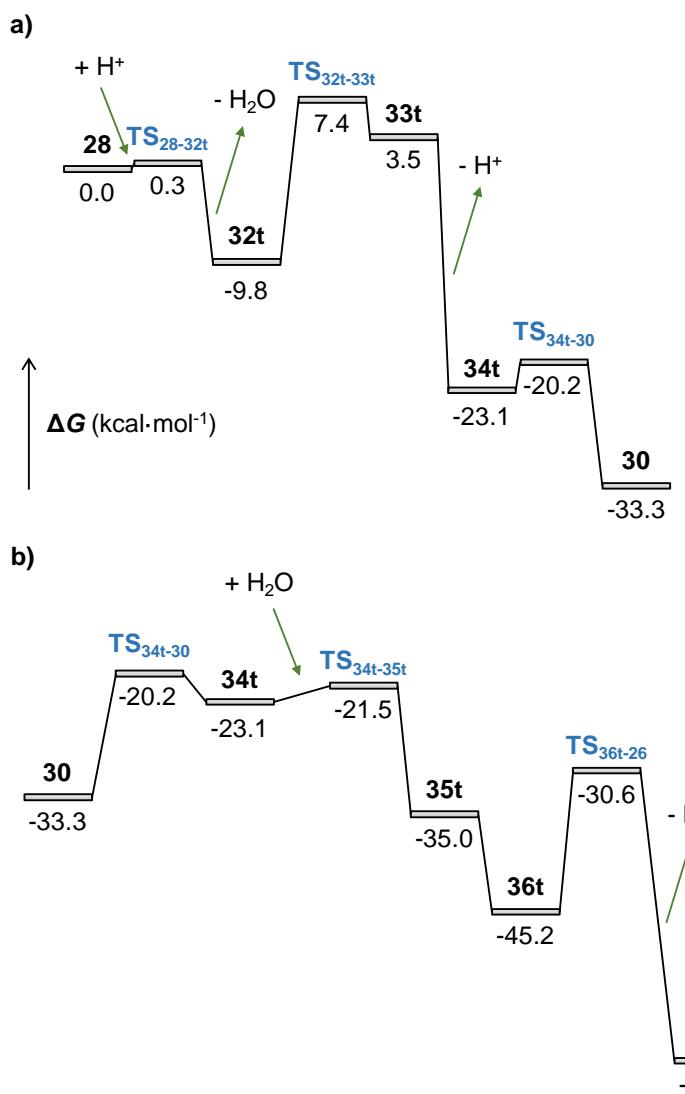


Figura 23. Perfil de reacción calculado por DFT para las transformaciones de **28** a **30** (a) y de **30** a **26** (b). Las energías libres relativas (ΔG a 298.15 K) están dadas en kcal·mol⁻¹ y han sido calculadas al nivel SMD-(diclorometano)-B3LYP-D3//SDD(f)/6-31-G** con corrección de dispersión.

catalizador, H^+ , liberando el átomo de hidrógeno *ortho*-HC_{fenilo} involucrado en la cicloadición, en forma de protón. De este modo, el intermedio **33t** se transforma en **34t**. La transformación lleva aparejada una fuerte estabilización de 26.6 kcal·mol⁻¹ y, como consecuencia de la pérdida del protón, provoca que el biciclo se una al centro metálico a través de un doble enlace. El cicloaducto **34t** sufre una estabilización adicional de 10.2

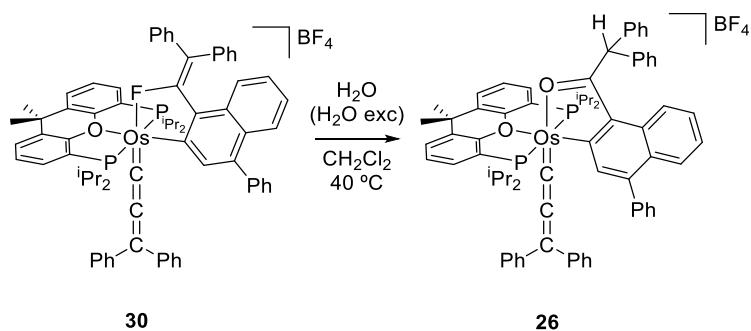
$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, resultado de la aromatización que origina el ataque del ligando fluoruro al átomo de carbono central de la unidad propadienilo. La fluoroestabilización genera el compuesto **30**, que es $33.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que **28**, superando una pequeña barrera de $2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La comparación del proceso resumido en el Esquema 29b con la estabilización de **34t** para dar **30**, revela que dicha estabilización resulta del ataque de un ligando fluoruro rico en densidad electrónica al átomo de carbono central, electrónicamente deficiente, de la unidad propadienilo exocíclica del biciclo. Por tanto, la acidez de este átomo de carbono es la clave para formar la cetona de **25** y **26**. Es decir, el intermedio **34t** es el punto donde el camino productivo de la reacción se pierde. Razonamos que, como en el Esquema 29b, el ataque de una molécula agua a este átomo debería dar lugar al fragmento 1-naftilcetona. La energía de activación para generar **34t** a partir del complejo **30** es $13.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor es superior a la energía de activación para la deshidratación que convierte **28** en **30**, pero experimentalmente es energéticamente accesible. Por tanto, el complejo **26** debería ser accesible a partir de **30**, mediante la reacción con agua. Sin embargo, esta hidratación debería ser más lenta que la deshidratación de **28** para generar **30**. Como cabe esperar, la reacción de **34t** con agua para dar **26** debe superar una barrera energética insignificante de $1.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El ligando fluoruro y el átomo de carbono central de la cadena propadienilo, actúan como un par de Lewis, promoviendo la activación heterolítica concertada del enlace O–H de la molécula de agua. La ruptura produce el derivado de fluoruro de hidrógeno **35t**,^{317–319} que contiene un ligando hidroxialquenilnaftilo. El grupo hidroxilo de este último desplaza subsecuentemente la molécula de fluoruro de hidrógeno coordinada. El desplazamiento conduce a **36t**. Una vez que el grupo hidroxilo se ha coordinado, el enol del ligando hidroxialquenilnaftilo

sufre el desplazamiento 1,3 de un hidrógeno típico, catalizado por el fluoruro de hidrógeno liberado, que lo isomeriza a la cetona, formando finalmente **26**.

El tratamiento de disoluciones de **30** en diclorometano con 35 equiv de agua a 40 °C genera el complejo **26** cuantitativamente después de 2 días (Esquema 38), de acuerdo con los cálculos DFT.

Esquema 38. Formación de **26** por reacción de **30** con H₂O.



Los cálculos demuestran que **30** no es una especie intermedia en la formación de **25** y **26**, sino una forma estabilizada del intermedio clave **34t**. Debemos destacar el papel del fluoruro de hidrógeno en la formación de la 1-naftilcetona. Los dos elementos que lo forman se introducen secuencialmente a partir de dos moléculas de HBF_4^- diferentes. La primera proporciona un protón que se añade al átomo de carbono C_β del ligando alenilideno de **21**, para formar **27**, mientras que la segunda promueve la extracción del grupo hidroxilo del ligando γ -hidroxialquinilo, a la vez que el fragmento metal-alenilideno resultante extrae un fluoruro del anión $[\text{BF}_4^-]$. Una vez que el ligando alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno de **28** se forma, éste se transforma en una 1-naftilcetona para generar **26**. De nuevo, la participación de fluoruro de hidrógeno en el proceso es esencial. Este ácido promueve la isomerización, a cetona, del intermedio enol **36t**, que se forma a través de un reordenamiento tipo Rupe interceptado por una

cicloadición de Diels–Alder. Además, su anión fluoruro estabiliza el fragmento bicíclico, que posee la unidad clave propadienilo como sustituyente.

2.3.4 *Conclusiones*

El ligando difenilalenilideno y uno de los ligandos γ -hidroxialquinilo del complejo **21** se acoplan en la presencia de HBF_4 para dar un ligando 1-naftilcetona ortometalado. El proceso está catalizado por HF y favorecido por la reducción de la basicidad del centro metálico en los primeros pasos del proceso. Los iones H^+ y F^- del catalizador se introducen secuencialmente a partir de dos moléculas de HBF_4 diferentes. La primera proporciona el H^+ mientras que la segunda aporta el anión F^- . El protón de la primera molécula se añade al átomo de carbono C_β del ligando difenilalenilideno para formar un alquenilalquilidino. El protón de la segunda molécula extrae el grupo hidroxilo de uno de los ligandos γ -hidroxialquinilo, generando un nuevo ligando alenilideno. La protonación del alenilideno inicial y la extracción del grupo hidroxilo de uno de los ligandos γ -hidroxialquinilo disminuye la densidad electrónica del átomo de osmio. Este hecho facilita la migración del otro ligando γ -hidroxialquinilo al alquenilalquilidino generado. Este acoplamiento da lugar a un ligando alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno anclado a un centro metálico insaturado, que completa su esfera de coordinación mediante la extracción de un anión fluoruro del anión $[\text{BF}_4]^-$. Una vez ambos fragmentos del catalizador están situados en posiciones estratégicas en el complejo, se produce la catálisis. Ocurre en el ligando alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno, que sufre un reordenamiento tipo Rupe interceptado por una cicloadición Diels–Alder. La catálisis genera la 1-naftilcetona ortometalada liberando el catalizador HF.

Podemos ahora decir que se ha descubierto una nueva reacción dentro de la química de los complejos alenilideno de metales de transición. Además, se han aislado y caracterizado las especies intermedias principales, y se han racionalizado los pasos

elementales del proceso. A la luz de los resultados expuestos, es evidente que los complejos alenilideno son herramientas muy potentes en síntesis organometálica: facilitan reacciones orgánicas que, en su defecto son inaccesibles o complejas, y favorecen la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo.

3 CONCLUSIÓN GENERAL

La éter-difosfina 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno estabiliza complejos alenilideno saturados de osmio(II), con uno o dos ligandos dadores σ dispuestos *cis* al cumulenilideno. El carácter hemilabil de su función éter permite además que los polihidruros estabilizados por esta difosfina puedan utilizarse como precursores de nuevos tipos de derivados alenilideno, usando alcoholes propargílicos terminales como fuente de la cadena C₃. Como consecuencia de dicha habilidad, los polihidruros de osmio son precursores de catalizadores en reacciones que involucran α -hidroxialquinoles.

Los complejos (ligando σ)-osmio(II)-alenilideno estabilizados con 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno son miembros de nuevas familias, de complejos alenilideno de metales de transición, que exhiben reacciones no observadas previamente. En este contexto, dos especies moleculares son particularmente relevantes: el complejo hidruro-osmio(II)-difenilalenilideno OsHCl($=C=C=CPh_2\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$) y el compuesto bis(γ -hidroxialquinilo)-osmio(II)-difenilalenilideno Os{C≡C-C(OH)Ph₂}₂($=C=C=CPh_2\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$).

El primero experimenta una migración atípica 1,3 de hidrógeno, desde el centro metálico al átomo de carbono C _{β} del ligando alenilideno, catalizada por agua, alcoholes y aldehídos. Se ha demostrado que dicha migración es la etapa clave para las isomerizaciones competitivas de la unidad hidruro-osmio(II)-difenilalenilideno a hidruro-osmio(II)-fenilindenilideno y osmanftaleno. El fenilacetileno también promueve la migración, pero estabiliza la especie alquenilalquilidino-osmio(0) resultante, lo que evita la posterior evolución a los isómeros mencionados. La reducción del centro metálico provoca un cambio en el modo de coordinación de la éter-difosfina que pasa de κ^3-P,O,P -*mer* a κ^3-P,O,P -*fac*.

El ligando difenilalenilideno y uno de los grupos γ -hidroxialquinilo del segundo se acoplan, en la presencia de HBF_4 , para formar un ligando 1-naftilcetona ortometalado. El proceso está catalizado por HF y tiene lugar a través de un intermedio alquenil-(γ -hidroxialquinil)alquilideno, que sufre un reordenamiento inusual de tipo Rupe interceptado por una cicloadición Diels–Alder.

Estos descubrimientos fortalecen la evidencia del poder de los ligandos alenilideno, como herramientas para la síntesis de nuevos compuestos, en química organometálica. Se pueden preparar fácilmente desde diferentes tipos de precursores metálicos, su coordinación al metal se estabiliza con una amplia variedad de coligandos y facilitan reacciones orgánicas, en la esfera de coordinación del metal, que en su defecto son inaccesibles o extremadamente complejas.

4.1 Procedimientos generales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire utilizando técnicas Schlenck o caja seca en atmósfera de argón. Los disolventes se secaron mediante destilación antes de su uso o se obtuvieron libres de agua y bajo atmósfera inerte de un sistema de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Todos los reactivos se obtuvieron de casas comerciales. Los complejos $[(\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\})_2(\mu\text{-Cl})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**) y $\text{OsH}_4\{\kappa^3-\text{P},\text{O},\text{P}-[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (**15**) se sintetizaron siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.^{117,118}

Los espectros de RMN se midieron en espectrómetros Bruker ARX 300 MHz, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) y se han referenciado respecto a las señales residuales de disolventes deuterados para los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a la señal del ácido fosfórico para los de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ para los de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

Las constantes de acoplamiento J y N ($N = J_{\text{H}-\text{p}} + J_{\text{H}-\text{P}}$ para ^1H y $N = J_{\text{C}-\text{P}} + J_{\text{C}-\text{P}'}$ para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) están expresadas en hercios. Los espectros de masas de alta resolución y las medidas de CSS se realizaron en un espectrómetro de masas híbrido con analizador cuadrupolo-tiempo de vuelo MicroTOF-Q o timsTOF. Los análisis de C, H, y N se llevaron a cabo en un analizador Perkin-Elmer 2400-B Series II CHNS. Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Espectro 10 FT-IR con un accesorio ATR (*Attenuated Total Reflecion*).

4.2 Difracción de rayos X sobre monocrystal

Las estructuras de rayos X se obtuvieron con difractómetros Bruker Smart APEX CCD, Apex CCD DUO o APEX D8 Venture (radiación Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos se corrigieron por efectos de la absorción del cristal usando un método multiscan aplicado

con el programa SADABS.³²⁰ Las estructuras se resolvieron por Patterson o métodos directos y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa en F² con SHELXL2016,³²¹ incluyendo parámetros de desplazamiento isotrópicos y subsecuentemente anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de mínimos cuadrados de Fourier o se calcularon, y se refinaron libremente o usando un modelo restrictivo. Los ligandos hidruro se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier, pero se refinaron con la longitud Os–H fijada en 1.59(1) Å. Todos los demás parámetros de toma de datos y refino completos para cada cristal se pueden consultar en la web www.acs.org (2, 3, 4, 5, 13 y 14: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.1c00176>; 17, 19, 20, 21 y 24: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.organomet.2c00201>; 26, 27, 28, 30 y 31: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.3c00194>).

4.3 Cálculos computacionales

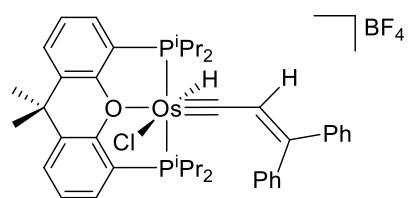
Todos los cálculos para los estudios de mecanismos se realizaron a nivel DFT usando el funcional B3LYP^{322,323} complementado con la corrección de dispersión D3 sugerida por Grimme *et al*³²⁴ incluyendo un grid de integración ultrafino, implementado en Gaussian09.³²⁵ El átomo de Os se describió mediante un potencial efectivo SDD para los electrones internos³²⁶ y su conjunto de bases doble-Z asociado para los externos, complementado con un set de funciones de polarización f.³²⁷ El conjunto de bases 6-31G** se usó para el resto de los átomos.^{328,329} Todas las geometrías se optimizaron completamente en vacío o con disolvente usando el modelo continuo SMD.³³⁰ Las geometrías se optimizaron completamente sin limitaciones de geometría o simetría.

Los reactivos, intermedios y productos se caracterizaron mediante cálculos de frecuencia.³²⁹ Los estados de transición se identificaron por tener una frecuencia imaginaria en la matriz Hessiana. Se confirmó que los estados de transición conectan con

los intermedios correspondientes mediante la aplicación de un eigenvector correspondiente a la frecuencia imaginaria y la optimización posterior de las estructuras resultantes. Las energías de Gibbs se calcularon a 298.15 K y 1 atm. Todos los valores y figuras recogidos en los esquemas corresponden a energías de Gibbs en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Los datos completos de energía de los intermedios y estados de transición además de sus geometrías en formato .xyz se pueden consultar y descargar de la web www.acs.org (apartado 2.1 en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.1c00176>; apartado 2.2 en <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.organomet.2c00201>; y apartado 2.3 en <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.3c00194>). Las geometrías en formato .xyz pueden visualizarse empleando software libre como los programas Jmol o Mercury.³³¹

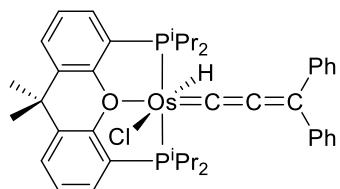
4.4 Síntesis y caracterización



Preparación de $[OsHCl(\equiv C-CH=CPh_2)\{\kappa^3-P,O,P-$

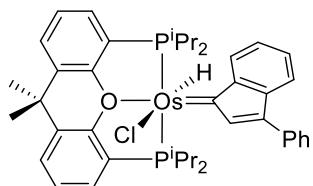
$[xant(P^iPr_2)_2]\}BF_4$ (2). Una disolución de **1** (500 mg, 0.33 mmol) en fluorobenceno (4 mL) se trata con 1,1-difenil-2-propin-1-ol (550 mg, 2.64 mmol), en presencia de tamiz molecular de 4 Å de poro (2 g). Después de 2 h a 80 °C, la suspensión resultante se separa del tamiz con una cánula. A continuación, se decanta la suspensión y se elimina la fase líquida. El sólido de color rojo oscuro se lava con dietil éter (3×2 mL) y pentano (6×3 mL), y se seca a vacío. **Rendimiento:** 475 mg (76%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron enfriando lentamente una disolución concentrada de **2** en fluorobenceno desde 80 °C hasta temperatura ambiente. **Análisis elemental** calculado para $C_{42}H_{52}BClF_4OOsP_2$: C, 53.25; H, 5.53, experimental: C, 52.85; H, 5.36. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{42}H_{52}ClOOsP_2$ [M]⁺: 861.2797, experimental: 861.2764. **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{Os}-\text{H})$ 2142 (d); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1531 (m); $\nu(\text{BF}_4)$ 1048 (f).

RMN de ^1H (400.16 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 7.70–7.35 (16H, CH-arom), 5.55 (s, 1H, Os≡C–CH), 3.09 (m, 2H, PCH), 2.66 (m, 2H, PCH), 1.70 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.52 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.45 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 15.9$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.41 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 15.2$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.23 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, $N = 18.5$, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.05 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, $N = 16.9$, 6H, PCH(CH₃)₂), –5.59 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 16.4$, 1H, OsH). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.64 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 271.5 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 5.6$, Os≡C), 166.9 (s, CPh₂), 154.2 (vt, $N = 10.8$, C-arom, POP), 139.3 y 137.8 (ambos s, C-ipso, Ph), 132.8 (vt, $N = 5.5$, C-arom, POP), 132.6 (s, CH-arom, POP), 132.1 y 132.0 (ambos s, *p*-CH, Ph), 131.8 y 131.7 (ambos s, *m*-CH, Ph), 130.8 (s, Os≡C–CH), 129.7 y 129.8 (ambos s, *o*-CH, Ph), 129.5 (s, CH-arom, POP), 127.5 (vt, $N = 7.0$, CH-arom, POP), 120.7 (vt, $N = 41.5$, C-arom, POP), 34.7 (s, C(CH₃)₂), 34.5 y 31.4 (ambos s, C(CH₃)₂), 30.1 (vt, $N = 34.6$, PCH), 29.6 (vt, $N = 27.5$, PCH), 21.5 y 19.7 (ambos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 52.9 (s). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ –153.1 (s).



Preparación de OsHCl(=C=C=CPh₂){κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]} (3). El complejo **2** (500 mg, 0.53 mmol) y K^tBuO (65 mg, 0.58 mmol) se disuelven en 10 mL de THF previamente enfriado a –30 °C. La disolución verde resultante se agita durante 1 h a esta temperatura. A continuación, se lleva a temperatura ambiente y se elimina el disolvente a vacío. El residuo resultante se trata con diclorometano (5 mL). A continuación, la suspensión se filtra con Celite y se concentra a vacío. La adición de acetonitrilo (5 mL) da lugar a un sólido verde, que se lava con más acetonitrilo (3 × 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 390 mg (86%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron mediante la difusión lenta de pentano en una disolución de **3** en diclorometano a –4 °C. **Análisis elemental** calculado para

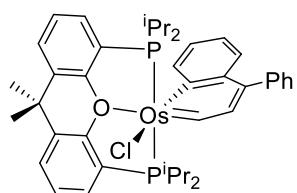
$C_{42}H_{51}ClOOsP_2$: C, 58.69; H, 5.98, experimental: C, 59.02; H, 6.04. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{42}H_{52}ClOOsP_2$ [M + H]⁺: 861.2797, experimental: 861.2742. **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{Os}-\text{H})$ 2090 (d); $\nu(\text{Os}=\text{C}=\text{C})$ 1863 (m); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1395 (f). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 7.72 (d, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.2$, 4H, *o*-CH, Ph), 7.60 (t, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.4$, 2H, *p*-CH, Ph), 7.55 (d, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.7$, 2H, CH-arom, POP), 7.52 (m, 2H, CH-arom, POP), 7.30 (t, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6$, 2H, CH-arom, POP), 7.22 (t, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.8$, 4H, *m*-CH, Ph), 2.99 (m, 2H, PCH), 2.56 (m, 2H, PCH), 1.80 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (dvt, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.2$, $N = 14.8$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (dvt, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.5$, $N = 15.8$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (dvt, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.2$, $N = 16.1$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.89 (dvt, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.1$, $N = 14.9$, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -8.82 (t, ${}^2J_{\text{H}-\text{P}} = 17.4$, 1H, OsH). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 256.1 (t, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 4.1$, Os=C=C), 242.5 (t, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 10.4$, Os=C), 157.0 (vt, $N = 12.4$, C-arom, POP), 154.8 (t, ${}^4J_{\text{C}-\text{P}} = 2.4$, CPh₂), 132.2 (vt, $N = 5.4$, C-arom, POP), 131.6 (s, CH-arom, POP), 129.1 (s, *m*-CH, Ph), 129.0 (s, C-arom, POP), 128.9 (s, CH-arom, POP), 126.3 (s, *o*-CH, Ph), 126.3 (s, *p*-CH, Ph), 125.9 (vt, $N = 5.0$, CH-arom, POP), 120.4 (s, C-ipso, Ph), 35.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 34.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 (vt, $N = 23.4$, PCH), 28.7 (vt, $N = 30.9$, PCH), 22.2 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.0 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (vt, $N = 5.6$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.3 (vt, $N = 2.8$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 27.6 (s).

**4**

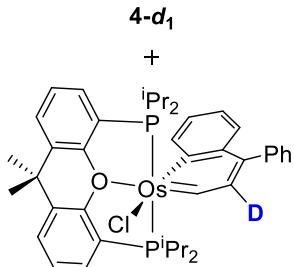
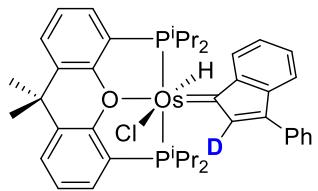
*Preparación de OsHCl(=C_{IndPh}) $\{\kappa^3\text{-P,O,P-[xant}(P*i*Pr₂)₂]\}$*

(4). El complejo **3** (500 mg, 0.58 mmol) se disuelve en fluorobenceno (5 mL). A continuación, se añaden 10 μL de agua, metanol, 2-propanol o benzaldehído (1-2 equiv). La disolución se calienta a 80 °C durante 16 h, para formar una mezcla 7:3 de **4** y **5**. El disolvente se elimina a vacío y el sólido se lava con metanol (3 \times 2 mL) y dietil éter (3

mL) para extraer **5** de la mezcla. Finalmente, se seca a vacío para obtener **4** como un sólido marrón. **Rendimiento:** 320 mg (64%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron mediante el enfriamiento a -18 °C de una disolución saturada de **4** en dietil éter. **Análisis elemental** calculado para C₄₂H₅₁ClOOsP₂: C, 58.69; H, 5.98, experimental: C, 58.72; H, 5.89. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₄₂H₅₁OOsP₂ [M - Cl]⁺: 825.3024, experimental: 825.3005. **IR** (cm⁻¹) ν (Os-H) 2164 (d); ν (C=C) 1402 (f). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 223 K) δ 8.29 (d, ³J_{H-H} = 7.4, 1H, CH-arom, Ind), 7.77 (d, ³J_{H-H} = 7.4, 2H, CH-arom, POP), 7.54 (3H, CH-arom, Ph + Ind), 7.52 (s, 1H, C _{β} -H), 7.43–7.34 (6H, CH-arom, POP + Ind), 7.25 (t, ³J_{H-H} = 7.5, 2H, CH-arom, POP), 7.19 (t, ³J_{H-H} = 7.4, 1H, Ind), 3.06 (m, 2H, PCH), 2.45 (m, 2H, PCH), 1.70 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.61 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.03 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 0.89 (dvt, ³J_{H-P} = 7.3, N = 16.1, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.62 (dvt, ³J_{H-P} = 7.4, N = 16.5, 6H, PCH(CH₃)₂), -18.54 (t, ²J_{H-P} = 21.9, 1H, OsH). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 223 K) δ 232.4 (s, Os=C), 158.9 (s, C, Ind), 154.6 (vt, N = 11.9, C-arom, POP), 146.7 (s, C _{β} -H, Ind), 143.1 (s, C, Ind), 138.1 (s, C-ipso, Ph), 135.4 (s, C, Ind), 131.2 (vt, N = 2.4, C-arom, POP), 130.4 y 129.3 (ambos s, CH, Ph), 129.2 (s, CH-arom, POP), 127.3 y 127.0 (ambos s, CH, Ind), 126.3 (s, CH-arom, POP), 125.9 y 125.5 (ambos s, CH, Ind), 124.8 (vt, N = 5.2, CH-arom, POP), 123.4 (vt, N = 35.6, C-arom, POP), 118.5 (s, CH, Ph), 34.5 (s, C(CH₃)₂), 34.3 (s, C(CH₃)₂), 31.9 (vt, N = 21.0, PCH), 30.9 (s, C(CH₃)₂), 29.6 (vt, N = 38.2, PCH), 19.0, 18.8 y 17.5 (todos s, PCH(CH₃)₂), 17.0 (vt, N = 6.2, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.50 MHz, CD₂Cl₂, 223 K) δ 53.3 (s).

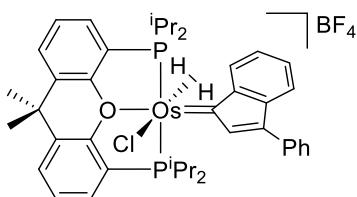
**5**

Preparación de OsCl(η^2 -1,1-difenilprop-1-en-3-ilideno){ κ^3 -P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]} (**5**). El complejo **5** se obtiene a partir de la mezcla descrita en la preparación de **4**. El compuesto **5** se separa por cromatografía en columna de sílica utilizando dietil éter como eluente. La fracción verde se seca a vacío dando lugar un sólido del mismo color. **Rendimiento:** 120 mg (24%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron a partir de una disolución saturada de **5** en metanol a -18 °C. **Análisis elemental** calculado para C₄₂H₅₁ClOOsP₂: C, 58.69; H, 5.98, experimental: C, 58.30; H, 5.85. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₄₂H₅₁OOsP₂ [M - Cl]⁺: 825.3024, experimental: 825.3022. **IR** (cm⁻¹) ν (C=O-C) 1105 (m); ν (C=C) 1398 (f). **RMN de** ¹**H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 7.70 (3H, CH-arom, POP + PhN), 7.56 (d, ³J_{H-H} = 8.1, 1H, PhN), 7.40 (6H, CH-arom, POP + PhN), 7.28 (5H, POP + PhN), 6.54 (t, ³J_{H-H} = 7.3, 1H, PhN), 6.23 (t, ³J_{H-H} = 7.1, 1H, PhN), 2.92 (m, 2H, PCH), 2.26 (m, 2H, PCH), 1.88 y 1.84 (ambos s, 3H, C(CH₃)₂), 1.35 (dvt, ³J_{H-P} = 7.6, N = 15.8, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.27 (dvt, ³J_{H-P} = 7.7, N = 15.3, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.59 (dvt, ³J_{H-P} = 7.2, N = 15.3, 6H, PCH(CH₃)₂), -0.01 (dvt, ³J_{H-P} = 7.3, N = 14.9, 6H, PCH(CH₃)₂). **RMN de** ¹³**C{**¹**H}-APT** (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 248.1 (s, Os=CH), 168.9 (s, Os-C), 158.7 (s, C, PhN), 154.6 (s, C-arom, POP), 145.8 (s, C, PhN), 144.6, 140.4, 139.0 y 136.2 (todos s, CH, PhN), 133.7 (s, CH-arom, POP), 132.4 (s, C-arom, POP), 130.0 (s, CH, PhN), 129.7 (s, CH-arom, POP), 129.1 (s, CH, PhN), 128.3 (s, CH-arom, POP), 127.0 (s, CH, PhN), 124.8 (s, CH-arom, POP), 124.3 (vt, N = 32.5, C-arom, POP), 117.7 (s, CH, PhN), 35.7 (s, C(CH₃)₂), 35.1 (s, C(CH₃)₂), 32.8 (s, C(CH₃)₂), 30.4 (vt, N = 28.1, PCH), 24.1 (vt, N = 28.0, PCH), 22.1, 19.2 y 18.8 (todos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de** ³¹**P{**¹**H}** (121.50 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 33.4 ppm (s).



5-d₁

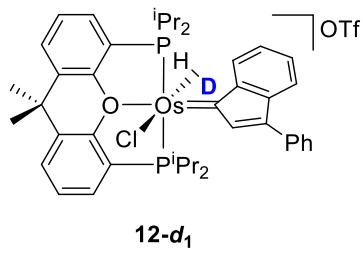
Preparación de la mezcla de OsHCl(=C_{IndPh}){{κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}}-d₁ (4-d₁) y OsCl(η²-1,1-difenilprop-1-en-3-ilideno){κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}}-d₁ (5-d₁). Se introduce **3** (50 mg, 0.058 mmol) en dos tubos de RMN con tapón de rosca. Luego, se añaden 0.4 mL de diclorometano-d₂ a uno de ellos, y 0.4 mL de diclorometano sin deutear al otro. A continuación, se agregan 2 μL de D₂O o metanol-d₄ (1-2 equiv). Después de 16 h a 80 °C, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra la formación cuantitativa de **4-d₁** y **5-d₁** en un ratio molar de 7:3. **HRMS** (TIMS-electrospray-TOF, m/z) calculado para C₄₂H₅₀DOOsP₂ [M – Cl]⁺: 826.3087, experimental: 826.3073. CSS (Å²): 264.9 (**4-d₁**) y 256.6 (**5-d₁**). **RMN de ²H** (61.42 MHz, CH₂Cl₂, 298 K) δ 7.60 (br, **4-d₁**), 7.36 (br, **5-d₁**).



12

Preparación de [OsCl(η²-H₂)(=C_{IndPh}){{κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}}]BF₄ (12). Una disolución de **4** (50 mg, 0.058 mmol) en diclorometano-d₂ (0.5 mL) se transvaza a un tubo de RMN con tapón de rosca. A continuación, se enfriá a -78 °C y se añade HBF₄·OEt₂ (8.8 μL, 0.064 mmol). Inmediatamente se introduce en la sonda de RMN previamente enfriada a -50 °C y se registran sus espectros a dicha temperatura. En ellos se observa la formación inmediata y cuantitativa de **12**. **RMN de ¹H** (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 223 K) δ 8.04 (s, 1H, CH-arom), 7.82 (m, 2H, CH-arom), 7.75 (m, 2H, CH-arom), 7.63 (t, ³J_{H-H} = 8.1, 2H, CH-arom), 7.51–7.40 (7H, CH-arom), 7.37 (m, 2H, CH-arom), 3.30 (m, 2H, PCH), 2.56 (m, 2H, PCH), 1.74 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.57 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.42–1.30 (6H, PCH(CH₃)₂), 1.10–0.87 (18H, PCH(CH₃)₂), -6.04 (br, 2H, OsH). **T₁(mín)** (ms, OsH, 300 MHz, CD₂Cl₂, 217 K): 31 ± 3 (-6.04 ppm). **RMN de ³¹P** {¹H} (162 MHz, CD₂Cl₂, 223 K) δ 264.9 (br, 1H, P-H).

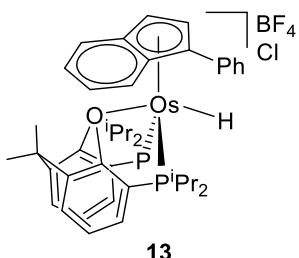
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) δ 257.0 (s, Os=C), 153.9 (vt, $N = 9.6$, C-arom, POP), 150.9 y 146.7 (ambos s, CH-arom), 143.1 y 141.1 (ambos s, C-arom), 133.8 y 132.7 (ambos s, CH-arom), 132.3 (vt, $N = 5.1$, CH-arom, POP), 131.5, 131.3, 130.3 y 129.5 (todos s, CH-arom), 129.2 y 127.0 (ambos s, C-arom), 126.8 (s, CH-arom), 126.6 (m, CH-arom, POP), 122.6 (s, CH-arom), 118.8 (vt, $N = 42.9$, CH-arom, POP), 34.2 (s, $C(\text{CH}_3)_2$), 33.7, 30.8 (ambos s, $C(\text{CH}_3)_2$), 29.7 (vt, $N = 33.8$, PCH), 28.8 (vt, $N = 26.8$, PCH), 19.7, 18.7, 18.0 y 17.4 (todos s, $P\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$** (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) δ 46.5 (s).



Preparación de $[\text{OsCl}(\eta^2\text{-H-D})(=\text{C}_{\text{IndPh}})\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}]OTf$ (12-d₁). Se añade **4** (50 mg, 0.058 mmol) a dos tubos de RMN con tapón de rosca. Luego, se añaden 0.4 mL de diclorometano-*d*₂ a uno de ellos, y 0.4

mL de diclorometano no deuterado al otro. A continuación, se enfrián los tubos a -78 °C y se añade ácido tríflico-*d*₁ (5.7 μ L, 0.064 mmol) a cada uno. Inmediatamente, se introducen en la sonda de RMN previamente enfriada a -20 °C y se registran sus espectros a dicha temperatura. En ellos se observa la formación inmediata y cuantitativa de **12-d₁**.

RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K, región de campo alto) δ -6.00 (m, $^1J_{\text{H-D}} = 20.1$, $^2J_{\text{H-P}} = 8.5$, 1H, OsH). **RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$** (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K, región de campo alto) δ -6.00 (t, $^1J_{\text{H-D}} = 20.1$, 1H, OsH). **RMN de ^2H** (61.42 MHz, CH_2Cl_2 , 223 K) δ -5.86 (m).



Preparación

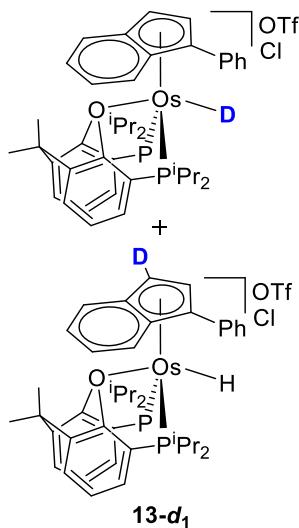
de

[OsH(η^5 -IndPh){ κ^3 -P,O,P-

*[xant(P*i*Pr₂)₂]](BF₄)Cl (13).* Una disolución de **4** (200 mg, 0.23 mmol) en diclorometano (5 mL) se trata con HBF₄·OEt₂ (35 μ L, 0.26 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 1

h. Después de este tiempo, la disolución resultante se concentra hasta obtener un volumen de 0.5 mL aprox. y se añade dietil éter (3 mL) para formar un precipitado naranja. El sólido se lava con dietil éter (3×3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 75 mg (34%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron mediante la difusión lenta de pentano en una disolución de **13** en 1,2-dicloroetano. **Análisis elemental** calculado para C₄₂H₅₂BClF₄OOsP₂: C, 53.25; H, 5.53, experimental: C, 53.27; H, 5.69. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₄₂H₅₂ClOOsP₂ [M + Cl]⁺: 861.2791, experimental: 861.2812. **IR** (cm⁻¹) ν (Os–H) 1938 (d); ν (BF₄) 1049 (f). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 7.93 (t, ³J_{H–H} = 7.5, 1H, CH-arom), 7.84 (d, ³J_{H–H} = 8.4, 1H, CH-arom), 7.70–7.59 (2H, CH-arom), 7.49 (d, ³J_{H–H} = 7.4, 1H, CH-arom), 7.43–7.30 (3H, CH-arom), 7.21 (t, ³J_{H–H} = 7.2, 1H, CH-arom), 7.07 (t, ³J_{H–H} = 7.0, 1H, CH-arom), 6.89 (t, ³J_{H–H} = 7.2, 1H, CH-arom), 6.56 (t, ³J_{H–H} = 7.5, 2H, CH-arom), 6.26 (s, 1H, CH-arom), 5.96 (d, ³J_{H–H} = 7.4, 2H, CH-arom), 5.73 (s, 1H, CH-arom), 3.48–3.30 (2H, PCH), 3.30–3.10 (2H, PCH), 2.10 (dd, ³J_{H–P} = 16.3, ³J_{H–H} = 6.8, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.79 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.85–1.69 (3H, PCH(CH₃)₂), 1.85–1.69 (3H, PCH(CH₃)₂) 1.58 (dd, ³J_{H–P} = 15.5, ³J_{H–H} = 7.2, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.64–1.52 (3H, PCH(CH₃)₂), 1.44 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.12 (dd, ³J_{H–P} = 15.5, ³J_{H–H} = 7.2, 3H, PCH(CH₃)₂), 0.97 (dd, ³J_{H–P} = 14.7, ³J_{H–H} = 7.2, 3H, PCH(CH₃)₂), 0.41 (dd, ³J_{H–P} = 18.0, ³J_{H–H} = 7.2, 3H, PCH(CH₃)₂), -12.57 (dd, ²J_{H–P} = 36.1, ²J_{H–P} = 32.4, 1H, OsH). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 155.2 (d, ¹J_{C–P} = 31.4, C-arom, POP), 138.3 (d, ¹J_{C–P} = 36.3, C-arom, POP), 136.6 y 132.3 (ambos s, CH-arom), 129.8 (d, ¹J_{C–P} = 35.4, C-arom), 129.3 (s, C-arom), 129.0, 128.8,

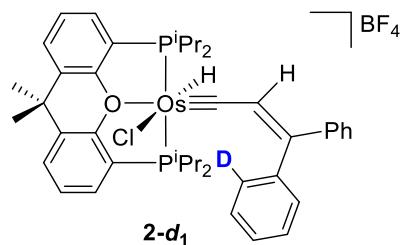
127.9, 127.8, 127.5, 127.0 y 126.8 (todos s, CH-arom), 126.6 y 125.9 (ambos s, C-arom), 125.2, 125.1, 125.1 y 124.9 (todos s, CH-arom), 123.2, 106.8 y 86.0 (todos s, C-arom), 80.3 (s, CH-arom), 75.0 (d, $^1J_{C-P} = 12.2$, CH-arom), 37.4 (s, $C(CH_3)_2$), 34.2 (d, $^1J_{C-P} = 24.2$, PCH), 33.6 (d, $^1J_{C-P} = 21.5$, PCH), 32.6 (d, $^1J_{C-P} = 23.0$, PCH), 30.2 (d, $^1J_{C-P} = 28.0$, PCH), 29.1 (s, $C(CH_3)_2$), 23.2 (d, $^2J_{C-P} = 7.1$, $PCH(CH_3)_2$), 22.9–22.6 (PCH($CH_3)_2$), 22.5 (d, $^2J_{C-P} = 6.7$, $PCH(CH_3)_2$), 21.8 (s, $C(CH_3)_2$), 21.4–21.2 (PCH($CH_3)_2$), 21.0 (d, $^2J_{C-P} = 3.8$, $PCH(CH_3)_2$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ –12.6 (d, $^2J_{P-P} = 11.9$), –23.0 (d, $^2J_{P-P} = 11.9$). **RMN de $^{19}F\{^1H\}$** (282.38 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ –153.1 (br).



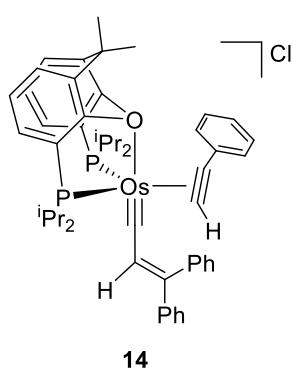
Preparación de la mezcla de isómeros [OsH(η^5 -IndPh){ κ^3 - P,O,P -[xant($P^iPr_2)_2$]}(OTf)Cl-d₁ (13-d₁). Se introduce **4** (50 mg, 0.058 mmol) en dos tubos de RMN con tapón de rosca. Luego, se añaden 0.4 mL de diclorometano-d₂ a uno de ellos, y 0.4 mL de diclorometano sin deuterar al otro. A continuación, se adiciona ácido tríflico-d₁ (5.7 μ L, 0.064 mmol) a cada uno. Después de 1 h a temperatura ambiente, se introducen en la sonda de RMN y se registran sus espectros a dicha temperatura.

En ellos se observa la formación cuantitativa de los isómeros **13-d₁**. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{42}H_{51}OOsP_2$ [$M - D$]⁺: 825.3024, experimental: 825.3043 y calculado para $C_{42}H_{50}DOOsP_2$ [$M - H$]⁺: 826.3087, experimental: 826.3078. **RMN de 2H** (61.42 MHz, CH_2Cl_2 , 298 K) δ 6.31 (m), –12.43 (m).

Reacción de 5 con HBF₄: formación de 2. Cristales de **5** (20 mg, 0.023 mmol) se introducen en un tubo de RMN y se disuelven con 0.4 mL de diclorometano-*d*₂. A continuación, se añade HBF₄·OEt₂ (3.1 μL, 0.023 mmol). Se observa la formación cuantitativa e inmediata de **2** en los espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} de la disolución.

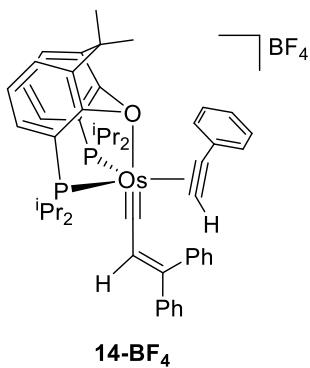


Reacción de 5 con DBF₄: formación de 2-d₁. Se introducen cristales de **5** (20 mg, 0.023 mmol) a dos tubos de RMN con tapón de rosca. Luego, se añaden 0.4 mL de diclorometano-*d*₂ a uno de ellos, y 0.4 mL de diclorometano no deuterado al otro. A continuación, se adiciona DBF₄ (6.3 μL, 0.023 mmol) a cada uno. Después se introducen en la sonda de RMN y se registran sus espectros. En ellos se observa la formación cuantitativa e inmediata de **2-d₁**. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₄₂H₅₁ClODOOsP₂ [M]⁺: 862.2854, experimental: 862.2838. **RMN de ²H** (61.42 MHz, CH₂Cl₂, 298 K) δ 7.71 (br).



Preparación de [Os(≡C-CH=CPh₂)(η²-HC≡CPh){κ³-P,O,P-[xant(Pipr₂)₂]}]Cl (14). Una disolución del complejo **3** (100 mg, 0.116 mmol) en tolueno (5 mL) se trata con fenilacetileno (50 μL, 0.455 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 2 días. Después de este tiempo, se forma un precipitado marrón. A continuación, se elimina la fase líquida, se lava el sólido con pentano (3 × 2 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 65 mg (58%). **Análisis elemental** calculado para C₅₀H₅₇ClOOsP₂: C, 62.45; H, 5.97, experimental: C, 62.64; H, 5.88. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₅₀H₅₇OOsP₂ [M - Cl]⁺: 927.3494,

experimental: 927.3464. **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1685 (d); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1541 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) δ 8.57 (d, ${}^3J_{\text{H}-\text{P}} = 9.6$, 1H, $\text{HC}\equiv\text{CPh}$), 7.62–7.00 (19H, CH-arom), 6.38 (d, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$, 2H, CH-arom), 5.68 (s, 1H, $\text{Os}\equiv\text{C}-\text{CH}$), 3.42 (m, 1H, PCH), 2.99 (m, 1H, PCH), 2.57 (m, 1H, PCH), 2.35 (m, 1H, PCH), 1.76 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.46–1.26 (9H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21–1.00 (9H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (dd, ${}^3J_{\text{H}-\text{P}} = 14.5$, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.7$, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.71 (dd, ${}^3J_{\text{H}-\text{P}} = 18.3$, ${}^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.9$, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** con HSQC y HMBC (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) δ 265.0 (dd, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.2$, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 4.4$, $\text{Os}\equiv\text{C}$), 158.5 (dd, ${}^4J_{\text{C}-\text{P}} = 2.2$, ${}^4J_{\text{C}-\text{P}} = 1.0$, CPh_2), 155.1 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 9.1$, C-arom, POP), 154.5 (dd, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 9.1$, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 0.8$, C-arom, POP), 140.2 (s, C-ipso, Ph), 140.1 (d, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 2.3$, C-ipso, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$), 137.7 (s, C-ipso, Ph), 134.8 (d, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 4.2$, C-arom, POP), 134.1 (d, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 4.1$, C-arom, POP), 133.9 (dd, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 21.6$, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.6$, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$), 131.7 (d, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 1.0$, $\text{Os}\equiv\text{C}-\text{CH}$), 131.6, 130.9, 130.6, 130.3, 129.7, 129.2 y 128.8 (todos s, CH-arom), 128.7 (d, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 1.6$, CH-arom), 128.5 y 128.1 (ambos s, CH-arom), 127.3 (d, ${}^3J_{\text{C}-\text{P}} = 1.3$, CH-arom), 127.0 (s, CH-arom), 126.7 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 5.9$, CH-arom, POP), 126.6 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.0$, CH-arom, POP), 122.3 (d, ${}^1J_{\text{C}-\text{P}} = 38.0$, C-arom, POP), 122.0 (d, ${}^1J_{\text{C}-\text{P}} = 39.0$, C-arom, POP), 117.7 (resonancia obtenida a partir del espectro HSQC, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$), 36.4 (dd, ${}^4J_{\text{C}-\text{P}} = 1.0$, ${}^4J_{\text{C}-\text{P}} = 1.0$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 35.5 (d, ${}^1J_{\text{C}-\text{P}} = 21.0$, PCH), 34.7 (d, ${}^1J_{\text{C}-\text{P}} = 23.3$, PCH), 32.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.0 (d, ${}^1J_{\text{C}-\text{P}} = 33.3$, PCH), 27.1 (d, ${}^1J_{\text{C}-\text{P}} = 32.7$, PCH), 23.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 4.1$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.3$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.2 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 1.5$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.1 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 1.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.3 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 1.8$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.1 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.7$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.5 (d, ${}^2J_{\text{C}-\text{P}} = 3.5$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 41.6 ppm (sistema AB, $\Delta\nu = 53.0$ Hz, $J_{\text{A}-\text{B}} = 16.9$ Hz).

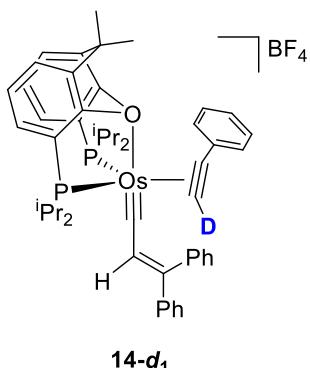


Preparación de [Os(≡C—CH=CPh₂)(η²-HC≡CPh){κ³-

*P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}]BF₄ (14-BF₄). Una mezcla de **14** (50 mg, 0.052 mmol) y NaBF₄ (0.034 mg, 0.031 mmol) en acetona (7 mL) se agita durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación, se elimina el disolvente a vacío y se añaden 8 mL*

de diclorometano. La suspensión resultante se filtra con Celite y se concentra hasta sequedad con vacío. El residuo marrón obtenido se lava con dietil éter (5 × 8 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 46 mg (88%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron por difusión lenta de pentano en una disolución de **14-BF₄** en diclorometano.

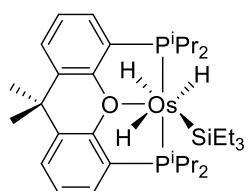
Análisis elemental calculado para C₅₀H₅₇BF₄OOsP₂: C, 59.29; H, 5.67, experimental: C, 59.16; H, 5.79. Los espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} son idénticos a los descritos para la sal de Cl.



Preparación de [Os(≡C—CH=CPh₂)(η²-DC≡CPh){κ³-

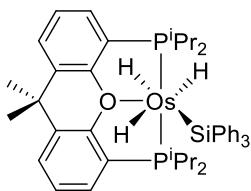
*P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}]BF₄ (14-d₁). Este compuesto se ha sintetizado siguiendo el mismo procedimiento descrito para **14** pero utilizando fenilacetileno-*d*₁ en lugar de fenilacetileno sin deuterar. Se obtuvo un sólido marrón. **Rendimiento:** 72 mg (64%). **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para*

C₅₀H₅₆DOOsP₂ [M – Cl]⁺: 928.3557, experimental: 928.3563. **RMN de ²H** (61.42 MHz, CH₂Cl₂, 298 K) δ 8.71 (br).

**16****Preparación de OsH₃(SiEt₃)_{κ³-P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]_} (16).**

Una disolución de **15** (200 mg, 0.31 mmol) en tolueno (5 mL) se trata con Et₃SiH (100 μL, 0.62 mmol). La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 16 h. A continuación, la disolución se seca a vacío. La adición de metanol (5 mL) provoca la formación de un precipitado blanco, el cual se lava con más metanol (3 × 5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 182 mg (77%).

Análisis elemental calculado para C₃₃H₅₈OOsP₂Si: C, 52.77; H, 7.78, experimental: C, 52.48; H, 7.76. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₇H₄₃OOsP₂ [M – SiEt₃]⁺: 637.2416, experimental: 637.2398. **IR** (cm⁻¹) *v*(Os–H) 1841 (m). **RMN de** ¹H (400.13 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 7.14 (m, 2H, CH-arom, POP), 6.85 (m, 2H, CH-arom, POP), 6.82 (m, 2H, CH-arom, POP), 2.47 (m, 2H, PCH), 2.34 (m, 2H, PCH), 1.34 (t, ³J_{H–H} = 10.4, 9H, Si(CH₂CH₃)₃), 1.31 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.27 (dvt, ³J_{H–H} = 7.3, *N* = 16.9, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.08 (dvt, ³J_{H–H} = 5.6, *N* = 11.8, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.05–0.97 (18H, Si(CH₂CH₃)₃ + PCH(CH₃)₂), 0.93 (s, 3H, C(CH₃)₂), -1.72 (tt, ²J_{H–P} = 9.6, ²J_{H–H} = 3.3, 1H, OsH), -12.26 (br, 2H, OsH). **RMN de** ¹H (400.13 MHz, tolueno-*d*₈, 223 K, región de campo alto) δ -1.76 (m, 1H, OsH), -4.01 (m, 1H, OsH), -20.21 (m, 1H, OsH). **T₁(mín)** (ms, OsH, 300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 248 K) 231 ± 3 (-20.21 ppm). **RMN de** ¹³C{¹H}-**APT** (100.62 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 161.7 (vt, *N* = 13.0, C-arom, POP), 133.7 (vt, *N* = 4.9, C-arom, POP), 129.1 y 129.0 (ambos s, CH-arom, POP), 127.2 (vt, *N* = 27.0, C-arom, POP), 124.8 (s, CH-arom, POP), 34.7 (s, C(CH₃)₂), 32.1 (s, C(CH₃)₂), 27.8 (vt, *N* = 19.9, PCH), 23.8 (vt, *N* = 32.7, PCH), 22.1 (s, C(CH₃)₂), 21.0 (s, PCH(CH₃)₂), 19.2 (vt, *N* = 9.8, PCH(CH₃)₂), 19.0 (vt, *N* = 3.8, PCH(CH₃)₂), 15.8 (vt, *N* = 4.3, PCH(CH₃)₂), 14.9 (s, Si(CH₂CH₃)₃), 9.7 (s, Si(CH₂CH₃)₃). **RMN de** ³¹P{¹H} (161.98 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 50.0 (s). **RMN de** ²⁹Si{¹H} (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 2.0 (t, ²J_{Si–P} = 4.6).

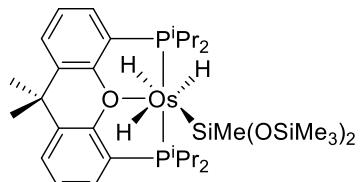


17

Preparación de $\text{OsH}_3(\text{SiPh}_3)\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P-}[xant(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ (17).

Una disolución de **15** (200 mg, 0.31 mmol) en tolueno (5 mL) se trata con Ph_3SiH (164 mg, 0.62 mmol). La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 16 h. A continuación, la disolución se seca a vacío. La adición de metanol (5 mL) provoca la formación de un precipitado blanco, el cual se lava con más metanol (3×5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 275 mg (97%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron a partir de una disolución saturada de **17** en benceno y a temperatura ambiente. **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{OOsP}_2\text{Si}$: C, 60.38; H, 6.53, experimental: C, 60.77; H, 6.51. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{OOsP}_2$ [$\text{M} - \text{SiPh}_3$]⁺: 637.2398, experimental: 637.2371. **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{Os-H})$ 1789 (m). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 8.15 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 6H, *o*-Ph), 7.23 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 6H, *m*-Ph), 7.12 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 3H, *p*-Ph), 7.03 (m, 2H, CH-arom, POP), 6.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 2H, CH-arom, POP), 6.82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, CH-arom, POP), 2.21 (m, 2H, PCH), 1.38 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, *N* = 15.2, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.04 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, *N* = 16.9, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.77–0.66 (12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.48 (m, 2H, PCH), −0.12 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 10.3$, 1H, OsH), −10.50 (br, 2H, OsH). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, tolueno-*d*₈, 203 K, región de campo alto) δ −0.14 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$, 1H, OsH), −3.73 (br, 1H, OsH), −17.08 (br, 1H, OsH). **T₁(mín)** (ms, OsH, 300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 230 K) 251 ± 3 (−17.08 ppm). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.62 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 162.0 (m, C-arom, POP), 149.0 (s, C-ipso, Ph), 138.3 (s, CH, Ph), 134.1 (s, C-arom, POP), 129.2, 128.4 y 127.1 (todos s, CH-arom, POP), 127.0 (m, C-arom, POP), 126.4 y 125.0 (ambos s, CH, Ph), 34.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (vt, *N* = 31.9, PCH), 22.8 (vt, *N* = 24.4, PCH), 22.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 21.2 y 19.6 (ambos s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 18.5 (m, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$),

14.7 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.98 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 47.4 (s). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 1.5 (t, ²J_{Si-P} = 6.0).

**18**

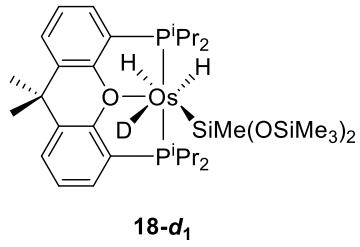
Preparación de OsH₃{SiMe(OSiMe₃)₂}{{κ³-P,O,P-

[xant(PⁱPr₂)₂]} (18). Una disolución de **15** (200 mg, 0.31 mmol) en tolueno (5 mL) se trata con (Me₃SiO)₂MeSiH (171 μL, 0.63 mmol). La mezcla resultante se calienta a

reflujo durante 16 h. A continuación, la disolución se seca a vacío. La adición de metanol (5 mL) provoca la formación de un precipitado blanco, el cual se lava con más metanol (3 × 5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 245 mg (91%). **Análisis elemental** calculado para C₃₄H₆₄O₃OsP₂Si₃: C, 47.63; H, 7.52, experimental: C, 47.89; H, 7.38. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₄H₆₃O₃OsP₂Si₃ [M – H]⁺: 857.3167, experimental: 857.3180. **IR** (cm⁻¹) ν(Os–H) 1818 (m). **RMN de ¹H** (400.13 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 7.15 (m, 2H, CH-arom, POP), 6.88 (m, 2H, CH-arom, POP), 6.85 (m, 2H, CH-arom, POP), 2.82 (m, 2H, PCH), 2.37 (m, 2H, PCH), 1.38 (dvt, ³J_{H-H} = 7.1, *N* = 17.3, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.34 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.14 (dvt, ³J_{H-H} = 5.8, *N* = 12.3, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.08 (dvt, ³J_{H-H} = 7.2, *N* = 16.2, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.05 (dvt, ³J_{H-H} = 6.8, *N* = 15.4, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.94 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.74 (s, 3H, SiCH₃), 0.38 (s, 18H, OSi(CH₃)₃), -1.34

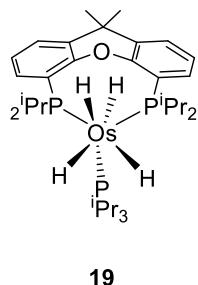
(tt, ²J_{H-P} = 11.1, ²J_{H-H} = 3.2, 1H, OsH), -11.58 (br, 2H, OsH). **RMN de ¹H** (400.13 MHz, tolueno-*d*₈, 203 K, región de campo alto) δ -1.53 (t, ²J_{H-P} = 10.4, 1H, OsH), -4.42 (br, 1H, OsH), -18.85 (br, 1H, OsH). **T₁(mín)** (ms, OsH, 300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 223 K) 288 ± 3 (-18.85 ppm). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.62 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 162.2 (vt, *N* = 13.1, C-arom, POP), 134.2 (vt, *N* = 5.3, C-arom, POP), 129.6 (s, CH-arom, POP), 128.8 (s, CH-arom, POP), 127.4 (vt, *N* = 26.2, C-arom, POP), 125.5 (s, CH-arom, POP), 35.2 (s, C(CH₃)₂), 33.1 (s, C(CH₃)₂), 27.0 (vt, *N* = 23.4, PCH), 23.5 (vt, *N* = 32.1, PCH),

22.9 (s, C(CH₃)₂), 21.4 (s, SiCH₃), 19.7 (m, PCH(CH₃)₂), 16.2 (m, PCH(CH₃)₂), 3.8 (s, OSi(CH₃)₃). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.98 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ 53.8 (s). **RMN de ²⁹Si{¹H}** (59.63 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) δ -8.5 (s, OSi(CH₃)₃), -19.8 (t, ²J_{Si-P} = 5.4, SiCH₃).



Reacción de 15 con (Me₃SiO)₂MeSiD: formación de la mezcla de isómeros 18-d₁. Se añade (Me₃SiO)₂MeSiD (9 μL, 0.032 mmol) a una disolución de **15** (10 mg, 0.016 mmol) en tolueno (0.5 mL). La mezcla se calienta a 140 °C

durante 18 h. A continuación, el disolvente se elimina a vacío. El espectro de RMN de ¹H (300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 203 K) es idéntico al reportado para **18**, excepto la intensidad de las señales a δ -4.42 (OsH) y -18.85 (OsH), lo que indica una deuteration del 50% en la posición de los hidruros.



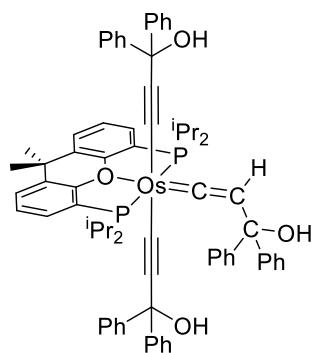
Preparación de OsH₄{κ²-P,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}(P*i*Pr₃) (19). Una suspensión de **15** (200 mg, 0.31 mmol) en metanol (5 mL) se trata con P*i*Pr₃ (60 μL, 0.31 mmol). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 días. Después de este tiempo se forma un sólido

blanco, que se separa por decantación, se lava con metanol (3 × 5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 196 mg (78%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron por difusión lenta de pentano en una disolución de **19** en benceno a temperatura ambiente.

Análisis elemental calculado para C₃₆H₆₅OOsP₃: C, 54.25; H, 8.22, experimental: C, 54.35; H, 8.39. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₆H₆₂OOsP₃ [M - H₂ - H]⁺: 795.3625; experimental: 795.3614. **IR** (cm⁻¹) *v*(Os-H) 2056 (m); *v*(Os-H) 2007 (m);

$\nu(\text{Os}-\text{H})$ 1955 (m). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ 7.18 (m, 2H, CH-arom, POP), 7.11 (m, 2H, CH-arom, POP), 6.99 (m, 2H, CH-arom, POP), 2.55 (m, 4H, PCH, POP), 1.82 (m, 3H, PCH, P^iPr_3), 1.51 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, POP), 1.42 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, POP), 0.93 (dd, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 12.5$, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -10.87 (br, 4H, OsH). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 235 K, región de campo alto) δ -9.99 (br, 2H, OsH), -11.90 (br, 2H, OsH). **T₁(mín)** (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- d_8 , 253 K) 162 ± 3 (-11.90 ppm). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ 156.9 (d, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 6.7$, C-arom, POP), 136.0 (d, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 2.6$, C-arom, POP), 134.2 (d, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 27.0$, C-arom, POP), 128.1 (s, CH-arom, POP), 123.8 (s, CH-arom, POP), 121.8 (d, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 4.1$, CH-arom, POP), 36.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.1 (d, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 25.1$, PCH, P^iPr_3), 20.6 (br, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, POP), 20.4 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, P^iPr_3), 19.3 (br, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, POP), (las señales de PCH y $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ del POP no se observan a esta temperatura). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ 44.6 (t, $^2J_{\text{P}-\text{P}} = 66.2$, P^iPr_3), 8.4 (br, POP). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.98 MHz, tolueno- d_8 , 235 K) δ 44.1 (d, $^2J_{\text{P}-\text{P}} = 129.8$, P^iPr_3), 14.7 (d, $^2J_{\text{P}-\text{P}} = 129.6$, POP), 2.3 (s, POP).



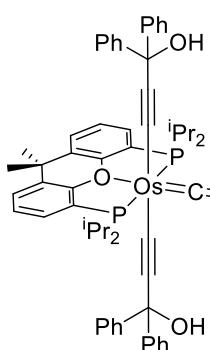
20

Preparación de Os{C≡C-C(OH)Ph₂}₂{=C=CHC(OH)Ph₂}κ³-P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]}

(20). Una disolución de **16** (200 mg, 0.27 mmol) en tolueno (3 mL) se trata con 1,1-difenil-2-propin-1-ol (222 mg, 1.07 mmol). La mezcla resultante se calienta dentro de un Schlenk provisto con tapón de teflón a 80 °C durante 2 h. La suspensión

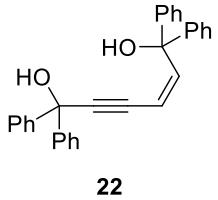
resultante se filtra y se concentra hasta sequedad. La adición de pentano (5 mL) da lugar a la formación de un precipitado marrón que se lava con más pentano (3 × 3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 174 mg (52%). Cristales aptos para difracción de rayos X se

obtuvieron a partir de una disolución saturada de **20** en metanol a -18 °C. **Análisis elemental** calculado para C₇₂H₇₄O₄OsP₂: C, 68.88; H, 5.94, experimental: C, 69.05; H, 5.97. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₇₂H₇₅O₄OsP₂ [M + H]⁺: 1257.4758, experimental: 1257.4733. **IR** (cm⁻¹) ν (O-H) 3395 (d); ν (C≡C) 2091 (d); ν (C=C) 1655 (m). **RMN de ¹H** (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 7.72 (d, ³J_{H-H} = 8.3, 4H, CH-arom), 7.46–7.40 (8H, CH-arom), 7.20 (m, 6H, CH-arom), 7.09 (m, 2H, CH-arom), 6.96–6.91 (12H, CH-arom), 6.84 (m, 4H, CH-arom), 4.61 (s, 1H, C=CH-C(OH)Ph₂), 2.96 (m, 4H, PCH), 2.62 (s, 2H, C≡C-C(OH)Ph₂), 2.45 (t, ⁴J_{H-P} = 2.7, 1H, Os=C=CH), 1.35 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.26 (dvt, ³J_{H-H} = 7.4, N = 16.1, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.18 (dvt, ³J_{H-H} = 7.1, N = 14.8, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.64 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 291.6 (t, ²J_{C-P} = 9.1, Os=C), 156.2 (vt, N = 11.3, C-arom, POP), 152.1 (s, C≡C-C(OH)Ph₂), 148.0 (s, C-ipso, Ph), 133.2 (s, CH-arom, POP), 132.3 (vt, N = 5.1, C-arom, POP), 129.4 (s, CH-arom, POP), 129.0 (s, CH-arom), 128.5 (vt, N = 32.0, C-arom, POP), 127.9 (s, C-arom), 127.8, 127.0, 126.5, 126.4 y 126.2 (todos s, CH-arom), 124.9 (vt, N = 5.5, CH-arom, POP), 120.9 (s, C-arom), 111.5 (t, ³J_{C-P} = 3.8, C=CH-C(OH)Ph₂), 102.0 (t, ²J_{C-P} = 11.8, C≡C-C(OH)Ph₂), 75.5 (s, C≡C-C(OH)Ph₂), 71.6 (s, C=CH-C(OH)Ph₂), 34.5 (s, C(CH₃)₂), 32.0 (s, C(CH₃)₂), 27.4 (vt, N = 26.8, PCH), 21.8 y 19.8 (ambos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.98 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 12.7 (s).

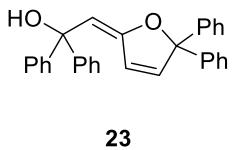


Preparación de $Os\{C\equiv C-C(OH)Ph_2\}_2(C=C-CPh_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}$ (21). Una suspensión de **20** (150 mg, 0.12 mmol) en metanol (5 mL) se agita a temperatura ambiente durante 4 h. Durante este tiempo, un sólido verde precipita en el medio. Este sólido se lava con más metanol (3×3 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 125 mg (85%). Cristales aptos

para difracción de rayos X se obtuvieron a partir de una disolución saturada de **21** en metanol a -18 °C. **Análisis elemental** calculado para $C_{72}H_{72}O_3OsP_2$: C, 69.88; H, 5.86, experimental: C, 69.48; H, 6.23. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $C_{72}H_{73}O_3OsP_2$ [$M + H]^+$: 1239.4652, experimental: 1239.4627. **IR** (cm^{-1}) $\nu(\text{O}-\text{H})$ 3442 (d); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2083 (d); $\nu(\text{Os}=\text{C}=\text{C})$ 1888 (m). **RMN de ^1H** (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ 7.83 (d, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.3$, 4H, CH-arom), 7.38 (d, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.7$, 8H, CH-arom), 7.24 (m, 2H, CH-arom), 7.17 (m, 2H, CH-arom), 7.05 (t, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.7$, 4H, CH-arom), 6.93–6.82 (16H, CH-arom), 3.01 (m, 4H, PCH), 2.32 (s, 2H, OH), 1.45 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (dvt, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.6$, $N = 15.8$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (dvt, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$, $N = 14.2$, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.64 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ 251.3 (t, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 10.1$, Os=C), 247.3 (t, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 3.7$, Os=C=CH), 155.8 (vt, $N = 11.5$, C-arom, POP), 154.2 (t, $^4J_{\text{C}-\text{P}} = 2.1$, CPh₂), 148.8 (s, C-ipso, Ph), 133.8 (s, CH-arom, POP), 131.8 (vt, $N = 4.8$, C-arom, POP), 129.5 (vt, $N = 30.8$, C-arom, POP), 129.4 (s, CH-arom, POP), 129.0 (s, CH-arom), 128.4 (s, C-arom), 127.7, 127.0, 126.9, 126.8 y 126.3 (todos s, CH-arom), 125.4 (t, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 1.2$, C≡C-C(OH)Ph₂), 124.6 (vt, $N = 5.1$, CH-arom, POP), 103.8 (t, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 11.7$, C≡C-C(OH)Ph₂), 75.1 (s, C=CH-C(OH)Ph₂), 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 33.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 (vt, $N = 26.4$, PCH), 22.1 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (161.98 MHz, C_6D_6 , 298 K) δ 13.3 (s).

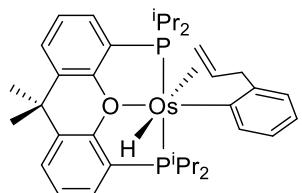


Dimerización catalítica de 1,1-difenil-2-propin-1-ol para dar (Z)-1,1,6,6-tetrafenilhex-2-en-4-ino-1,6-diol (22). Se introduce en un tubo de RMN una disolución de 1,1-difenil-2-propin-1-ol (55.4 mg, 0.27 mmol) y **16** (10 mg, 0.013 mmol) en tolueno-*d*₈ (0.5 mL). A continuación, se introduce en un baño a 110 °C. La reacción se monitoriza a través de los espectros de RMN de ¹H, usando 1,4-dioxano (2.8 μL, 0.033 mmol) como estándar interno. Después de 2 h, el espectro de RMN de ¹H muestra la conversión a **22** con un 70% de rendimiento. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₀H₂₄NaO₂ [M + Na]⁺: 439.1669, experimental: 439.1659. **IR** (cm⁻¹) ν (O—H) 3529 (d); ν (O—H) 3402 (d). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 7.80–7.17 (20H, CH-arom), 6.61 (d, ³J_{H-H} = 11.7, 1H, CH=CH), 5.87 (d, ³J_{H-H} = 11.7, 1H, CH=CH), 3.55 (s, OH), 2.69 (s, OH). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75.47 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 149.6 (s, CH=CH), 146.2 (s, C-arom), 144.5 (s, C-arom), 130.2 (s, CH-arom), 128.4 (s, CH-arom), 127.8 (s, CH-arom), 127.4 (s, CH-arom), 126.9 (s, CH-arom), 126.1 (s, CH-arom), 109.3 (s, CH=CH), 100.9 (s, C≡C), 83.4 (s, C≡C), 79.7 (s, C(OH)Ph₂), 74.8 (s, C(OH)Ph₂).



Dimerización catalítica de 1,1-difenil-2-propin-1-ol para dar (E)-2-(5,5-difenilfuran-2(5H)-ilideno)-1,1-difeniletan-1-ol (23). Se introduce en un tubo de RMN una disolución de 1,1-difenil-2-propin-1-ol (55.4 mg, 0.27 mmol) y **16** (10 mg, 0.013 mmol) en tolueno-*d*₈ (0.5 mL). A continuación, se introduce en un baño a 140 °C. La reacción se monitoriza a través de los espectros de RMN de ¹H, usando 1,4-dioxano (2.8 μL, 0.033 mmol) como estándar interno. Después de 24 h, el espectro de RMN de ¹H muestra la conversión a **23** con un 80% de rendimiento. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₀H₂₄NaO₂ [M + Na]⁺: 439.1669, experimental: 439.1675. **IR** (cm⁻¹) ν (O—H) 3534 (d). **RMN de ¹H** (300.13

MHz, CDCl₃, 298 K) δ 7.82–6.97 (20H, CH-arom), 6.63 (d, ³J_{H–H} = 5.8, 1H, CH=CH), 6.22 (d, ³J_{H–H} = 5.8, 1H, CH=CH), 5.38 (s, CH=C), 4.35 (s, OH). **RMN** ¹³C{¹H}-APT (75.47 MHz, CDCl₃, 298 K) δ 157.9 (s, CH=C), 148.1 (s, C-arom), 142.1 (s, C-arom), 138.3 (s, CH=CH), 137.7 (s, C-arom), 128.5 (s, CH-arom), 128.1 (s, CH-arom), 127.9 (s, CH-arom), 126.8 (s, CH-arom), 126.6 (s, CH-arom), 126.4 (s, CH-arom), 124.5 (s, CH=CH), 106.6 (s, CH=C), 98.4 (s, C(OH)Ph₂), 78.1 (s, C(OH)Ph₂).



Preparación de OsH{κ^l-C_{Ph},η²-[PhCH₂CH=CH₂]}{κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]} (**24**). Una disolución de **16** (100 mg, 0.13 mmol) en tolueno (5 mL) se trata con 1-fenil-1-propino (33 μL,

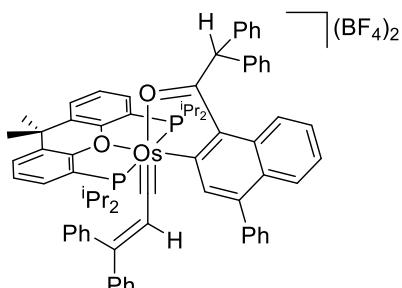
0.27 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante 16 h. A continuación, se concentra la disolución con vacío hasta sequedad. El crudo se disuelve en 1 mL de tolueno y se purifica por cromatografía en columna de alúmina neutra utilizando tolueno como eluyente. La disolución resultante se concentra a vacío hasta obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 65 mg (65%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron a partir de una disolución saturada de **24** en metanol a -18 °C.

Análisis elemental calculado para C₃₆H₅₀OOsP₂: C, 57.58; H, 6.71, experimental: C, 57.67; H, 6.66. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₆H₅₀OOsP₂ [M]⁺: 752.2948, experimental: 752.2970. **IR** (cm⁻¹) ν (Os–H) 2040 (d); ν (C=C) 1569 (d). **RMN de** ¹H (500.12 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 7.97 (d, ³J_{H–H} = 7.3, 1H, CH-arom), 7.22 (ddd, ³J_{H–H} = 7.2, ³J_{H–P} = 5.7, ³J_{H–H} = 1.9, 1H, CH-arom), 7.20–7.13 (3H, CH-arom), 6.92–6.82 (4H, CH-arom), 6.78 (ddd, ³J_{H–H} = 7.3, ³J_{H–H} = 7.3, ³J_{H–H} = 1.5, 1H, CH-arom), 3.84–3.64 (3H, CH₂=CH–CH₂), 2.84 (m, 1H, PCH), 2.78 (m, 1H, PCH), 2.54–2.44 (2H, PCH + CH₂=CH), 2.31 (m, 1H, PCH), 1.84 (t, ³J_{H–H} = 6.4, 1H, CH₂=CH), 1.49 (dd, ³J_{H–P} = 15.5, ³J_{H–H} = 6.8, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.43 (dd, ³J_{H–P} = 16.6, ³J_{H–H} = 6.7, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.30

(s, 3H, C(CH₃)₂), 1.18 (dd, ³J_{H-P} = 13.6, ³J_{H-H} = 5.7, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.13 (dd, ³J_{H-P} = 13.2, ³J_{H-H} = 7.2, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.09 (dd, ³J_{H-P} = 14.6, ³J_{H-H} = 6.8, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.05 (dd, ³J_{H-P} = 14.1, ³J_{H-H} = 7.0, 3H, PCH(CH₃)₂), 0.86 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.73 (dd, ³J_{H-P} = 14.8, ³J_{H-H} = 6.8, 3H, PCH(CH₃)₂), -7.15 (dd, ²J_{H-P} = 37.4, ²J_{H-P} = 33.0, 1H, OsH). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (125.77 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 159.7 (d, ²J_{C-P} = 9.2, C-arom, POP), 158.7 (dd, ²J_{C-P} = 9.5, ⁴J_{C-P} = 1.2, C-arom, POP), 153.0 (t, ²J_{C-P} = 1.6, Os-C), 145.5 (s, CH, Ph), 141.6 (dd, ³J_{C-P} = 5.9, ³J_{C-P} = 4.1, CH, Ph), 133.7 (d, ³J_{C-P} = 4.7, C-arom, POP), 133.0 (d, ³J_{C-P} = 5.1, C-arom, POP), 130.4 (d, ³J_{C-P} = 29.5, C-arom, POP), 130.0 y 129.9 (ambos s, CH-arom, POP), 129.3 (d, ³J_{C-P} = 30.7, C-arom, POP), 125.5 (m, CH-arom, POP), 125.5 (m, CH-arom, POP), 125.3 (s, CH-arom, POP), 125.2 (s, CH-arom, POP), 125.1 (s, CH-arom, POP), 125.0 (m, CH-arom, POP), 123.1 (s, CH, Ph), 122.3 (s, CH, Ph), 118.8 (s, CH, Ph), 42.3 (t, ⁴J_{C-P} = 1.9, CH₂=CH-CH₂), 41.0 (t, ³J_{C-P} = 6.2, CH₂=CH-CH₂), 36.3 (dd, ²J_{C-P} = 8.5, ²J_{C-P} = 5.2, CH₂=CH), 35.1 (d, ²J_{C-P} = 2.3, PCH), 35.0 (s, C(CH₃)₂), 34.9 (m, PCH), 33.6 (s, C(CH₃)₂), 32.8 (d, ²J_{C-P} = 2.6, PCH), 32.7 (d, ²J_{C-P} = 2.6, PCH), 22.9 (s, C(CH₃)₂), 22.5 (s, PCH(CH₃)₂), 21.2 (d, ²J_{C-P} = 6.2, PCH(CH₃)₂), 20.7, 20.6 y 20.5 (todos s, PCH(CH₃)₂), 20.3 (d, ²J_{C-P} = 4.3, PCH(CH₃)₂), 20.1 (d, ²J_{C-P} = 5.1, PCH(CH₃)₂), 19.6 (d, ²J_{C-P} = 3.6, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (202.46 MHz, C₆D₆, 298 K) δ 36.2 (sistema AB, Δv = 726.1 Hz, J_{A-B} = 164.3 Hz).

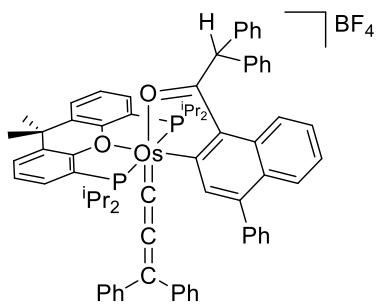
Seguimiento mediante RMN de la reacción de 15 con Et₃SiH. Todos los experimentos cinéticos se han realizado en tubos de RMN. Se introdujo en cada tubo el complejo **15** (10 mg, 0.016 mmol, 1.9·10⁻² M) y Et₃SiH (49.5–99 μL, 0.31–0.62 mmol, 0.38–0.76 M) disueltos en tolueno-*d*₈ hasta un volumen final de 850 μL. Se usó como estándar interno un capilar con una disolución de PPh₃ en tolueno-*d*₈. La reacción fue

monitorizada con espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ cada 15 minutos (con un *delay* de 8 s).



Preparación de $[Os\{\kappa^2-O,C-[O=C(CHPh_2)-naftil-Ph]\}(\equiv C-CH=CPh_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}](BF_4)_2$ (25). Una disolución de **21** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (55 μL , 0.4 mmol). La disolución se agita a temperatura ambiente durante 1 h y se concentra hasta sequedad con vacío. A continuación, se añade pentano (5 mL). El precipitado marrón formado se lava con más pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 92.3 mg (82%). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{OsP}_2$: C, 61.99; H, 5.20, experimental: C, 62.32; H, 5.44. **HRMS (electrospray, m/z)** calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{O}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M}]^{2+}$: 611.2310, experimental: 611.2329. **IR (cm $^{-1}$)** $\nu(\text{C=O})$ 1567 (m); $\nu(\text{BF}_4)$ 1055 (f). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 8.52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$, 1H, CH-arom), 8.39 (s, 1H, CH-arom), 8.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$, 1H, CH-arom), 8.00 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 2H, CH-arom), 7.76-7.67 (7H, CH-arom), 7.65-7.58 (3H, CH-arom), 7.53-7.49 (2H, CH-arom), 7.44-7.37 (3H, CH-arom), 7.30-7.10 (12H, CH-arom), 6.79-6.61 (5H, $\text{CHPh}_2 + \text{CH}$ -arom), 5.95 (s, 1H, $\text{Os}\equiv\text{C}-\text{CH}$), 3.38 (m, 2H, PCH), 2.12 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (m, 2H, PCH), 1.45 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 19.0$, 6H, PCH($\text{CH}_3)_2$), 1.11 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, $N = 19.8$, 6H, PCH($\text{CH}_3)_2$), 0.73 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, $N = 16.2$, 6H, PCH($\text{CH}_3)_2$), 0.32 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 16.6$, 6H, PCH($\text{CH}_3)_2$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 281.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.6$, $\text{Os}\equiv\text{C}$), 208.2 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 2.8$, C=O), 180.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 3.6$, Os-C), 170.9 (s, C-arom), 158.8 (vt, $N = 9.2$, C-arom, POP), 151.8 (s, $=\text{CPh}_2$), 138.9 (s, CH-arom), 138.6, 137.8, 137.7, 137.6 y 136.1 (todos s, C-arom), 135.2 (s, CH-arom), 134.8

(s, C-arom), 134.2 (vt, $N = 5.6$, C-arom, POP), 133.9, 133.2 y 132.5 (todos s, CH-arom), 131.8 (s, C-arom), 131.2, 130.9 y 130.8 (todos s, CH-arom), 130.5 (s, Os≡C–CH), 130.4, 130.2, 130.0, 129.8, 129.7, 129.5, 129.3, 127.9 y 125.1 (todos s, CH-arom), 117.6 (vt, $N = 41.9$, C-arom, POP), 61.6 (s, CHPh₂), 35.5 (s, $C(CH_3)_2$), 34.6 (s, $C(CH_3)_2$), 27.4 (vt, $N = 28.4$, PCH), 25.7 (s, $C(CH_3)_2$), 23.8 (vt, $N = 26.6$, PCH), 19.9, 19.2, 19.1 y 17.4 (todos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 33.8 (s). **RMN de $^{19}F\{^1H\}$** (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ –151.7 (br).



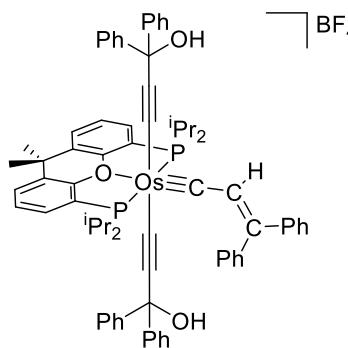
Preparación de $[Os\{\kappa^2-O,C-[O=C(CHPh_2)-naftil-Ph]\}(=C=C=CPh_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}]BF_4$ (26).

Una disolución de **25** (100 mg, 0.07 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con un exceso de (piperidinometil)poliestireno (30 mg, 0.11 mmol). La suspensión se agita durante 1 h a temperatura ambiente, se filtra y se concentra hasta sequedad. A continuación, se añade pentano (5 mL). El precipitado marrón formado se lava con más pentano (2×5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 73.6 mg (79%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron por difusión lenta de pentano en una disolución de **26** en acetona a –17 °C. **Análisis elemental** calculado para C₇₂H₇₁BF₄O₂OsP₂: C, 66.15; H, 5.47, experimental: C, 66.37; H, 5.58. **HRMS (electrospray, m/z)** calculado para C₇₂H₇₁O₂OsP₂ [M]⁺: 1221.4547, experimental: 1221.4565. **IR (cm^{–1})** $\nu(Os=C=C)$ 1910 (m); $\nu(C=O)$ 1532 (m); $\nu(BF_4)$ 1052 (f). **RMN de 1H** (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.67 (s, 1H, CH-arom), 8.17 (d, $^3J_{H-H} = 8.5$, 1H, CH-arom), 7.72 (dd, $^3J_{H-H} = 7.7$, $^3J_{H-H} = 1.3$, 2H, CH-arom), 7.67 (dd, $^3J_{H-H} = 8.3$, $^3J_{H-H} = 1.2$, 1H, CH-arom), 7.59–7.53 (4H, CH-arom), 7.48–7.33 (15H, CH-arom), 7.26 (ddd, $^3J_{H-H} = 8.2$, $^3J_{H-H} = 7.0$, $^3J_{H-H} = 1.1$, 2H, CH-arom), 7.19 (2H, CH-

arom, POP), 6.96 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$, $^3J_{\text{H-H}} = 1.2$, 4H, CH-arom), 6.75 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$, 4H, CH-arom), 6.70 (s, 1H, CHPh₂), 2.92 (m, 2H, PCH), 1.99 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.66 (m, 2H, PCH), 1.27 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.80-0.73 (12H, PCH(CH₃)₂), 0.65 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $N = 17.2$, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.45 (dvt, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, $N = 19.3$, 6H, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -APT** (100.62 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 268.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.5$, Os=C), 241.5 (br, Os=C=C), 204.9 (t, $^3J_{\text{C-P}} = 2.3$, C=O), 188.9 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 3.0$, Os-C), 158.6 (vt, $N = 9.2$, C-arom, POP), 153.2 (s, =CPh₂), 145.4 y 143.8 (ambos s, C-arom), 141.1 (s, CH-arom), 140.9, 140.6 y 139.4 (todos s, C-arom), 134.8 (vt, $N = 5.2$, C-arom, POP), 133.7 y 131.3 (ambos s, C-arom), 130.6, 129.9, 129.7, 129.5, 129.4, 129.3, 129.2, 128.9, 128.8, 128.6, 128.2, 128.0 y 127.2 (todos s, CH-arom), 126.8 (vt, $N = 6.4$, CH-arom, POP), 125.2 y 124.3 (ambos s, CH-arom), 120.8 (vt, $N = 41.1$, C-arom, POP), 60.7 (s, CHPh₂), 35.5 (s, C(CH₃)₂), 34.1 (s, C(CH₃)₂), 25.2 (vt, $N = 27.2$, PCH), 23.5 (vt, $N = 27.8$, PCH), 19.5 y 17.6 (ambos s, PCH(CH₃)₂), 16.5 (vt, $N = 7.0$, PCH(CH₃)₂), 15.5 (vt, $N = 4.5$, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$** (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 32.5 (s). **RMN de $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$** (376.44 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -153.5 (br).

Reacción de 26 con HBF₄: formación de 25. Una disolución de **26** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con HBF₄·OEt₂ (10 μ L, 0.08 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 h y luego se concentra hasta sequedad a vacío. A continuación, se añade pentano (5 mL). El precipitado marrón formado se lava con más pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 97.7 mg (92%).



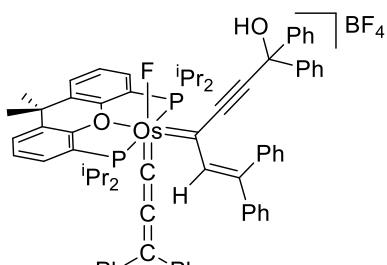
27

Preparación de $[Os\{C\equiv C-C(OH)Ph_2\}_2(\equiv C-$

$CH=CPh_2\}\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}BF_4$ (27).

Una disolución de **21** (100 mg, 0.08 mmol) en dietil éter (15 mL) se trata con $HBF_4 \cdot OEt_2$ (11 μL , 0.08 mmol). El precipitado marrón formado se lava con más dietil éter (2×5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 82.5 mg (77%). Cristales aptos

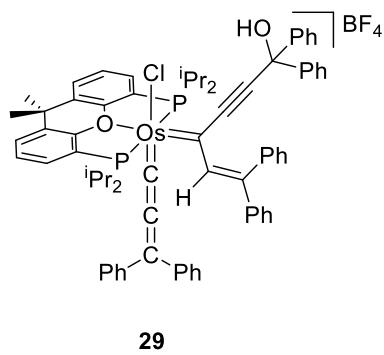
para difracción, de rayos X se obtuvieron mediante la difusión lenta de pentano en una disolución de **27** en diclorometano a temperatura ambiente. **Análisis elemental** para $C_{72}H_{73}BF_4O_3OsP_2$: C, 65.25; H, 5.55, experimental: C, 64.87; H, 5.86. **HRMS** (*electrospray*, m/z) calculado para $C_{72}H_{73}O_3OsP_2$ [M] $^+$: 1239.4652, experimental: 1239.4685. **IR** (cm^{-1}) $\nu(OH)$ 3481 (d); $\nu(BF_4)$ 1054 (f). **RMN de 1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 7.84 (dd, $^3J_{H-H} = 7.5$, $^3J_{H-H} = 1.5$, 2H, CH-arom), 7.68-7.42 (12H, CH-arom), 7.39-7.24 (6H, CH-arom), 7.14-6.95 (16H, CH-arom), 5.62 (s, 1H, Os \equiv C-CH), 3.25 (m, 4H, PCH), 2.46 (s, 2H, OH), 1.66 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.26 (dvt, $^3J_{H-H} = 7.2$, $N = 16.5$, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.18 (dvt, $^3J_{H-H} = 7.4$, $N = 18.2$, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT** (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 278.8 (t, $^2J_{C-P} = 5.1$, Os \equiv C), 167.2 (s, CPh₂), 153.2 (vt, $N = 10.6$, C-arom, POP), 146.7, 139.4 y 137.9 (todos s, C-arom), 134.5 (s, CH-arom), 133.0 (vt, $N = 5.8$, C-arom, POP), 132.9, 132.8, 132.4 y 132.0 (todos s, CH-arom), 130.4 (s, Os \equiv C-CH), 130.1, 130.0, 129.8, 128.5 y 127.7 (todos s, CH-arom), 126.8 (vt, $N = 6.9$, CH-arom, POP), 126.4 (s, CH-arom), 124.4 (s, Os-C \equiv C), 120.0 (vt, $N = 41.2$, C-arom, POP), 98.0 (t, $^2J_{C-P} = 11.5$, Os-C \equiv C), 75.4 (s, C(OH)Ph₂), 34.9 (s, C(CH₃)₂), 34.1 (s, C(CH₃)₂), 28.2 (vt, $N = 30.0$, PCH), 21.5 y 19.9 (ambos s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 37.3 (s). **RMN de $^{19}F\{^1H\}$** (282.38 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.3 (br).

**28***Preparación de [OsF{=C]–C≡C–C(OH)Ph2]–**CH=CPh2}(=C=C=CPh2){κ³-P,O,P-*

*[xant(P*i*Pr₂)₂]BF₄* (**28**). Método A: Una disolución de **21** (100 mg, 0.08 mmol) en dietil éter (15 mL) se trata con HBF₄·OEt₂ (21 μL, 0.16 mmol). La mezcla se agita

a temperatura ambiente durante 3 h. Durante este tiempo el precipitado formado cambia de color marrón a rojo. A continuación, el sólido se lava con dietil éter (2 × 5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 86 mg (80%). Método B: Una disolución de **27** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con NEt₃·3HF (4 μL, 0.03 mmol). La mezcla se concentra hasta sequedad y se añade pentano (5 mL). El precipitado rojo formado se lava con más pentano (3 × 5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 91 mg (91%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron por difusión lenta de pentano en una disolución de **28** en diclorometano a temperatura ambiente. **Análisis elemental** calculado para C₇₂H₇₂BF₅O₂OsP₂: C, 65.15; H, 5.47, experimental: C, 64.83; H, 5.75. **HRMS (electrospray, m/z)** calculado para C₇₂H₇₂FO₂OsP₂ [M]⁺: 1241.4609, experimental: 1241.4608. **IR (cm⁻¹)** ν(OH) 3528 (d); ν(Os=C=C) 1911 (m); ν(BF₄) 1052 (f). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 9.00 (s, 1H, Os=C–CH), 7.79 (dd, ³J_{H–H} = 7.7, ³J_{H–H} = 1.4, 2H, CH-arom), 7.63–7.51 (4H, CH-arom), 7.43 (t, ³J_{H–H} = 7.7, 4H, CH-arom), 7.38–7.17 (22H, CH-arom), 6.93 (t, ³J_{H–H} = 7.9, 4H, CH-arom), 2.95 (m, 2H, PCH), 2.64 (m, 2H, PCH), 1.85 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.57 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.53 (s, 1H, OH), 1.08 (dvt, ³J_{H–H} = 6.7, N = 13.6, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.05 (dvt, ³J_{H–H} = 6.8, N = 11.9, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.96 (dvt, ³J_{H–H} = 7.2, N = 15.4, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.88 (dvt, ³J_{H–H} = 7.1, N = 17.0, 6H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.62 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 265.9 (d, ²J_{C–F} = 75.0, Os=C=C), 239.8 (d, ³J_{C–F} = 5.5, Os=C=C), 235.2 (t, ²J_{C–P} = 3.0, Os=C–CH), 155.4 (vt, N = 9.9, C-arom, POP), 152.9 (s, Os=C=C=C), 152.3 (s, Os=C–CH), 151.7 (s, Os=C–

$\text{C}\equiv\text{C}$), 150.5 (s, =CPh₂), 144.1, 143.4 y 140.7 (todos s, C-arom), 133.0 (vt, $N = 5.3$, C-arom, POP), 131.8, 130.9, 129.9, 129.8, 129.5, 129.3, 129.0, 128.9, 128.5 y 128.1 (todos s, CH-arom), 127.2 (vt, $N = 6.7$, CH-arom, POP), 126.9 (s, CH-arom), 119.9 (vt, $N = 40.6$, C-arom, POP), 107.2 (d, $^3J_{\text{C}-\text{F}} = 7.4$, Os=C-C≡C), 77.6 (s, C(OH)Ph₂), 35.1 (s, $C(\text{CH}_3)_2$), 34.9 (s, $C(\text{CH}_3)_2$), 30.3 (s, $C(\text{CH}_3)_2$), 27.9 (vt, $N = 28.8$, PCH), 25.3 (vt, $N = 26.7$, PCH), 18.7 (m, PCH(CH₃)₂), 18.2 (s, PCH(CH₃)₂), 18.1 (vt, $N = 4.5$, PCH(CH₃)₂), 17.9 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 35.7 (d, $^2J_{\text{P}-\text{F}} = 31.2$). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -153.3 (br, BF₄), -209.7 (t, $^2J_{\text{F}-\text{P}} = 31.2$, OsF).

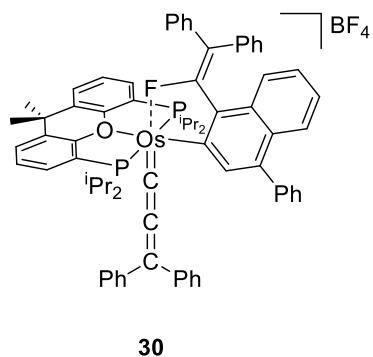


Preparación de [OsCl{=C(-C≡C-C(OH)Ph₂)-CH=CPh₂} (=C=C=CPh₂) {κ³-P,O,P-[xant(P*i*Pr₂)₂]}]BF₄ (29). Una disolución de **27** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (10 mL) se trata con una disolución en tolueno de HCl 0.2 M (0.38 μ L, 0.08 mmol). A

continuación, la disolución se concentra hasta sequedad y se añade pentano (5 mL). El sólido rojo oscuro formado se lava con más pentano (3×5 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento: 83 mg (82%). **Análisis elemental** calculado para C₇₂H₇₂BClF₄O₂OsP₂: C, 64.35; H, 5.40, experimental: C, 64.11; H, 5.38. **HRMS** (*electrospray*, *m/z*) calculado para C₇₂H₇₂ClO₂OsP₂ [M]⁺: 1257.4302, experimental: 1257.4293. **IR** (cm⁻¹) ν (OH) 3542 (d); ν (Os=C=C) 1917 (m); ν (BF₄) 1052 (f). **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.84 (s, 1H, Os=C-CH), 7.77 (dd, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.4$, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.7$, 2H, CH-arom), 7.68-7.55 (4H, CH-arom), 7.45-7.32 (12H, CH-arom), 7.29-7.10 (14H, CH-arom), 6.95 (4H, CH-arom), 3.78 (s, 1H, OH), 3.32 (m, 2H, PCH), 2.82 (m, 2H, PCH), 1.77 (s, 3H, $C(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 3H, $C(\text{CH}_3)_2$), 1.28-1.16 (12H, PCH(CH₃)₂), 1.01 (dvt, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.9$, $N = 17.4$, 6H,

PCH(CH₃)₂), 0.87 (dvt, ³J_{H-H} = 7.2, N = 16.2, 6H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.62 MHz, CD₂Cl₂, 253 K) δ 261.6 (t, ²J_{C-P} = 9.0, Os=C), 234.7 (s, Os=C=C), 225.8 (s, Os=C-CH), 156.5 (br, C-arom, POP), 155.6 (s, Os=C-CH), 154.7 (s, =CPh₂), 150.9 (s, Os=C=C=C), 144.0, 142.7 y 140.7 (todos s, C-arom), 132.9 (br, C-arom, POP), 132.5, 131.5, 130.9, 130.3, 129.7, 129.5, 129.2, 128.5, 128.3 y 127.9 (todos s, CH-arom), 127.2 (br, CH-arom, POP), 126.8 y 126.5 (ambos s, CH-arom), 120.7 (vt, N = 40.8, C-arom, POP), 109.8 (s, Os=C-C≡C), 76.5 (s, C(OH)Ph₂), 34.8 (s, C(CH₃)₂), 33.6 (s, C(CH₃)₂), 30.5 (s, C(CH₃)₂), 28.8 (vt, N = 26.5, PCH), 26.1 (vt, N = 26.5, PCH), 20.3 (s, PCH(CH₃)₂), 19.2 (s, PCH(CH₃)₂), 18.9 (s, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 27.2 (s). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (282.36 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -153.4 (s, BF₄).

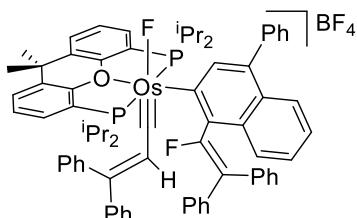


Preparación de [Os{κ²-F,C-[FC(=CPh₂)-naftil-Ph]}(=C=C=CPh₂)κ³-P,O,P-[xant(PⁱPr₂)₂]]BF₄ (30).

Una disolución de **28** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se calienta a 40 °C por 6 h. Durante este tiempo la disolución cambia de color a naranja oscuro.

A continuación, se concentra hasta sequedad y se añade pentano (5 mL). El sólido marrón formado se lava con más pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. **Rendimiento:** 69 mg (70%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron por difusión lenta de pentano en una disolución de **30** en diclorometano a temperatura ambiente. **Análisis elemental** calculado para C₇₂H₇₀BF₅OOS₂: C, 66.05; H, 5.39, experimental: C, 65.71; H, 5.24. **HRMS (electrospray, m/z)** calculado para C₇₂H₇₀FOOS₂ [M]⁺: 1223.4503, experimental: 1223.4487. **IR (cm⁻¹)** ν(Os=C=C) 1914 (m); ν(BF₄) 1150 (f). **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 8.28 (s, 1H, CH-arom), 7.73 (dd, ³J_{H-H} = 7.6, ³J_{H-H} =

1.3, 2H, CH-arom), 7.57-7.02 (21H, CH-arom), 6.96 (dd, $^3J_{H-H} = 8.4$, $^3J_{H-H} = 1.2$, 4H, CH-arom), 6.94-6.84 (3H, CH-arom), 6.79 (t, $^3J_{H-H} = 7.5$, 5H, CH-arom), 3.16 (m, 2H, PCH), 2.67 (m, 2H, PCH), 1.98 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.22 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.06 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 0.84 (dvt, $^3J_{H-H} = 6.7$, N = 17.6, 12H, PCH(CH₃)₂). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.62 MHz, CD₂Cl₂, 243 K) δ 253.2 (ddd, $^2J_{C-F} = 53.1$, $^2J_{C-P} = ^2J_{C-P'} = 7.5$, Os=C), 236.0 (d, $^3J_{C-F} = 10.9$, Os=C=C), 164.5 (d, , $^1J_{C-F} = 216.6$, CF), 163.0 y 158.2 (ambos s, C-arom), 158.1 (d, $^2J_{C-P} = 6.4$, C-arom, POP), 158.0 (d, $^2J_{C-P} = 7.2$, C-arom, POP), 151.7 (s, , Os=C=C=C), 146.2 (br, Os-C), 145.6 y 141.0 (ambos s, C-arom), 140.0 (s, CH-arom), 139.6 y 138.5 (ambos s, C-arom), 138.1 (d, $^2J_{C-F} = 11.5$, CPh₂), 137.5 (d, $^2J_{C-F} = 7.5$, C-arom), 134.0 (d, $^3J_{C-P} = 5.0$, C-arom, POP), 133.8 (d, $^3J_{C-P} = 5.0$, C-arom, POP), 131.4, 130.3, 130.1, 129.6, 129.5, 129.4, 129.3, 129.2, 128.9, 128.7, 128.5, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 127.5, 126.8, 126.7, 126.6, 126.1, 125.9, 125.1, 124.4 y 123.0 (todos s, CH-arom), 123.0 (dd, $^3J_{C-P} = 153.9$, $^1J_{C-P} = 26.8$, C-arom, POP), 120.7 (dd, $^3J_{C-P} = 112.1$, $^1J_{C-P} = 41.8$, C-arom, POP), 35.0 (s, C(CH₃)₂), 34.8 (s, C(CH₃)₂), 27.2 (d, $^1J_{C-P} = 22.8$, PCH), 24.8 (d, $^1J_{C-P} = 25.6$, PCH), 24.1 (d, $^2J_{C-P} = 25.3$, PCH(CH₃)₂), 23.2 (s, C(CH₃)₂), 22.8 (d, $^2J_{C-P} = 23.9$, PCH(CH₃)₂), 19.5 (d, $^2J_{C-P} = 7.7$, PCH(CH₃)₂), 19.1 (s, PCH(CH₃)₂), 19.0 (d, $^2J_{C-P} = 3.8$, PCH(CH₃)₂), 18.8 (br, PCH(CH₃)₂), 18.1 (s, PCH(CH₃)₂), 18.0 (d, $^2J_{C-P} = 5.0$, PCH(CH₃)₂), 17.6 (s, PCH(CH₃)₂), 17.5 (d, $^2J_{C-P} = 6.3$, PCH(CH₃)₂), 17.2 (br, PCH(CH₃)₂), 17.0 (s, PCH(CH₃)₂), 15.8 (d, $^2J_{C-P} = 6.4$, PCH(CH₃)₂), 15.7 (d, $^2J_{C-P} = 6.9$, PCH(CH₃)₂), 15.4 (br, PCH(CH₃)₂), 14.6 (d, $^2J_{C-P} = 5.3$, PCH(CH₃)₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (161.98 MHz, CD₂Cl₂, 243 K) δ 39.7 (sistema ABX, Δν = 1041.9 Hz, J_{A-B} = 197.6 Hz, $^2J_{A-X} = 16.9$, $^2J_{B-X} = 19.5$). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -153.5 (br, BF₄), -170.3 (dd, $^2J_{F-P} = 19.5$, $^2J_{F-P} = 16.9$, OsF).



Preparación de $[OsF\{\kappa^1-C-[FC(=CPh_2)-naftil-Ph]\}(\equiv C-CH=CPh_2)\{\kappa^3-P,O,P-[xant(P^iPr_2)_2]\}]BF_4$ (31).

Una disolución de **21** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con $HBF_4 \cdot OEt_2$ (32 μ L, 0.24 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente

durante 3 h. A continuación, se concentra hasta sequedad y se añade pentano (5 mL). El precipitado marrón formado se lava con más pentano (3×5 mL) y se seca a vacío.

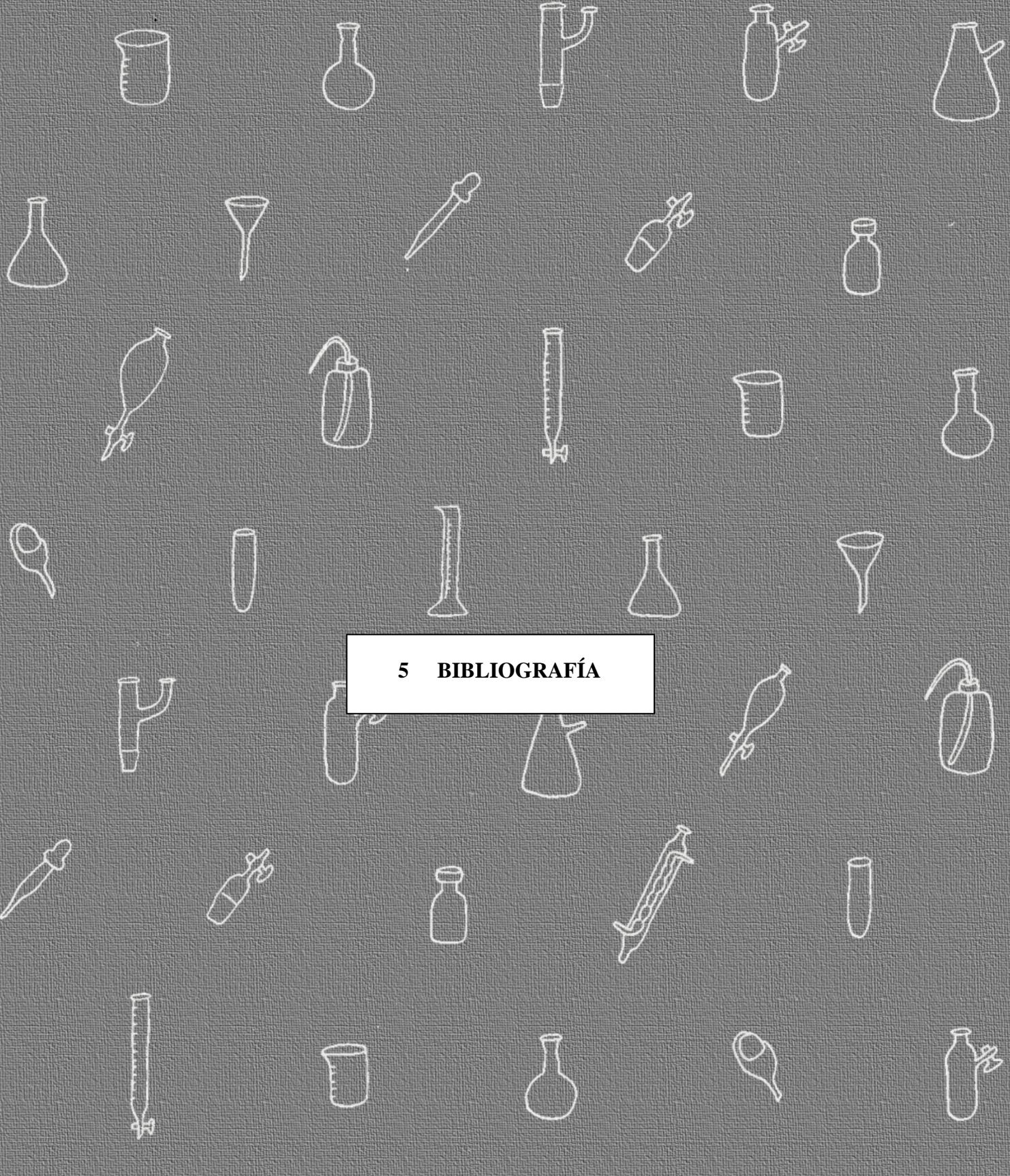
Rendimiento: 91 mg (85%). Cristales aptos para difracción de rayos X se obtuvieron por difusión lenta de pentano en una disolución de **31** en diclorometano a temperatura ambiente. **Análisis elemental** calculado para $C_{72}H_{71}BF_6OOsP_2$: C, 65.05; H, 5.38, experimental: C, 64.91; H, 5.42. **HRMS** (*electrospray*, m/z) calculado para $C_{72}H_{71}F_2OOsP_2$ [M] $^+$: 1243.4566, experimental: 1243.4594. **IR** (cm^{-1}) $\nu(BF_4)$ 1053 (f).

RMN de 1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 8.56 (s, 1H, CH-arom), 8.04-7.95 (3H, CH-arom), 7.88 (d, $^3J_{H-H} = 7.6$, 2H, CH-arom), 7.67 (d, $^3J_{H-H} = 7.9$, 2H, CH-arom), 7.64-7.08 (16H, CH-arom), 7.04 (t, $^3J_{H-H} = 7.8$, 2H, CH-arom), 6.86 (m, 2H, CH-arom), 6.78-6.71 (4H, CH-arom), 6.68 (t, $^3J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH-arom), 6.29 (d, $^3J_{H-H} = 7.7$, 2H, CH-arom), 5.84 (s, 1H, Os \equiv C-CH), 3.24 (m, 1H, PCH), 3.16 (m, 1H, PCH), 2.90 (m, 1H, PCH), 2.07 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 1.66 (s, 3H, $C(CH_3)_2$), 1.39-1.17 (9H, PCH($CH_3)_2$), 1.07 (dd, $^3J_{H-P} = 16.4$, $^3J_{H-H} = 7.1$, 3H, PCH($CH_3)_2$), 1.00 (dd, $^3J_{H-P} = 15.3$, $^3J_{H-H} = 7.4$, 3H, PCH($CH_3)_2$), 0.94 (dd, $^3J_{H-P} = 12.9$, $^3J_{H-H} = 6.8$, 3H, PCH($CH_3)_2$), 0.77 (dd, $^3J_{H-P} = 17.0$, $^3J_{H-H} = 6.7$, 3H, PCH($CH_3)_2$), 0.44 (dd, $^3J_{H-P} = 17.9$, $^3J_{H-H} = 6.9$, 3H, PCH($CH_3)_2$), 0.14 (m, 1H, PCH). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT** (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) δ 272.9 (d, $^2J_{C-F} = 124.6$, Os \equiv C), 163.0 (s, CH $=$ CPh₂), 158.3 (d, $^2J_{C-P} = 5.6$, C-arom, POP), 158.1 (d, $^2J_{C-P} = 7.0$, C-arom, POP), 155.6 (d, $^1J_{C-F} = 259.9$, CF), 140.7 (s, Os-C), 138.6 (s, C-arom), 137.8 (d, $^3J_{C-F} = 6.1$, C-arom), 137.6 (d, $^3J_{C-F} = 5.0$, C-arom), 137.1 (d, $^3J_{C-F} = 8.4$, C-arom),

136.9 (d, $^3J_{C-F} = 6.5$, C-arom), 136.5 (d, $^2J_{C-F} = 23.1$, C-arom), 135.0 (d, $^3J_{C-P} = 5.0$, C-arom, POP), 134.6 (d, $^3J_{C-P} = 5.0$, C-arom, POP), 134.2 (s, CH-arom), 133.9 (s, Os≡C-CH), 133.3 (s, C-arom), 132.7, 132.2, 131.4, 131.3, 130.9, 130.6 y 130.4 (todos s, CH-arom), 130.3 (s, C-arom), 130.1 (s, CH-arom), 129.9 (d, $^3J_{C-P} = 25.6$, CH-arom, POP), 129.6 (d, $^3J_{C-P} = 21.9$, CH-arom, POP), 129.3, 129.2, 128.9, 128.8, 128.2 y 128.0 (todos s, CH-arom), 127.9 (d, $^4J_{C-P} = 5.9$, CH-arom, POP), 127.8 (d, $^4J_{C-P} = 5.6$, CH-arom, POP), 127.4, 126.9 y 126.7 (todos s, CH-arom), 126.3 (s, C-arom), 125.8 (d, $^2J_{C-P} = 39.5$, CH-arom, POP), 125.2 (d, $^2J_{C-P} = 38.7$, CH-arom, POP), 123.6 (d, $^1J_{C-P} = 41.5$, C-arom, POP), 120.0 (d, $^1J_{C-P} = 42.2$, C-arom, POP), 35.8 (s, C(CH₃)₂), 34.5 (s, C(CH₃)₂), 32.1 (d, $^1J_{C-P} = 26.5$, PCH), 26.3 (dd, $^1J_{C-P} = 20.2$, $^3J_{C-P} = 3.6$, PCH), 25.6 (dd, $^1J_{C-P} = 26.8$, $^3J_{C-F} = 5.3$, PCH), 25.3 (d, $^2J_{C-P} = 7.2$, PCH(CH₃)₂), 25.0 (s, C(CH₃)₂), 24.6 (d, $^1J_{C-P} = 24.3$, PCH), 19.6 (s, PCH(CH₃)₂), 18.7 (d, $^2J_{C-P} = 5.3$, PCH(CH₃)₂), 18.0 (s, PCH(CH₃)₂), 17.7 (d, $^2J_{C-P} = 4.9$, PCH(CH₃)₂), 17.3 (s, PCH(CH₃)₂), 17.2 (d, $^2J_{C-P} = 6.2$, PCH(CH₃)₂), 17.0 (d, $^2J_{C-P} = 6.7$, PCH(CH₃)₂). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (121.49 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ 27.9 (sistema ABX, $\Delta \nu = 947.0$ Hz, $J_{A-B} = 258.8$ Hz, $^2J_{A-X} = 40.9$, $^2J_{B-X} = 48.6$). **RMN de $^{19}F\{^1H\}$** (282.36 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -86.4 (s, CF), -153.3 (br, BF₄), -213.3 (dd, $^2J_{F-P} = 48.6$, $^2J_{F-P} = 40.9$, OsF).

Reacción de 28 con HBF₄: formación de 25. Una disolución de **28** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con HBF₄·OEt₂ (30 μL, 0.24 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 h. A continuación, se concentra hasta sequedad y se añade pentano (5 mL). El precipitado marrón formado se lava con más pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. Los espectros de RMN del producto coinciden con los del complejo **25**. **Rendimiento:** 86.5 mg (82%).

Reacción de 30 con agua: formación de 26. Una disolución de **30** (100 mg, 0.08 mmol) en diclorometano (15 mL) se trata con agua (50 µL, 2.8 mmol) y se agita a 40 °C durante 2 días. Después de este tiempo, la disolución se vuelve de color marrón. A continuación, se concentra hasta sequedad y se añade pentano (5 mL). El precipitado marrón formado se lava con más pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. Los espectros de RMN del producto coinciden con los reportados para el complejo **26**. **Rendimiento:** 62.7 mg (63%).



5 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Roh, S. W.; Choi, K.; Lee, C. Transition Metal Vinylidene- and Allenylidene-Mediated Catalysis in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4293–4356.
- (2) Qian, H.; Huang, D.; Bi, Y.; Yan, G. 2-Propargyl Alcohols in Organic Synthesis. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3240–3280.
- (3) Kumar, G. R.; Rajesh, M.; Lin, S.; Liu, S. Propargylic Alcohols as Coupling Partners in Transition-Metal-Catalyzed Arene C–H Activation. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5238–5256.
- (4) Selegue, J. P. Synthesis and Structure of $[\text{Ru}(\text{C}_3\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)_2(\text{Cp})][\text{PF}_6]$, a Cationic Diphenylallenylidene Complex. *Organometallics* **1982**, *1*, 217–218.
- (5) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E.; Vela, N. Synthesis and Characterization of Hydride-Alkynyl, Allenylidene, Carbyne, and Functionalized-Alkynyl Complexes Containing the $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ Fragment: The Complex $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$, a New Type of Allenylidene Derivative from the Reactivity Point of View. *Organometallics* **2000**, *19*, 2585–2596.
- (6) Cadierno, V.; Gimeno, J. Allenylidene and Higher Cumulenylidene Complexes. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3512–3560.
- (7) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{Ligand})$ Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.
- (8) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Assembly of an Allenylidene Ligand, a Terminal Alkyne, and an Acetonitrile Molecule: Formation of Osmacyclopentapyrrole Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3965–3973.
- (9) Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Ruiz, N.; Tolosa, J. I. New

-
- Cyclopentadienylosmium Compounds Containing Unsaturated Carbon Donor Coligands: Synthesis, Structure, and Reactivity of Os(η^5 -C₅H₅)Cl(C=C=CPh₂)(PⁱPr₃). *Organometallics* **1998**, *17*, 3479–3486.
- (10) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E. Reactions of Novel Cationic Diphenylallenylidene Complexes [Ru(=C=C=CPh₂)L₂(η^5 -C₉H₇)]⁺ (L = PPh₃; L₂ = Bis(diphenylphosphino)methane, Dppm or 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane, Dppe) with Neutral and Anionic Nucleophiles. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, C27–C29.
- (11) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E. Addition of Carbon Nucleophiles to the Allenylidene Ligand of [Ru(η^5 -C₅H₅)(C=C=CPh₂)(CO)(PⁱPr₃)]BF₄: Synthesis of New Organic Ligands by Formal C–C Coupling between Mutually Inert Fragments. *Organometallics* **1997**, *16*, 5826–5835.
- (12) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Borge, J.; García-Granda, S.; Pérez-Carreño, E. Activation of 2-Propyn-1-ol Derivatives by Indenylruthenium(II) and -Osmium(II) Complexes: X-ray Crystal Structures of the Allenylidene Complexes [M(=C=C=CPh₂)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)₂][PF₆]·CH₂Cl₂ (M = Ru, Os) and EHMO Calculations. *Organometallics* **1996**, *15*, 2137–2147.
- (13) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. Five-Coordinate Complex [RuHCl(CO)(PPrⁱ)₂] as a Precursor for the Preparation of New Cyclopentadienylruthenium Compounds Containing Unsaturated η^1 -Carbon Ligands. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423–3435.
- (14) Baya, M.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Rodríguez, J. R. Regioselective Addition of Dienes to the C_β–C_γ Double Bond of the

- Allenylidene Ligand of $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$. *Organometallics* **2002**, *21*, 1841–1848.
- (15) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Villar, A. Intramolecular [2 + 2] Cycloaddition of Allyl C=C and Allenylidene $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$ Bonds: Formation and Deprotonation of Cyclobutylidene Rings. *Organometallics* **2005**, *24*, 1410–1418.
- (16) Zhang, Y.; You, Y.; Yin, J.; Wang, Z.; Zhao, J.; Li, Q.; Yuan, W. Asymmetric Propargylic C–C Bond Formation Using Metal–Allenylidene Species. *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300728.
- (17) Fürstner, A.; Picquet, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. Cationic Ruthenium Allenylidene Complexes as a New Class of Performing Catalysts for Ring Closing Metathesis. *Chem. Commun.* **1998**, *95*, 1315–1316.
- (18) Çetinkaya, B.; Demir, S.; Özdemir, I.; Toupet, L.; Sémeril, D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. First Ruthenium Complexes with a Chelating Arene Carbene Ligand as Catalytic Precursors for Alkene Metathesis and Cycloisomerisation. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 519–521.
- (19) Castarlenas, R.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. Allenylidene–Ruthenium Complexes as Versatile Precatalysts for Alkene Metathesis Reactions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *213*, 31–37.
- (20) Castarlenas, R.; Vovard, C.; Fischmeister, C.; Dixneuf, P. H. Allenylidene-to-Indenylidene Rearrangement in Arene–Ruthenium Complexes: A Key Step to Highly Active Catalysts for Olefin Metathesis Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4079–4089.
- (21) Sauvage, X.; Borguet, Y.; Zaragoza, G.; Demonceau, A.; Delaude, L.

-
- Homobimetallic Ruthenium Vinylidene, Allenylidene, and Indenyldene Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Studies. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 441–455.
- (22) Diesendruck, C. E.; Tzur, E.; Lemcoff, N. G. The Versatile Alkylidene Moiety in Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4185–4203.
- (23) Antonucci, A.; Bassetti, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; Pasquini, C. Allenylidene to Indenyldene Rearrangement in Cationic *p*-Cymene Ruthenium(II) Complexes: Solvent, Counteranion, and Substituent Effects in the Key Step toward Catalytic Olefin Metathesis. *Organometallics* **2010**, *29*, 4524–4531.
- (24) Lichtenheldt, M.; Kress, S.; Blechert, S. Synthesis of Electronically Modified Ru-Based Neutral 16 VE Allenylidene Olefin Metathesis Precatalysts. *Molecules* **2012**, *17*, 5177–5186.
- (25) Saoud, M.; Romerosa, A.; Peruzzini, M. Water-Soluble Ruthenium Vinylidene and Allenylidene Complexes: Potential Catalysts for Ring-Opening Metathesis. *Organometallics* **2000**, *19*, 4005–4007.
- (26) Csihony, S.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Horváth, I. T.; Dixneuf, P. H. First Ring-Opening Metathesis Polymerization in an Ionic Liquid. Efficient Recycling of a Catalyst Generated from a Cationic Ruthenium Allenylidene Complex. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1667–1670.
- (27) Maddock, S. M.; Finn, M. G. Dehydrogenative Dimerization of Tin Hydrides Catalyzed by Ruthenium-Allenylidene Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2138–2141.

- (28) Kanao, K.; Tanabe, Y.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. Intramolecular Edge-to-Face Aromatic π - π Interaction in Optically Active Ruthenium–Allenylidene Complexes for Enantioselective Propargylic Substitution Reactions. *Organometallics* **2010**, *29*, 2381–2384.
- (29) Milton, M. D.; Onodera, G.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. Double Phosphinylation of Propargylic Alcohols: A Novel Synthetic Route to 1,2-Bis(Diphenylphosphino)Ethane Derivatives. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3993–3995.
- (30) Onodera, G.; Matsumoto, H.; Milton, M. D.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. Ruthenium-Catalyzed Formation of Aryl(Diphenyl)Phosphine Oxides by Reactions of Propargylic Alcohols with Diphenylphosphine Oxide. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4029–4032.
- (31) Nishibayashi, Y.; Milton, M. D.; Inada, Y.; Yoshikawa, M.; Wakiji, I.; Hidai, M.; Uemura, S. Ruthenium-Catalyzed Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Alcohols with Oxygen-, Nitrogen-, and Phosphorus-Centered Nucleophiles. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1433–1451.
- (32) Nishibayashi, Y.; Wakiji, I.; Ishii, Y.; Uemura, S.; Hidai, M. Ruthenium-Catalyzed Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols with Ketones: Straightforward Synthesis of γ -Keto Acetylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3393–3394.
- (33) Kanao, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. Ruthenium-Catalyzed Enantioselective [3+3] Cycloaddition of Propargylic Alcohols with 2-Naphthols. *Organometallics* **2010**, *29*, 2126–2131.
- (34) Yamauchi, Y.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. Ruthenium-Catalyzed Oxypropargylation of Alkenes. *Organometallics* **2009**, *28*, 48–50.

-
- (35) Nishibayashi, Y.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Propargylic Alcohols with Phenol Derivatives via Allenylidene Intermediates: Catalytic Use of the Allenylidene Ligand as the C₃ Unit. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7900–7901.
- (36) Shao, L.; Wang, Y.; Zhang, D.; Xu, J.; Hu, X. Desilylation-Activated Propargylic Transformation: Enantioselective Copper-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Propargylic Esters with β-Naphthol or Phenol Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5014–5018.
- (37) Nishibayashi, Y.; Inada, Y.; Hidai, M.; Uemura, S. Ruthenium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond Formation between Propargylic Alcohols and Alkenes via the Allenylidene-Ene Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6060–6061.
- (38) Noyori, R.; Ohkuma, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73.
- (39) Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H. Mechanisms of the H₂-Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds Catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237.
- (40) Conley, B. L.; Pennington-Boggio, M. K.; Boz, E.; Williams, T. J. Discovery, Applications, and Catalytic Mechanisms of Shvo’s Catalyst. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.
- (41) Gunanathan, C.; Milstein, D. Metal–Ligand Cooperation by Aromatization–Dearomatization: A New Paradigm in Bond Activation and “Green” Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.

- (42) Bajo, S.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Osmium-Acyl Decarbonylation Promoted by Tp-Mediated Allenylidene Abstraction: A New Role of the Tp Ligand. *Organometallics* **2014**, *33*, 4057–4066.
- (43) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. An Acyl-NHC Osmium Cooperative System: Coordination of Small Molecules and Heterolytic B–H and O–H Bond Activation. *Organometallics* **2015**, *34*, 3902–3908.
- (44) Periana, R. A.; Taube, D. J.; Gamble, S.; Taube, H.; Satoh, T.; Fujii, H. Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative. *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- (45) Hashiguchi, B. G.; Young, K. J. H.; Yousufuddin, M.; Goddard, W. A.; Periana, R. A. Acceleration of Nucleophilic CH Activation by Strongly Basic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12542–12545.
- (46) Crabtree, R. H. Creating Ligands with Multiple Personalities. *Science* **2010**, *330*, 455–456.
- (47) Kaim, W. Manifestations of Noninnocent Ligand Behavior. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9752–9765.
- (48) Braunstein, P.; Naud, F. Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699.
- (49) Angell, S. E.; Rogers, C. W.; Zhang, Y.; Wolf, M. O.; Jones, W. E. Hemilabile Coordination Complexes for Sensing Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1829–1841.

-
- (50) Braunstein, P. Bonding and Organic and Inorganic Reactivity of Metal-Coordinated Phosphinoenolates and Related Functional Phosphine-Derived Anions. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 134–159.
- (51) Weng, Z.; Teo, S.; Hor, T. S. A. Metal Unsaturation and Ligand Hemilability in Suzuki Coupling. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 676–684.
- (52) Zhang, W.-H.; Chien, S. W.; Hor, T. S. A. Recent Advances in Metal Catalysts with Hybrid Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1991–2024.
- (53) Annibale, V. T.; Song, D. Multidentate Actor Ligands as Versatile Platforms for Small Molecule Activation and Catalysis. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 11432–11449.
- (54) Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. Dehydrogenation of Alkanes and Aliphatic Groups by Pincer-Ligated Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357–12384.
- (55) Morales-Morales, D. *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st Edition; Morales-Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018.
- (56) Valdés, H.; García-Eleno, M. A.; Canseco-Gonzalez, D.; Morales-Morales, D. Recent Advances in Catalysis with Transition-Metal Pincer Compounds. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3136–3172.
- (57) Peris, E.; Crabtree, R. H. Key Factors in Pincer Ligand Design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959–1968.
- (58) Gusev, D. G.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Y. Cyclometalated Osmium Complexes Containing a Tridentate PCP Ligand. *Organometallics* **2001**, *20*, 1001–1007.
- (59) Gusev, D. G.; Lough, A. J. Double C–H Activation on Osmium and Ruthenium

- Centers: Carbene vs Olefin Products. *Organometallics* **2002**, *21*, 2601–2603.
- (60) Gusev, D. G.; Maxwell, T.; Dolgushin, F. M.; Lyssenko, M.; Lough, A. J. Alkylidene and Vinylidene “Pincer” Complexes from Reactions of Alkynes with Ruthenium and Osmium Hydrides. *Organometallics* **2002**, *21*, 1095–1100.
- (61) Gusev, D. G.; Fontaine, F.-G. F.; Lough, A. J.; Zargarian, D. Polyhydrido(silylene)osmium and Silyl(dinitrogen)ruthenium Products Through Redistribution of Phenylsilane with Osmium and Ruthenium Pincer Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 216–219.
- (62) Kuznetsov, V. F.; Gusev, D. G. Chiral Hydride and Dihydrogen Pincer-Type Complexes of Osmium. *Organometallics* **2007**, *26*, 5661–5666.
- (63) Wen, T. Bin; Cheung, Y. K.; Yao, J.; Wong, W.-T.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. Vinylidene and Carbyne Complexes Derived from the Reactions of OsCl(PPh₃)(PCP) (PCP = 2,6-(PPh₂CH₂)₂C₆H₃) with Terminal Acetylenes. *Organometallics* **2000**, *19*, 3803–3809.
- (64) Liu, S. H.; Lo, S. T.; Wen, T. B.; Williams, I. D.; Zhou, Z. Y.; Lau, C. P.; Jia, G. Reactions of Hydrogen with Ruthenium and Osmium Complexes Containing Tridentate Ligands Cy₂PCH₂CH(CH₂)₂PCy₂ and 2,6-(Ph₂PCH₂)₂C₆H₃. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 122–130.
- (65) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. Coupling Reaction of Phenylacetylene with OsH_n(PPh₃)(2,6-(PPh₂CH₂)₂C₆H₃) (*n* = 1, 3). *Organometallics* **2003**, *22*, 4947–4951.
- (66) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Jia, G. Osmium-Mediated Hexamerization of Phenylacetylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5842–5846.

-
- (67) Gauvin, R. M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. Synthesis and Structure of New Osmium–PCP Complexes. Osmium-Mediated C–C Bond Activation. *Organometallics* **2001**, *20*, 1719–1724.
- (68) Gauvin, R. M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. Osmium-Mediated C–H and C–C Bond Cleavage of a Phenolic Substrate: *p*-Quinone Methide and Methylene Arenium Pincer Complexes. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1382–1393.
- (69) Lee, J.-H.; Pink, M.; Caulton, K. G. Triple Benzylic Dehydrogenation by Osmium in an Amide Ligand Environment. *Organometallics* **2006**, *25*, 802–804.
- (70) Lee, J.-H.; Pink, M.; Tomaszewski, J.; Fan, H.; Caulton, K. G. Facile Hydrogenation of N₂O by an Operationally Unsaturated Osmium Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8706–8707.
- (71) Lee, J.-H.; Fan, H.; Pink, M.; Caulton, K. G. Reactivity of ·NO with an Osmium Polyhydride: Reductive Elimination and Reductive Nitrosylation on the Path from Odd- to Even-Electron Molecules. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 838–840.
- (72) Tsvetkov, N.; Pink, M.; Fan, H.; Lee, J.; Caulton, K. G. Redox and Lewis Acid Reactivity of Unsaturated Os^{II}. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4790–4800.
- (73) Tsvetkov, N.; Fan, H.; Caulton, K. G. An Evaluation of Monovalent Osmium Supported by the PNP Ligand Environment. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1105–1110.
- (74) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Major, Q.; Moore, B. PNP Pincer Osmium Polyhydrides for Catalytic Dehydrogenation of Primary Alcohols. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8941.
- (75) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Lough, A. J.; Moore, B.; Spasyuk, D.; Gusev, D. G.

- Osmium and Ruthenium Catalysts for Dehydrogenation of Alcohols. *Organometallics* **2011**, *30*, 3479–3482.
- (76) Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G. From Esters to Alcohols and Back with Ruthenium and Osmium Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2772–2775.
- (77) Acosta-Ramirez, A.; Bertoli, M.; Gusev, D. G.; Schlaf, M. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Long-Chain Esters by an Osmium Pincer Complex and Its Potential Application in the Direct Conversion of Triglycerides into Fatty Alcohols. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1178–1188.
- (78) Spasyuk, D.; Gusev, D. G. Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Ethanol and Hydrogenation of Esters and Imines. *Organometallics* **2012**, *31*, 5239–5242.
- (79) Liu, S. H.; Lo, S. T.; Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lau, C. P.; Jia, G. Preparation, Characterization, and Reactivity of an Osmium Alkenyl Dihydrogen Complex. *Organometallics* **2001**, *20*, 667–672.
- (80) Chung, L.-H.; Chan, S.-C.; Lee, W.-C.; Wong, C.-Y. Emissive Osmium(II) Complexes Supported by N-Heterocyclic Carbene-Based C^{AC}C-Pincer Ligands and Aromatic Diimines. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8693–8703.
- (81) Wong, C.-Y.; Lai, L.-M.; Pat, P.-K.; Chung, L.-H. Osmium Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene-Based C,N,C-Pincer Ligands. *Organometallics* **2010**, *29*, 2533–2539.
- (82) Baratta, W.; Fanfoni, L.; Magnolia, S.; Siega, K.; Rigo, P. Benzo[*h*]quinoline Pincer Ruthenium and Osmium Catalysts for Hydrogenation of Ketones. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1419–1423.
- (83) Bossi, G.; Putignano, E.; Rigo, P.; Baratta, W. Pincer Ru and Os Complexes as

Efficient Catalysts for Racemization and Deuteration of Alcohols. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8986–8995.

- (84) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Preparation of [C,N,O]-Pincer Osmium Complexes by Alkylidene Metathesis with a Methyl Group of 2,6-Diacetylpyridine. *Organometallics* **2007**, *26*, 3082–3084.
- (85) Huynh, M. H. V; White, P. S.; Meyer, T. J. Formation and O-Atom Reactivity of the Os(IV)–Sulfilimido and Os(IV)–Sulfoximido Complexes, *cis-/trans-*[Os^{IV}(Tpy)(Cl)₂(NSC₆H₃Me₂)] and *cis-/trans-*[Os^{IV}(Tpy)(Cl)₂(NS(O)C₆H₃Me₂)]. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9170–9171.
- (86) Huynh, M. H. V.; White, P. S.; Meyer, T. J. Redox Chemistry of Morpholine-Based Os(VI)–Hydrazido Complexes: *trans*-[Os^{VI}(Tpy)(Cl)₂(NN(CH₂)₄O)]²⁺. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5231–5235.
- (87) Maestri, A. G.; Taylor, S. D.; Schuck, S. M.; Brown, S. N. Cleavage of Conjugated Alkenes by Cationic Osmium Nitrides: Scope of the Reaction and Dynamics of the Azaallenium Products. *Organometallics* **2004**, *23*, 1932–1946.
- (88) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. Aromatic Diisomericcyclic Nitrogen-Containing Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612–11613.
- (89) Young, K. J. H.; Lokare, K. S.; Leung, C. H.; Cheng, M.-J.; Nielsen, R. J.; Petasis, N. A.; Goddard, W. A.; Periana, R. A. Synthesis of Osmium and Ruthenium Complexes Bearing Dimethyl (S,S)-2,2'-(Pyridine-2,6-diyl)-bis-(4,5-dihydrooxazol-4-carboxylate) Ligand and Application to Catalytic H/D Exchange. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *339*, 17–23.

- (90) Pawley, R. J.; Moxham, G. L.; Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Brayshaw, S. K.; Weller, A. S.; Willis, M. C. Controlling Selectivity in Intermolecular Alkene or Aldehyde Hydroacylation Reactions Catalyzed by $\{\text{Rh}(\text{L}_2)\}^+$ Fragments. *Organometallics* **2010**, *29*, 1717–1728.
- (91) Pontiggia, A. J.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. Cationic Iridium Complexes of the Xantphos Ligand. Flexible Coordination Modes and the Isolation of the Hydride Insertion Product with an Alkene. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2870–2876.
- (92) Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. Rhodium Cyclopentyl Phosphine Complexes of Wide-Bite-Angle Ligands DPEphos and Xantphos. *Organometallics* **2012**, *31*, 2720–2728.
- (93) Johnson, H. C.; Leitao, E. M.; Whittell, G. R.; Manners, I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. Mechanistic Studies of the Dehydrocoupling and Dehydropolymerization of Amine–Boranes Using a $[\text{Rh}(\text{Xantphos})]^+$ Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078–9093.
- (94) Ren, P.; Pike, S. D.; Pernik, I.; Weller, A. S.; Willis, M. C. Rh–POP Pincer Xantphos Complexes for C–S and C–H Activation. Implications for Carbothiolation Catalysis. *Organometallics* **2015**, *34*, 711–723.
- (95) Barwick-Silk, J.; Hardy, S.; Willis, M. C.; Weller, A. S. Rh(DPEPhos)-Catalyzed Alkyne Hydroacylation Using β -Carbonyl-Substituted Aldehydes: Mechanistic Insight Leads to Low Catalyst Loadings That Enables Selective Catalysis on Gram-Scale. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7347–7357.
- (96) Adams, G. M.; Ryan, D. E.; Beattie, N. A.; McKay, A. I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. Dehydropolymerization of $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMeH}_2$ Using a $[\text{Rh}(\text{DPEphos})]^+$ Catalyst: The Promoting Effect of NMeH_2 . *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3657–3666.

-
- (97) Dietz, M.; Johnson, A.; Martínez-Martínez, A.; Weller, A. S. The $[\text{Rh}(\text{Xantphos})]^+$ Catalyzed Hydroboration of Diphenylacetylene Using Trimethylamine-Borane. *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *491*, 9–13.
- (98) Ryan, D. E.; Andrea, K. A.; Race, J. J.; Boyd, T. M.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. Amine–Borane Dehydropolymerization Using Rh-Based Precatalysts: Resting State, Chain Control, and Efficient Polymer Synthesis. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7443–7448.
- (99) Asensio, G.; Cuenca, A. B.; Esteruelas, M. A.; Medio-Simón, M.; Oliván, M.; Valencia, M. Osmium(III) Complexes with POP Pincer Ligands: Preparation from Commercially Available $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and Their X-Ray Structures. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8665–8667.
- (100) Esteruelas, M. A.; Oliván, M. Osmium Complexes with POP Pincer Ligands. En *Pincer Compounds*; Morales-Morales, D., Ed.; wrElsevier, 2018; Capítulo 16, pp 341–357.
- (101) Curto, S. G.; de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Reactions of POP-Pincer Rhodium(I)-Aryl Complexes with Small Molecules: Coordination Flexibility of the Ether Diphosphine. *Can. J. Chem.* **2021**, *99*, 127–136.
- (102) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP-Pincer Silyl Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12108–12119.
- (103) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. Xantphos-Type Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5339–5349.
- (104) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP–

- Pincer Ruthenium Complexes: d⁶ Counterparts of Osmium d⁴ Species. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1195–1209.
- (105) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. Conclusive Evidence on the Mechanism of the Rhodium-Mediated Decyanative Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12321–12329.
- (106) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP–Rhodium-Promoted C–H and B–H Bond Activation and C–B Bond Formation. *Organometallics* **2015**, *34*, 1911–1924.
- (107) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. C–H Bond Activation Reactions in Ketones and Aldehydes Promoted by POP-Pincer Osmium and Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 4908–4921.
- (108) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Elongated σ-Borane versus σ-Borane in Pincer–POP–Osmium Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 2298–2307.
- (109) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Selective C–Cl Bond Oxidative Addition of Chloroarenes to a POP–Rhodium Complex. *Organometallics* **2017**, *36*, 114–128.
- (110) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. β-Borylalkenyl Z–E Isomerization in Rhodium-Mediated Diboration of Nonfunctionalized Internal Alkynes. *Organometallics* **2018**, *37*, 1970–1978.
- (111) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Iridium-Promoted B–B Bond Activation: Preparation and X-Ray Diffraction Analysis of a *mer*-Tris(Boryl) Complex. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4712–4717.

-
- (112) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Cycloosmathioborane Compounds: Other Manifestations of the Hückel Aromaticity. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2265–2269.
- (113) Curto, S. G.; de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. C(sp³)–Cl Bond Activation Promoted by a POP-Pincer Rhodium(I) Complex. *Organometallics* **2019**, *38*, 3074–3083.
- (114) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Insertion of Diphenylacetylene into Rh–Hydride and Rh–Boryl Bonds: Influence of the Boryl on the Behavior of the β -Borylalkenyl Ligand. *Organometallics* **2019**, *38*, 4183–4192.
- (115) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Direct C–H Borylation of Arenes Catalyzed by Saturated Hydride-Boryl-Iridium-POP Complexes: Kinetic Analysis of the Elemental Steps. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12632–12644.
- (116) de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. C–Cl Oxidative Addition and C–C Reductive Elimination Reactions in the Context of the Rhodium-Promoted Direct Arylation. *Organometallics* **2022**, *41*, 716–732.
- (117) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. *mer, fac*, and Bidentate Coordination of an Alkyl-POP Ligand in the Chemistry of Nonclassical Osmium Hydrides. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 676–683.
- (118) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP-Pincer Osmium-Polyhydrides: Head-to-Head (*Z*)-Dimerization of Terminal Alkynes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199–6213.
- (119) Esteruelas, M. A.; Nolis, P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vallribera, A.; Vélez, A.

- Ammonia Borane Dehydrogenation Promoted by a Pincer-Square-Planar Rhodium(I) Monohydride: A Stepwise Hydrogen Transfer from the Substrate to the Catalyst. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7176–7181.
- (120) Antiñolo, A.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E.; Ramos, A. Reactions of an Osmium(IV)-Hydroxo Complex with Amino-Boranes: Formation of Boroxide Derivatives. *Organometallics* **2019**, *38*, 310–318.
- (121) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Rhodium-Mediated Dehydrogenative Borylation–Hydroborylation of Bis(alkyl)alkynes: Intermediates and Mechanism. *Organometallics* **2019**, *38*, 2062–2074.
- (122) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Kinetic Analysis and Sequencing of Si–H and C–H Bond Activation Reactions: Direct Silylation of Arenes Catalyzed by an Iridium-Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19119–19131.
- (123) Bakhmutov, V. I.; Bozoglian, F.; Gómez, K.; González, G.; Grushin, V. V.; Macgregor, S. A.; Martin, E.; Miloserdov, F. M.; Novikov, M. A.; Panetier, J. A.; Romashov, L. V. CF₃–Ph Reductive Elimination from [(Xantphos)Pd(CF₃)(Ph)]. *Organometallics* **2012**, *31*, 1315–1328.
- (124) Jover, J.; Miloserdov, F. M.; Benet-Buchholz, J.; Grushin, V. V.; Maseras, F. On the Feasibility of Nickel-Catalyzed Trifluoromethylation of Aryl Halides. *Organometallics* **2014**, *33*, 6531–6543.
- (125) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Dehydrogenation of Formic Acid Promoted by a Trihydride-Hydroxo-Osmium(IV) Complex: Kinetics and Mechanism. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11314–11323.

-
- (126) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Vélez, A. A General Rhodium Catalyst for the Deuteration of Boranes and Hydrides of the Group 14 Elements. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15693–15698.
- (127) de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Mituła-Chmielowiec, K. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Rhodium-Promoted *anti*-Hydroboration of Terminal Alkynes via Combined Stoichiometric Reactions. *Organometallics* **2025**, *44*, 115–127.
- (128) de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Homo- and Cross-Coupling of Phenylacetylenes and α -Hydroxyacetylenes Catalyzed by a Square-Planar Rhodium Monohydride. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 8389–8404.
- (129) Haibach, M. C.; Wang, D. Y.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. (POP)Rh Pincer Hydride Complexes: Unusual Reactivity and Selectivity in Oxidative Addition and Olefin Insertion Reactions. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3683–3692.
- (130) Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. Chemistry of Bis(Dihydrogen) Ruthenium Complexes and of Their Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 381–407.
- (131) Kubas, G. J. Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152–4205.
- (132) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Polyhydrides of Platinum Group Metals: Nonclassical Interactions and σ -Bond Activation Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770–8847.
- (133) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Recent Advances in Synthesis of Molecular Heteroleptic Osmium and Iridium Phosphorescent Emitters. *Eur. J.*

- Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 4731–4761.
- (134) Babón, J. C.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Homogeneous Catalysis with Polyhydride Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9717–9758.
- (135) Jeannin, Y. Alkynes and Organometallic Chemistry. *Transition Met. Chem.* **1993**, *18*, 122–128.
- (136) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. Osmium–Carbon Double Bonds: Formation and Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795–840.
- (137) Lynam, J. M. Recent Mechanistic and Synthetic Developments in the Chemistry of Transition-Metal Vinylidene Complexes. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238–8247.
- (138) Edición especial: Norton, J. R.; Sowa, J. Introduction: Metal Hydrides. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8315–8317.
- (139) Chaloner, P. A.; Esteruelas, M. A.; Joó, F.; Oro, L. A. *Homogeneous Hydrogenation; Catalysis by Metal Complexes*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1994; Vol. 15.
- (140) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577–588.
- (141) Lau, C. P.; Ng, S. M.; Jia, G.; Lin, Z. Some Ruthenium Hydride, Dihydrogen, and Dihydrogen-Bonded Complexes in Catalytic Reactions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2223–2237.
- (142) Esteruelas, M. A.; López, A. M. Ruthenium- and Osmium- Hydride Compounds Containing Triisopropylphosphine as Precursors for Carbon-Carbon and Carbon-Heteroatom Coupling Reactions. En *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Peruzzini, M., Poli, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001; Capítulo 7, pp 189–248.

-
- (143) Crossley, S. W. M.; Obradors, C.; Martinez, R. M.; Shenvi, R. A. Mn-, Fe-, and Co-Catalyzed Radical Hydrofunctionalizations of Olefins. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8912–9000.
- (144) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C. Reaction of OsHCl(CO)(P*i*Pr₃)₂ with Cyclohexylacetylene: Formation of a Hydrido-Vinylidene Complex via a 1,3-Hydrogen Shift. *Organometallics* **1995**, *14*, 3596–3599.
- (145) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A. Synthesis and Characterization of Ruthenium–Osmium Complexes Containing μ -Bisalkenyl, μ -Alkenylvinylidene, and μ -Alkenylcarbene Bridge Ligands. *Organometallics* **1999**, *18*, 1798–1800.
- (146) Tokunaga, M.; Suzuki, T.; Koga, N.; Fukushima, T.; Horiuchi, A.; Wakatsuki, Y. Ruthenium-Catalyzed Hydration of 1-Alkynes to Give Aldehydes: Insight into *anti*-Markovnikov Regiochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917–11924.
- (147) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Ruiz, N. Reactions of Osmium Hydride Complexes with Terminal Alkynes: Synthesis and Catalytic Activity of OsH(η^2 -O₂CCH₃)(C=CHPh)(P*i*Pr₃)₂. *Organometallics* **1994**, *13*, 1507–1509.
- (148) Bourgault, M.; Castillo, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Ruiz, N. Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Reactivity of the Unusual Five-Coordinate Hydrido-Vinylidene Complex OsHCl(C=CHPh)(P*i*Pr₃)₂: Precursor for Dioxygen Activation. *Organometallics* **1997**, *16*, 636–645.
- (149) Werner, H.; Jung, S.; Weberndörfer, B.; Wolf, J. Carbynehydrido- and Vinylidenehydridoosmium Complexes with Os(PCy₃)₂ as a Molecular Unit. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 951–957.
- (150) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N.; Tajada, M. A. Synthesis of

- Hydrido–Vinylidene and Hydrido–Carbyne Osmium Complexes Containing Pyrazole: New Examples of N–H···Y (Y = N, F, Cl) Hydrogen Bonds. *Organometallics* **1999**, *18*, 2953–2960.
- (151) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Gutiérrez-Puebla, E.; Oliván, M. Hydride-Hydroxyosmacyclopene versus Hydride-Hydroxycarbene and Cyclic Hydroxycarbene: Influence of the Substituents at the C(OH) Carbon Atom of the Carbon Donor Ligand. *Organometallics* **2000**, *19*, 2184–2193.
- (152) Coalter, J. N.; Bollinger, J. C.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. R-Group Reversal of Isomer Stability for RuH(X)L₂(CCHR) vs. Ru(X)L₂(CCH₂R): Access to Four-Coordinate Ruthenium Carbenes and Carbynes. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 925–927.
- (153) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of an Osmium-Elongated Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Novel Bifunctional Compounds with Amphoteric Nature. *Organometallics* **2002**, *21*, 2491–2503.
- (154) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Reactions of Elongated Dihydrogen-Osmium Complexes Containing Orthometalated Ketones with Alkynes: Hydride-Vinylidene- π -Alkyne versus Hydride-Osmacyclopene. *Organometallics* **2003**, *22*, 2472–2485.
- (155) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Reduction and C(sp²)–H Bond Activation of Ketones Promoted by a Cyclopentadienyl-Osmium-Dihydride-Dihydrogen Complex. *Organometallics* **2005**, *24*, 5989–6000.
- (156) Zhao, Q.; Zhu, J.; Huang, Z.-A.; Cao, X.-Y.; Xia, H. Conversions of Osmabenzyne and Isoosmabenzene. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11597–11603.

-
- (157) Ilg, K.; Werner, H. Reactions of the Allenylidenes *trans*-[IrCl{=C=C=C(Ph)R}(P*i*Pr₃)₂] with Electrophiles: Generation of Butatriene-, Carbene-, and Carbyne-Iridium Complexes. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4633–4639.
- (158) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Sequential and Selective Hydrogenation of the C_α–C_β and M–C_α Double Bonds of an Allenylidene Ligand Coordinated to Osmium: New Reaction Patterns between an Allenylidene Complex and Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8850–8859.
- (159) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Hydride-Carbyne to Carbene Transformation in an Osmium-Acetate-Bis(triisopropylphosphine) System: Influence of the Coordination Mode of the Carboxylate and the Reaction Solvent. *Organometallics* **2007**, *26*, 2037–2041.
- (160) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Formation of an Asymmetric Acyclic Osmium–Dienylcarbene Complex. *Organometallics* **2008**, *27*, 6367–6370.
- (161) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Osmium–Carbon Multiple Bonds: Reduction and C–C Coupling Reactions. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3911–3923.
- (162) Jia, G. Recent Progress in the Chemistry of Osmium Carbyne and Metallabenzyne Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2167–2187.
- (163) Bohanna, C.; Callejas, B.; Edwards, A. J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Valero, C. The Five-Coordinate Hydrido–Dihydrogen Complex [OsH(η^2 -H₂)(CO)(P*i*Pr₃)₂]BF₄ Acting as a Template for the Carbon–Carbon Coupling between Methyl Propiolate and 1,1-Diphenyl-2-propyn-1-ol. *Organometallics* **1998**, *17*, 373–381.

- (164) Xia, H. P.; Ng, W. S.; Ye, J. S.; Li, X.-Y.; Wong, W. T.; Lin, Z.; Yang, C.; Jia, G. Synthesis and Electrochemical Properties of C₅H–Bridged Bimetallic Iron, Ruthenium, and Osmium Complexes. *Organometallics* **1999**, *18*, 4552–4557.
- (165) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lo, M. F.; Williams, I. D.; Jia, G. Vinylidene, Allenylidene, and Carbyne Complexes from the Reactions of [OsCl₂(PPh₃)₃] with HC≡CC(OH)Ph₂. *Organometallics* **2003**, *22*, 5217–5225.
- (166) Asensio, A.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. A Four-Electron π-Alkyne Complex as Precursor for Allenylidene Derivatives: Preparation, Structure, and Reactivity of [Os(η^5 -C₅H₅)(C=C=CPh₂)L(PⁱPr₃)]PF₆ (L = CO, PHPh₂). *Organometallics* **2004**, *23*, 5787–5798.
- (167) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. C–H Bond Activation and Subsequent C–C Bond Formation Promoted by Osmium: 2-Vinylpyridine–Acetylene Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4596–4597.
- (168) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. Reactions of a Dihydrogen Complex with Terminal Alkynes: Formation of Osmium–Carbyne and –Carbene Derivatives with the Hydridotris(pyrazolyl)borate Ligand. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547–3555.
- (169) Casanova, N.; Esteruelas, M. A.; Gulías, M.; Larramona, C.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E. Amide-Directed Formation of Five-Coordinate Osmium Alkylidenes from Alkynes. *Organometallics* **2016**, *35*, 91–99.
- (170) Buil, M. L.; Cardo, J. J. F.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Square-Planar Alkylidyne–Osmium and Five-Coordinate Alkylidene–Osmium Complexes: Controlling the Transformation from Hydride-Alkylidyne to Alkylidene. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9720–9728.

-
- (171) Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Salazar, V.; Oñate, E.; Mereiter, K. Formation of Unusual Iridabenzene and Metallanaphthalene Containing Electron-Withdrawing Substituents. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9898–9899.
- (172) Liu, B.; Xie, H.; Wang, H.; Wu, L.; Zhao, Q.; Chen, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. Selective Synthesis of Osmanaphthalene and Osmanaphthalyne by Intramolecular C–H Activation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5461–5464.
- (173) Talavera, M.; Bolaño, S.; Bravo, J.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Hermida-Ramón, J. M. Formation of Indanone from an Iridanaphthalene Complex. *Organometallics* **2013**, *32*, 4058–4060.
- (174) Fan, J.; Wang, X.; Zhu, J. Unconventional Facile Way to Metallanaphthalenes from Metal Indenyl Complexes Predicted by DFT Calculations: Origin of Their Different Thermodynamics and Tuning Their Kinetics by Substituents. *Organometallics* **2014**, *33*, 2336–2340.
- (175) Talavera, M.; Bravo, J.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Hermida-Ramón, J. M.; Bolaño, S. Electronic Effects of Substituents on the Stability of the Iridanaphthalene Compound $[\text{IrCp}^*\{=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{C}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{(Ph)}\}\text{(PMe}_3\text{)}]\text{PF}_6$. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17366–17374.
- (176) Cao, X.-Y.; Zhao, Q.; Lin, Z.; Xia, H. The Chemistry of Aromatic Osmacycles. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 341–354.
- (177) Vivancos, Á.; Hernández, Y. A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Álvarez, E. Formation of β -Metallanaphthalenes by the Coupling of a Benzo-Iridacyclopentadiene with Olefins. *Organometallics* **2015**, *34*, 177–188.

- (178) Frogley, B. J.; Wright, L. J. Recent Advances in Metallaaromatic Chemistry. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2025–2038.
- (179) Chen, D.; Hua, Y.; Xia, H. Metallaaromatic Chemistry: History and Development. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 12994–13086.
- (180) Wright, L. J. Metallabenzenes: An Expert View, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, NJ, **2017**.
- (181) He, G.; Zhu, J.; Hung, W. Y.; Wen, T. B.; Sung, H. H.-Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. A Metallanaphthalyne Complex from Zinc Reduction of a Vinylcarbyne Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9065–9068.
- (182) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Modrego, F. J.; Oñate, E. Hydride-Alkenylcarbyne to Alkenylcarbene Transformation in Bisphosphine-Osmium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11184–11195.
- (183) Manzini, S.; Urbina-Blanco, C. A.; Poater, A.; Slawin, A. M. Z.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. From Olefin Metathesis Catalyst to Alcohol Racemization Catalyst in One Step. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 1042–1045.
- (184) Chen, J.; Lee, K.-H.; Wen, T.; Gao, F.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. Rearrangement of Metallabenzyne to Chlorocyclopentadienyl Complexes. *Organometallics* **2015**, *34*, 890–896.
- (185) Bai, W.; Lee, K.-H.; Chen, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. Reactions of (Cyclopentadienylidenehydrazone)triphenylphosphorane with Chlororuthenium(II) Complexes and Substituent Effect on the Thermodynamic Trend in the Migratory-Insertion Reactions of Chlororuthenium–Alkylidene Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 3266–3275.

-
- (186) Cui, M.; Guo, X.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. Halide Effects on the Stability of Osmium Indenylidene Complexes: Isolation, Characterization, and Reactivities. *Organometallics* **2020**, *39*, 2142–2151.
- (187) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. An Osmium-Carbene Complex with Fischer–Schrock Ambivalent Behavior. *Organometallics* **2003**, *22*, 414–425.
- (188) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. Preparation, X-Ray Structure, and Reactivity of an Olefin-Carbene-Osmium Complex: α -Alkenylphosphine to α -Allylphosphine Transformation via an Osmaphosphabicyclopentane Intermediate. *Organometallics* **2004**, *23*, 4858–4870.
- (189) $d_{H-H} = 5.815 (T_1(\text{mín})/v)^{1/6}$ y $d_{H-H} = 1.44 - 0.0168 (J_{H-D}) (T_1(\text{mín}))$ en s y v en MHz.
Morris, R. H. Dihydrogen, Dihydride and in between: NMR and Structural Properties of Iron Group Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381–2394.
- (190) Ver por ejemplo refs 190-193: Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Oñate, E.; Tolosa, J. I. Reactions of $\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ with $\text{NH}=\text{CPh}_2$ and PPh_3 : The Unit $\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ as Support for the Study of the Competitive Alkane–Arene Intramolecular C–H Activation. *Organometallics* **2000**, *19*, 275–284.
- (191) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Royo, E. Synthesis and Reactivity of Osmium Complexes Containing a Cyclopentadienyl Ligand with a Pendant Phosphine Donor Group. *Organometallics* **2004**, *23*, 3021–3030.
- (192) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Royo, E. Influence of the Solvent in the Synthesis of Osmium Complexes Containing Cyclopentadienyl Ligands with

- a Pendant Donor Group. *Organometallics* **2004**, *23*, 5633–5636.
- (193) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Royo, E. A Useful Access to the Chemistry of the Indenyl-Osmium-Triisopropylphosphine Moiety. *Organometallics* **2005**, *24*, 5780–5783.
- (194) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E. Elongated Dihydrogen versus Compressed Dihydride in Osmium Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1526–1530.
- (195) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; Lezáun, V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Influence of the Bite Angle of Dianionic C,N,C-Pincer Ligands on the Chemical and Photophysical Properties of Iridium(III) and Osmium(IV) Hydride Complexes. *Organometallics* **2019**, *38*, 3707–3718.
- (196) Schanz, H.-J.; Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Coordinatively Unsaturated 16-Electron Ruthenium Allenylidene Complexes: Synthetic, Structural, and Catalytic Studies. *Organometallics* **1999**, *18*, 5187–5190.
- (197) Jafarpour, L.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Indenylidene–Imidazolylidene Complexes of Ruthenium as Ring-Closing Metathesis Catalysts. *Organometallics* **1999**, *18*, 5416–5419.
- (198) Fürstner, A.; Guth, O.; Düffels, A.; Seidel, G.; Liebl, M.; Gabor, B.; Mynott, R. Indenylidene Complexes of Ruthenium: Optimized Synthesis, Structure Elucidation, and Performance as Catalysts for Olefin Metathesis—Application to the Synthesis of the ADE-Ring System of Nakadomarin A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811–4820.
- (199) Fürstner, A.; Jeanjean, F.; Razon, P. Total Synthesis of Woodrosin I. *Angew.*

- (200) Fürstner, A.; Radkowski, K.; Wirtz, C.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Mynott, R. Total Syntheses of the Phytotoxic Lactones Herbarumin I and II and a Synthesis-Based Solution of the Pinolidoxin Puzzle. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7061–7069.
- (201) Fürstner, A.; Leitner, A. A Catalytic Approach to (R)-(+)-Muscopyridine with Integrated “Self-Clearance.” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 308–311.
- (202) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. C–H Bond Activation in Transition Metal Species from a Computational Perspective. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749–823.
- (203) Eisenstein, O.; Milani, J.; Perutz, R. N. Selectivity of C–H Activation and Competition between C–H and C–F Bond Activation at Fluorocarbons. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8710–8753.
- (204) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Sigma-Bond Activation Reactions Induced by Unsaturated Os(IV)-Hydride Complexes. *Avd. Organomet. Chem.* **2020**, *74*, 53–104.
- (205) Corey, J. Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
- (206) Buil, M. L.; Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lledós, A.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Maseras, F.; Modrego, J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Sola, E.; Valero, C. Oxidative Addition of Group 14 Element Hydrido Compounds to $\text{OsH}_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHe})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$: Synthesis and Characterization of the First Trihydrido–Silyl, Trihydrido–Germyl, and Trihydrido–Stannylyl Derivatives of Osmium(IV). *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1250–1256.

- (207) Hübler, K.; Hübler, U.; Roper, W. R.; Schwerdtfeger, P.; Wright, L. J. The Nature of the Metal—Silicon Bond in $[M(SiR_3)H_3(PPh_3)_3]$ ($M = Ru, Os$) And the Crystal Structure of $[Os\{Si(N\text{-Pyrrolyl})_3\}H_3(PPh_3)_3]$. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1608–1616.
- (208) Möhlen, M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Salter, D. M.; Wright, L. J. The Synthesis, Structure, and Reactivity of the Osmium(IV) Trihydrido Silyl Complex, $OsH_3(SiMe_3)(CO)(PPh_3)_2$. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593–594*, 458–464.
- (209) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Woodgate, S. D.; Wright, L. J. Silatranyl, Hydride Complexes of Osmium(II) and Osmium(IV): Crystal Structure of $Os(Si\{OCH_2CH_2\}_3N)H_3(PPh_3)_3$. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 177–183.
- (210) He, G.; Wu, L.; Bai, W.; Chen, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. Synthesis and Reactivities of Polyhydrido Osmium Arylsilyl Complexes Prepared from $OsH_3Cl(PPh_3)_3$. *Organometallics* **2017**, *36*, 3729–3738.
- (211) Gilbert, T. M.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium Polyhydride Complexes: Synthesis of Intermediates in the Mechanism of Formation of $(C_5(CH_3)_5)IrH_4$ and the Preparation of Several Iridium(V) Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3508–3516.
- (212) Loza, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. Seven-Coordinate Iridium(V) Polyhydrides with Chelating Bis(silyl) Ligands. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2937–2941.
- (213) Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona, E. Synthesis and Properties of $Tp^{Me^2}IrH_4$ and $Tp^{Me^2}IrH_3(SiEt_3)$: Ir(V) Polyhydride Species with C_{3v} Geometry. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 346–354.

-
- (214) Turculet, L.; Feldman, J. D.; Tilley, T. D. Coordination Chemistry and Reactivity of New Zwitterionic Rhodium and Iridium Complexes Featuring the Tripodal Phosphine Ligand $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{P}^{\text{i}}\text{Pr}_2)_3]^-$. Activation of H–H, Si–H, and Ligand B–C Bonds. *Organometallics* **2004**, *23*, 2488–2502.
- (215) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Ruiz-Sánchez, P. Iridium(I), Iridium(III), and Iridium(V) Complexes Containing the (2-Methoxyethyl)cyclopentadienyl Ligand. *Organometallics* **2006**, *25*, 5131–5138.
- (216) 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.
- (217) Nikonorov, G. I. Recent Advances in Nonclassical Interligand Si···H Interactions. *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 217–309.
- (218) Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S. σ -Silane Ruthenium Complexes: The Crucial Role of Secondary Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2115–2127.
- (219) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, F. M.; Martín, M.; Oro, L. A. Dehalogenation of Polychloroarenes with HSiEt_3 Catalyzed by an Homogeneous Rhodium-Triphenylphosphine System. *Organometallics* **1999**, *18*, 1110–1112.
- (220) Díaz, J.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Moralejo, L.; Oliván, M. Simultaneous Dehalogenation of Polychloroarenes and Chlorination of HSiEt_3 Catalyzed by Complexes of the Groups 8 and 9. *J. Catal.* **2000**, *195*, 187–192.
- (221) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oliván, M. Dehalogenation of Hexachlorocyclohexanes and Simultaneous Chlorination of Triethylsilane Catalyzed by Rhodium and Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2004**, *23*,

- 3891–3897.
- (222) Corbin, R. A.; Ison, E. A.; Abu-Omar, M. M. Catalysis by Cationic Oxorhenium(v): Hydrolysis and Alcoholysis of Organic Silanes. *Dalton Trans.* **2009**, 2850–2855.
- (223) Tan, S. T.; Kee, J. W.; Fan, W. Y. Catalytic Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Silanes by Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2011**, *30*, 4008–4013.
- (224) Yu, M.; Jing, H.; Fu, X. Highly Efficient Generation of Hydrogen from the Hydrolysis of Silanes Catalyzed by $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10741–10743.
- (225) Wang, W.; Wang, J.; Huang, L.; Wei, H. Mechanistic Insights into Hydrogen Generation for Catalytic Hydrolysis and Alcoholysis of Silanes with High-Valent Oxorhenium(v) Complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2157–2166.
- (226) B. Marciniec, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluc, Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances, en: J. Matisons, B. Marcinies (Eds.), *Advances in silicon science*, Vol. 1, Springer, New York, 2009, Vol. 1, pp. 1–408.
- (227) He, P.; Hu, M.-Y.; Zhang, X.-Y.; Zhu, S.-F. Transition-Metal-Catalyzed Stereo- and Regioselective Hydrosilylation of Unsymmetrical Alkynes. *Synthesis* **2022**, *54*, 49–66.
- (228) Garcia-Garrido, S. E. Catalytic Dimerization of Alkynes. En: *Modern Alkyne Chemistry: Catalytic and Atom-Economic Transformations*; Trost, B. M., Li, C., Eds.; Wiley: Weinheim, Germany, 2015, pp 301–334.
- (229) Werner, H.; Meyer, U.; Esteruelas, M. A.; Sola, E.; Oro, L. A. Bis-Alkynyl- and

Hydrido-Alkynyl-Osmium(II) and Ruthenium(II) Complexes Containing Triisopropylphosphine as Ligand. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 187–196.

- (230) Yi, C. S.; Liu, N. Homogeneous Catalytic Dimerization of Terminal Alkynes by $C_5Me_5Ru(L)H_3$ ($L = PPh_3, PCy_3, PMe_3$). *Organometallics* **1996**, *15*, 3968–3971.
- (231) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, A. M.; Oliván, M. Alkyne-Coupling Reactions Catalyzed by $OsHCl(CO)(P^iPr_3)_2$ in the Presence of Diethylamine. *Organometallics* **2001**, *20*, 3202–3205.
- (232) Gorgas, N.; Alves, L. G.; Stöger, B.; Martins, A. M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Stable, Yet Highly Reactive Nonclassical Iron(II) Polyhydride Pincer Complexes: Z-Selective Dimerization and Hydroboration of Terminal Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8130–8133.
- (233) Gorgas, N.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. Iron(II) Bis(acetylide) Complexes as Key Intermediates in the Catalytic Hydrofunctionalization of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7973–7982.
- (234) García-Garrido, S. E. Catalytic Dimerization of Alkynes. In *Modern Alkyne Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 299–334.
- (235) Trost, B. M.; Masters, J. T. Transition Metal-Catalyzed Couplings of Alkynes to 1,3-Enynes: Modern Methods and Synthetic Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2212–2238.
- (236) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Izquierdo, S.; Oñate, E. Cationic Dihydride Boryl and Dihydride Silyl Osmium(IV) NHC Complexes: A Marked Diagonal Relationship. *Organometallics* **2013**, *32*, 2744–2752.

- (237) $d_{H-H} = 5.815 (T_1(\text{mín})/v)^{1/6}$ ($T_1(\text{mín})$ en s y v en MHz), asumiendo rotación lenta de los ligandos hidruro. Bautista, M. T.; Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A.; Zubkowski, J. Preparation and Spectroscopic Properties of the η^2 -Dihydrogen Complexes $[\text{MH}(\eta^2\text{-H}_2)\text{PR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2]^{+}$ ($\text{M} = \text{Iron, Ruthenium; R} = \text{Ph, Et}$) and Trends in Properties down the Iron Group Triad. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876–4887.
- (238) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Raga, E. Metathesis between $\text{E}-\text{C}(\text{sp}^n)$ and $\text{H}-\text{C}(\text{sp}^3)$ σ -Bonds ($\text{E}=\text{Si, Ge}; n=2, 3$) on an Osmium-Polyhydride. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e20220481.
- (239) Hart, D. W.; Bau, R.; Koetzle, T. F. Neutron and X-Ray Diffraction Studies on Tris(dimethylphenylphosphine)osmium Tetrahydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7557–7564.
- (240) Villafaña, F. Dynamic Behavior in Solution of Seven-Coordinated Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *281*, 86–99.
- (241) Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. Kinetic Isotope Effects in the Study of Organometallic Reaction Mechanisms. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4857–4963.
- (242) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. From Tetrahydroborate– to Aminoborylvinylidene–Osmium Complexes via Alkynyl–Aminoboryl Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2250–2263.
- (243) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. Reactions of Osmium–Pinacolboryl Complexes: Preparation of the First Vinylideneboronate Esters. *Organometallics* **2012**, *31*, 2965–2970.
- (244) Nast, R. Coordination Chemistry of Metal Alkynyl Compounds. *Coord. Chem.*

Rev. **1982**, *47*, 89–124.

- (245) Batuecas, M.; Escalante, L.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oñate, E.; Saá, C. Dehydrative Cyclization of Alkynals: Vinylidene Complexes with the C_β Incorporated into Unsaturated Five- or Six-Membered Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9712–9715.
- (246) Müller, A. L.; Wadeohl, H.; Gade, L. H. Bis(pyridylimino)isoindolato (BPI) Osmium Complexes: Structural Chemistry and Reactivity. *Organometallics* **2015**, *34*, 2810–2818.
- (247) Wen, T. B.; Lee, K.-H.; Chen, J.; Hung, W. Y.; Bai, W.; Li, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. Preparation of Osmium η^3 -Allenylcarbene Complexes and Their Uses for the Syntheses of Osmabenzyne Complexes. *Organometallics* **2016**, *35*, 1514–1525.
- (248) Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E. Conceptual Extension of the Degradation–Transformation of N-Heterocyclic Carbenes: Unusual Rearrangements on Osmium. *Organometallics* **2018**, *37*, 3412–3424.
- (249) Trost, B. M.; McIntosh, M. C. Directing Tandem Catalyzed Reactions as an Approach to Furans and Butenolides. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7255–7256.
- (250) Katagiri, T.; Tsurugi, H.; Satoh, T.; Miura, M. Rhodium-Catalyzed (E)-Selective Cross-Dimerization of Terminal Alkynes. *Chem. Commun.* **2008**, 3405–3407.
- (251) Braga, D.; Jaafari, A.; Miozzo, L.; Moret, M.; Rizzato, S.; Papagni, A.; Yassar, A. The Rubrenic Synthesis: The Delicate Equilibrium between Tetracene and Cyclobutene. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 4160–4169.
- (252) Zatolochnaya, O. V.; Gordeev, E. G.; Jahier, C.; Ananikov, V. P.; Gevorgyan, V.

- Carboxylate Switch between Hydro- and Carbopalladation Pathways in Regiodivergent Dimerization of Alkynes. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9578–9588.
- (253) Ueda, Y.; Tsurugi, H.; Mashima, K. Cobalt-Catalyzed *E*-Selective Cross-Dimerization of Terminal Alkynes: A Mechanism Involving Cobalt(0/II) Redox Cycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1552–1556.
- (254) Liang, Q.; Osten, K. M.; Song, D. Iron-Catalyzed *gem*-Specific Dimerization of Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6317–6320.
- (255) Liang, Q.; Sheng, K.; Salmon, A.; Zhou, V. Y.; Song, D. Active Iron(II) Catalysts toward *gem*-Specific Dimerization of Terminal Alkynes. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 810–818.
- (256) Nguyen, H.; Tashima, N.; Ikariya, T.; Kuwata, S. Ruthenium-Catalyzed Dimerization of 1,1-Diphenylpropargyl Alcohol to a Hydroxybenzocyclobutene and Related Reactions. *Inorganics* **2017**, *5*, 80.
- (257) Seiller, B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. Novel Ruthenium-Catalysed Synthesis of Furan Derivatives *via* Intramolecular Cyclization of Hydroxy Enynes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *2*, 493–494.
- (258) Liu, Y.; Song, F.; Song, Z.; Liu, M.; Yan, B. Gold-Catalyzed Cyclization of (*Z*)-2-En-4-yn-1-ols: Highly Efficient Synthesis of Fully Substituted Dihydrofurans and Furans. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5409–5412.
- (259) Du, X.; Song, F.; Lu, Y.; Chen, H.; Liu, Y. A General and Efficient Synthesis of Substituted Furans and Dihydrofurans via Gold-Catalyzed Cyclization of (*Z*)-2-En-4-yn-1-ols. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1839–1845.
- (260) Buil, M. L.; Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Izquierdo, S.;

-
- Nicasio, A. I.; Oñate, E.; Sierra, M. A. Preparation and Degradation of Rhodium and Iridium Diolefin Catalysts for the Acceptorless and Base-Free Dehydrogenation of Secondary Alcohols. *Organometallics* **2021**, *40*, 989–1003.
- (261) Bauer, E. Transition-Metal-Catalyzed Functionalization of Propargylic Alcohols and Their Derivatives. *Synthesis* **2012**, *44*, 1131–1151.
- (262) Roy, R.; Saha, S. Scope and Advances in the Catalytic Propargylic Substitution Reaction. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 31129–31193.
- (263) Khan, T.; Yaragorla, S. Iodocyclization of Propargyl Alcohols: Highly Facile Approach to Hetero/Carbocyclic Iodides. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 3989–4012.
- (264) Roy, D.; Tharra, P.; Baire, B. Intercepted Meyer–Schuster Rearrangements in Organic Synthesis. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1015–1032.
- (265) Vartanyan, S. A.; Babanyan, S. O. Rearrangement of Acetylenic Compounds with Participation of the π -electrons of the Triple Bond. *Russ. Chem. Rev.* **1967**, *36*, 670–686.
- (266) Swaminathan, S.; Narayanan, K. V. Rupe and Meyer-Schuster Rearrangements. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 429–438.
- (267) Crich, D.; Natarajan, S.; Crich, J. Z. Synthesis of the Taxol AB-System by Olefination of an A-Ring C1 Ketone and Direct B-Ring Closure. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7139–7158.
- (268) Takeda, K.; Nakane, D.; Takeda, M. Synthesis of the Tricyclic Skeleton of Cyathins Using Brook Rearrangement-Mediated [3 + 4] Annulation. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1903–1905.

- (269) Stark, H.; Sadek, B.; Krause, M.; Hüls, A.; Ligneau, X.; Ganellin, C. R.; Arrang, J.-M.; Schwartz, J.-C.; Schunack, W. Novel Histamine H₃-Receptor Antagonists with Carbonyl-Substituted 4-(3-(Phenoxy)propyl)-1*H*-imidazole Structures like Ciproxifan and Related Compounds. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3987–3994.
- (270) Weinmann, H.; Harre, M.; Neh, H.; Nickisch, K.; Skötsch, C.; Tilstam, U. The Rupe Rearrangement: A New Efficient Method for Large-Scale Synthesis of Unsaturated Ketones in the Pilot Plant. *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 216–219.
- (271) Colombo, D.; Bombieri, G.; Lenna, R.; Marchini, N.; Modica, E.; Scala, A. Structure Elucidation of New Compounds from Acidic Treatment of the Progestins Gestodene and Drospirenone. *Steroids* **2006**, *71*, 745–750.
- (272) Meyer, K. H.; Schuster, K. Umlagerung Tertiärer Äthinyl-carbinole in Ungesättigte Ketone. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 819–823.
- (273) Clapperton, E. T.; MacGregor, W. S. The Acid-Catalyzed Rearrangement of Substituted Phenylethynylcarbinols and Styrylethynylcarbinol. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2501–2502.
- (274) Hennion, G. F.; Fleck, B. R. Reactions of Some Aromatic Acetylenic Carbinols. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3253–3258.
- (275) Edens, M.; Boerner, D.; Chase, C. R.; Nass, D.; Schiavelli, M. D. The Mechanism of the Meyer-Schuster Rearrangement. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3403–3408.
- (276) Andres, J.; Cardenas, R.; Silla, E.; Tapia, O. A Theoretical Study of the Meyer-Schuster Reaction Mechanism: Minimum-Energy Profile and Properties of Transition-State Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 666–674.
- (277) Yoshimatsu, M.; Naito, M.; Kawahigashi, M.; Shimizu, H.; Kataoka, T. Meyer-

-
- Schuster Rearrangement of γ -Sulfur-Substituted Propargyl Alcohols: A Convenient Synthesis of α,β -Unsaturated Thioesters. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4798–4802.
- (278) Rupe, H.; Kambli, E. Ungesättigte Aldehyde Aus Acetylen-Alkoholen. *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 672–672.
- (279) Hennion, G. F.; Davis, R. B.; Maloney, D. E. The Mechanism of the Rupe Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2813–2814.
- (280) Smissman, E. E.; Johnsen, R. H.; Carlson, A. W.; Aycock, B. F. The Acid-Catalyzed Rearrangement of Phenylethynylcarbinols. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3395–3400.
- (281) Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. Metal-Catalyzed Transformations of Propargylic Alcohols into α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds: From the Meyer–Schuster and Rupe Rearrangements to Redox Isomerizations. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4015–4031.
- (282) Forniés, J.; Lalinde, E. Synthesis, Structure and Reactivity of Homo- and Heteropolymeric Complexes of Platinum Bearing C≡CR Groups as Unique Bridging Ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *1*, 2587–2599.
- (283) Lang, H.; George, D. S. A.; Rheinwald, G. Bis(alkynyl) Transition Metal Complexes, $R^1C\equiv C-[M]-C\equiv CR^2$, as Organometallic Chelating Ligands; Formation of $\mu,\eta^{1(2)}$ -Alkynyl-Bridged Binuclear and Oligonuclear Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 101–197.
- (284) Mathur, P.; Chatterjee, S.; Avasare, V. D. Mixed Metal Acetylide Complexes. *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, *55*, 201–277.

- (285) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. An Overview of the Chemistry of Homo and Heteropolynuclear Platinum Complexes Containing Bridging Acetylide (μ -C≡CR) Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 832–875.
- (286) Buschbeck, R.; Low, P. J.; Lang, H. Homoleptic Transition Metal Acetylides. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 241–272.
- (287) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Serrano, B. Preparation and Characterisation of Neutral Double- and Mono-Alkynyl Bridged Diplatinum Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2926–2936.
- (288) Zhang, W.-Q.; Atkin, A. J.; Fairlamb, I. J. S.; Whitwood, A. C.; Lynam, J. M. Synthesis and Reactivity of Molybdenum Complexes Containing Functionalized Alkynyl Ligands: A Photochemically Activated CO-Releasing Molecule (PhotoCO-RM). *Organometallics* **2011**, *30*, 4643–4654.
- (289) Li, J.; Peng, J.; Deng, Y.; Ma, C.; Zhang, G.; Bai, Y.; Lai, G. Synthesis of Platinum Acetylide Complexes and Their Application in Curing Silicone Rubber by Hydrosilylation. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 461–466.
- (290) Chatterjee, B.; Gunanathan, C. The Ruthenium-Catalysed Selective Synthesis of Mono-Deuterated Terminal Alkynes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4509–4512.
- (291) Vellé, A.; Maguire, R.; Kavanagh, K.; Sanz Miguel, P. J.; Montagner, D. Steroid-Au^I-NHC Complexes: Synthesis and Antibacterial Activity. *ChemMedChem* **2017**, *12*, 841–844.
- (292) Petrovskii, S. K.; Paderina, A. V.; Sizova, A. A.; Baranov, A. Y.; Artem'ev, A. A.; Sizov, V. V.; Grachova, E. V. Luminescence Behaviour of Au(I)–Cu(I) Heterobimetallic Coordination Polymers Based on Alkynyl-Tris(2-

-
- Pyridyl)Phosphine Au(I) Complexes. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13430–13439.
- (293) Esteruelas, M. A.; López, A. M. C–C Coupling and C–H Bond Activation Reactions of Cyclopentadienyl–Osmium Compounds: The Rich and Varied Chemistry of Os(η^5 -C₅H₅)Cl(P*i*Pr₃)₂ and Its Major Derivatives. *Organometallics* **2005**, *24*, 3584–3613.
- (294) Datta, S.; Chang, C.-L.; Yeh, K.-L.; Liu, R.-S. A New Ruthenium-Catalyzed Cleavage of a Carbon–Carbon Triple Bond: Efficient Transformation of Ethynyl Alcohol into Alkene and Carbon Monoxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9294–9295.
- (295) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. Recent Developments in the Reactivity of Allenylidene and Cumulenylidene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 571–591.
- (296) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; García-Granda, S. Generation of Polyunsaturated Cumulene Chains by Unprecedented Insertions of the Ynamine MeC≡CNEt₂ in Ruthenium(II) Allenylidene Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3439–3442.
- (297) Conejero, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. Indenylruthenium(II) Aminoallenylidenes: New Building Blocks for the Synthesis of Highly Unsaturated Alkynyl and Allenylidene Complexes. *Organometallics* **2004**, *23*, 6299–6310.
- (298) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Nazarov Type Cyclization on an Osmium–Dienylcarbene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2064–2065.

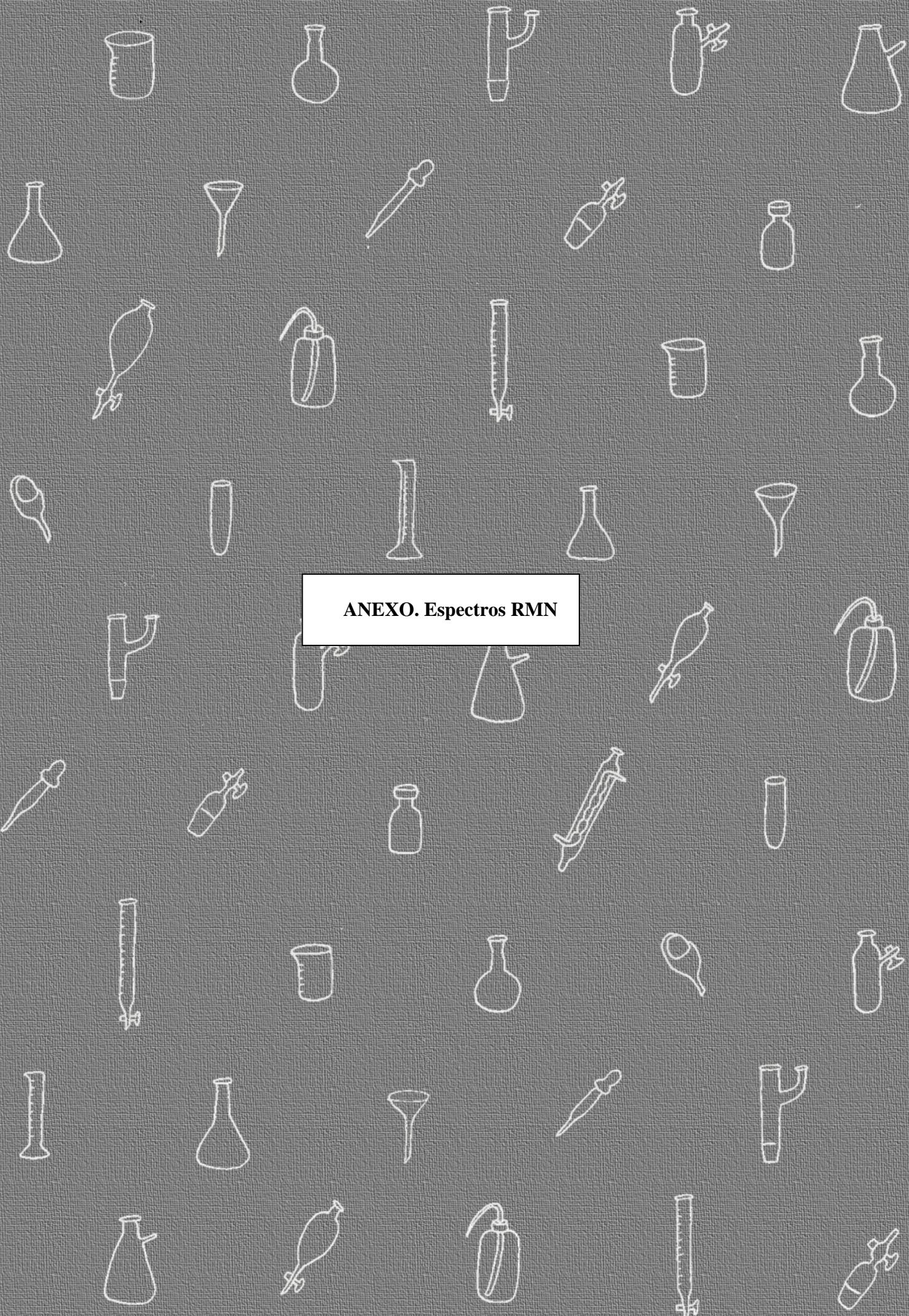
- (299) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Oñate, E.; Ruiz, N. Cycloaddition between a Transition-Metal Phenylallenylidene Complex and Allyl Alcohol. *Organometallics* **1998**, *17*, 2297–2306.
- (300) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N. Synthesis of Novel Organometallic Compounds Containing η^1 -Carbon Polycyclic Ligands: Condensation of Propargyl Alcohol with the Allenylidene Ligand of $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{PPr}^3_3)]\text{BF}_4$. *Organometallics* **2000**, *19*, 4–14.
- (301) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. C–N and C–C Coupling Reactions: Preparation of New N-Heterocyclic Ruthenium Derivatives. *Organometallics* **2003**, *22*, 162–171.
- (302) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. Osmium–Alkenylcarbyne and –Alkenylcarbene Complexes with an Steroid Skeleton: Formation of a Testosterone Organometallic Derivative Containing the 7H-Amino Adenine Tautomer. *Organometallics* **2009**, *28*, 5691–5696.
- (303) Collado, A.; Esteruelas, M. A.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Oñate, E.; Trillo, B. C–H Bond Activation of Terminal Allenes: Formation of Hydride-Alkenylcarbyne-Osmium and Disubstituted Vinylidene-Ruthenium Derivatives. *Organometallics* **2010**, *29*, 4966–4974.
- (304) Doherty, N. M.; Hoffmann, N. W. Transition-Metal Fluoro Compounds Containing Carbonyl, Phosphine, Arsine, and Stibine Ligands. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553–573.
- (305) Sander, S.; Braun, T. Platinum-Catalyzed Hydrofluorination of Alkynes: Hydrogen Bonding to Indolylphosphine Ligands to Provide Fluoride Reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204678.

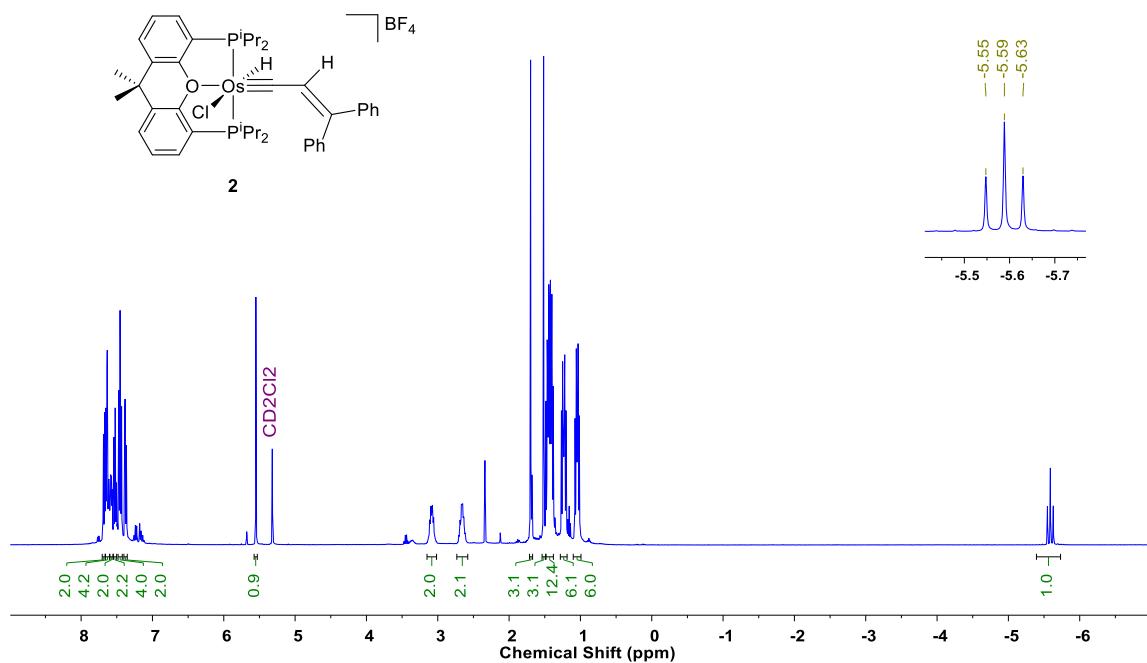
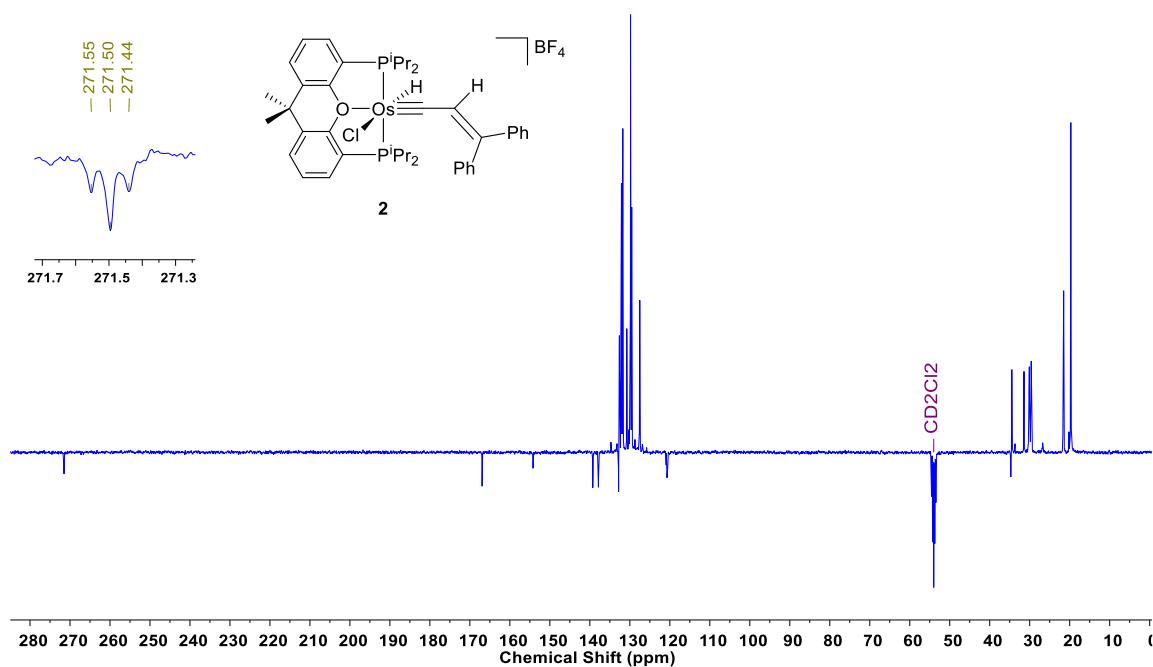
-
- (306) Haymore, B. L.; Ibers, J. A. Aryldiazo Complexes. Syntheses and Reactions of New Complexes of Osmium and Ruthenium. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2784–2795.
- (307) Brewer, S. A.; Holloway, J. H.; Hope, E. G. Synthesis and Characterisation of Osmium Carbonyl Fluorides. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1067–1071.
- (308) Brewer, S. A.; Coleman, K. S.; Fawcett, J.; Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Russell, D. R.; Watson, P. G. Ruthenium and Osmium Acyl Fluoride Complexes. Crystal Structure of [OC-6-13][RuF₂(CO)₂(PPh₃)₂]·CD₂Cl₂. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1073–1076.
- (309) Coleman, K. S.; Fawcett, J.; Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Russell, D. R. Air-Stable Ruthenium(II) and Osmium(II) Fluoride Complexes. Crystal Structures of [OC-6-13][MF₂(CO)₂(PR₃)₂] [M = Ru, PR₃ = PEtPh₂; M = Os, PR₃ = PPh₃ or P(C₆H₁₁)₃]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, *2*, 3557–3562.
- (310) Guo, R.; Qi, X.; Xiang, H.; Geaneotes, P.; Wang, R.; Liu, P.; Wang, Y. Stereodivergent Alkyne Hydrofluorination Using Protic Tetrafluoroborates as Tunable Reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16651–16660.
- (311) Champagne, P. A.; Desroches, J.; Hamel, J.-D.; Vandamme, M.; Paquin, J.-F. Monofluorination of Organic Compounds: 10 Years of Innovation. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073–9174.
- (312) Testa, C.; Roger, J.; Fleurat-Lessard, P.; Hierso, J. Palladium-Catalyzed Electrophilic C–H-Bond Fluorination: Mechanistic Overview and Supporting Evidence. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 233–253.
- (313) Caron, S. Where Does the Fluorine Come From? A Review on the Challenges Associated with the Synthesis of Organofluorine Compounds. *Org. Process Res.*

- Dev.* **2020**, *24*, 470–480.
- (314) LaPointe, A. M.; Schrock, R. R. Synthesis of Osmium(VI) Neopentyl, Neopentylidene, and Neopentylidyne Complexes. *Organometallics* **1993**, *12*, 3379–3381.
- (315) LaPointe, A. M.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. Alkyl, Alkylidene, and Alkylidyne Complexes of Osmium(VI). *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4802–4813.
- (316) Bolaño, T.; Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. Selectivity of Allenylidene versus Butadienyl Protonation in an Osmium–Bisphosphine System. *Organometallics* **2009**, *28*, 2107–2111.
- (317) Patel, B. P.; Crabtree, R. H. Spectroscopic Detection of a Hydrogen Fluoride Complex of Iridium. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13105–13106.
- (318) Lee, D.-H.; Kwon, H. J.; Patel, B. P.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. Effects of a Nonligating Pendant Hydrogen-Bonding Group in a Metal Complex: Stabilization of an HF Complex. *Organometallics* **1999**, *18*, 1615–1621.
- (319) Roe, D. C.; Marshall, W. J.; Davidson, F.; Soper, P. D.; Grushin, V. V. Structure and Solution Dynamics of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Ph})(\text{FHF})]$. *Organometallics* **2000**, *19*, 4575–4582.
- (320) Blessing, R. H. An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Cryst.* **1995**, *51*, 33–38.
- (321) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112–122.
- (322) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

-
- (323) Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (324) 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.
- (325) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, and D. J. F.; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian Inc., Wallingford.
<http://www.gaussian.com/index.htm>.
- (326) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-Adjustedab Initio Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theor.*

- Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- (327) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A Set of F-Polarization Functions for Pseudo-Potential Basis Sets of the Transition Metals Sc–Cu, Y–Ag and La–Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 111–114.
- (328) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261.
- (329) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-type Basis Set for Second-row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654–3665.
- (330) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378–6396.
- (331) Liang, J.; Xu, Y.; Liu, R.; Zhu, X. QM-Sym, a Symmetrized Quantum Chemistry Database of 135 Kilo Molecules. *Sci. Data* **2019**, 6, 213.



**Figura 1.** Espectro RMN de ^1H (400.16 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **2**.**Figura 2.** Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **2**.

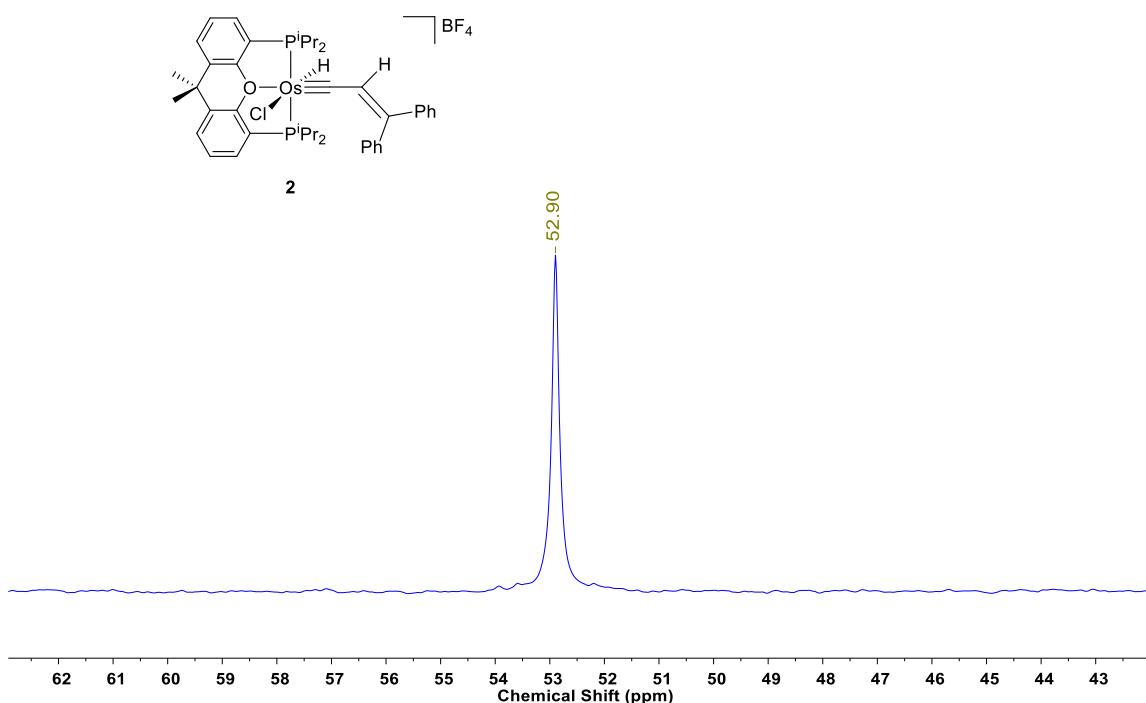


Figura 3. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **2**.

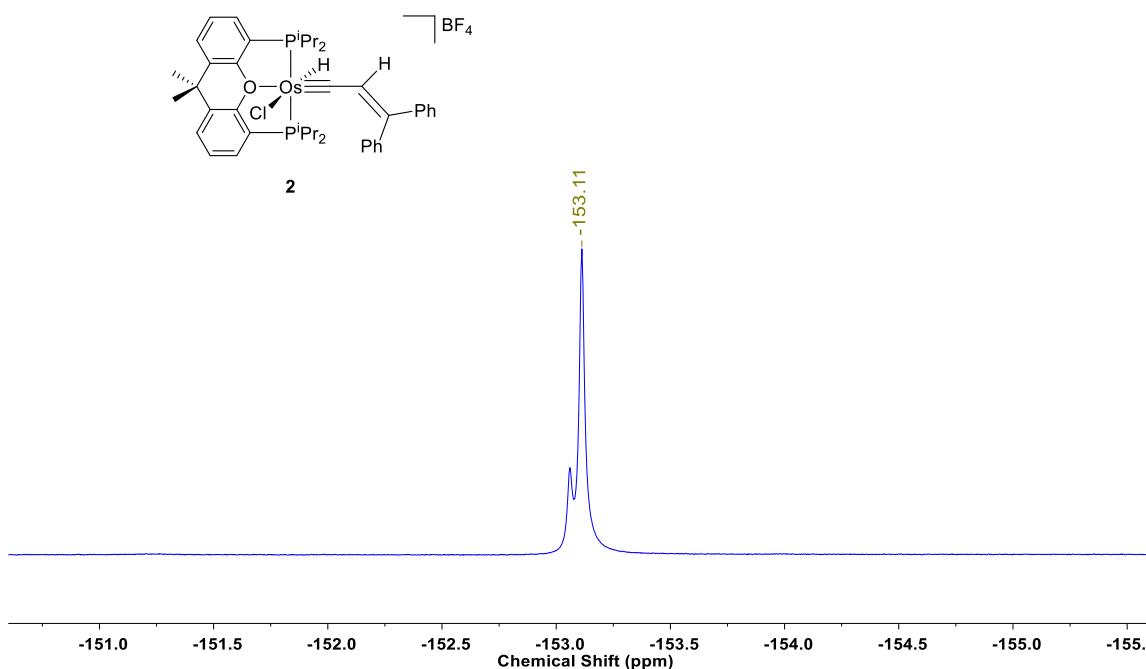


Figura 4. Espectro RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **2**.

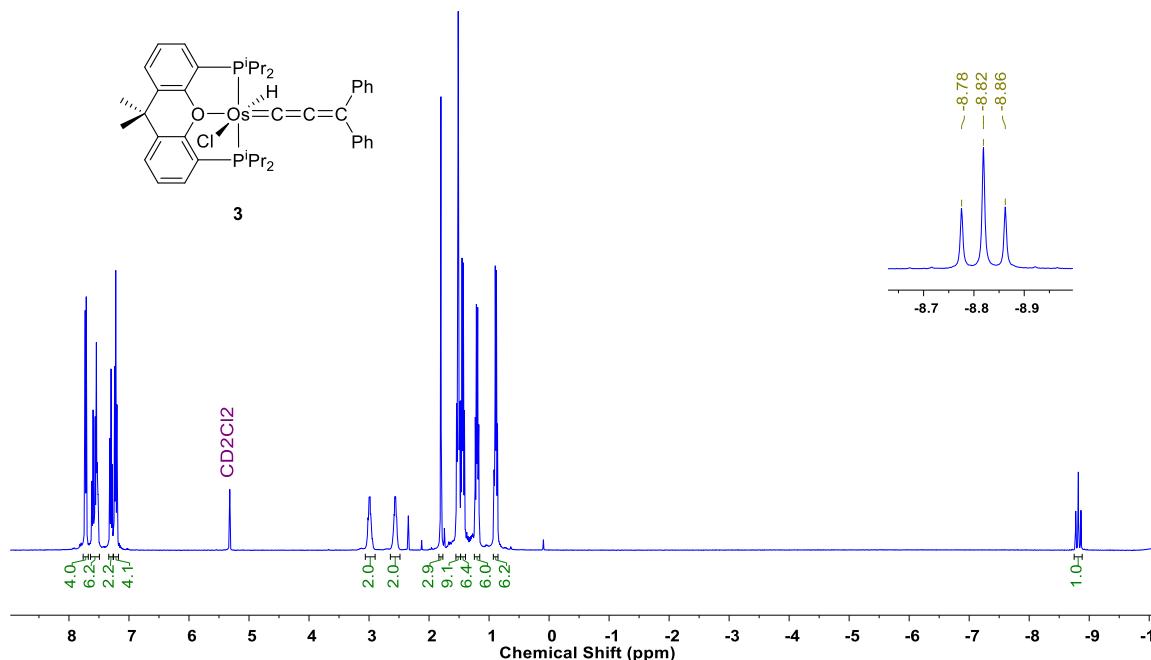


Figura 5. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **3**.

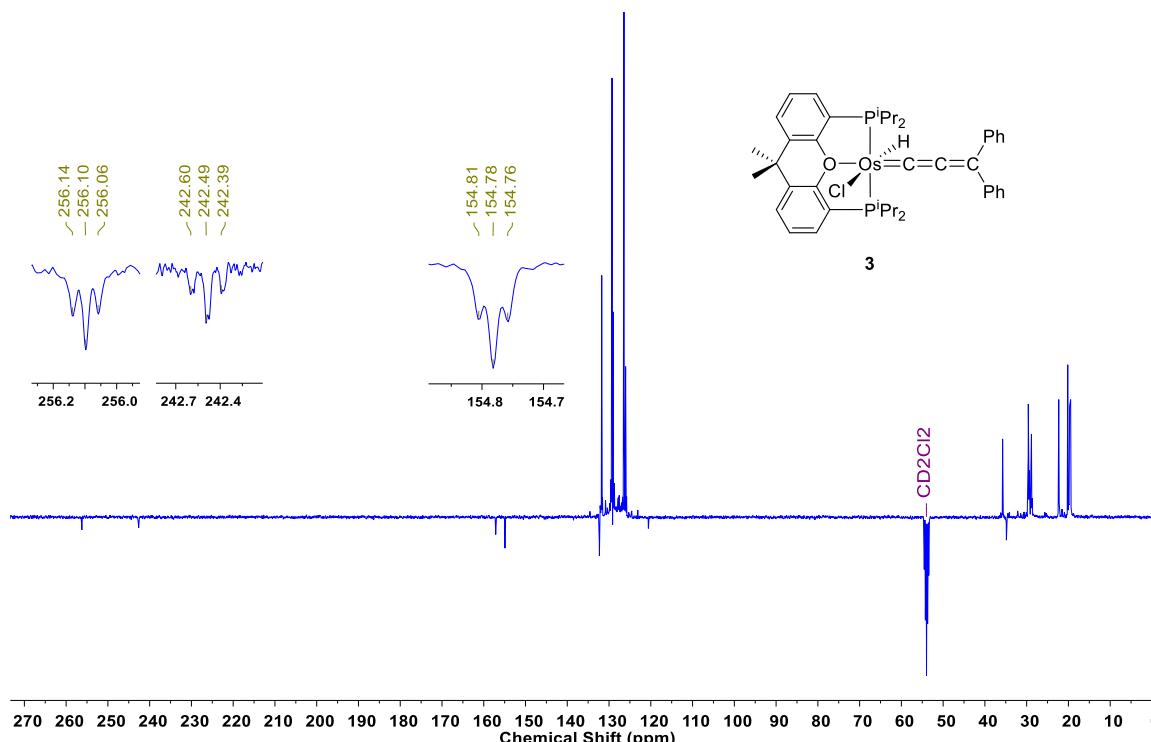


Figura 6. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.64 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **3**.

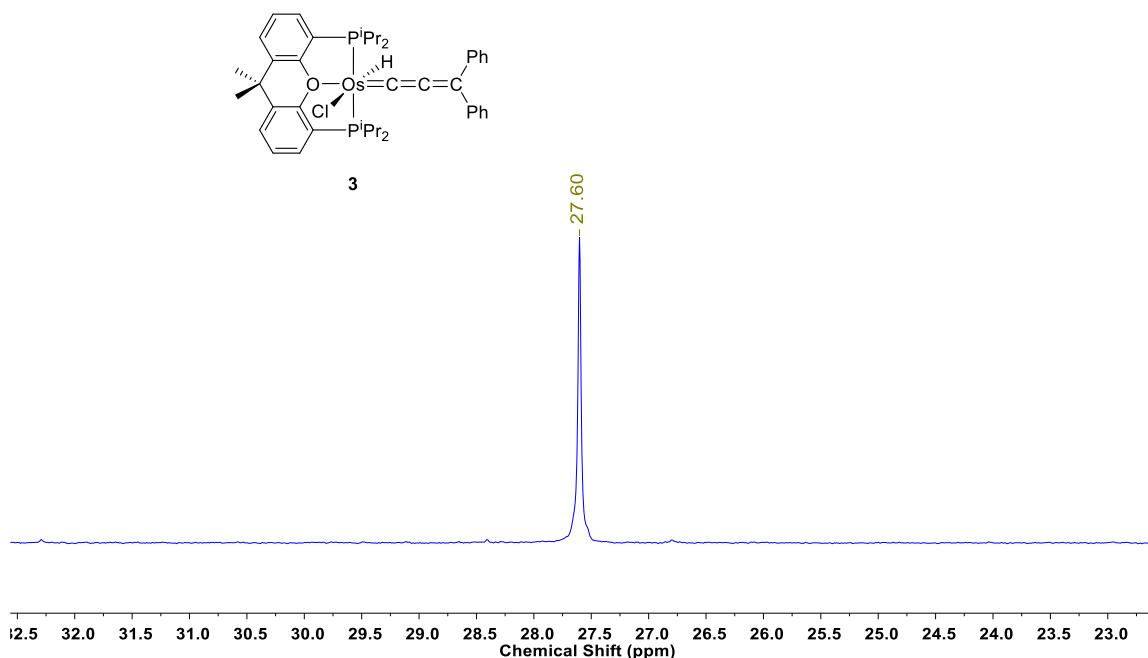


Figura 7. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **3**.

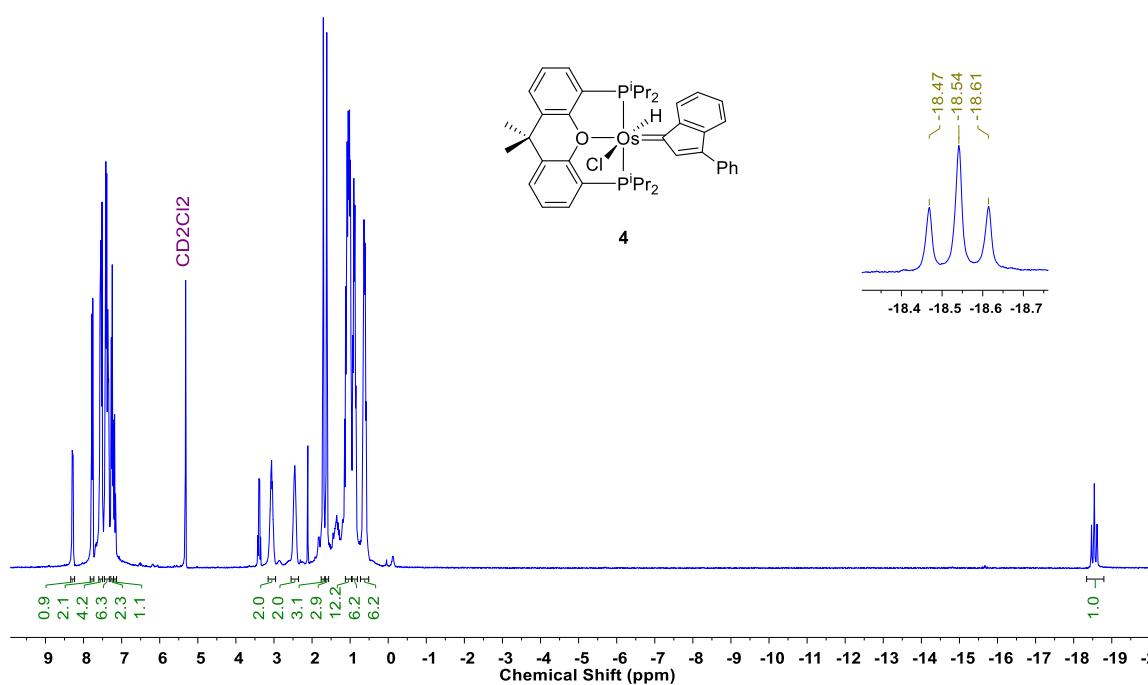


Figura 8. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de **4**.

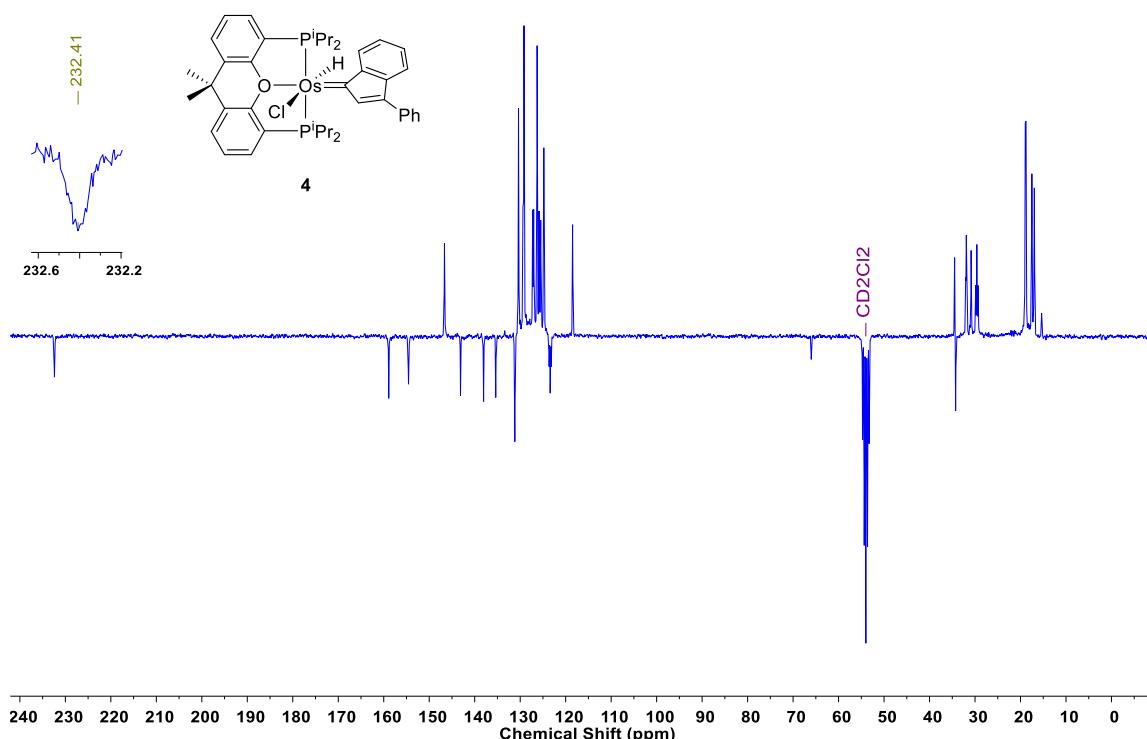


Figura 9. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de **4**.

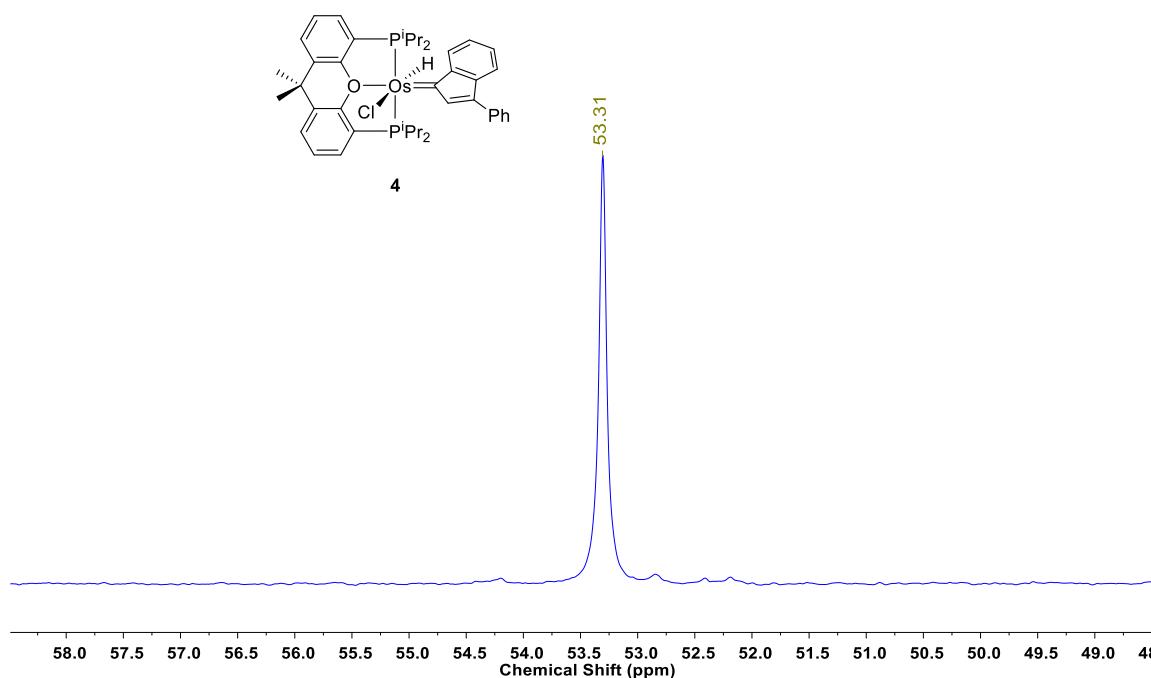


Figura 10. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.50 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de **4**.

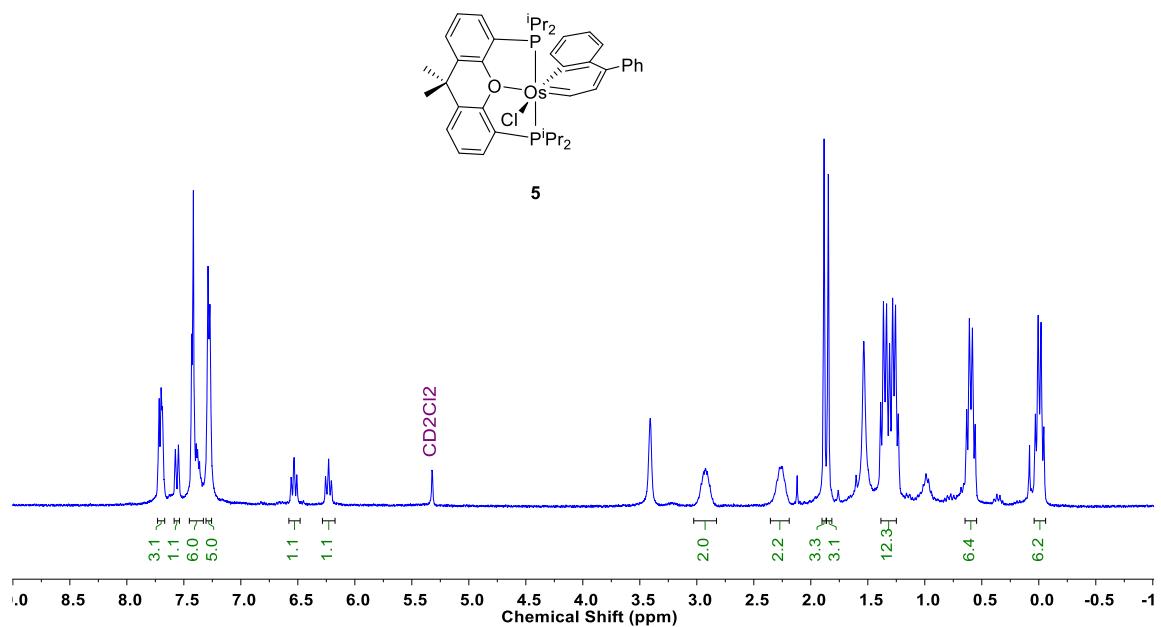


Figura 11. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **5**.

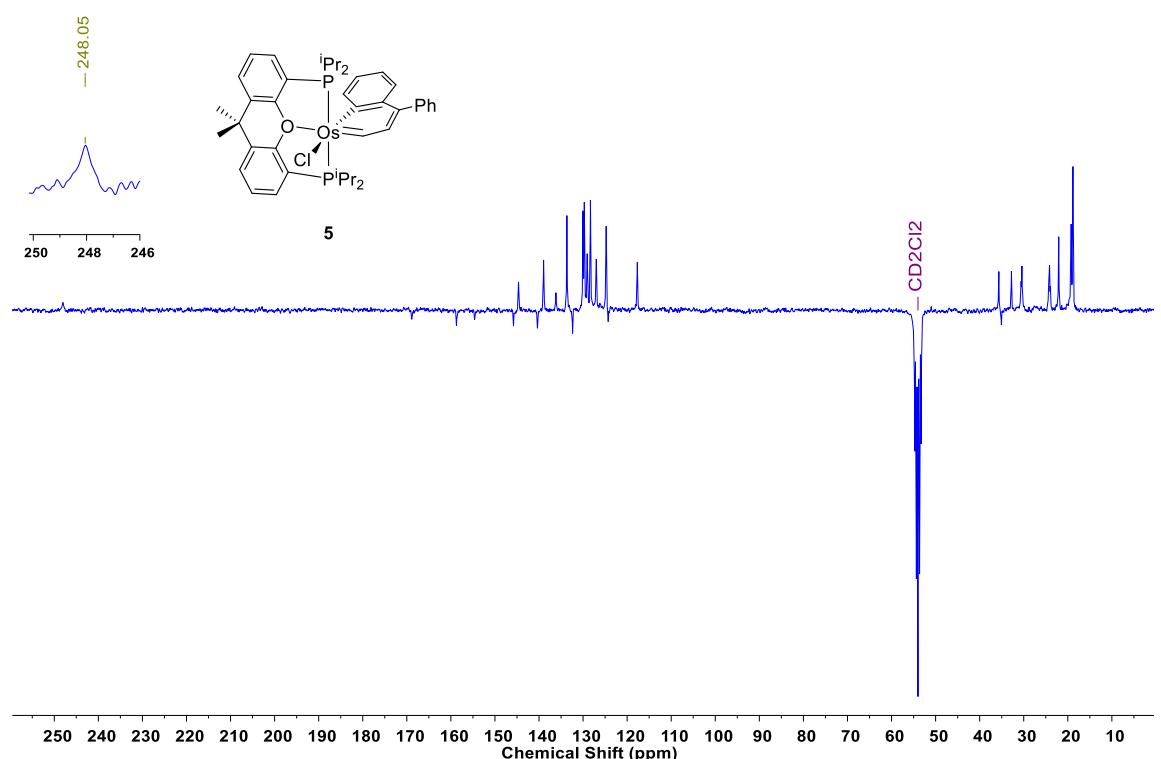


Figura 12. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **5**.

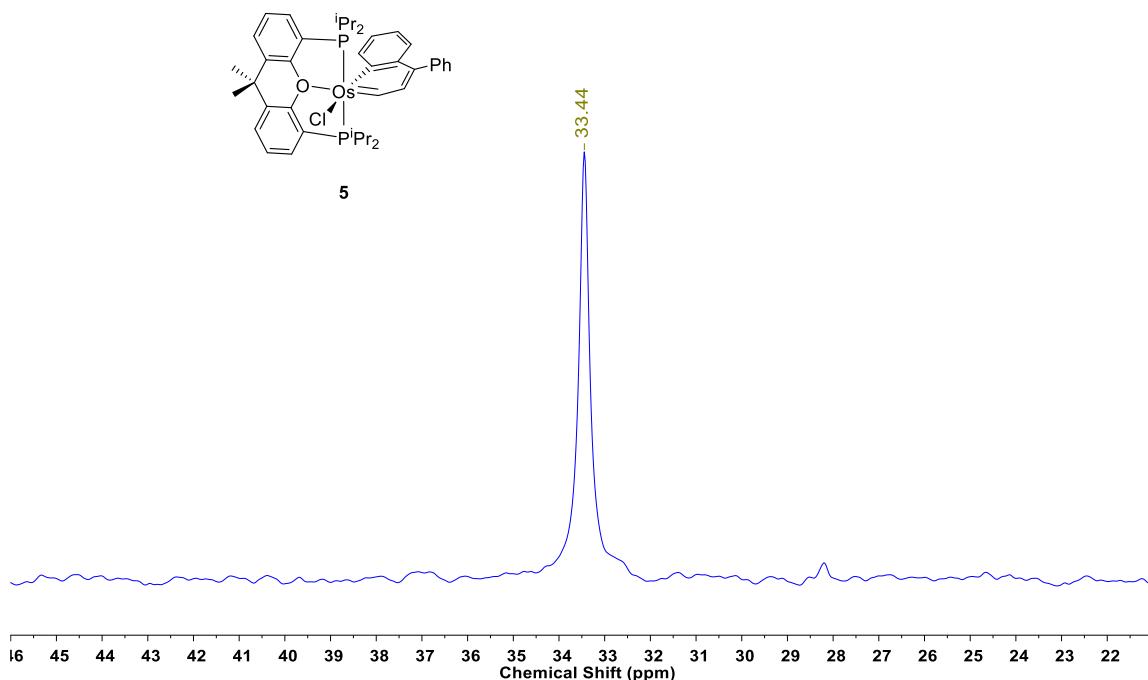


Figura 13. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (121.50 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **5**.

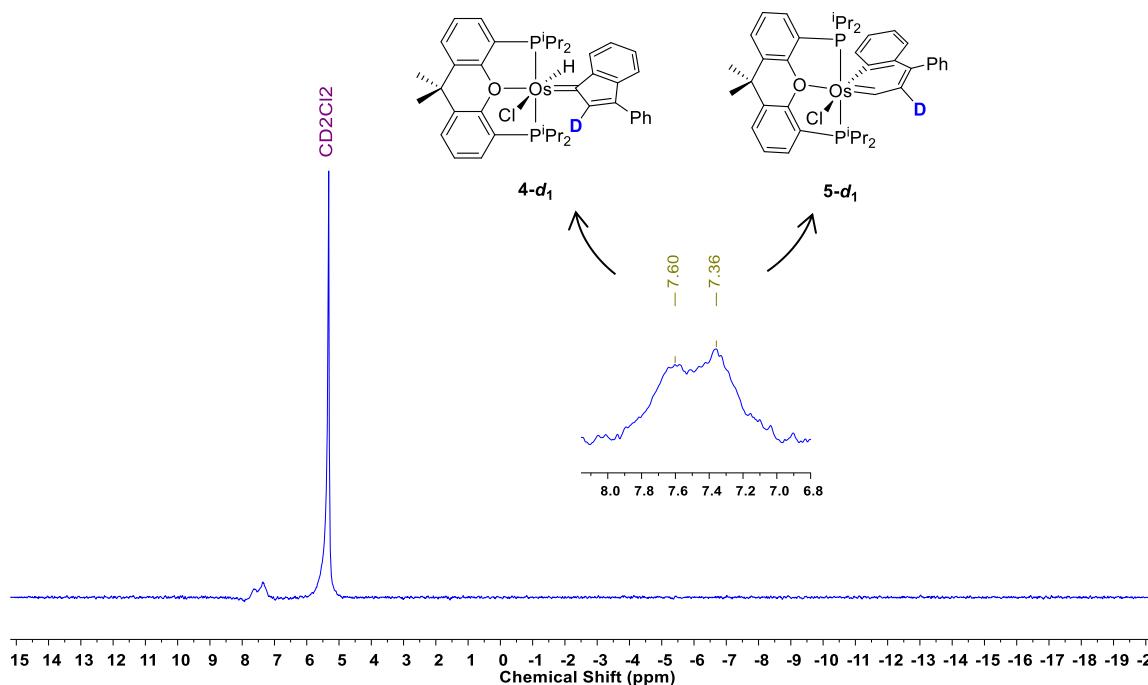


Figura 14. Espectro RMN de ^2H (61.42 MHz, CH_2Cl_2 , 298 K) de **4-d₁** y **5-d₁**.

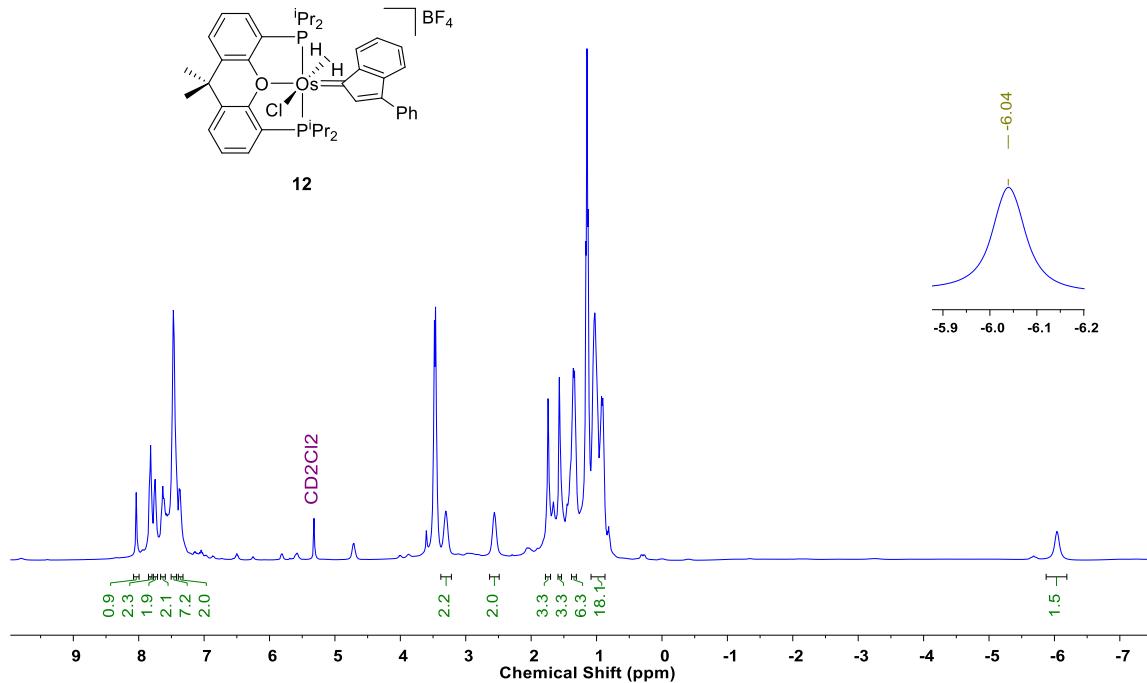


Figura 15. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de **12**.

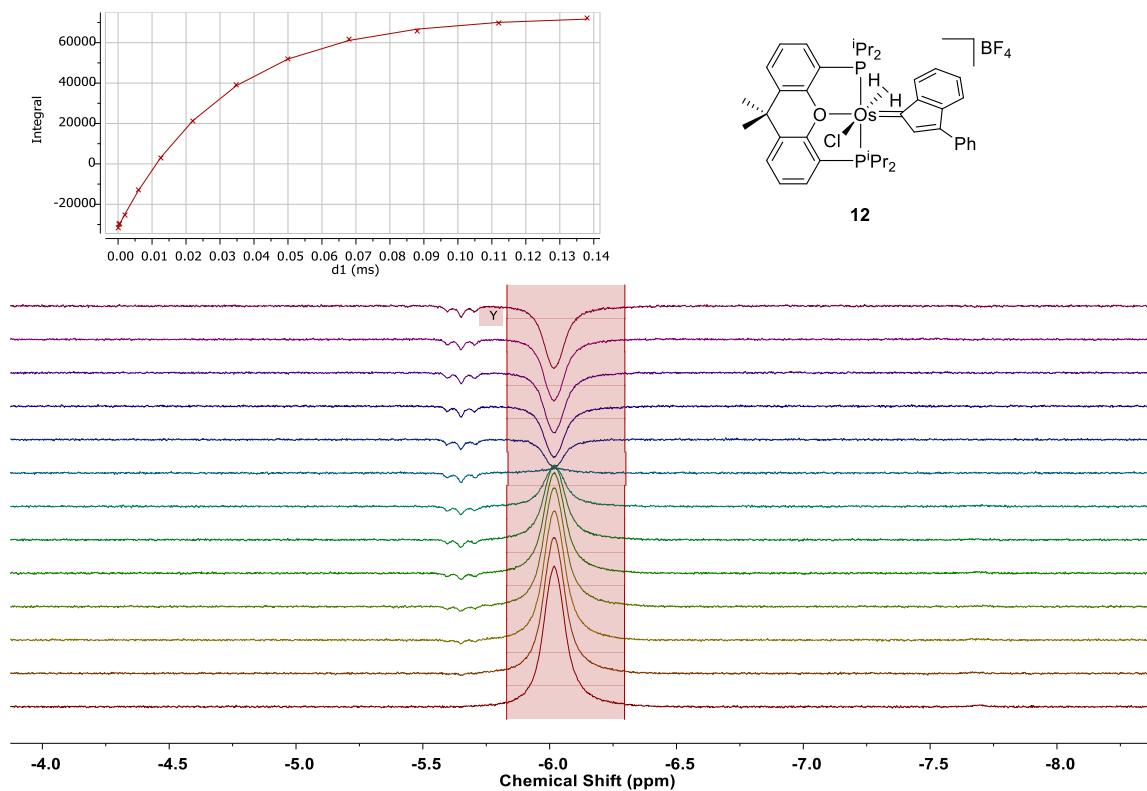


Figura 16. Medida del tiempo de relajación $T_1(\text{mín})$ en RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 217 K, OsH) de **12**.

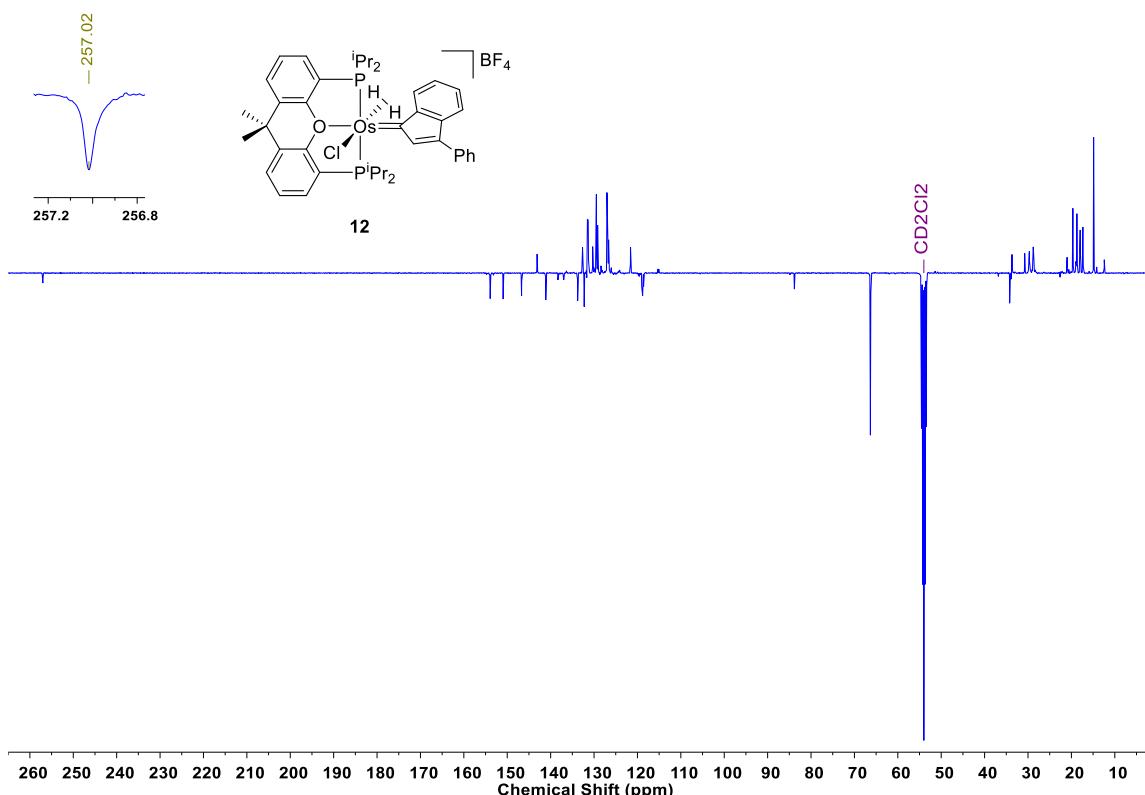


Figura 17. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de **12**.

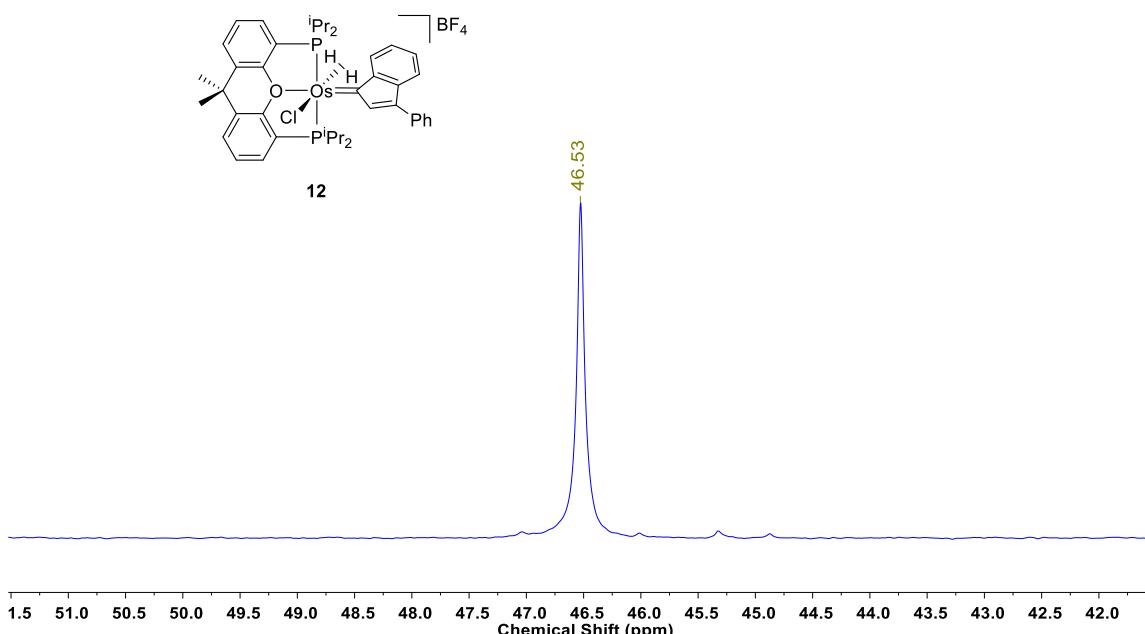


Figura 18. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de **12**.

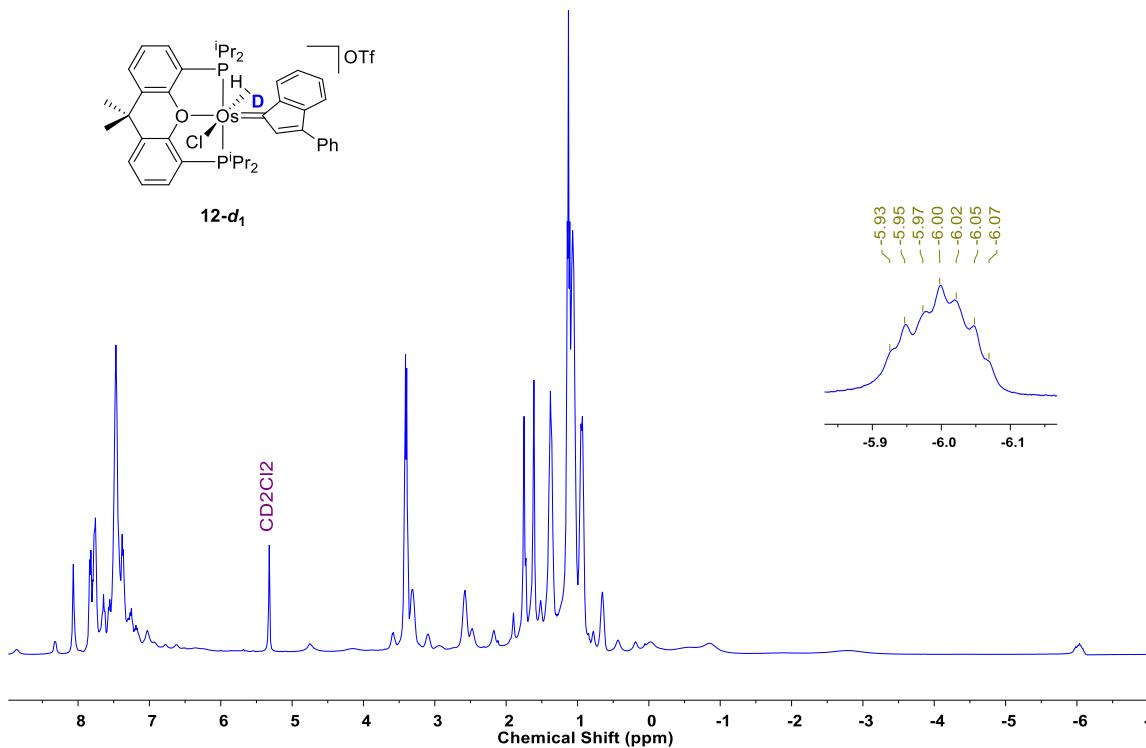


Figura 19. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de **12-d₁**.

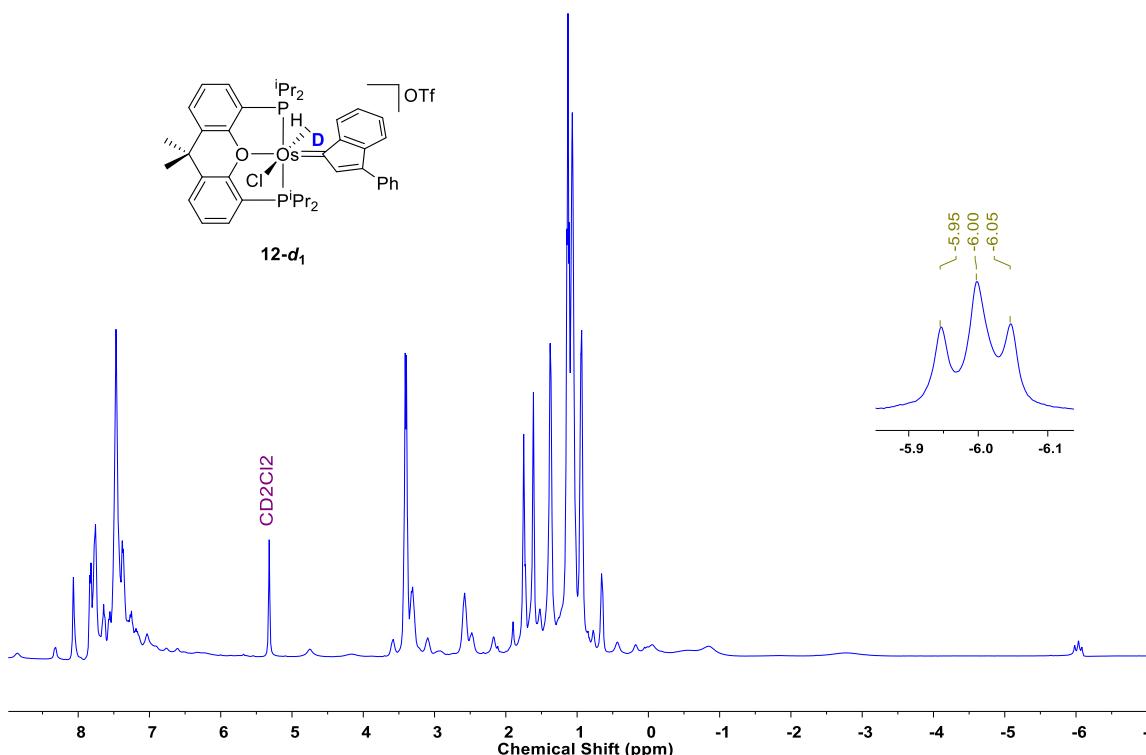


Figura 20. Espectro RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de **12-d₁**.

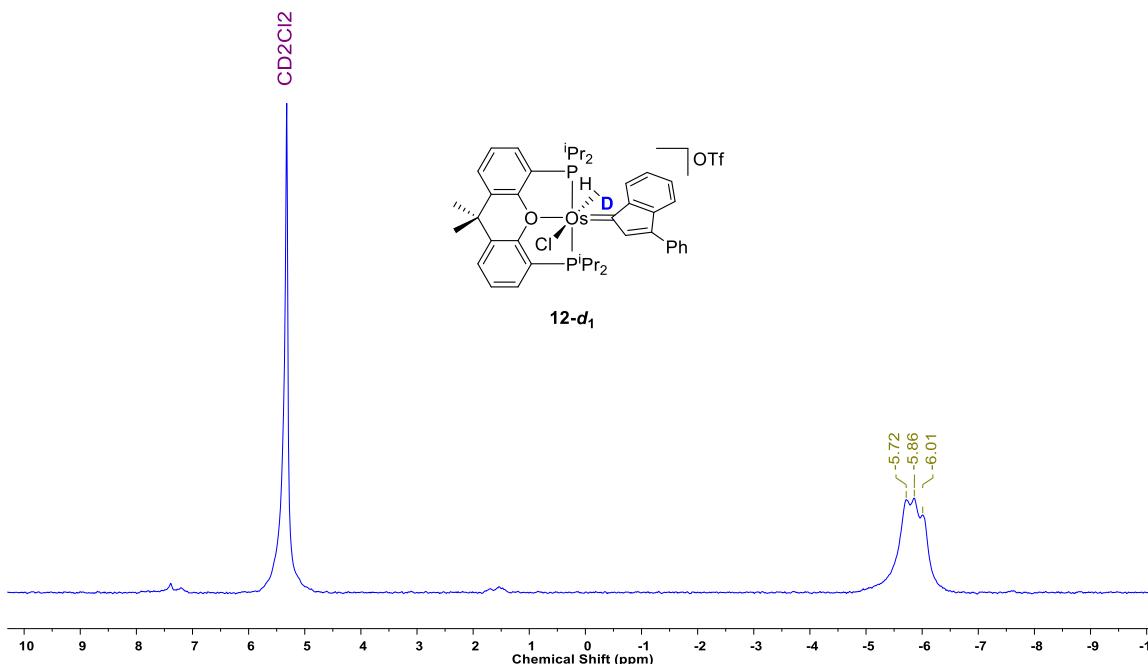


Figura 21. Espectro RMN de ²H (61.42 MHz, CH₂Cl₂, 223 K) de **12-d₁**.

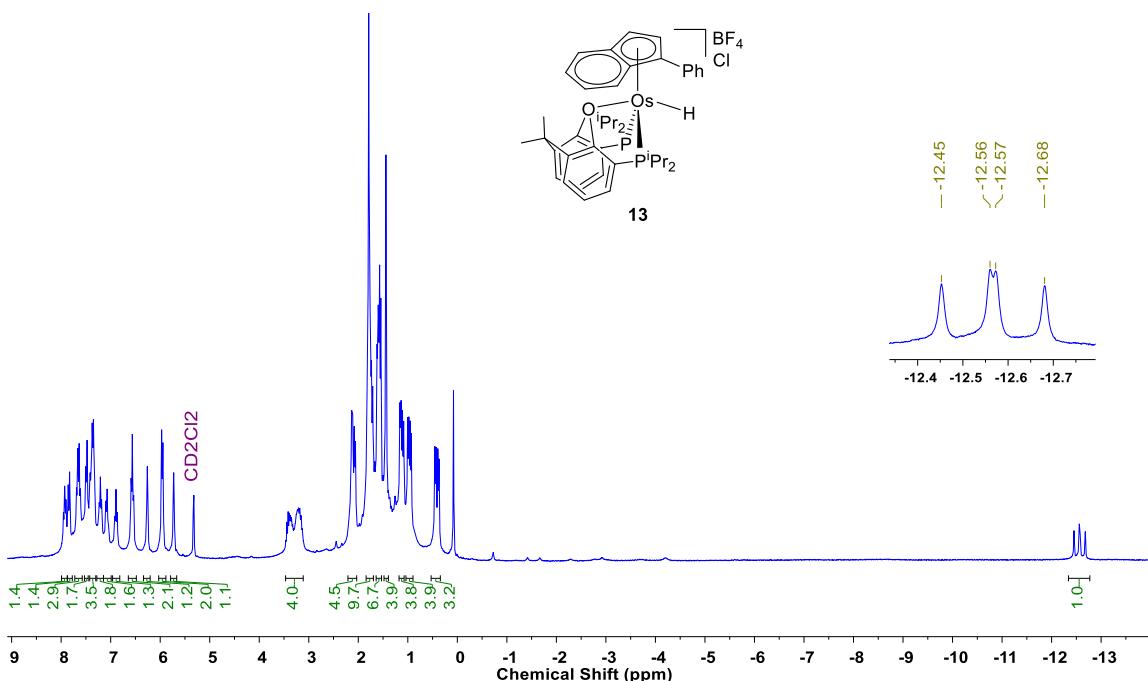


Figura 22. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **13**.

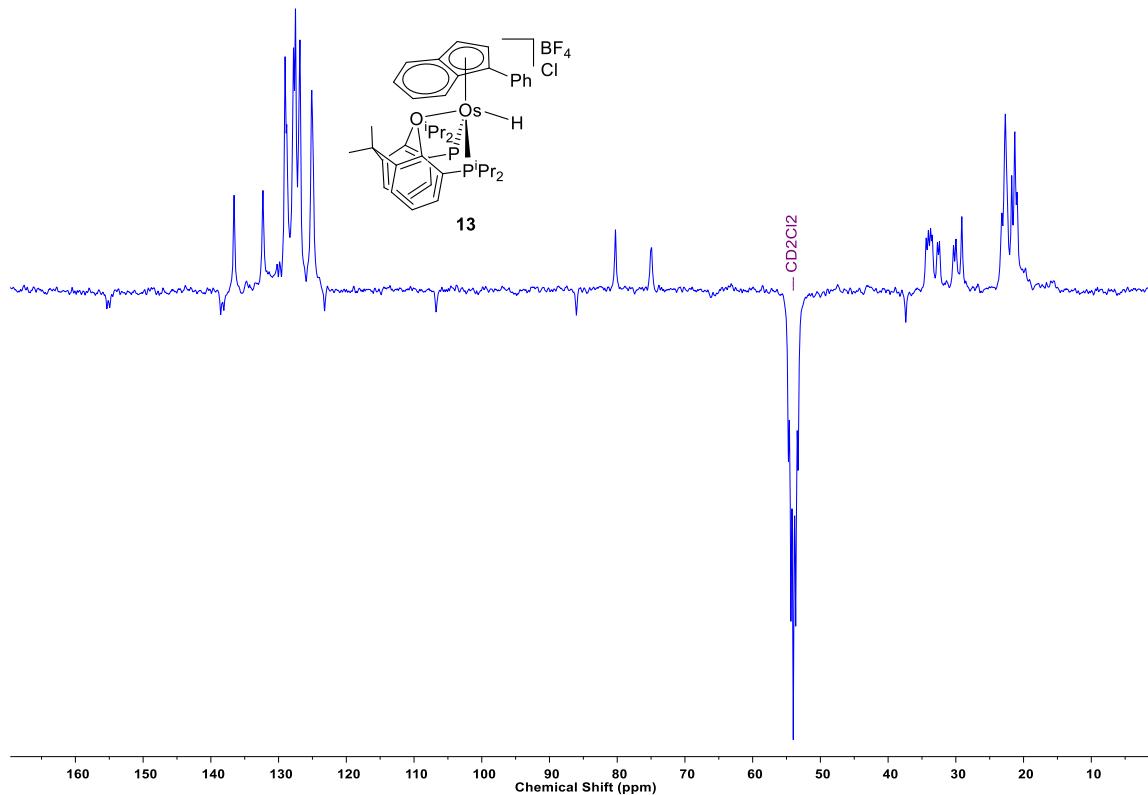


Figura 23. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -APT (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **13**.

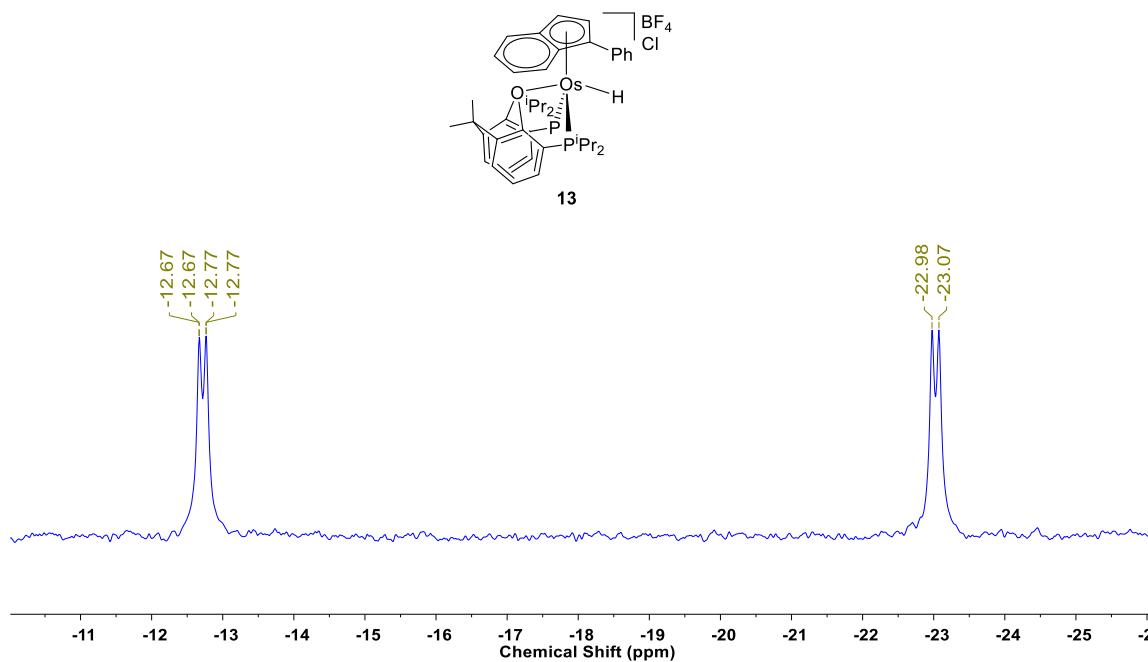


Figura 24. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **13**.

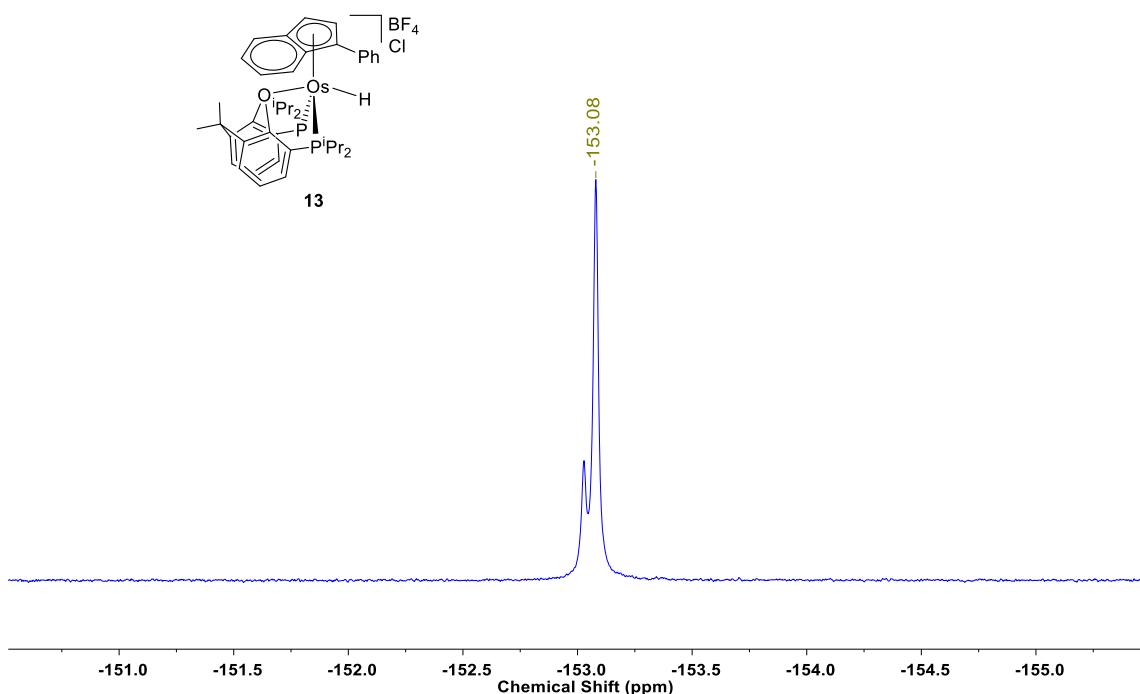


Figura 25. Espectro RMN de ¹⁹F{¹H} (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **13**.

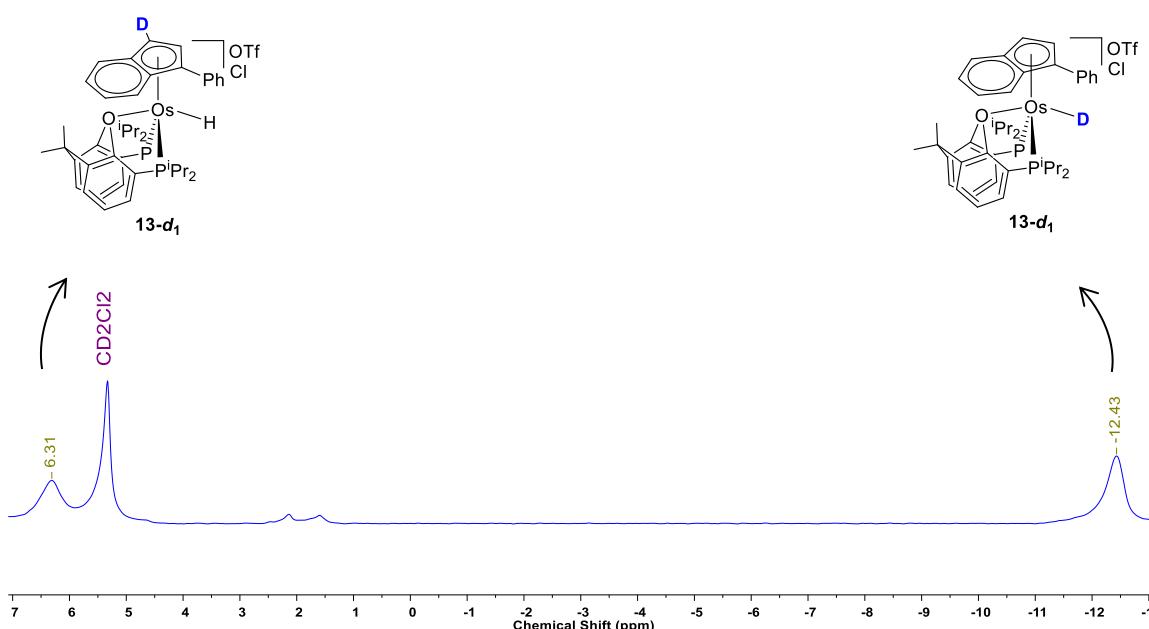


Figura 26. Espectro RMN de ²H (61.42 MHz, CH₂Cl₂, 298 K) de los isómeros **13-d₁**.

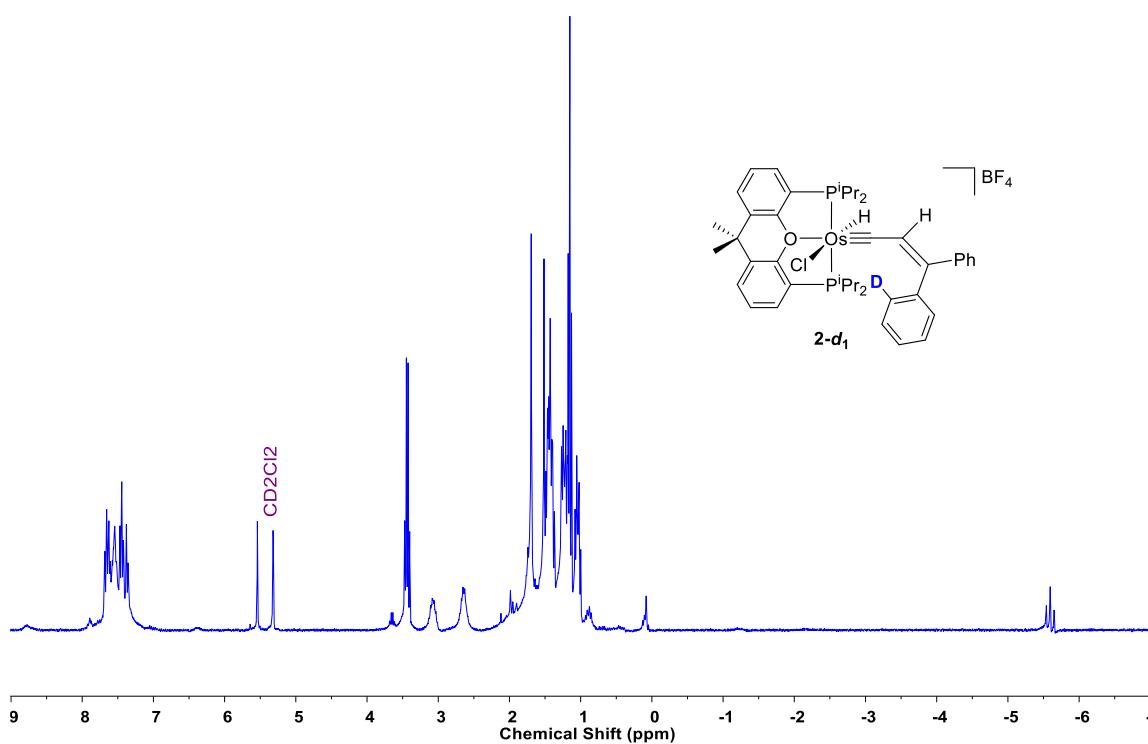


Figura 27. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la protonación de **5** (complejo **2-*d*1**).

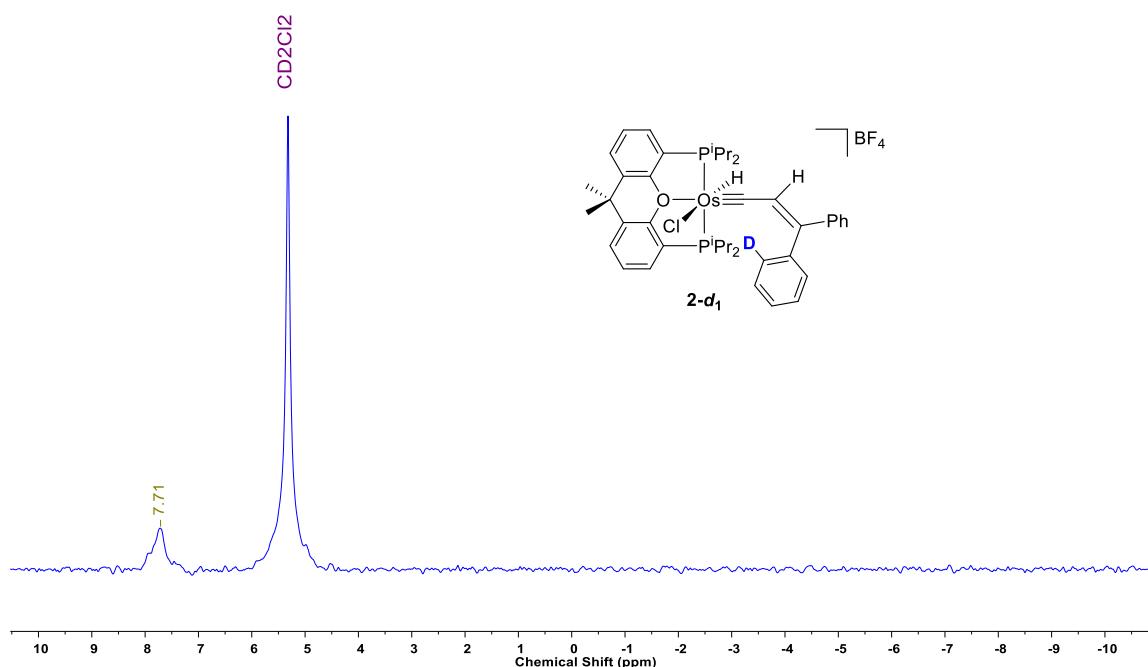


Figura 28. Espectro RMN de ^2H (61.42 MHz, CH_2Cl_2 , 298 K) de la protonación de **5** (complejo **2-*d*1**).

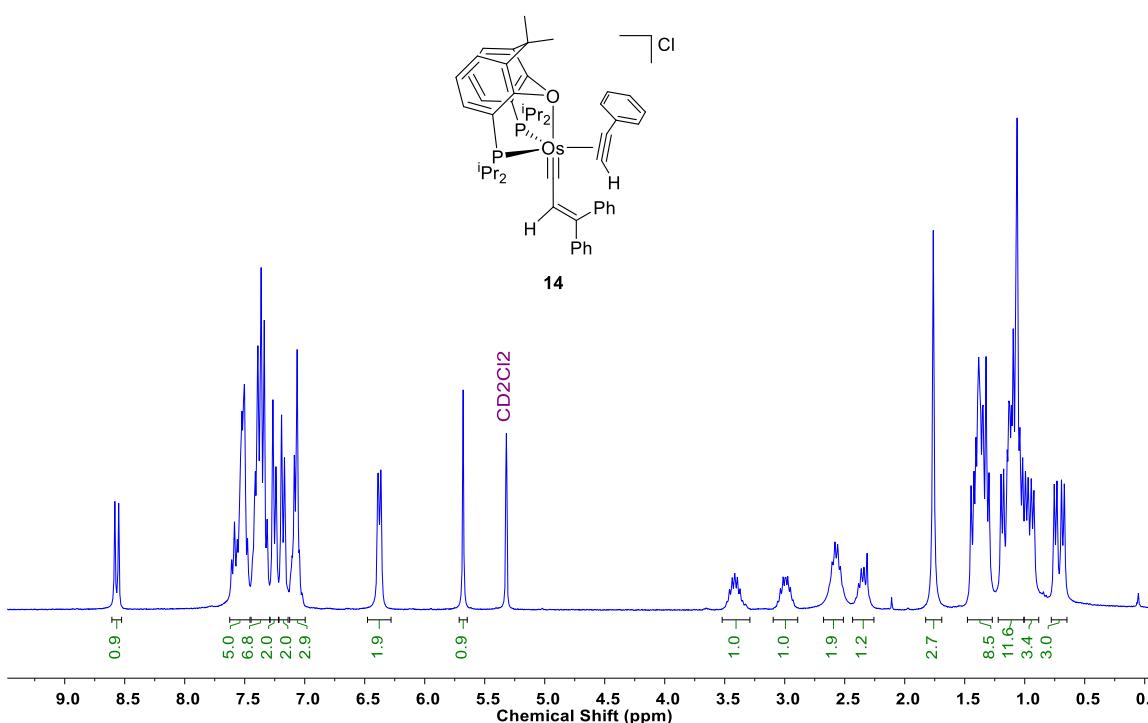


Figura 29. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 253 K) de **14**.

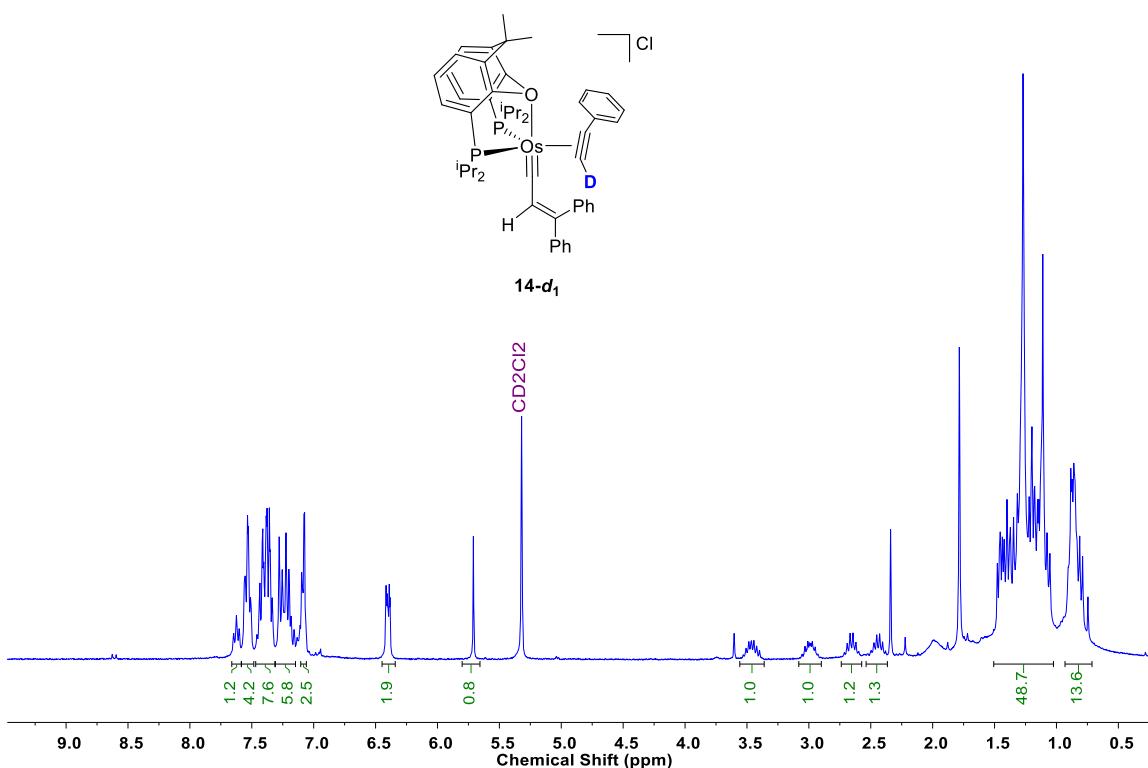


Figura 30. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **14-d₁**.

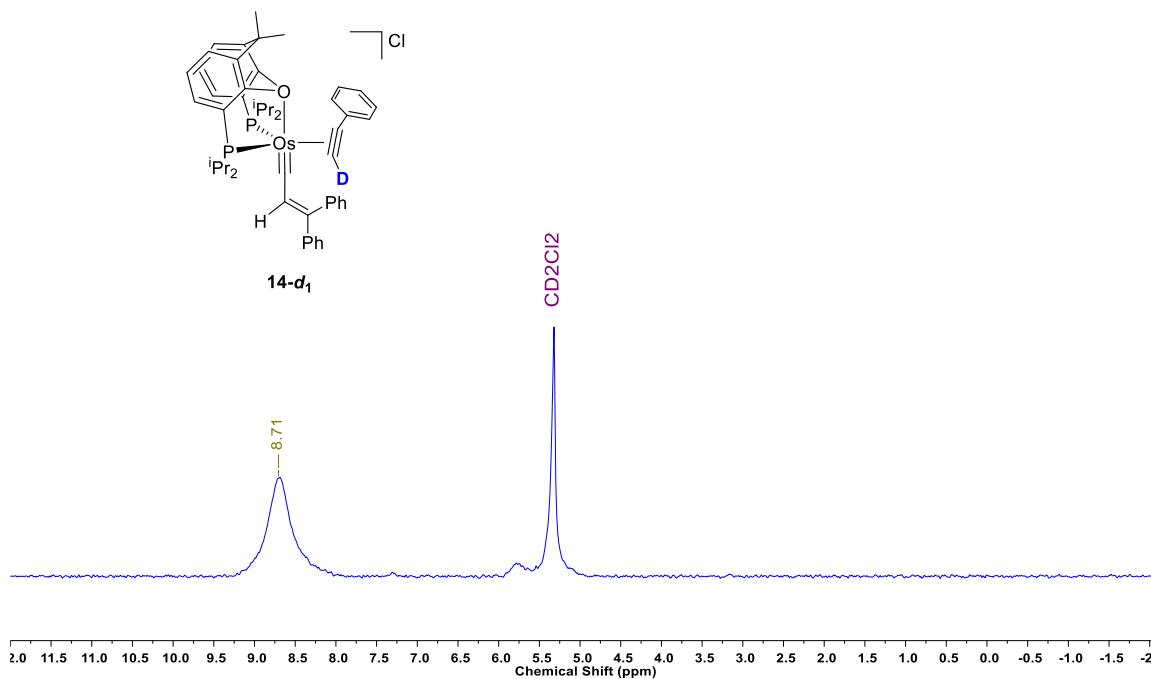


Figura 31. Espectro RMN de ²H (61.42 MHz, CH₂Cl₂, 298 K) de **14-d₁**.

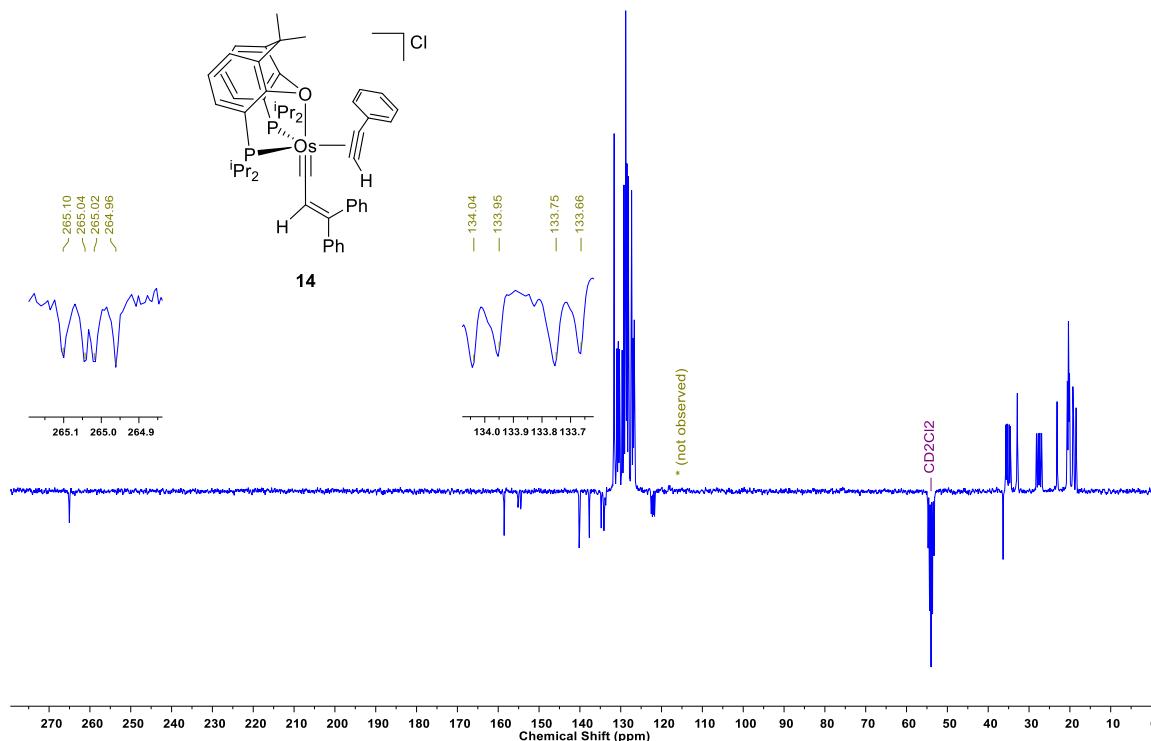


Figura 32. Espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 253 K) de **14**.

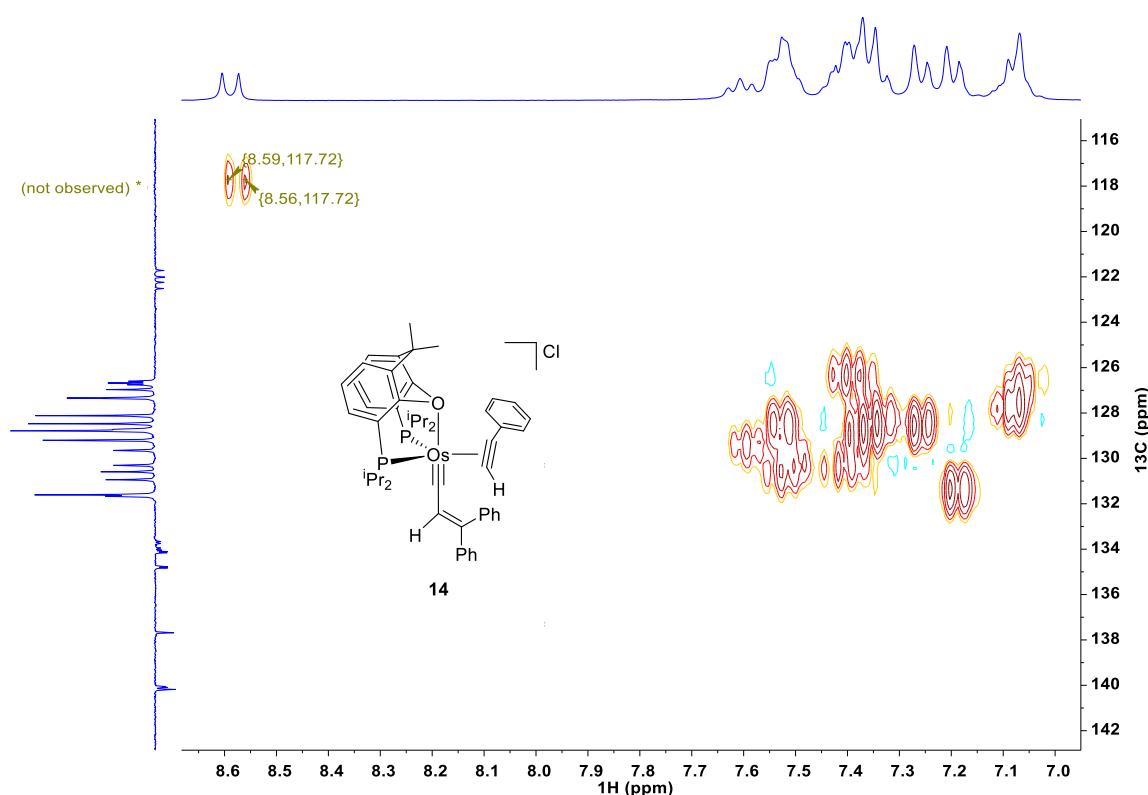


Figura 33. Espectro HSQC (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de **14**.

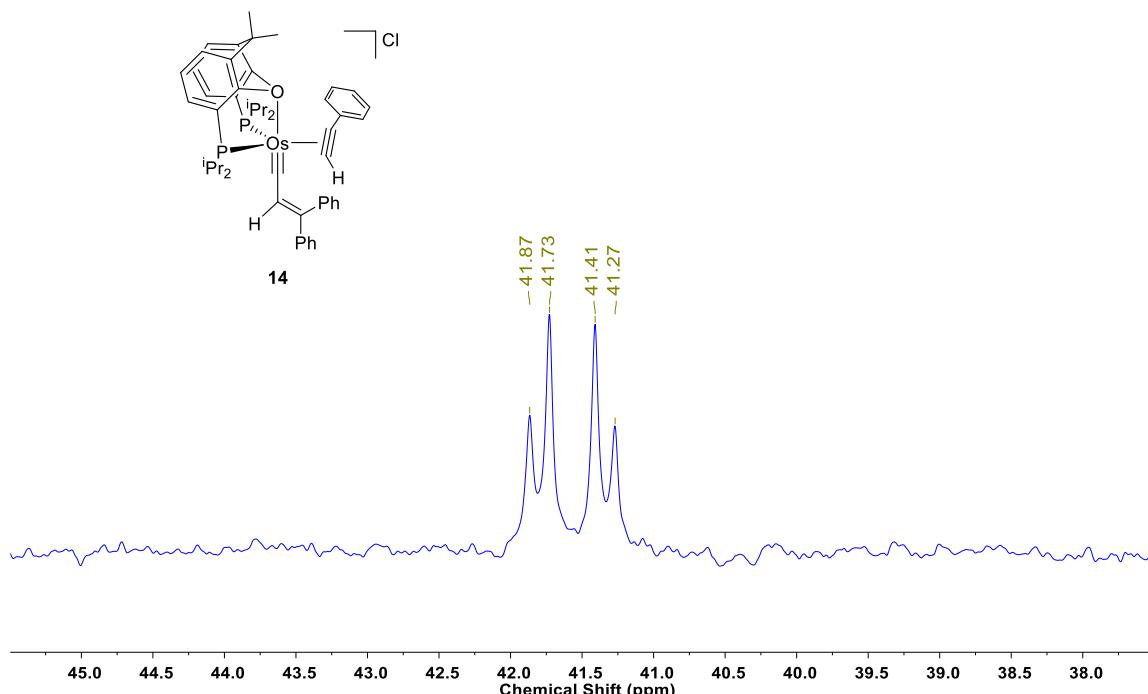


Figura 34. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del compuesto **14**.

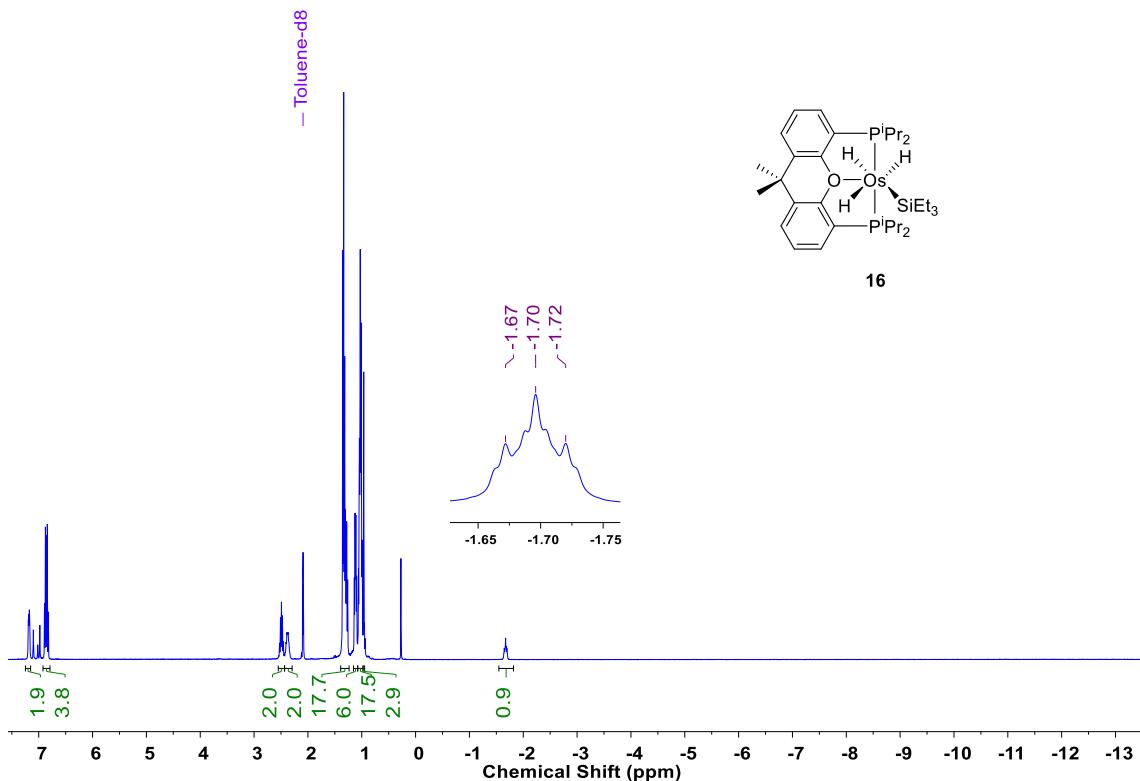


Figura 35. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **16**.

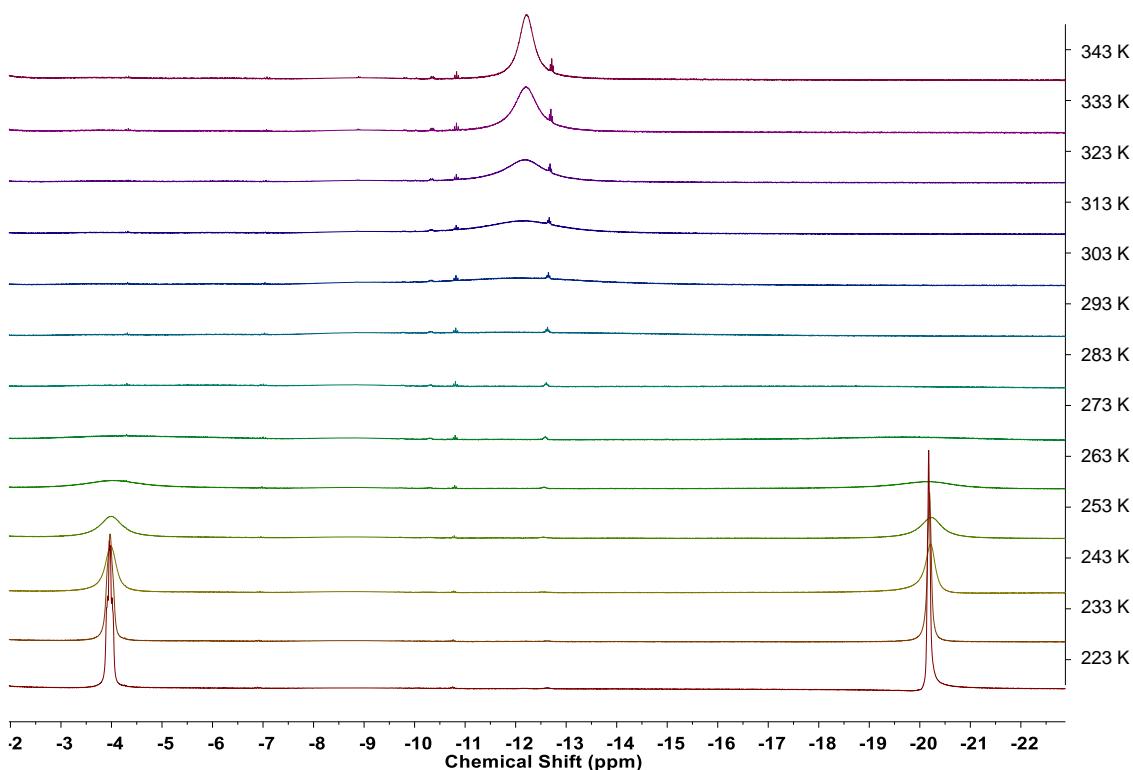


Figura 36. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 343-223 K) de **16**.

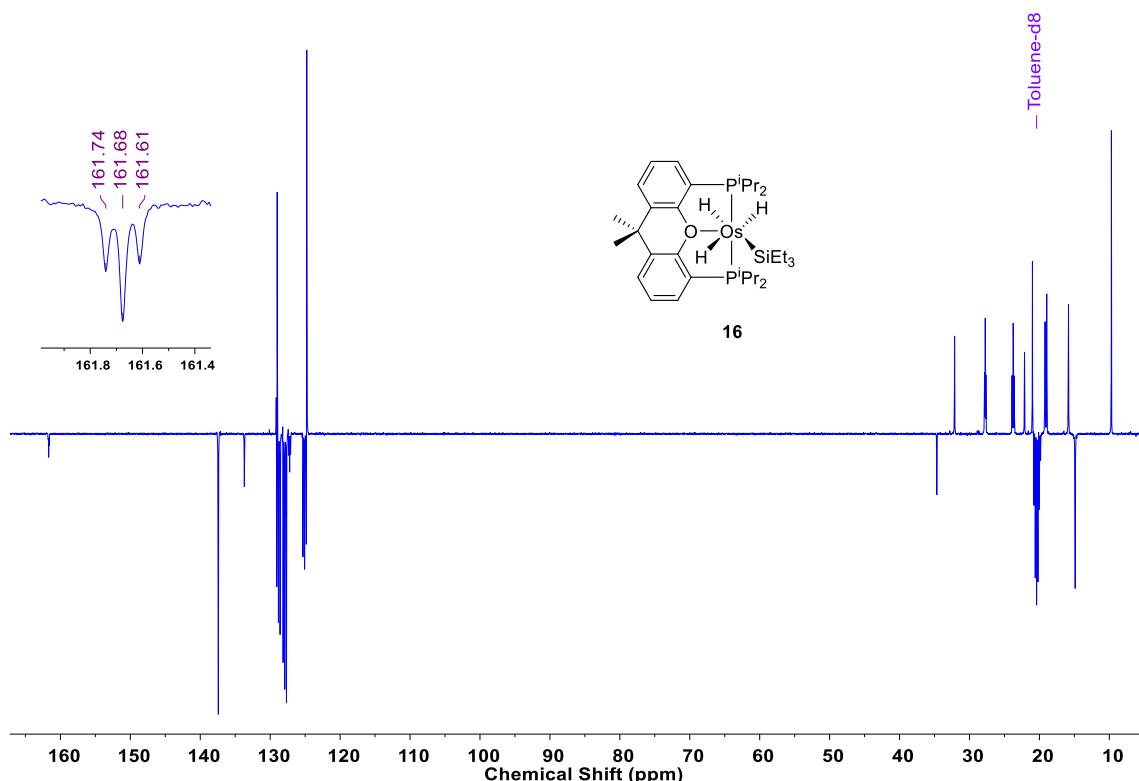


Figura 37. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **16**.

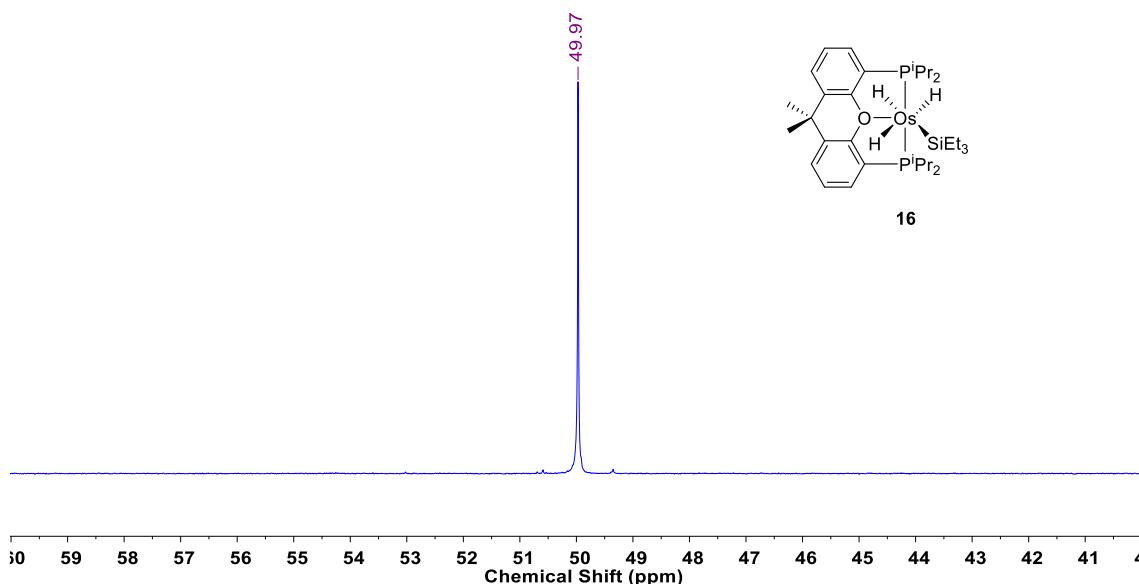


Figura 38. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **16**.

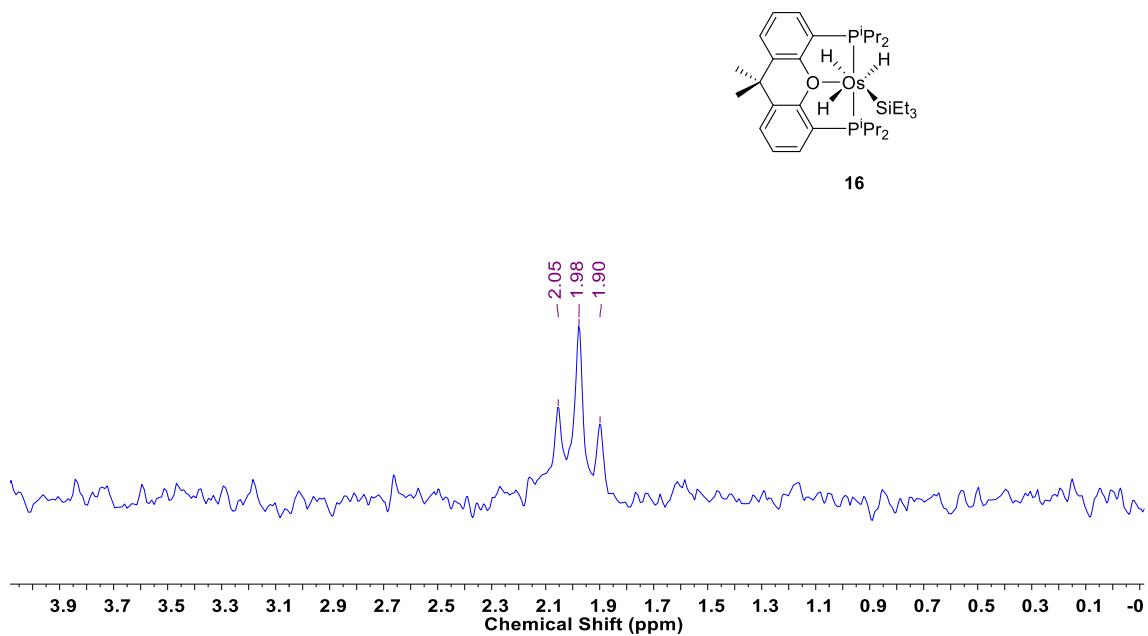


Figura 39. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **16**.

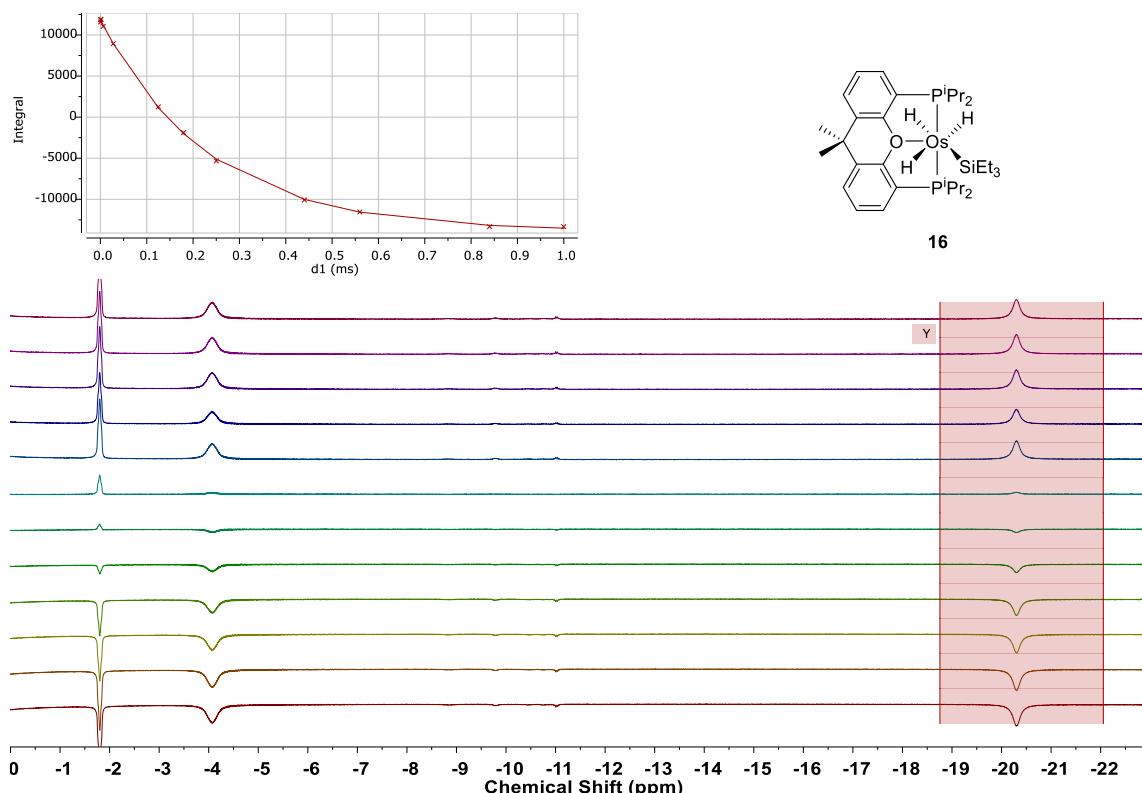


Figura 40. Medida del tiempo de relajación $T_1(\text{mín})$ en RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8 , 248 K, OsH) de **16**.

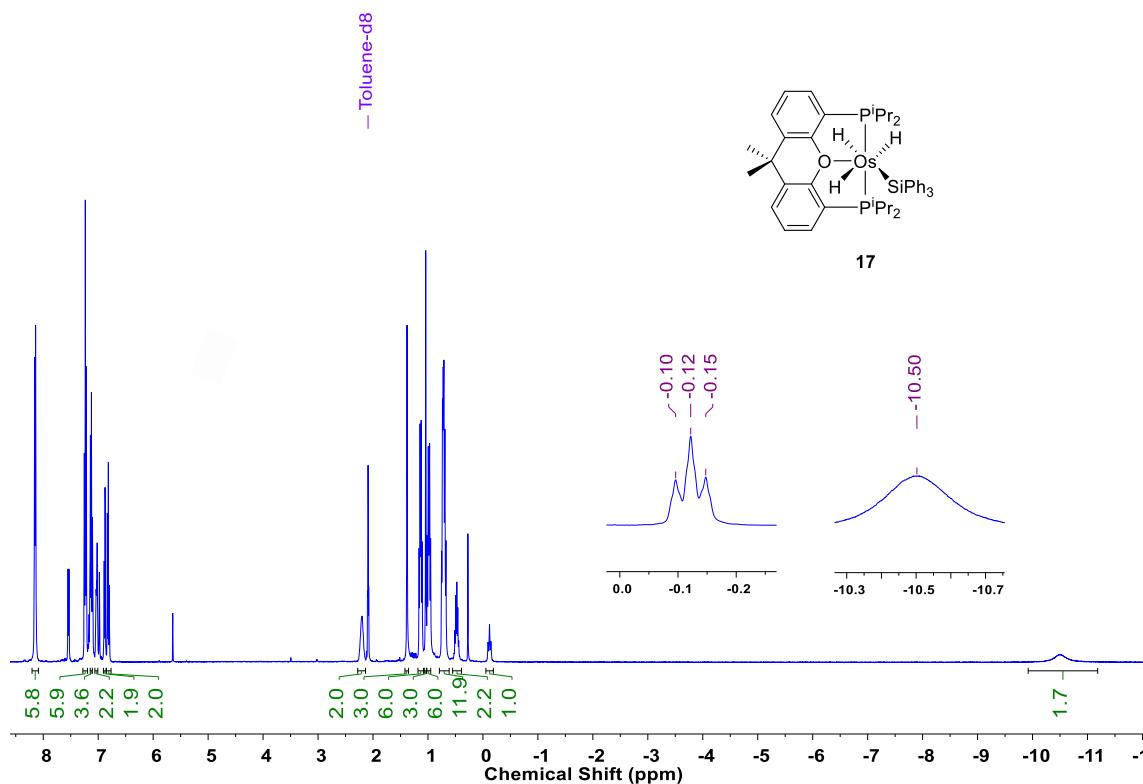


Figura 41. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **17**.

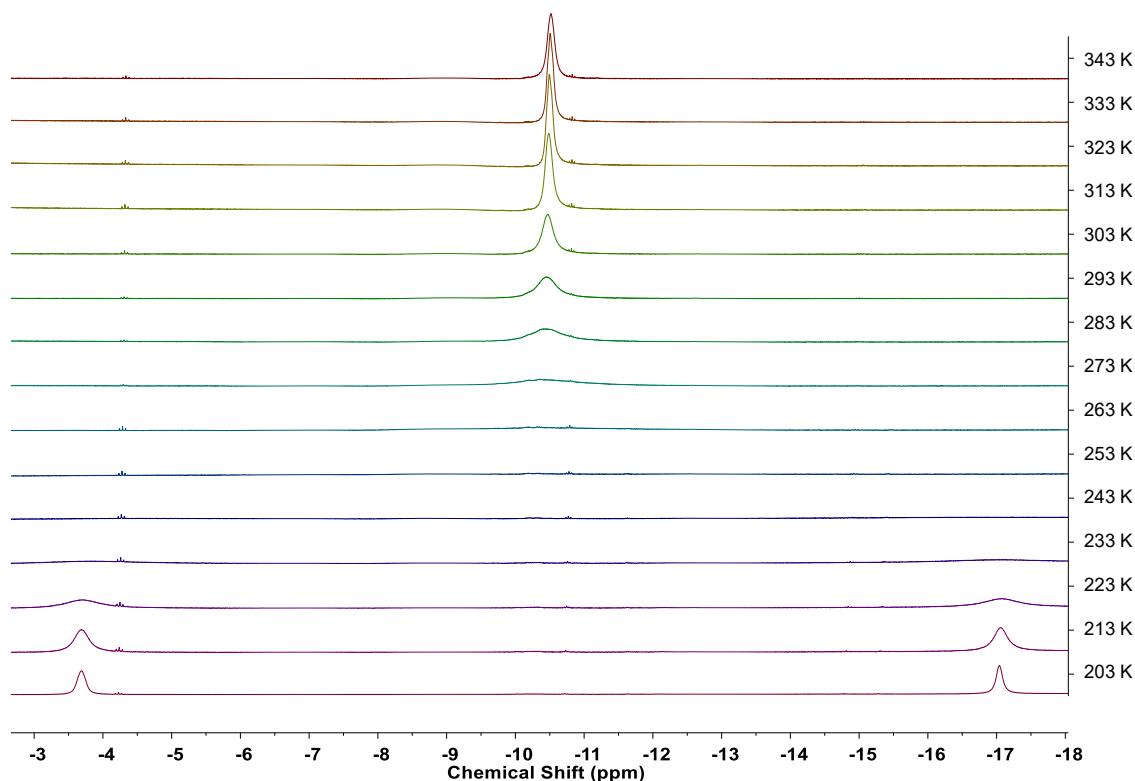


Figura 42. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 343-203 K) de **17**.

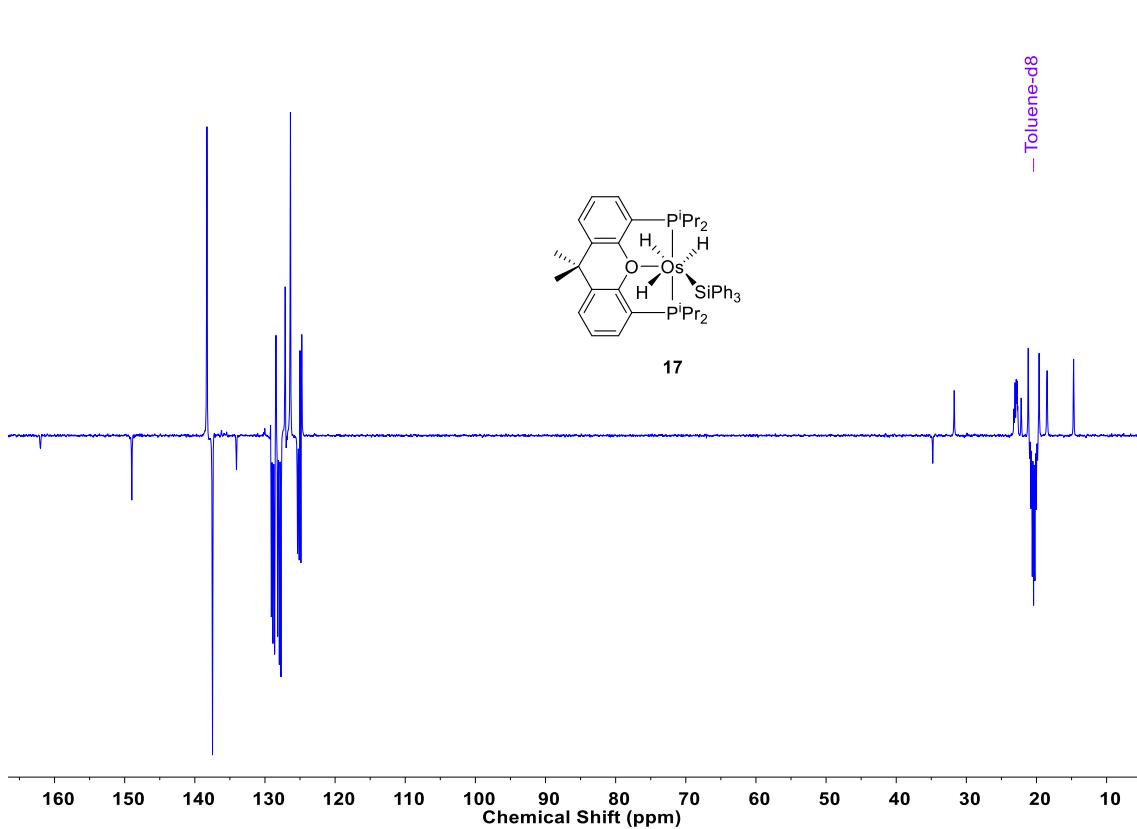


Figura 43. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **17**.

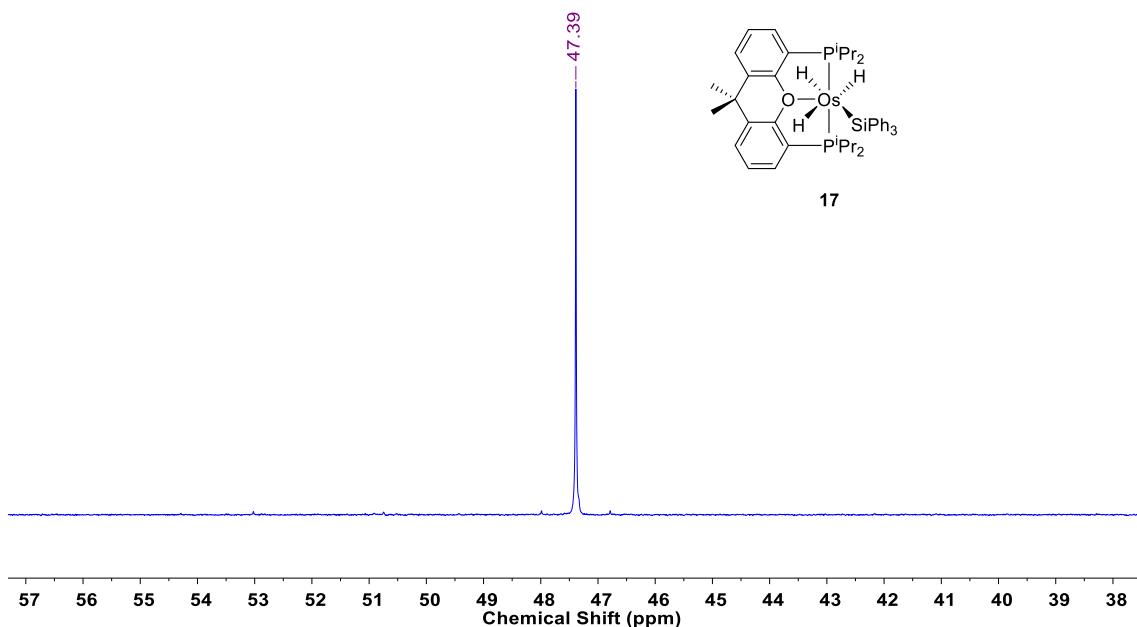


Figura 44. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (161.98 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **17**.

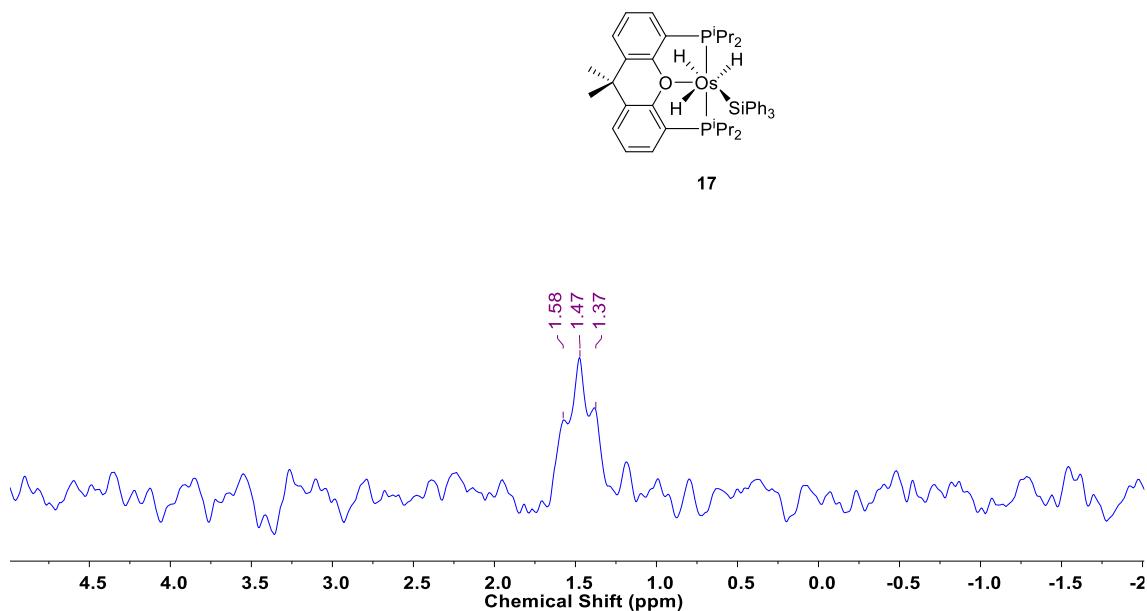


Figura 45. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **17**.

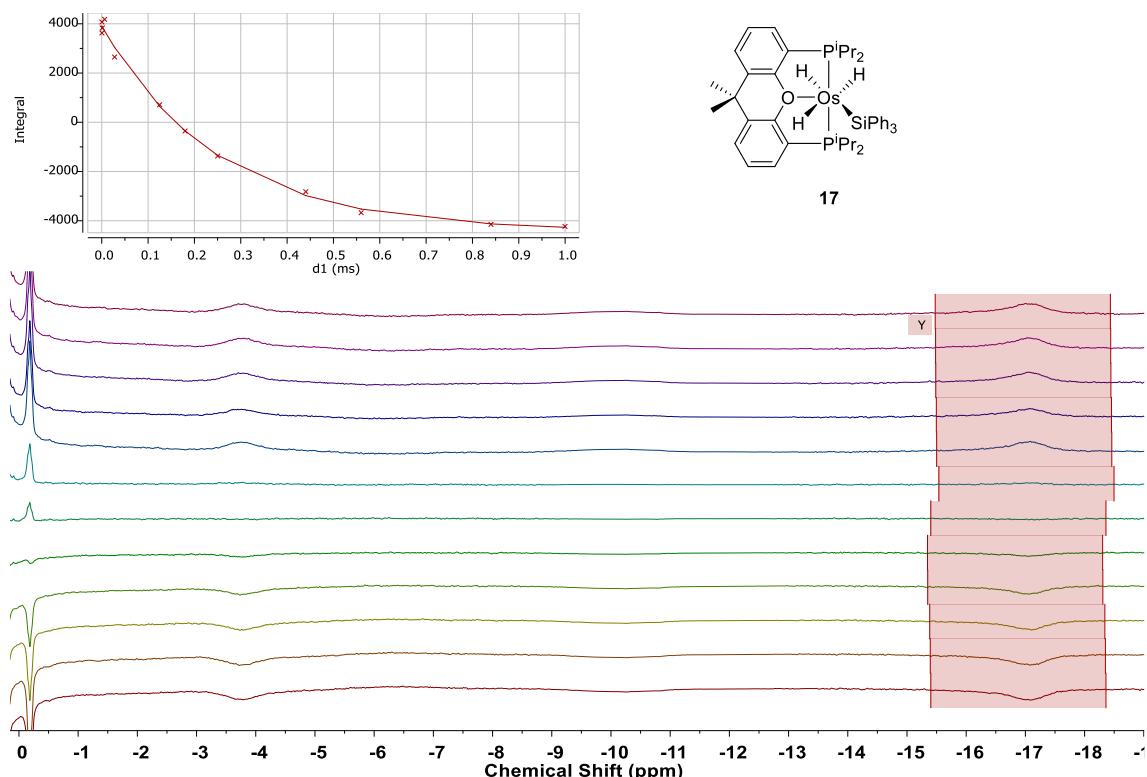


Figura 46. Medida del tiempo de relajación $T_1(\text{mín})$ en RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8 , 230 K, OsH) de **17**.

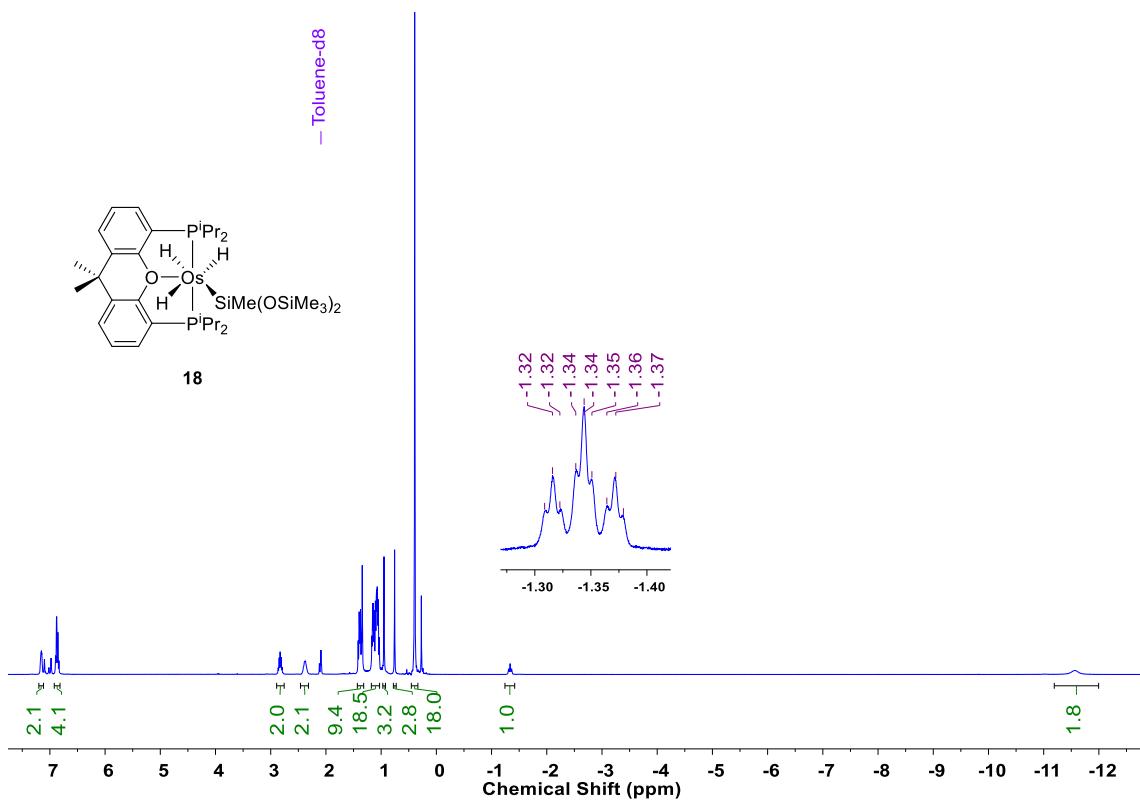


Figura 47. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **18**.

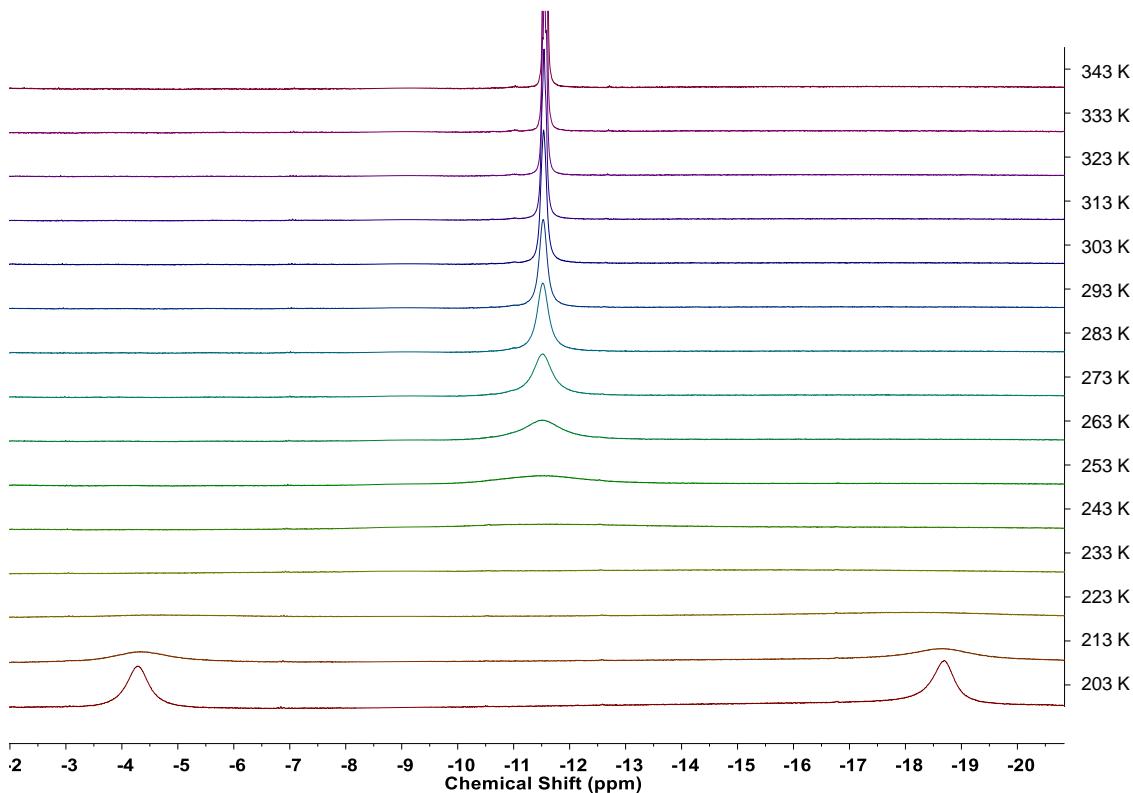


Figura 48. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 343-203 K) de **18**.

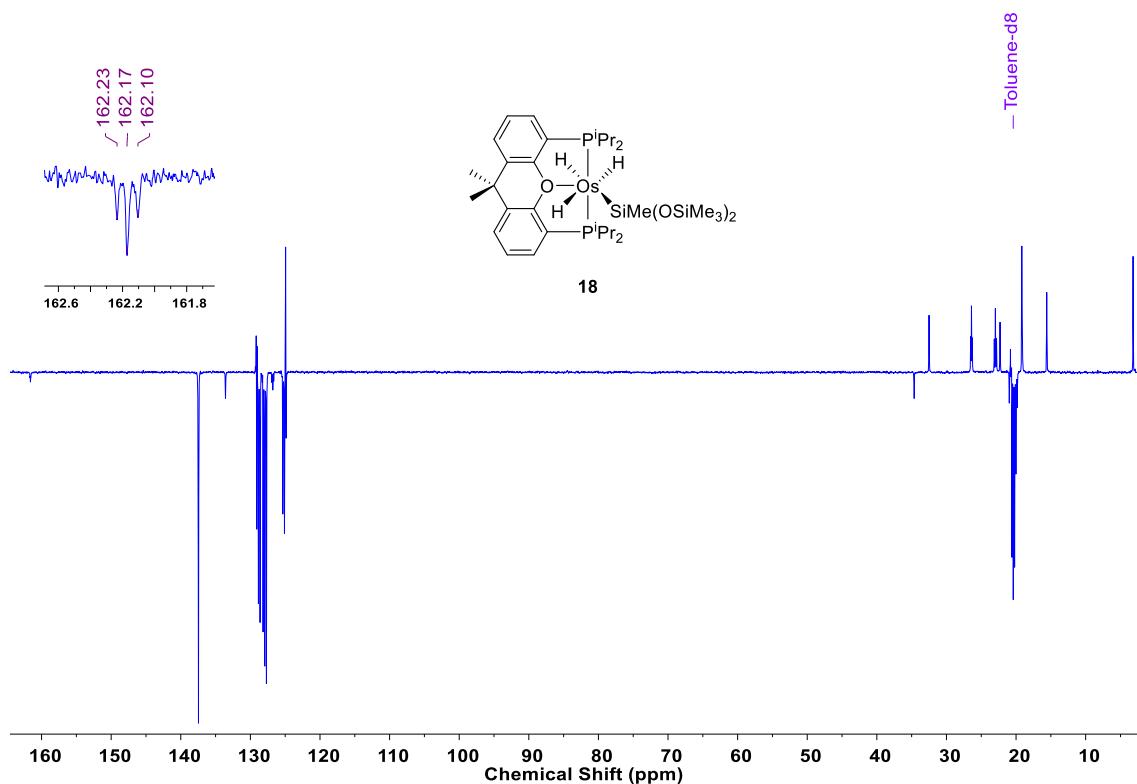


Figura 49. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **18**.

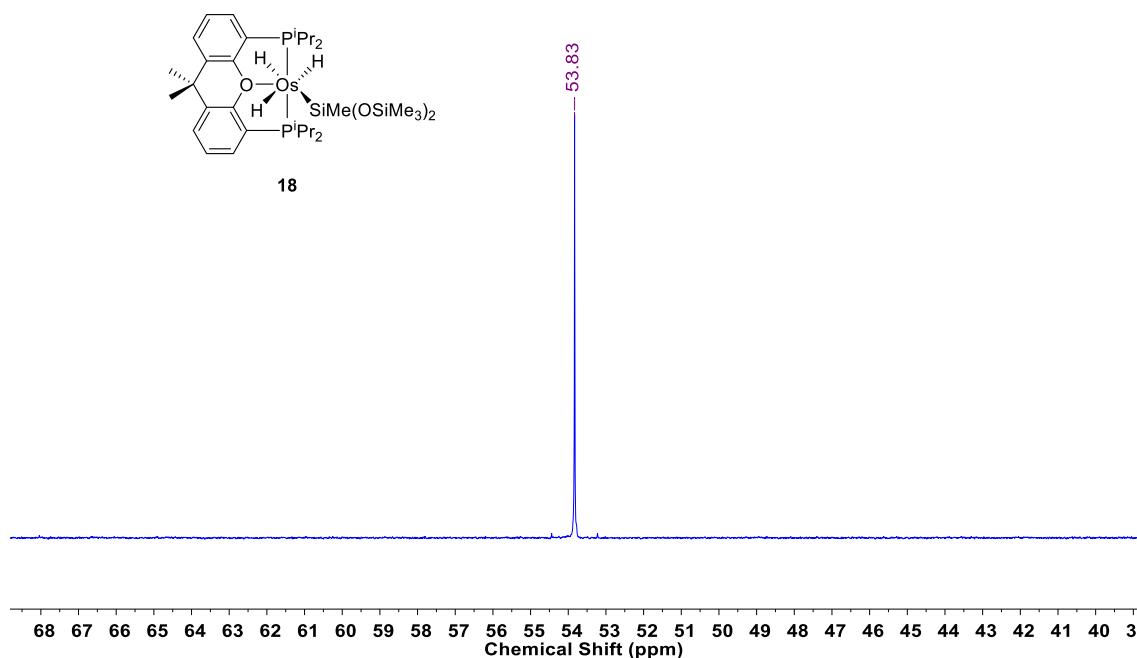


Figura 50. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **18**.

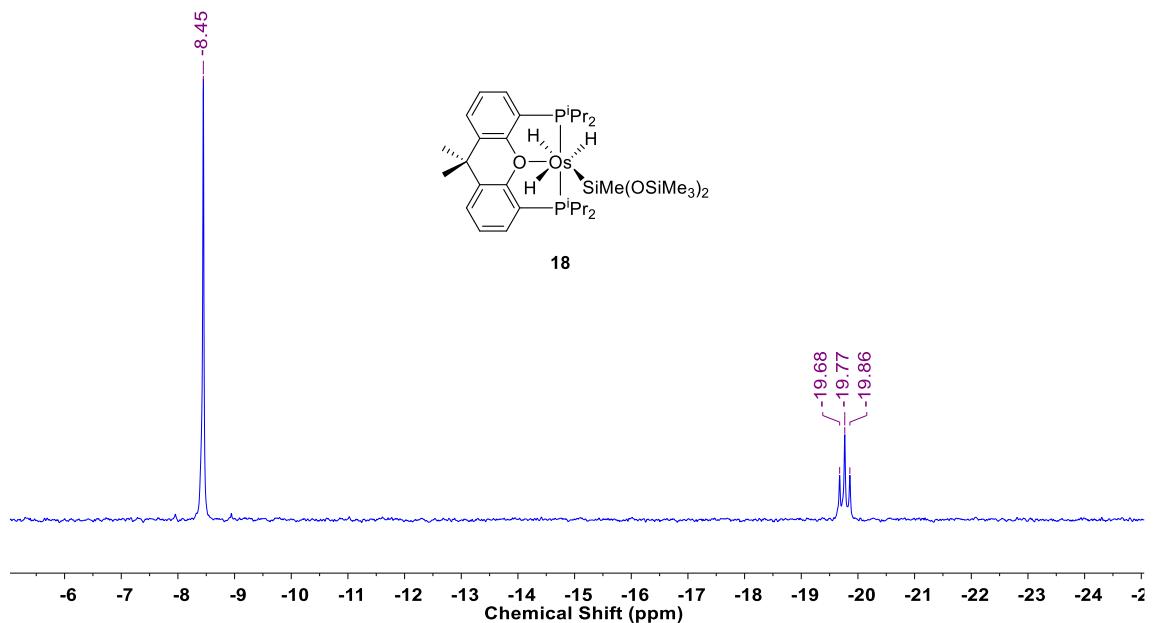


Figura 51. Espectro RMN de $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ (59.63 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de **18**.

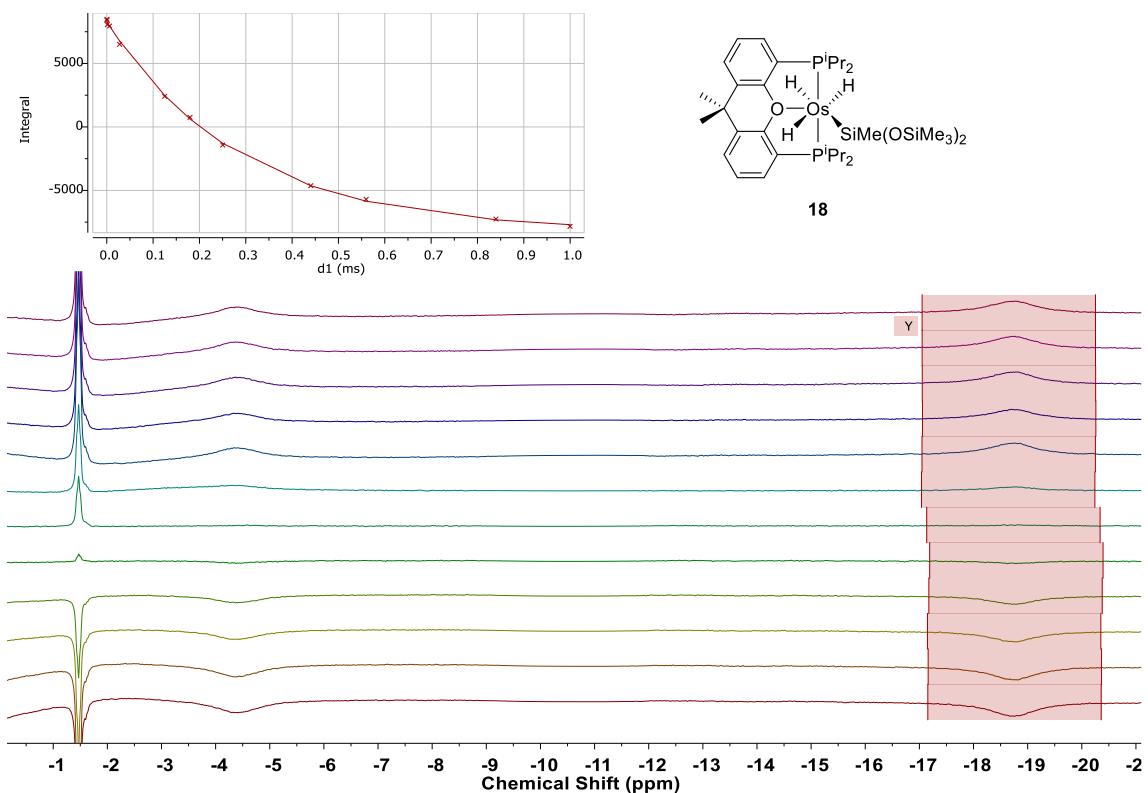


Figura 52. Medida del tiempo de relajación $T_1(\text{mín})$ en RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8 , 223 K, OsH) de **18**.

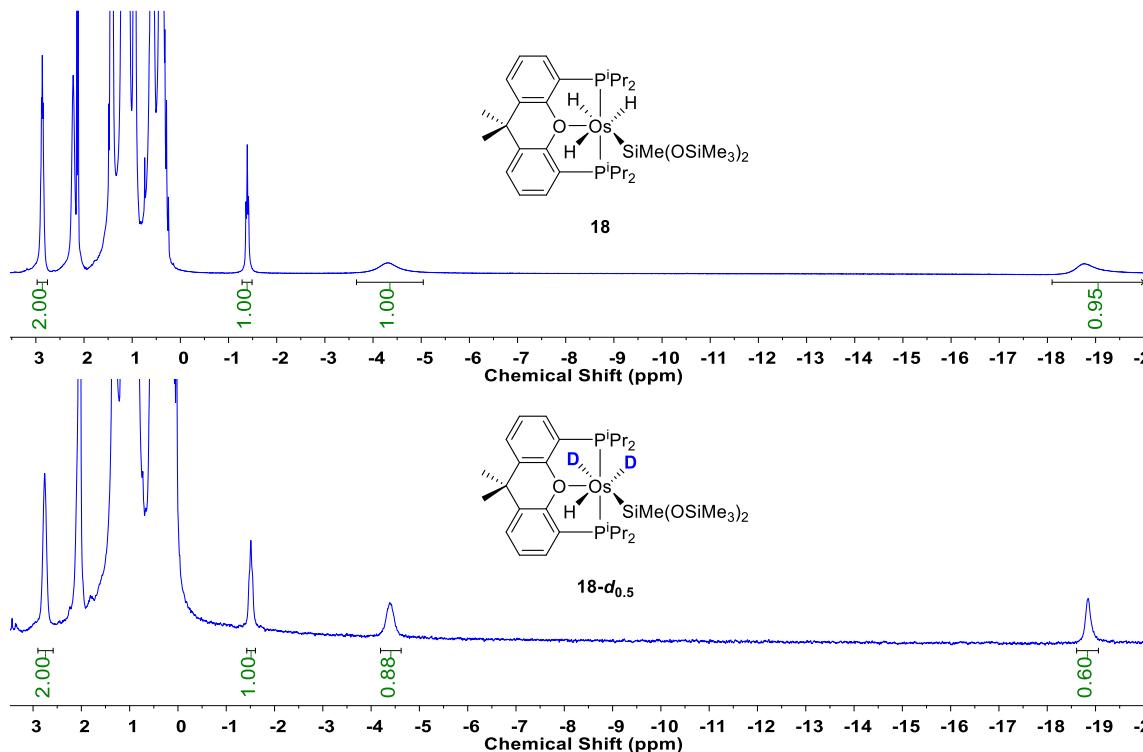


Figura 53. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (400.13, tolueno- d_8 , 203 K) de los complejos **18** (a) y **18-*d*_{0.5}** (b).

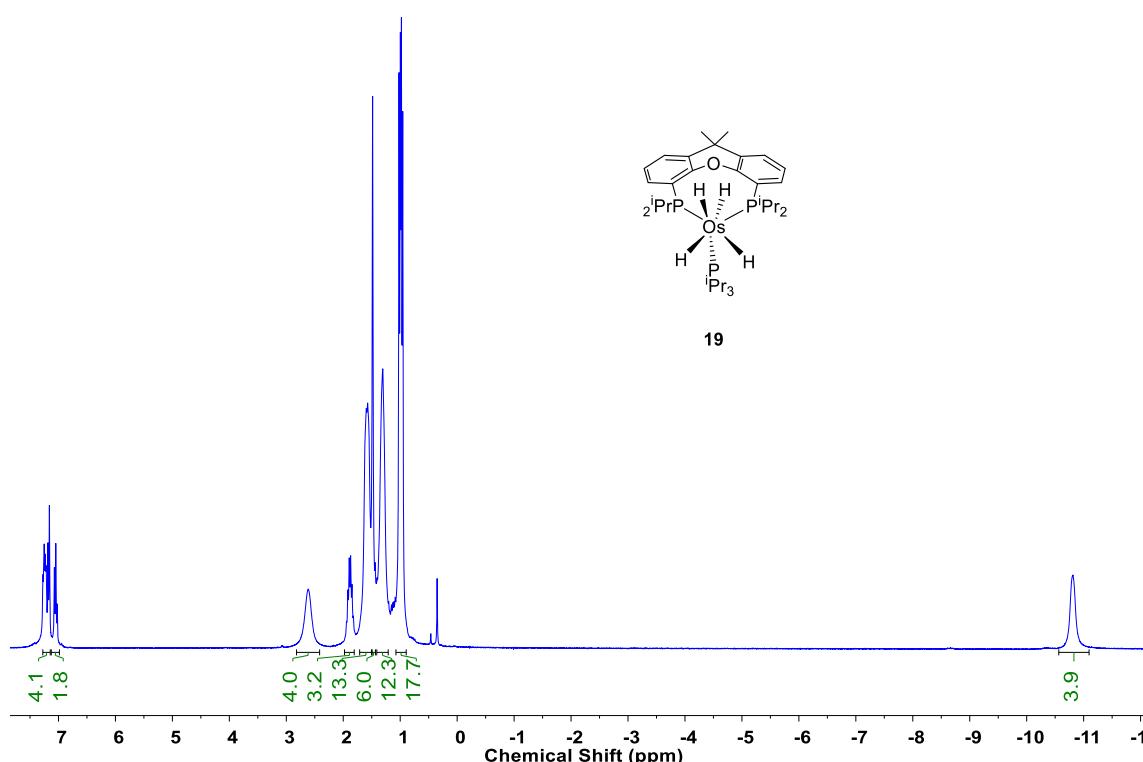


Figura 54. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **19**.

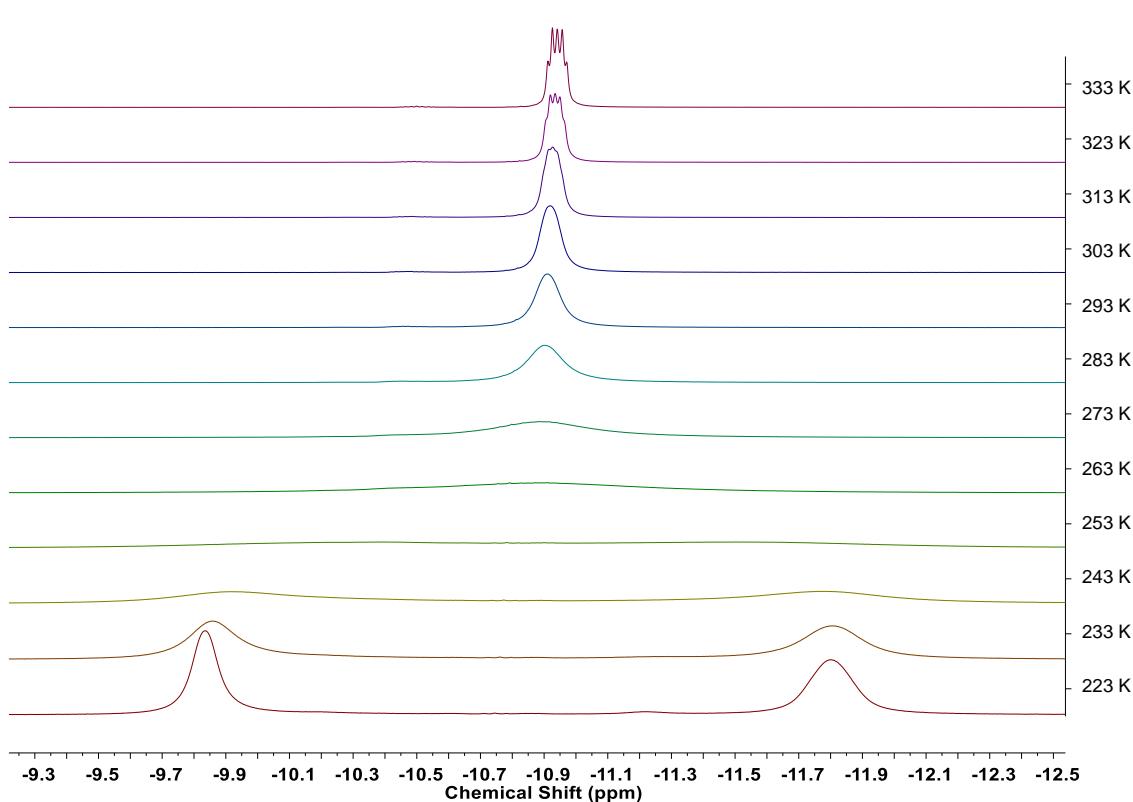


Figura 55. Región de campo alto del espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, tolueno- d_8 , 333-223 K) de **19**.

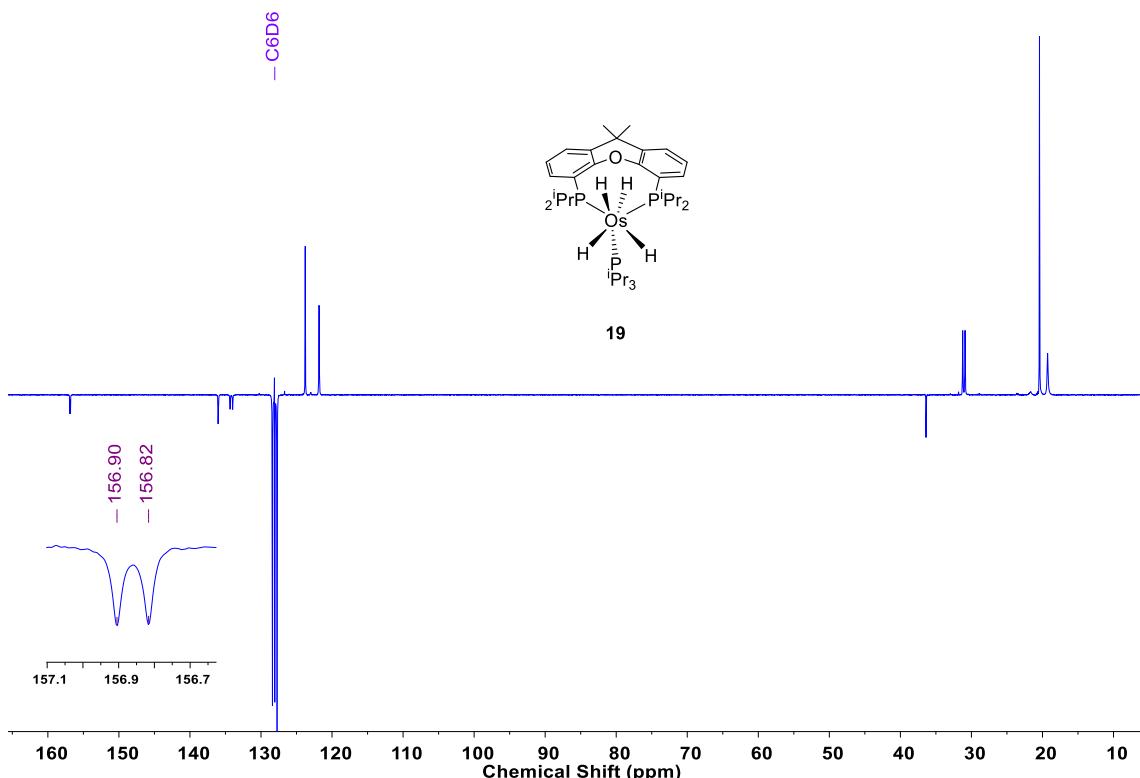


Figura 56. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.47 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **19**.

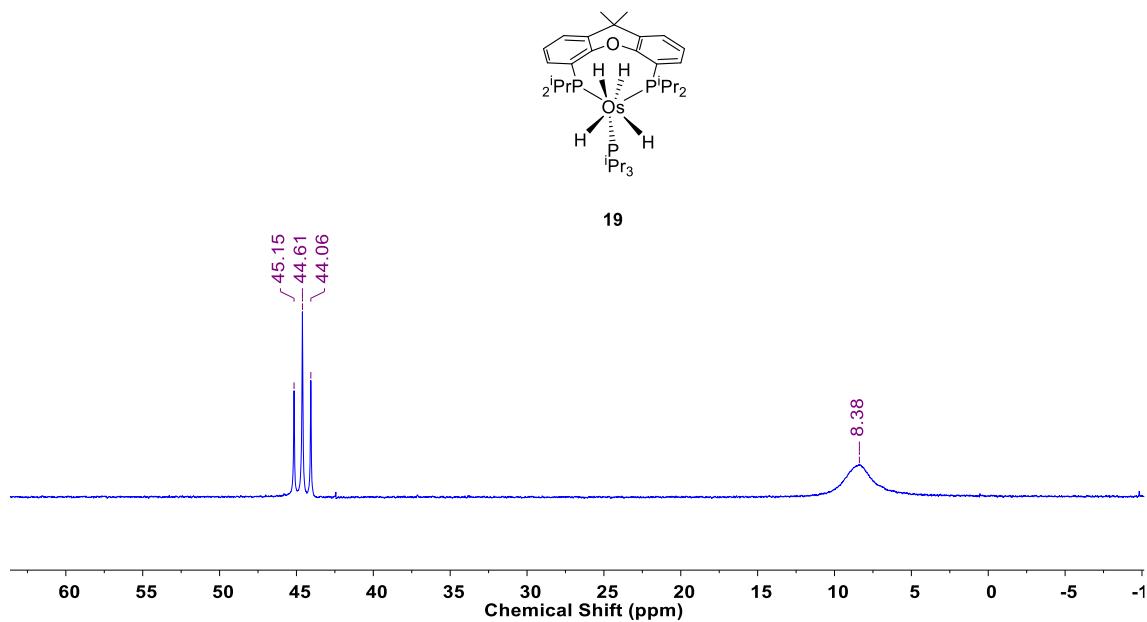


Figura 57. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **19**.

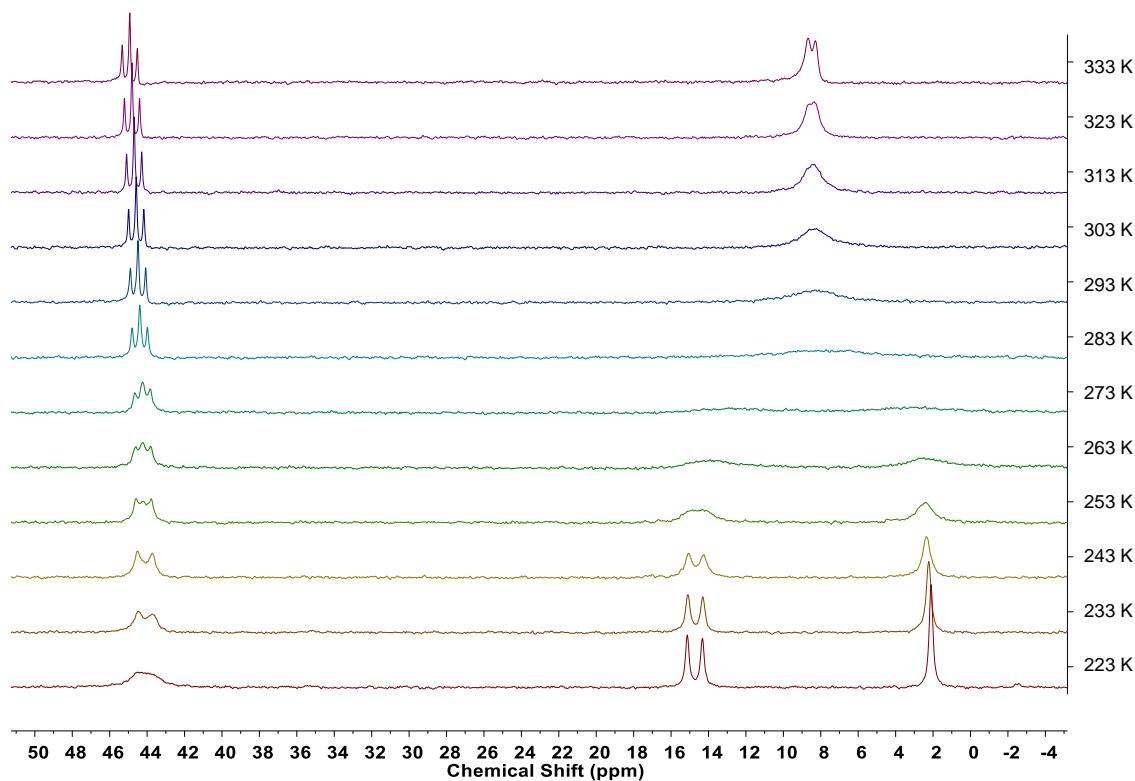


Figura 58. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, tolueno- d_8 , 333-223 K) de **19**.

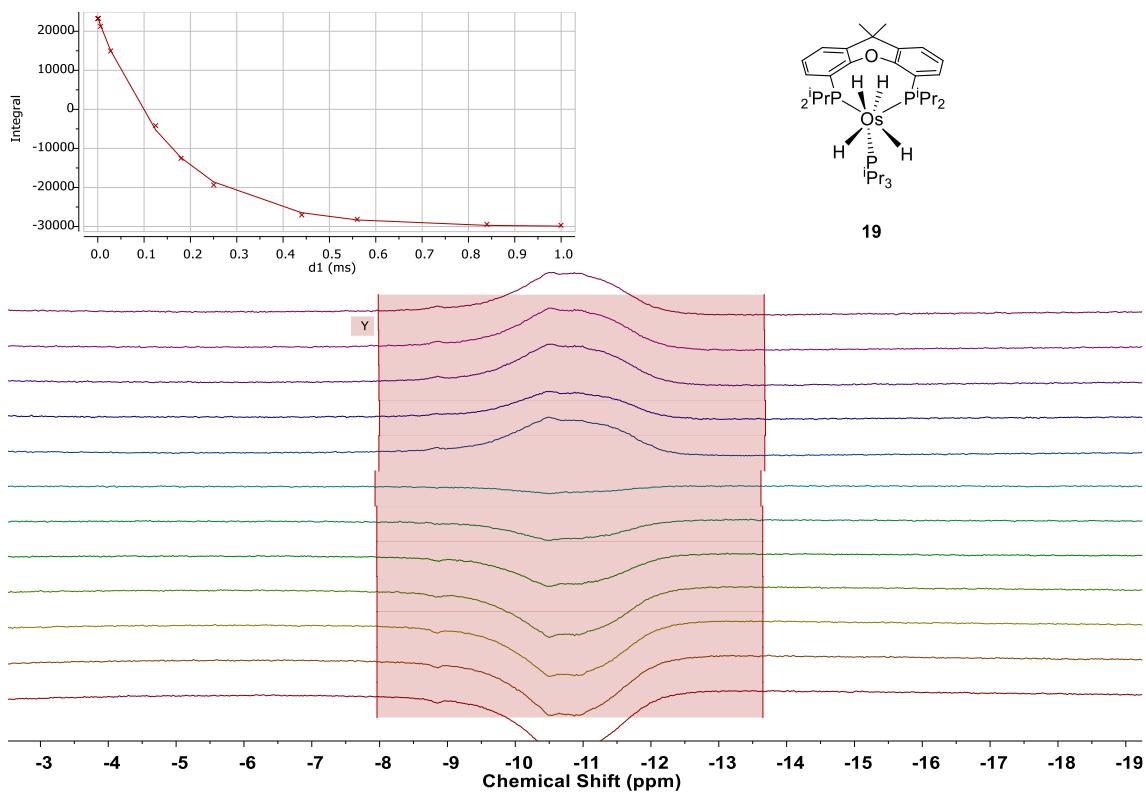


Figura 59. Medida del tiempo de relajación $T_1(\text{mín})$ en RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8 , 253 K, OsH) de **19**.

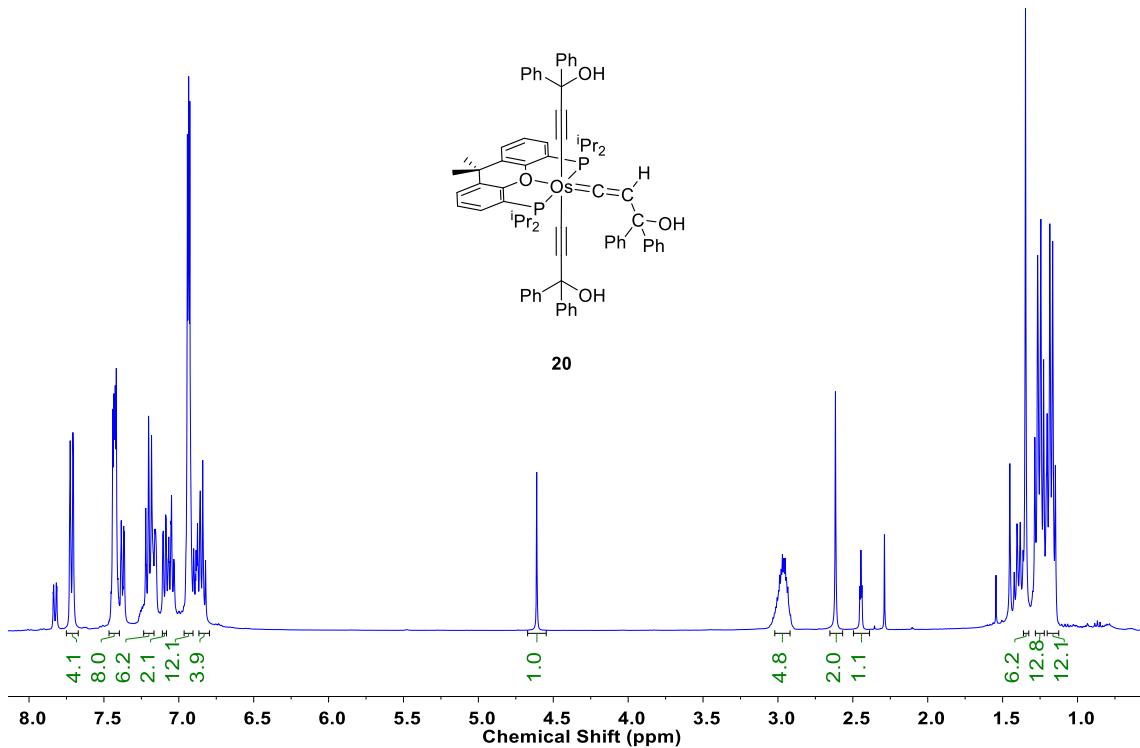


Figura 60. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **20**.

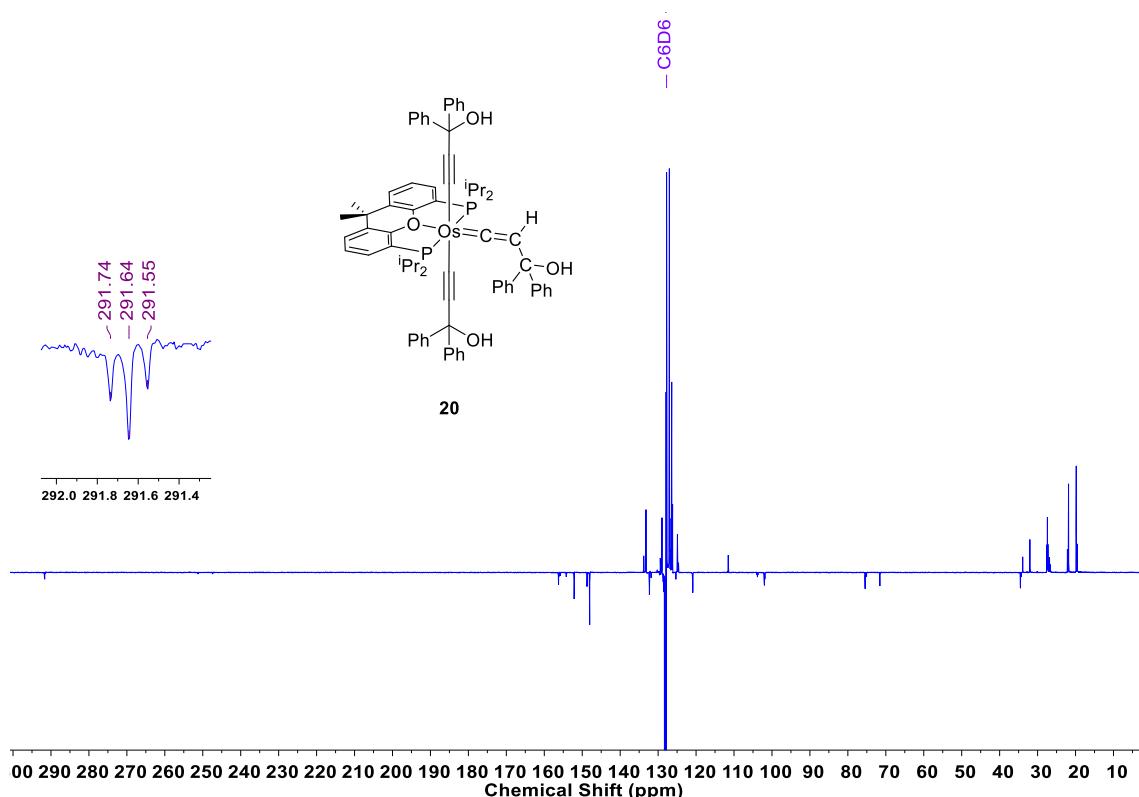


Figura 61. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, C₆D₆, 298 K) de **20**.

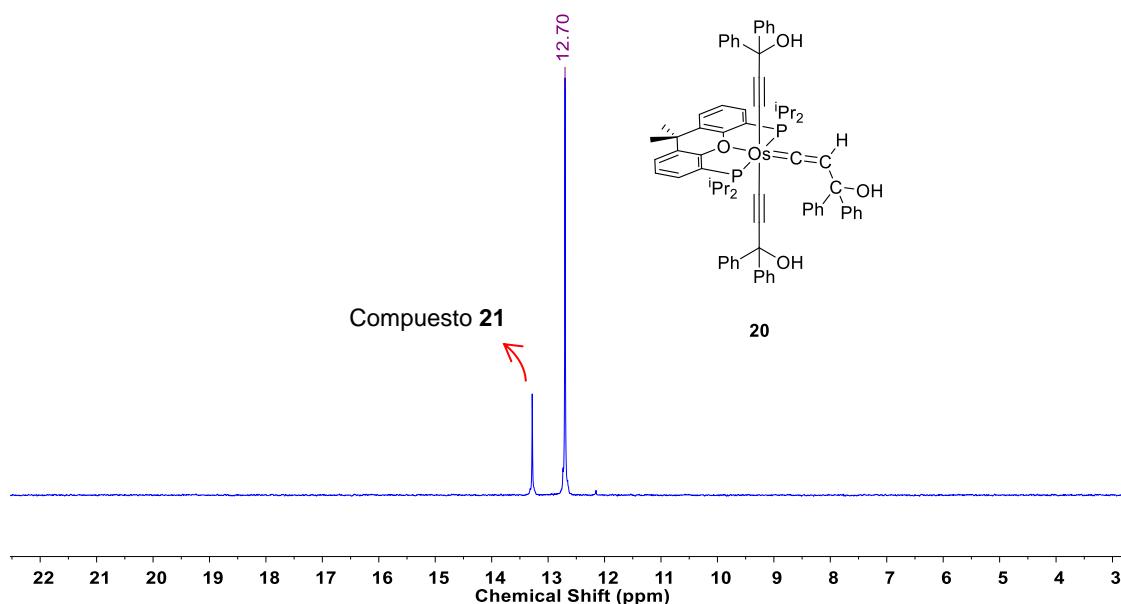


Figura 62. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C₆D₆, 298 K) de **20**.

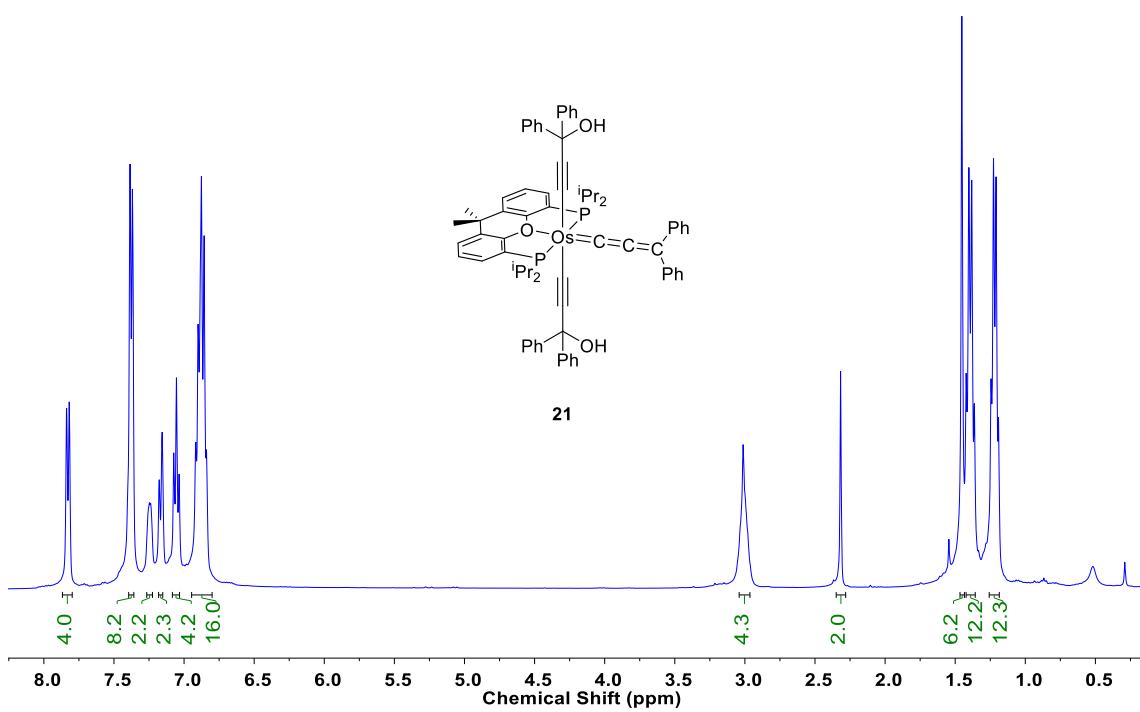


Figura 63. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **21**.

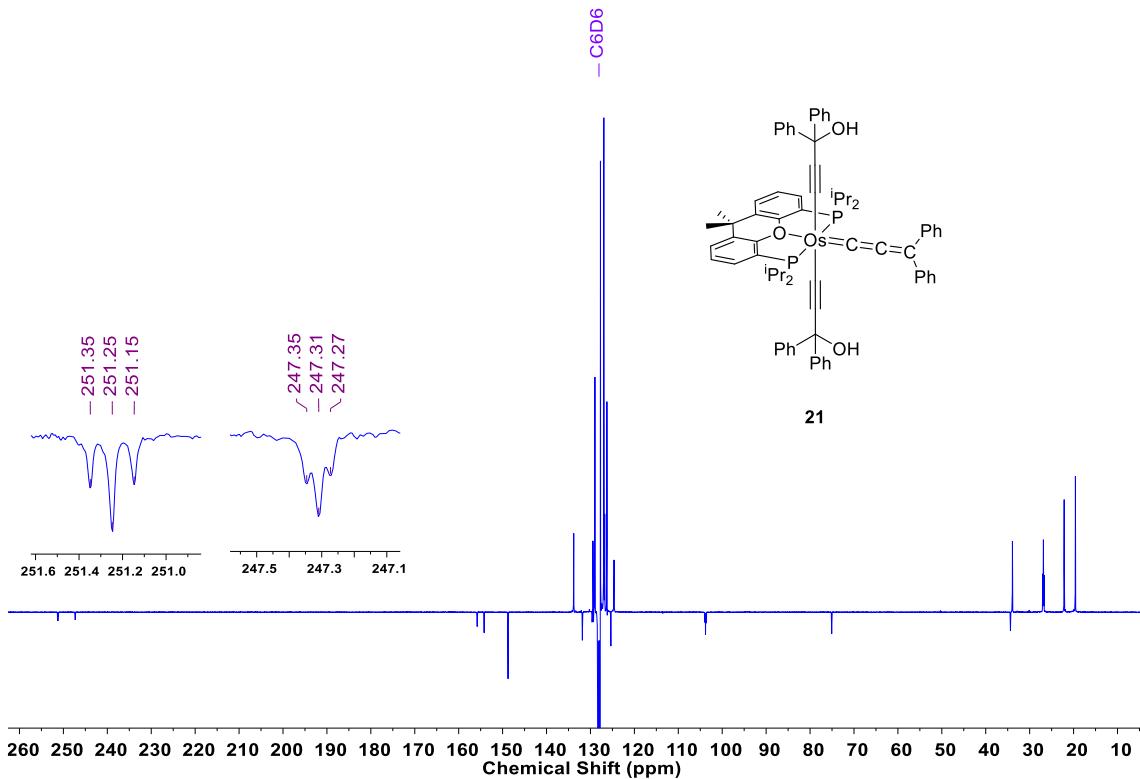


Figura 64. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **21**.

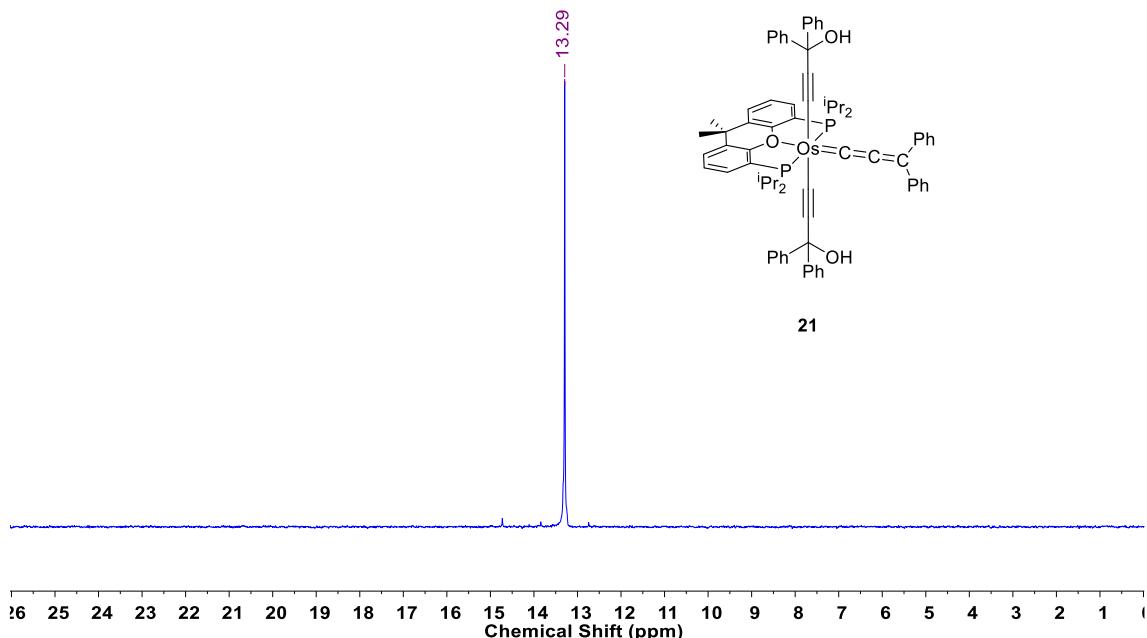


Figura 65. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **21**.

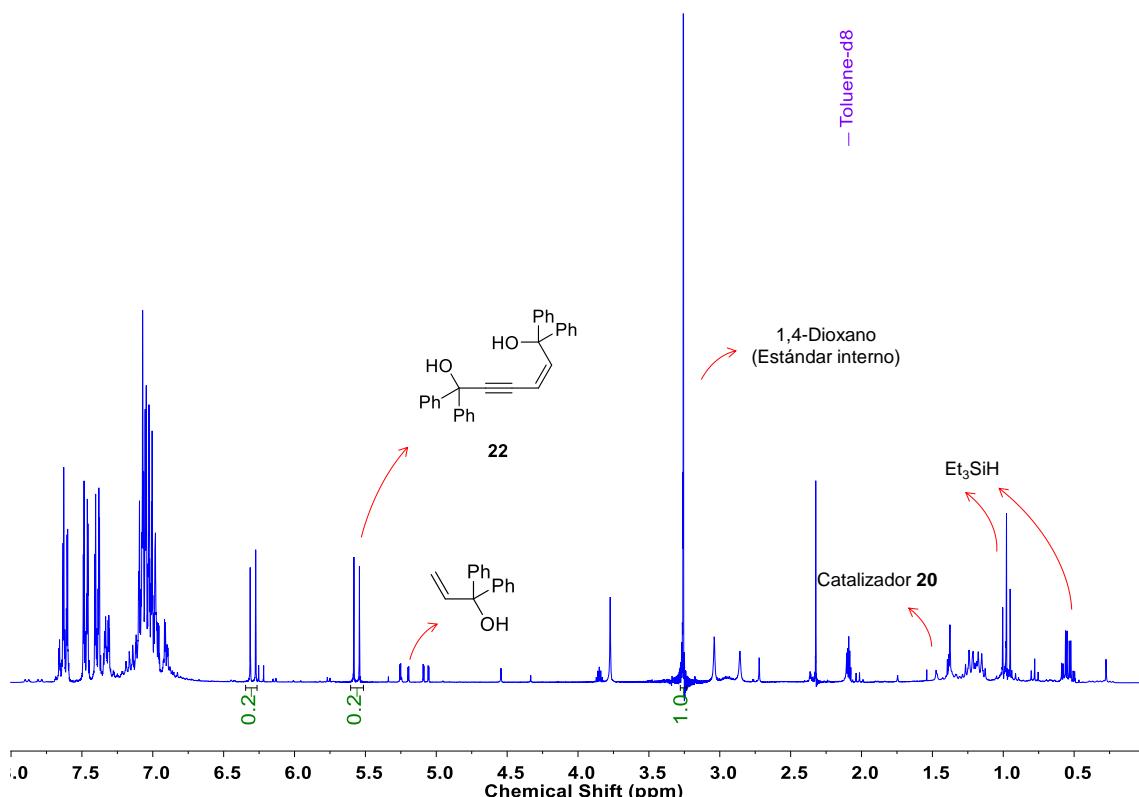


Figura 66. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, tolueno- d_8 , 298 K) de la dimerización de 1,1-difenil-2-propin-1-ol a 110 °C tras 2 h de reacción.

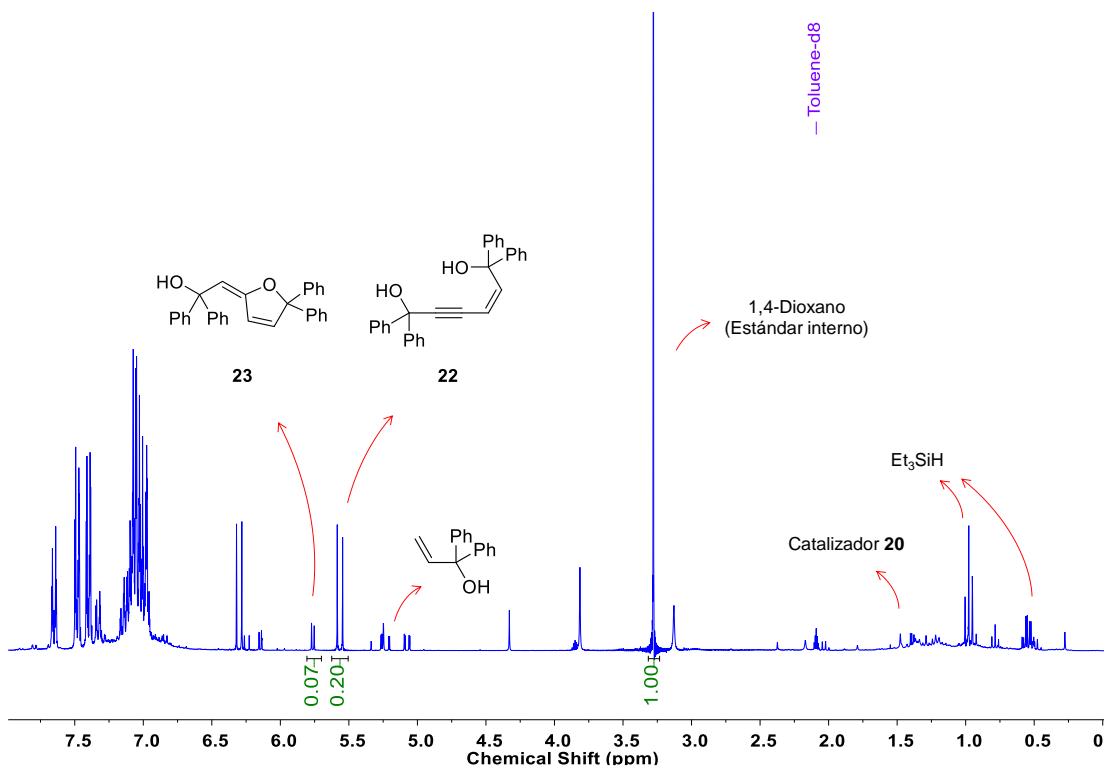


Figura 67. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) de la dimerización de 1,1-difenil-2-propin-1-ol a 110 °C tras 7 h de reacción.

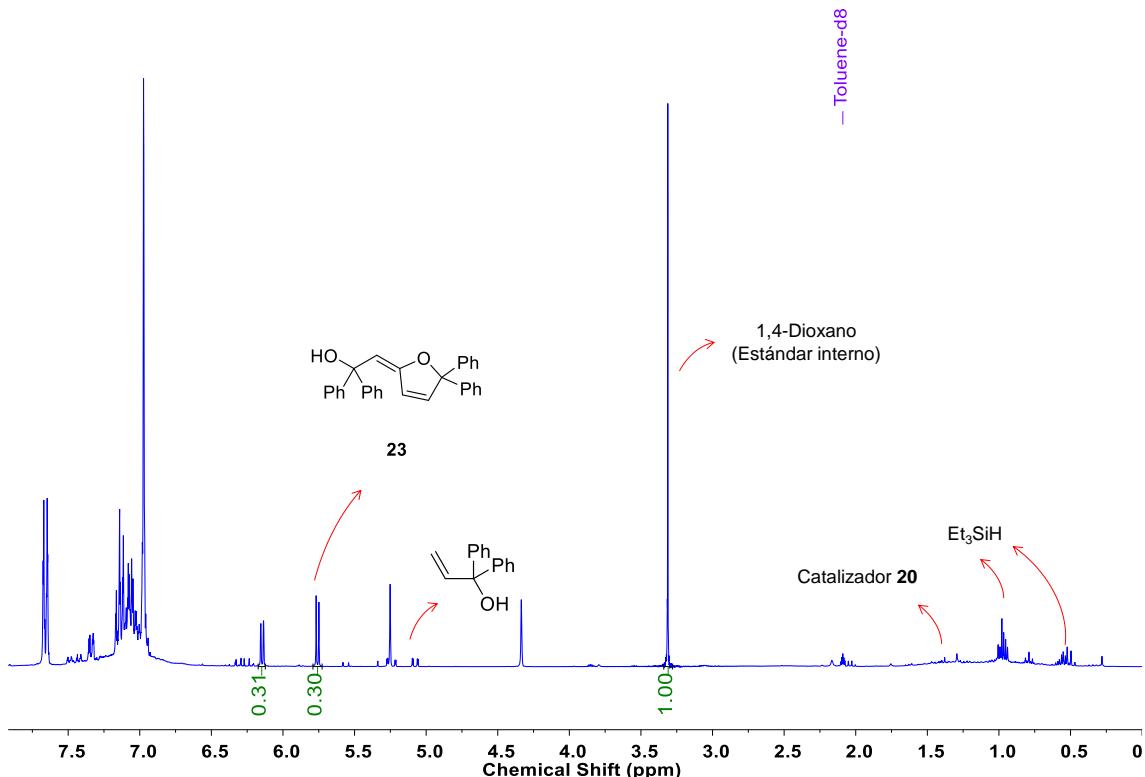


Figura 68. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, tolueno-*d*₈, 298 K) de la dimerización de 1,1-difenil-2-propin-1-ol a 140 °C tras 24 h de reacción.

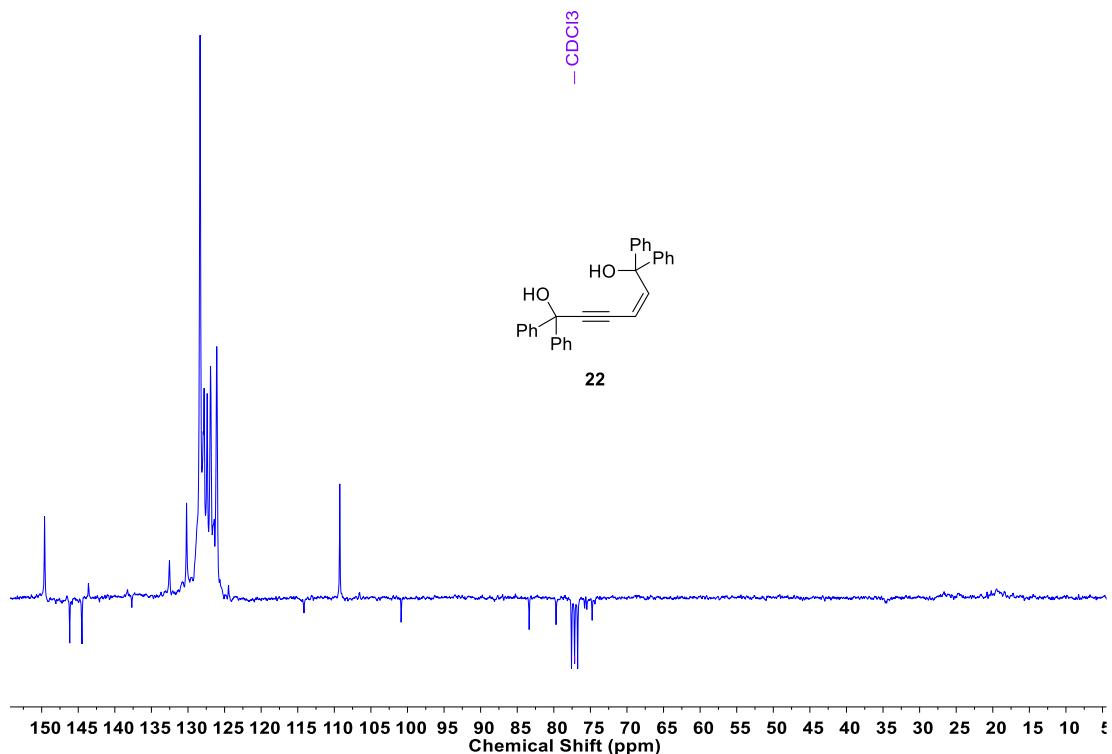


Figura 69. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.47 MHz, CDCl_3 , 298 K) de **22**.

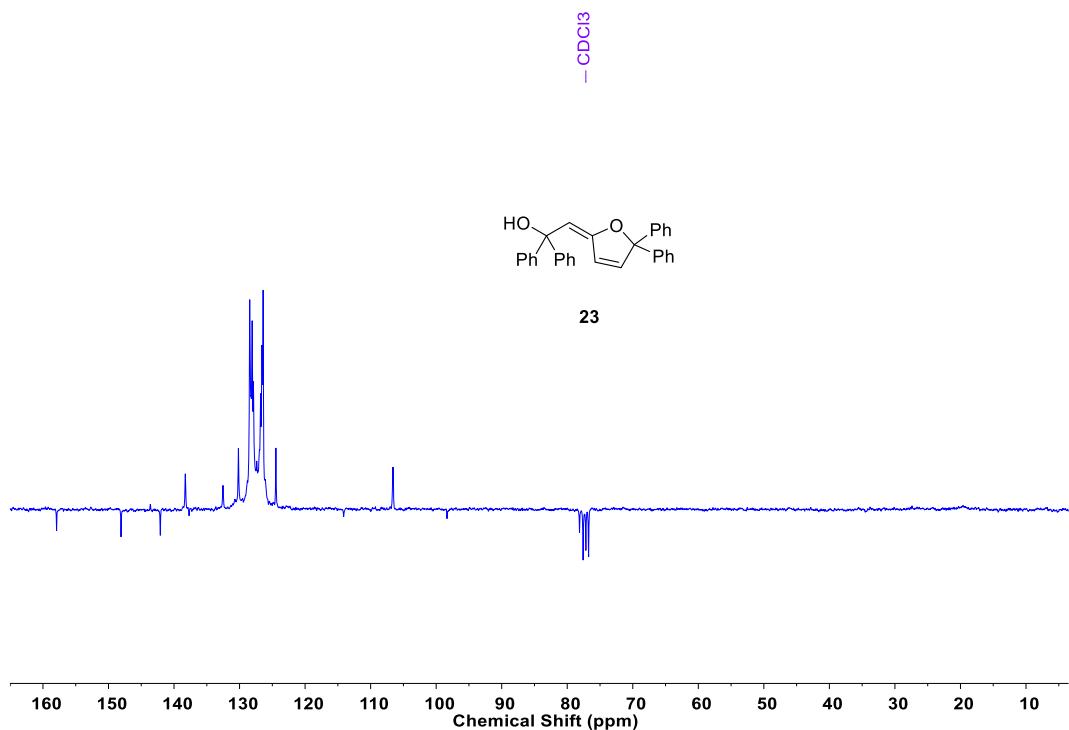


Figura 70. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (75.47 MHz, CDCl_3 , 298 K) de **23**.

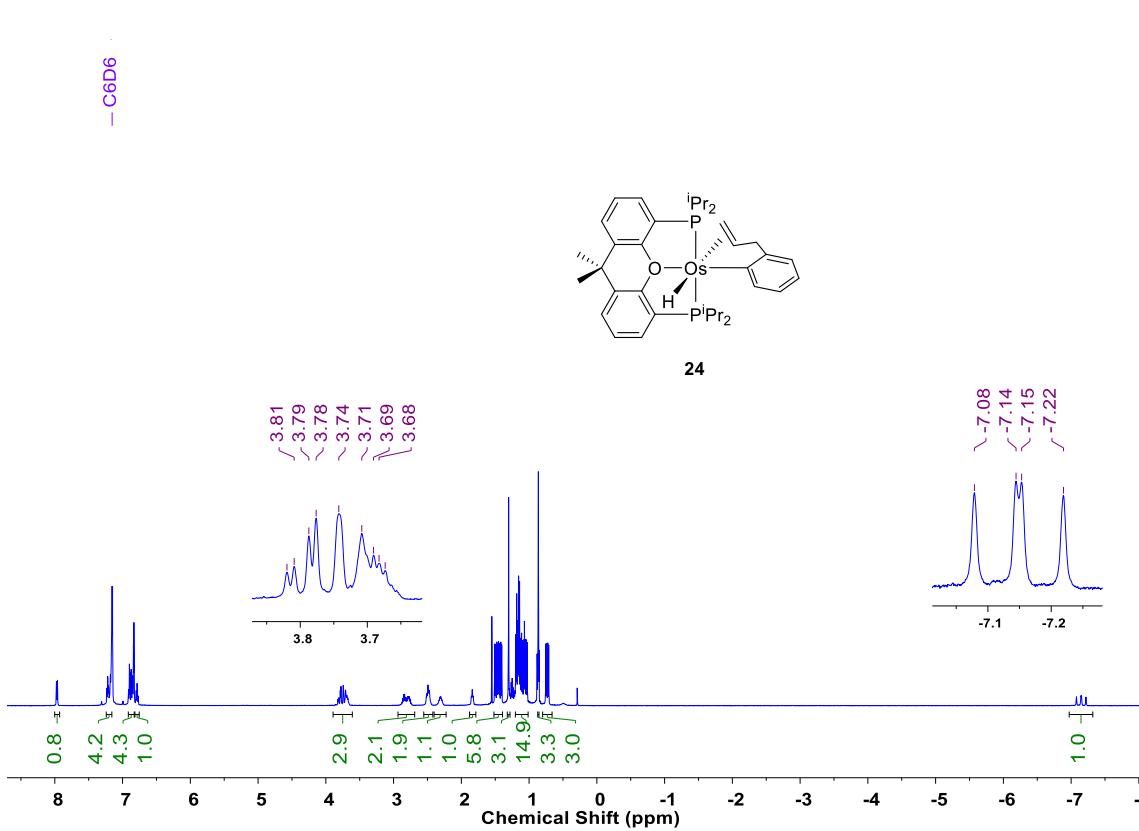


Figura 71. Espectro RMN de ^1H (500.12 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **24**.

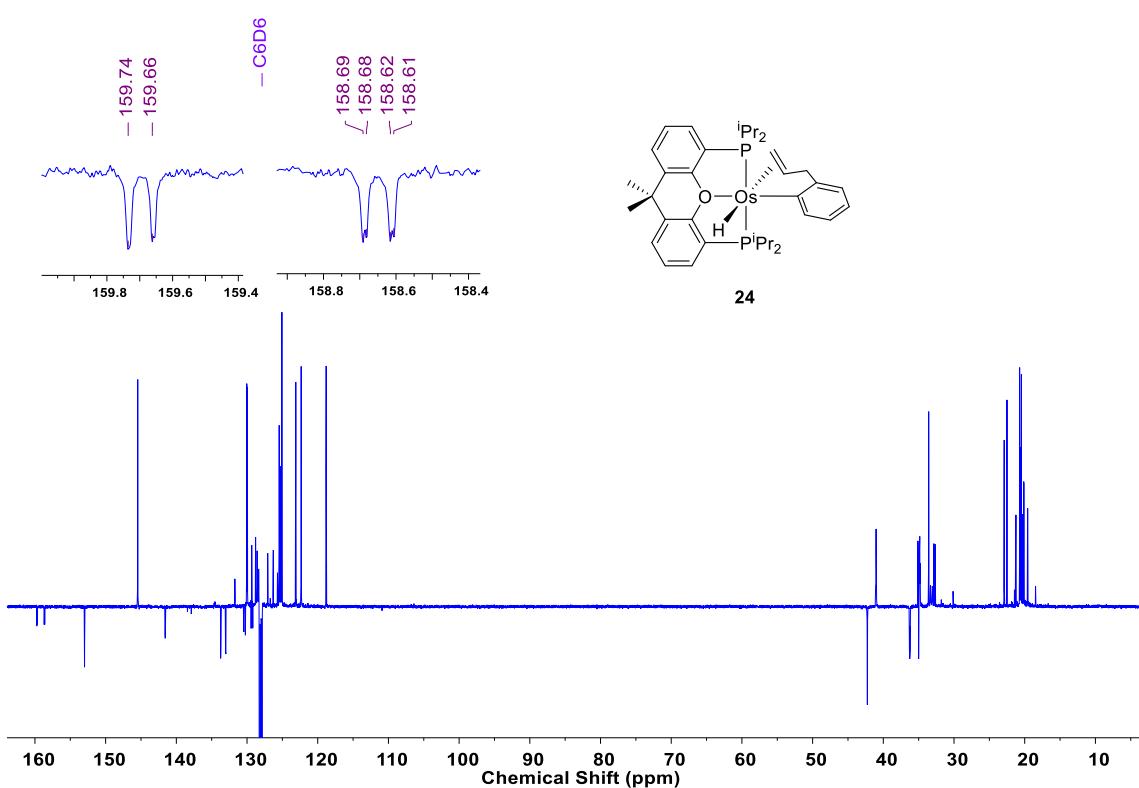


Figura 72. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (125.77 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **24**.

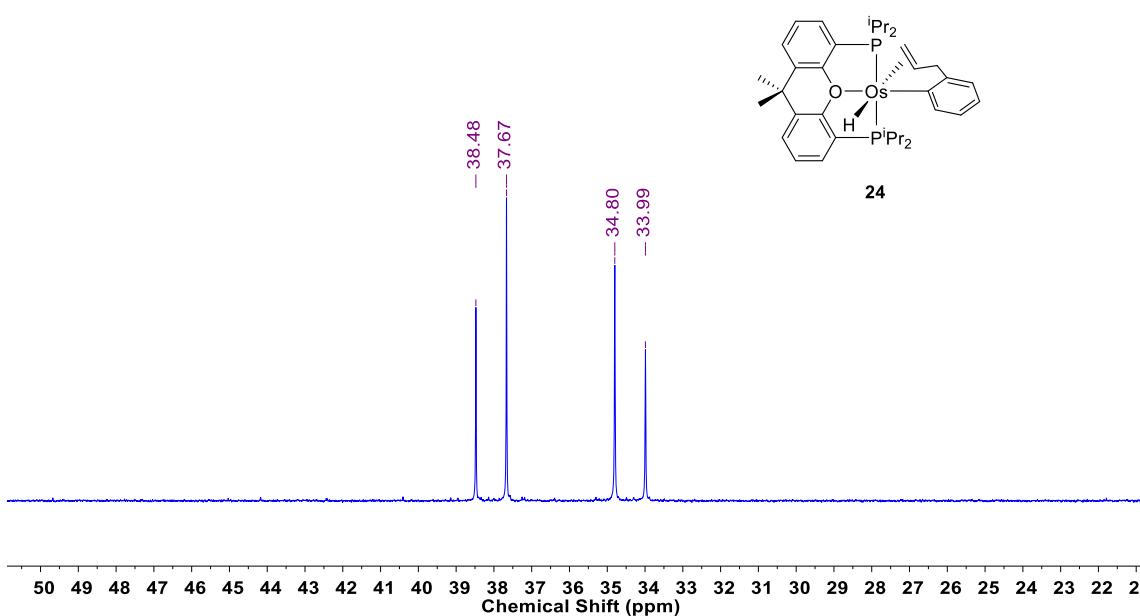


Figura 73. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (202.46 MHz, C_6D_6 , 298 K) de **24**.

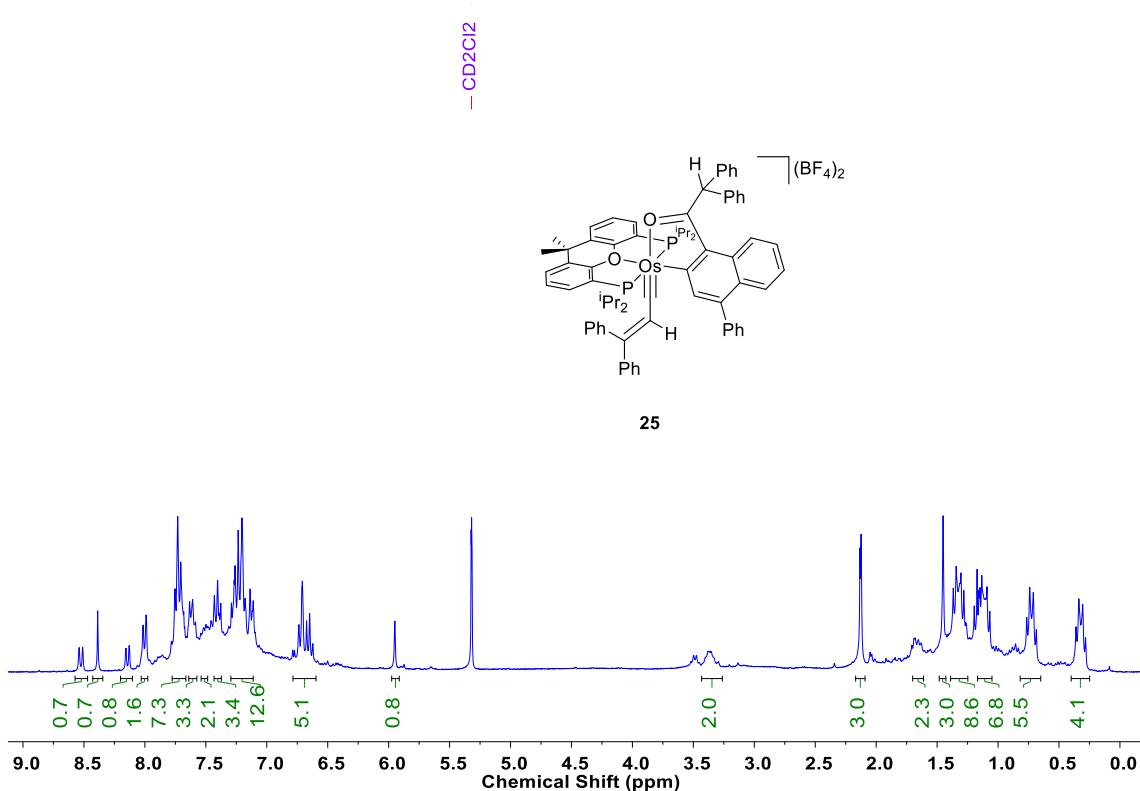
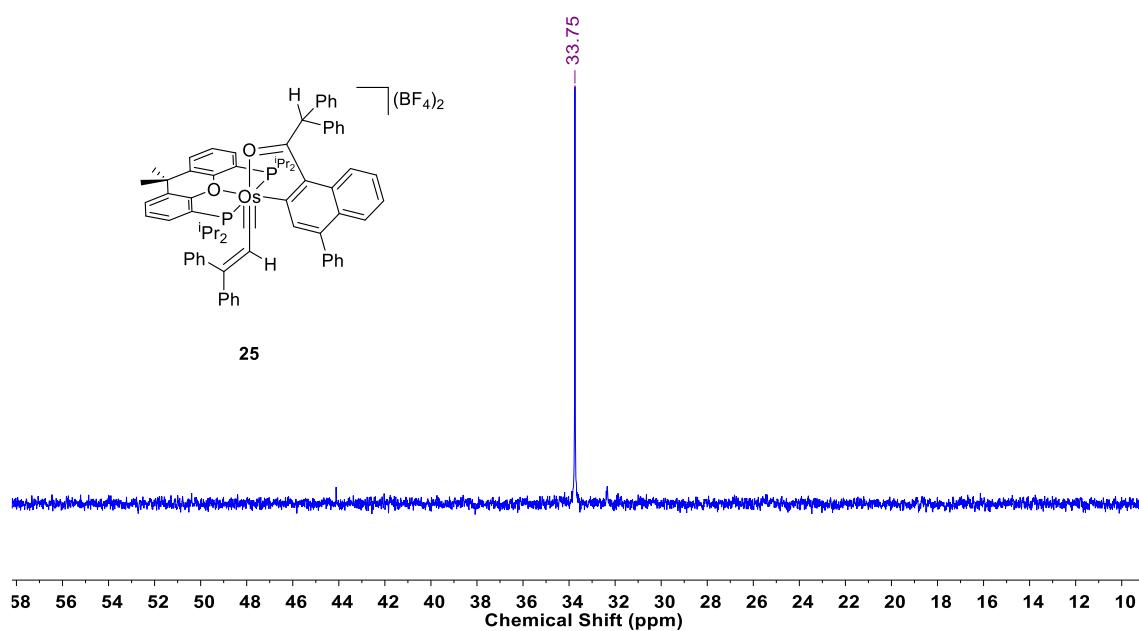
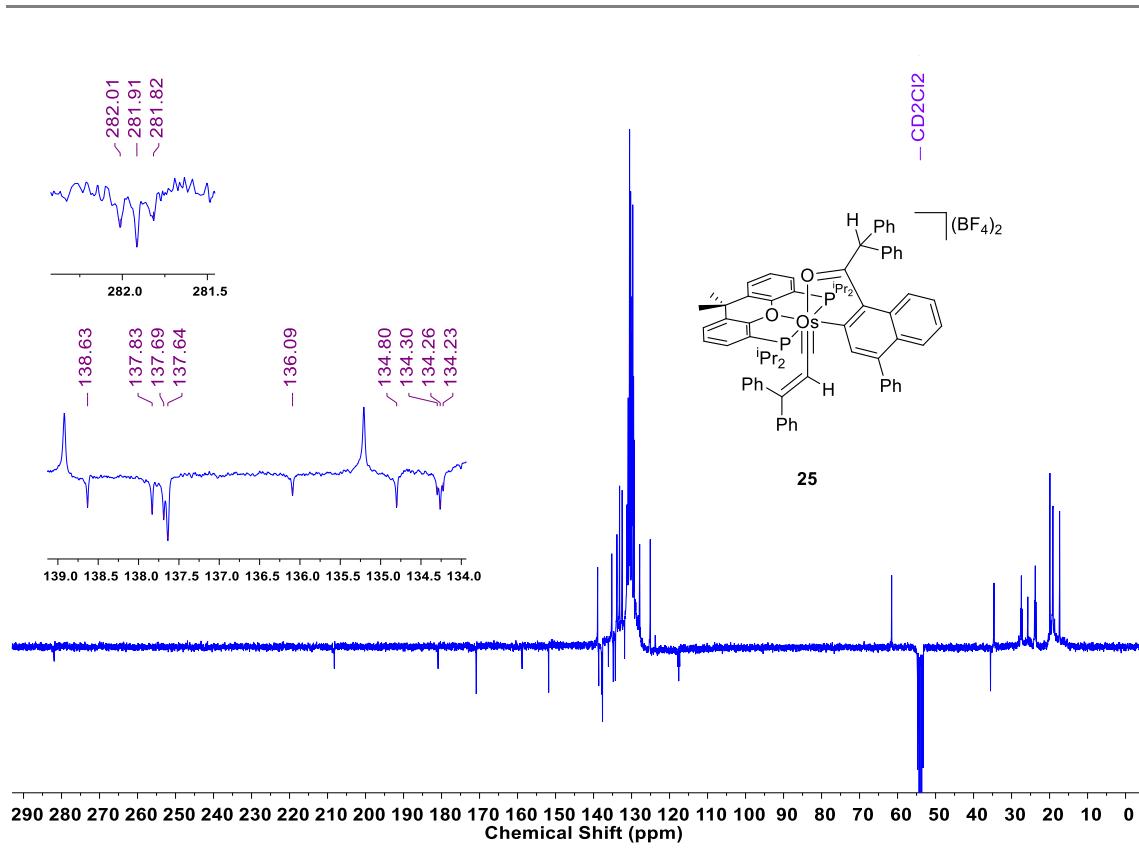


Figura 74. Espectro RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **25**.



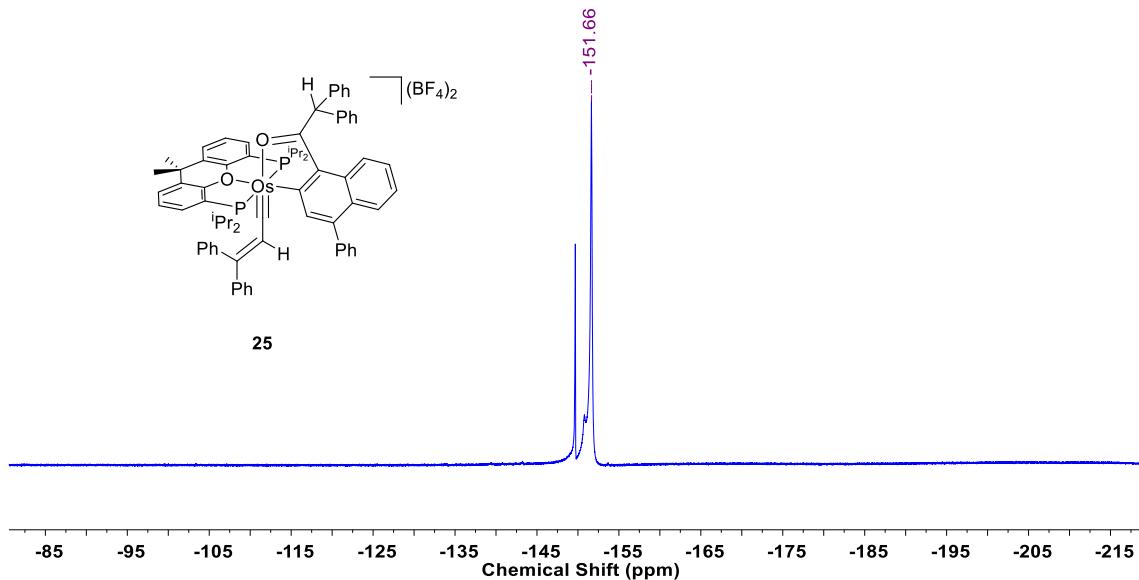


Figura 77. Espectro RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.38 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **25**.

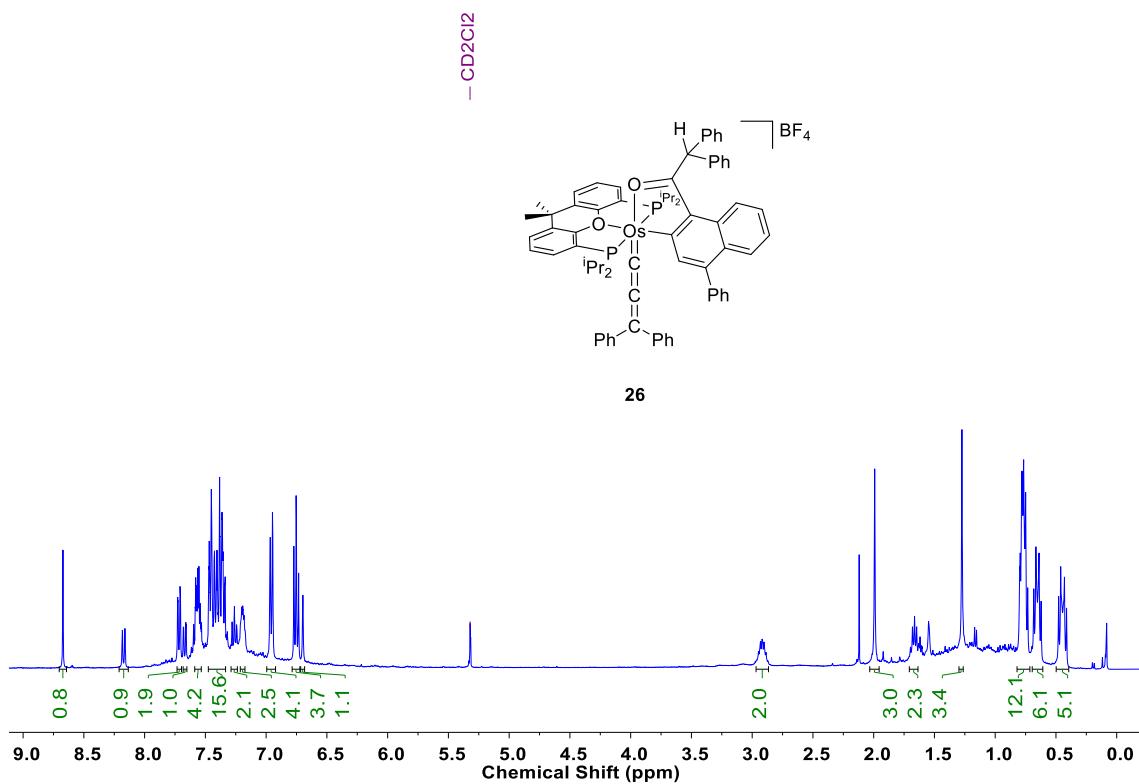


Figura 78. Espectro RMN de ^1H (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **26**.

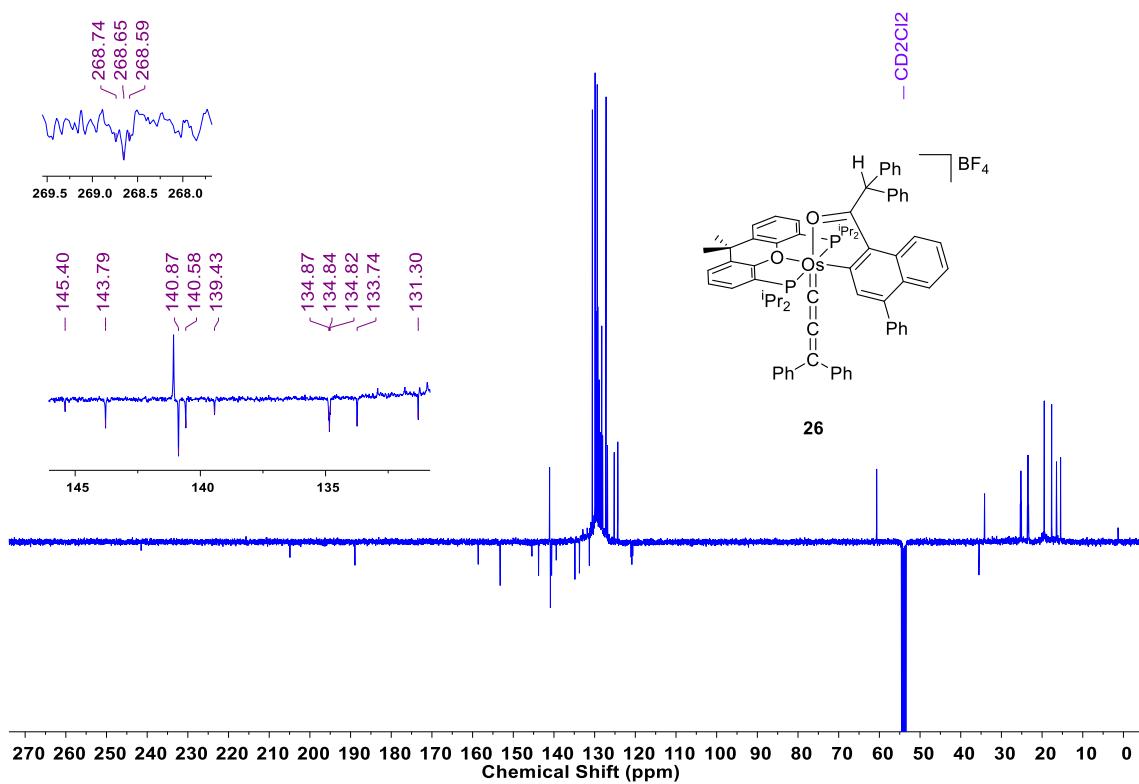


Figura 79. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **26**.

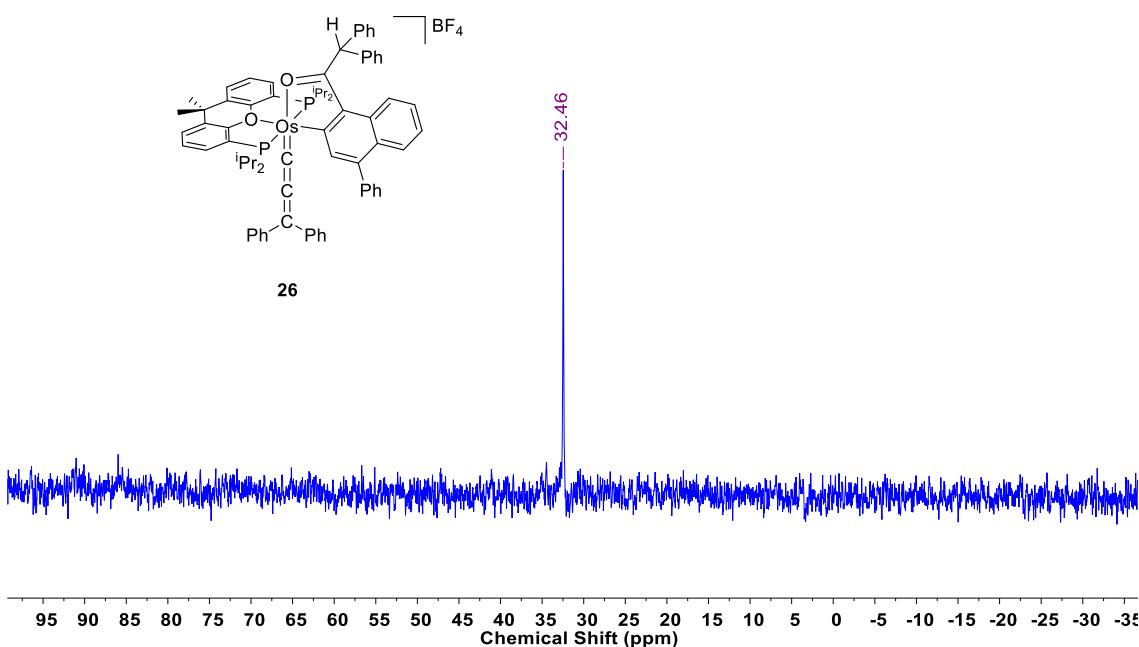


Figura 80. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **26**.

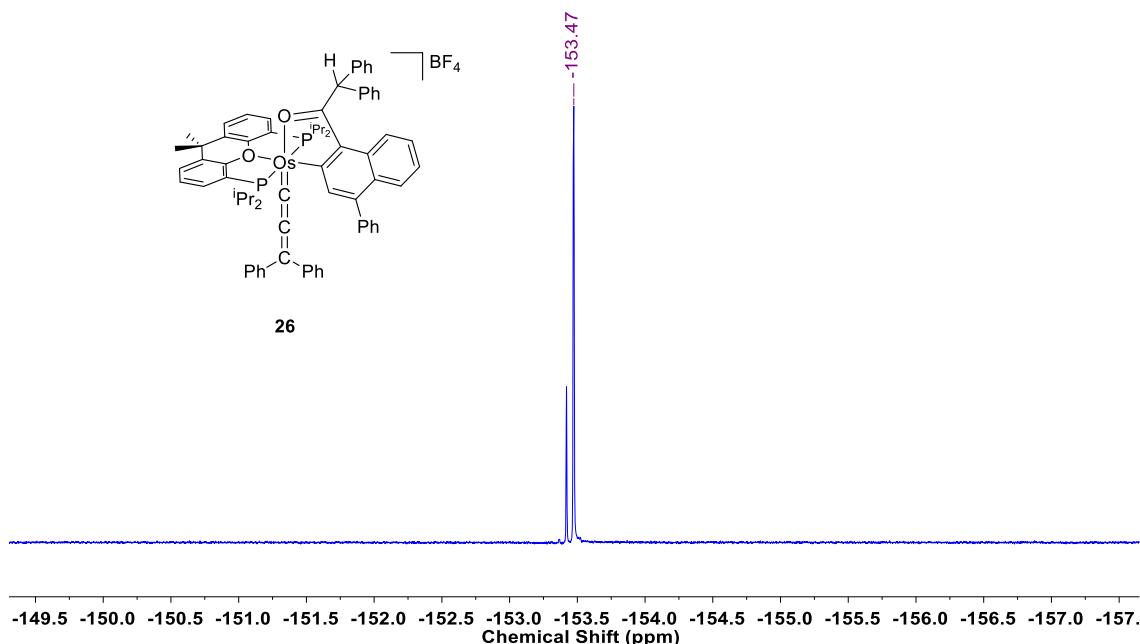


Figura 81. Espectro RMN de ¹⁹F{¹H} (376.44 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **26**.

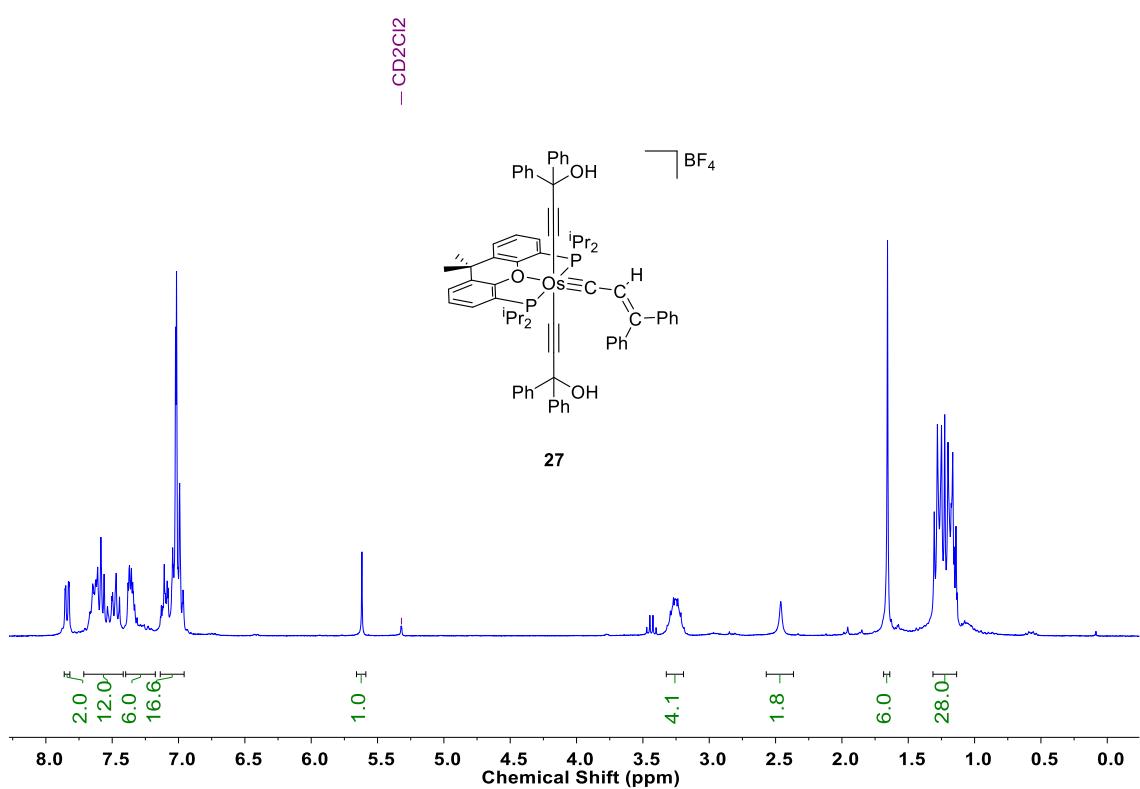


Figura 82. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **27**.

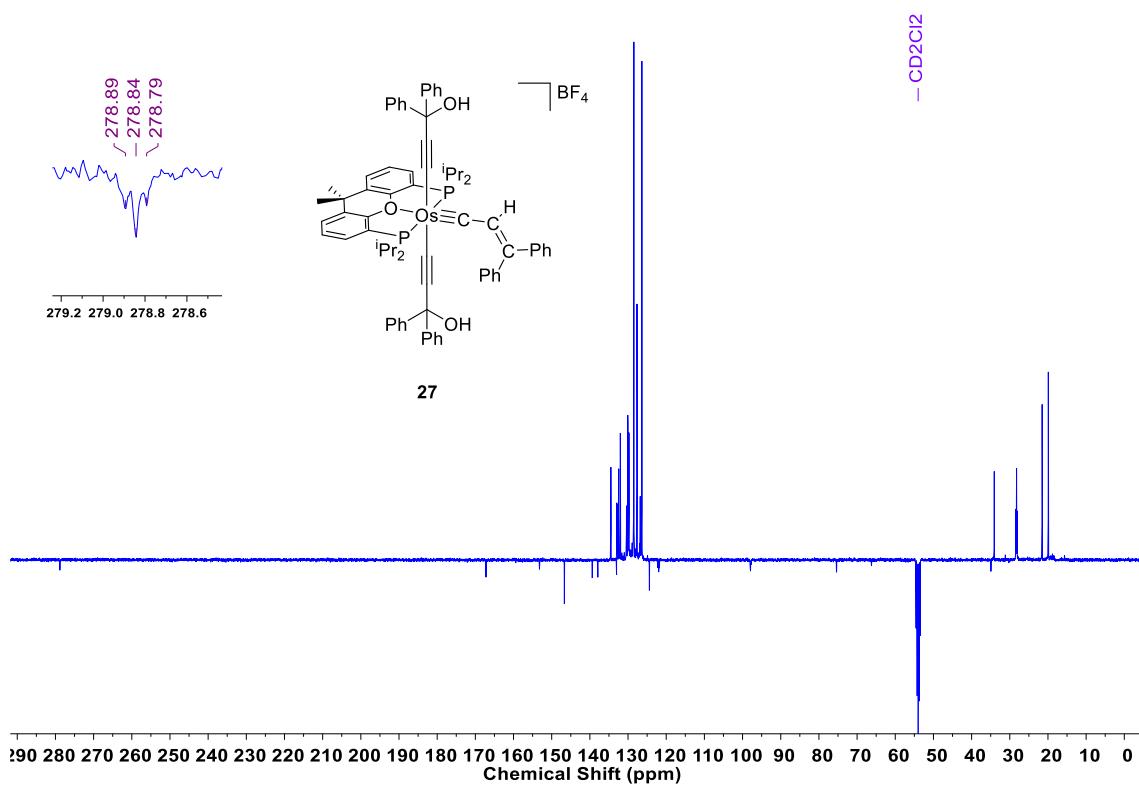


Figura 83. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **27**.

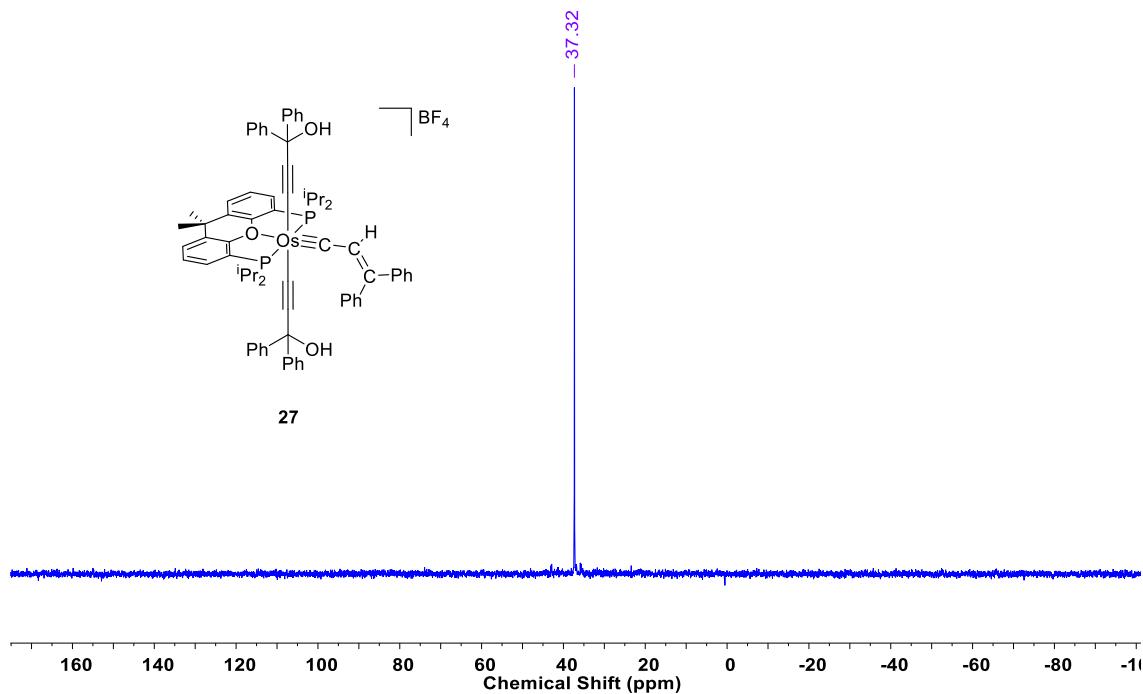


Figura 84. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **27**.

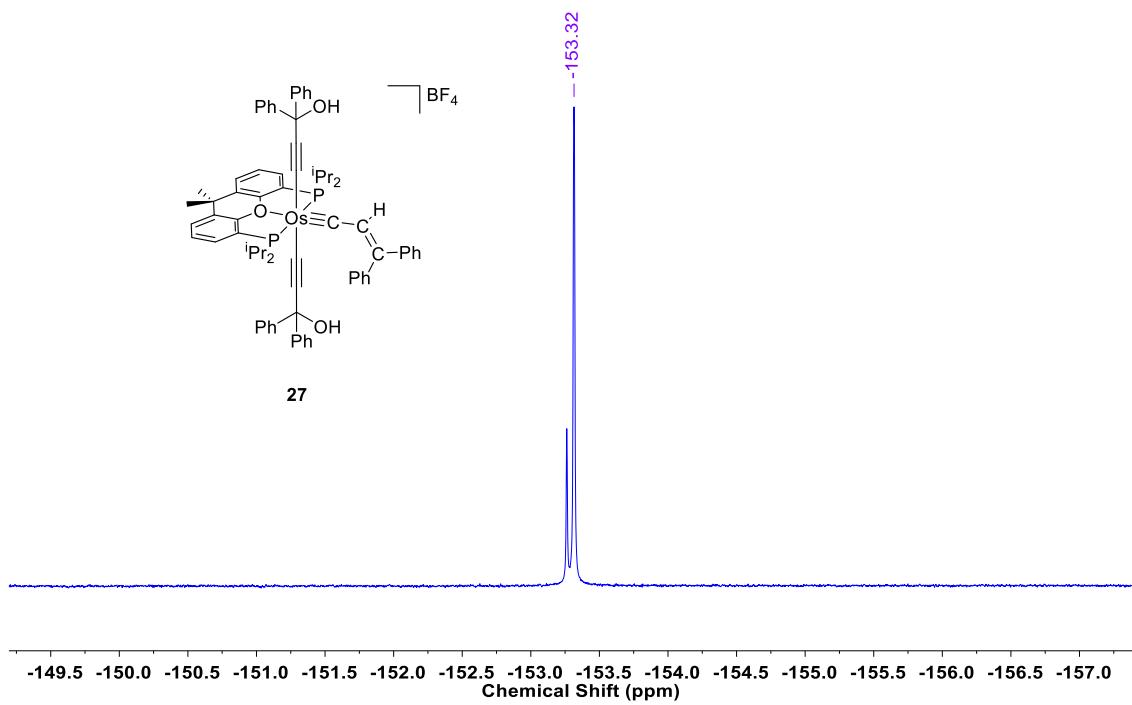


Figura 85. Espectro RMN de ¹⁹F{¹H} (376.44 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **27**.

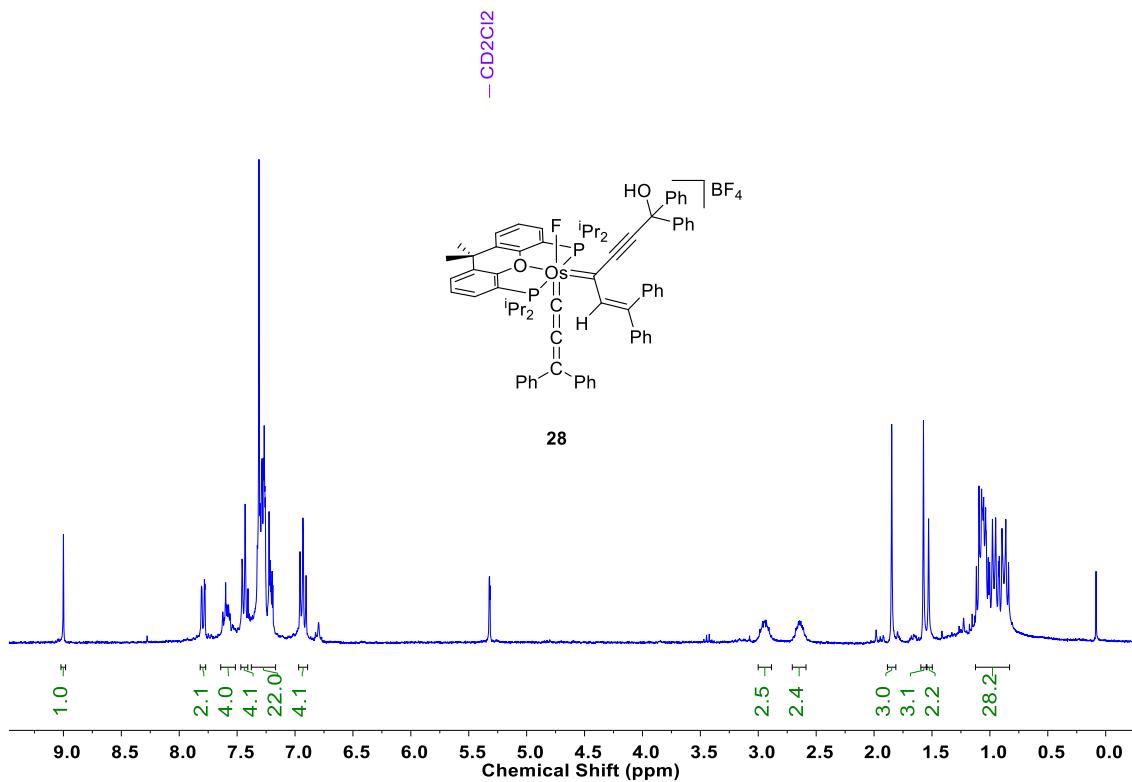


Figura 86. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **28**.

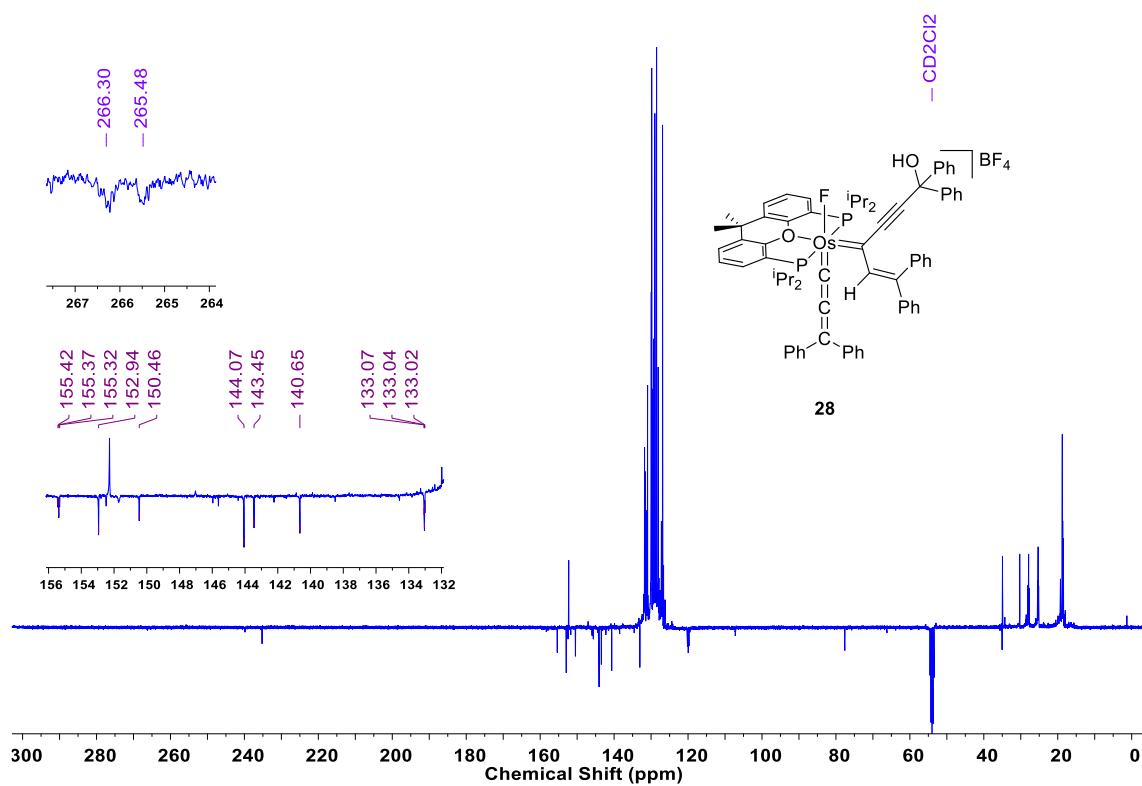


Figura 87. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **28**.

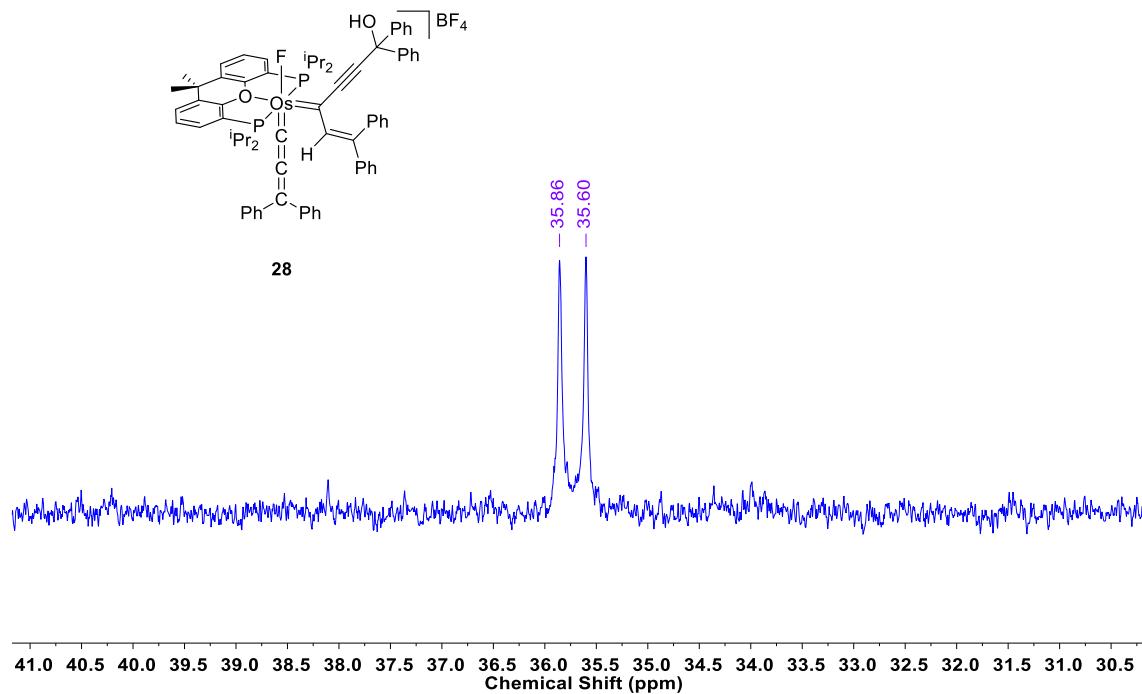


Figura 88. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **28**.

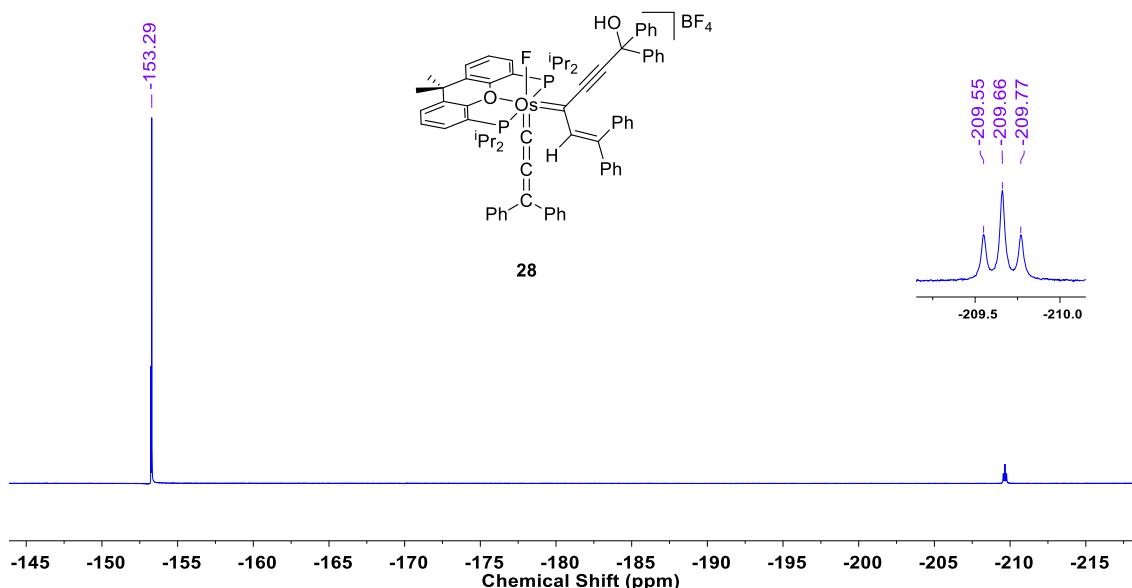


Figura 89. Espectro RMN de ¹⁹F{¹H} (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **28**.

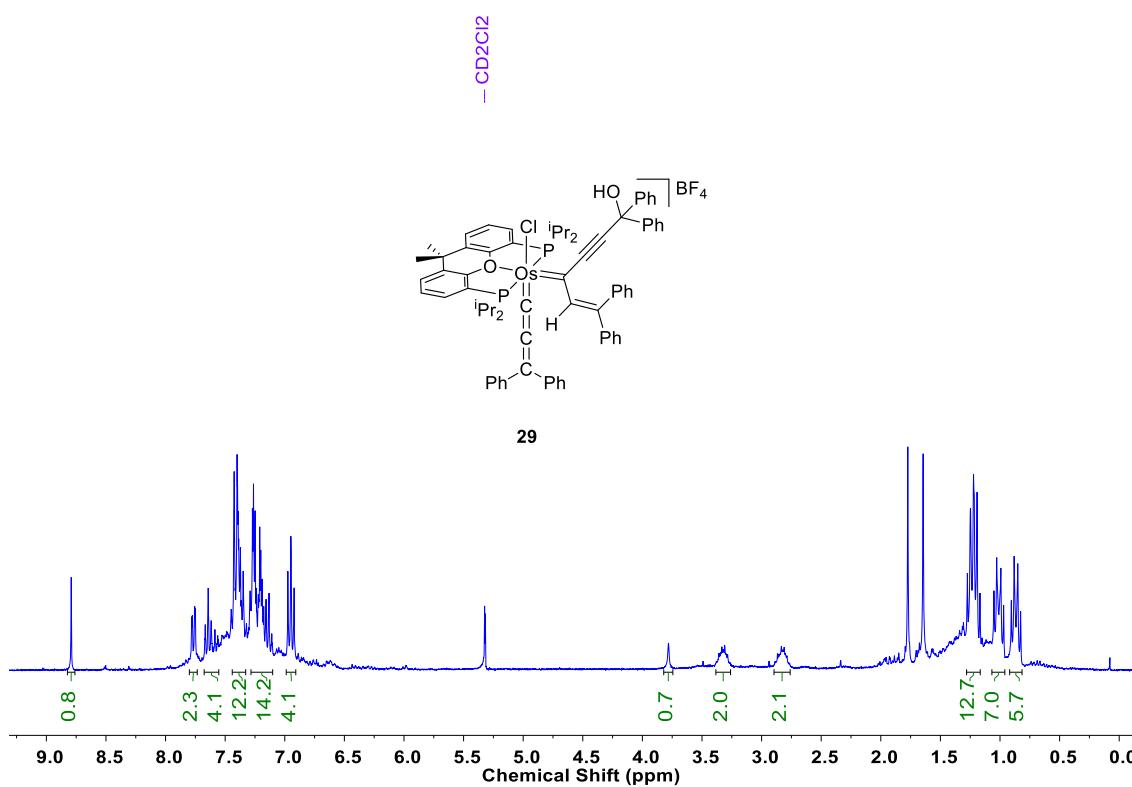


Figura 90. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **29**.

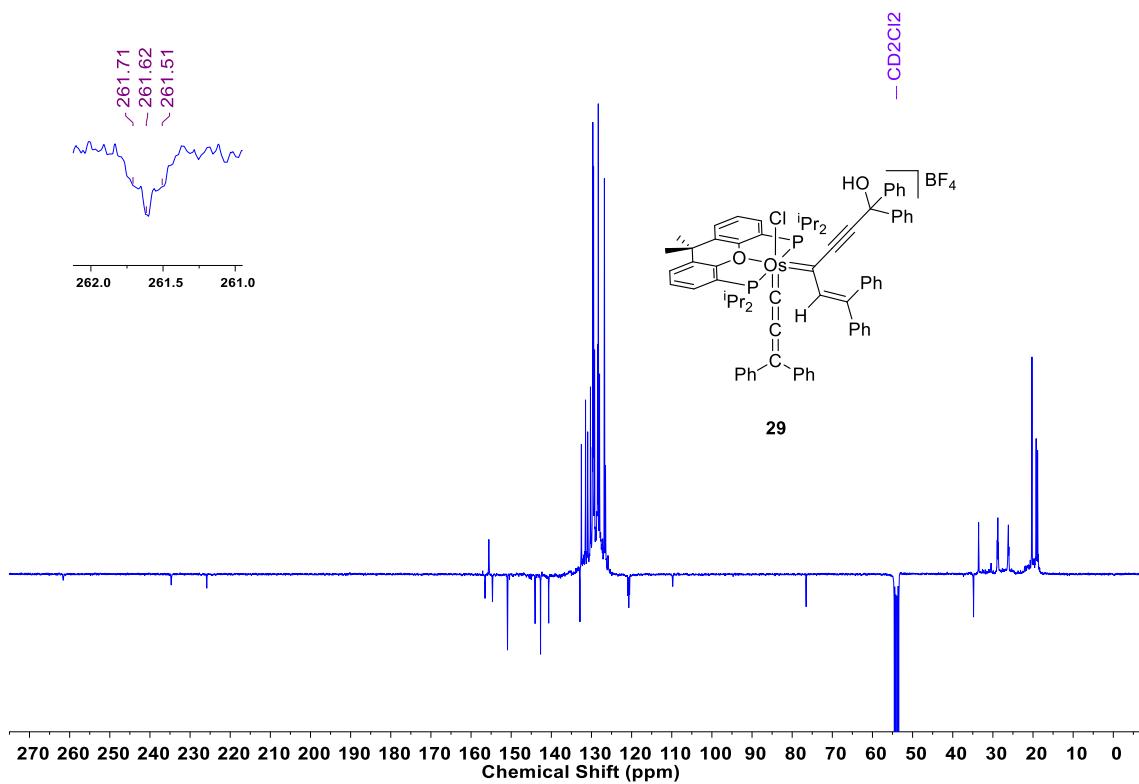


Figura 91. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de **29**.

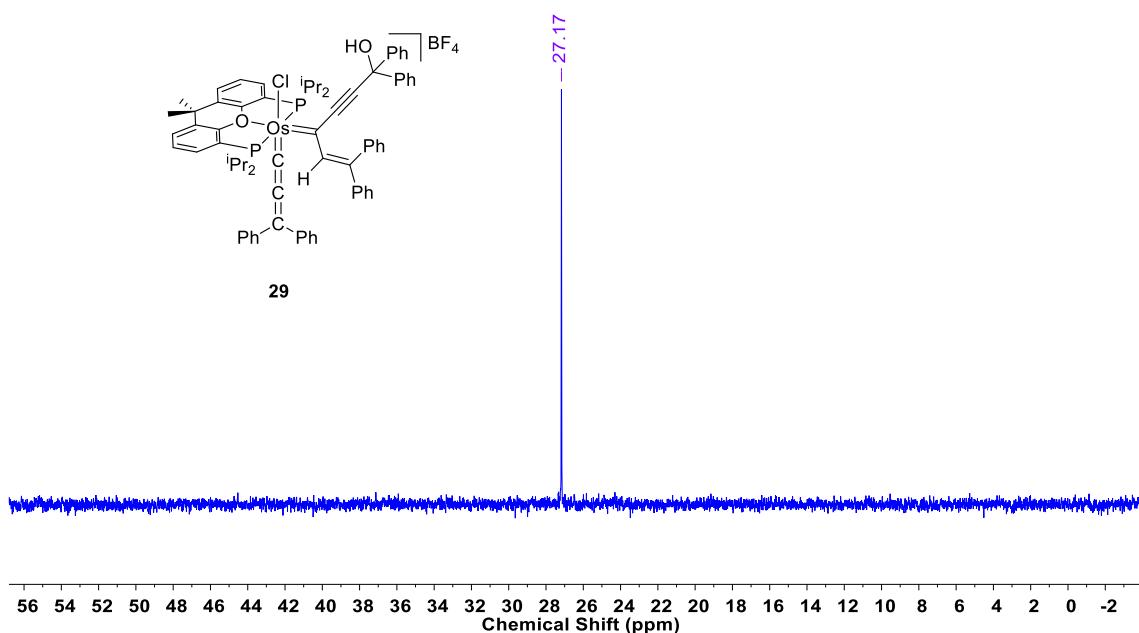


Figura 92. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **29**.

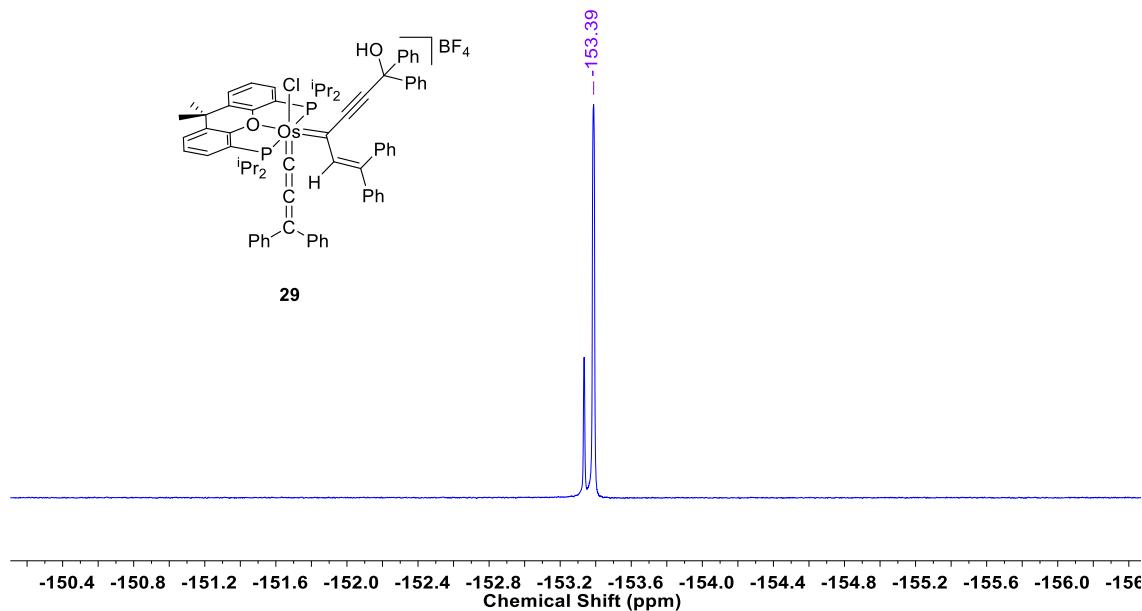


Figura 93. Espectro RMN de ¹⁹F{¹H} (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **29**.

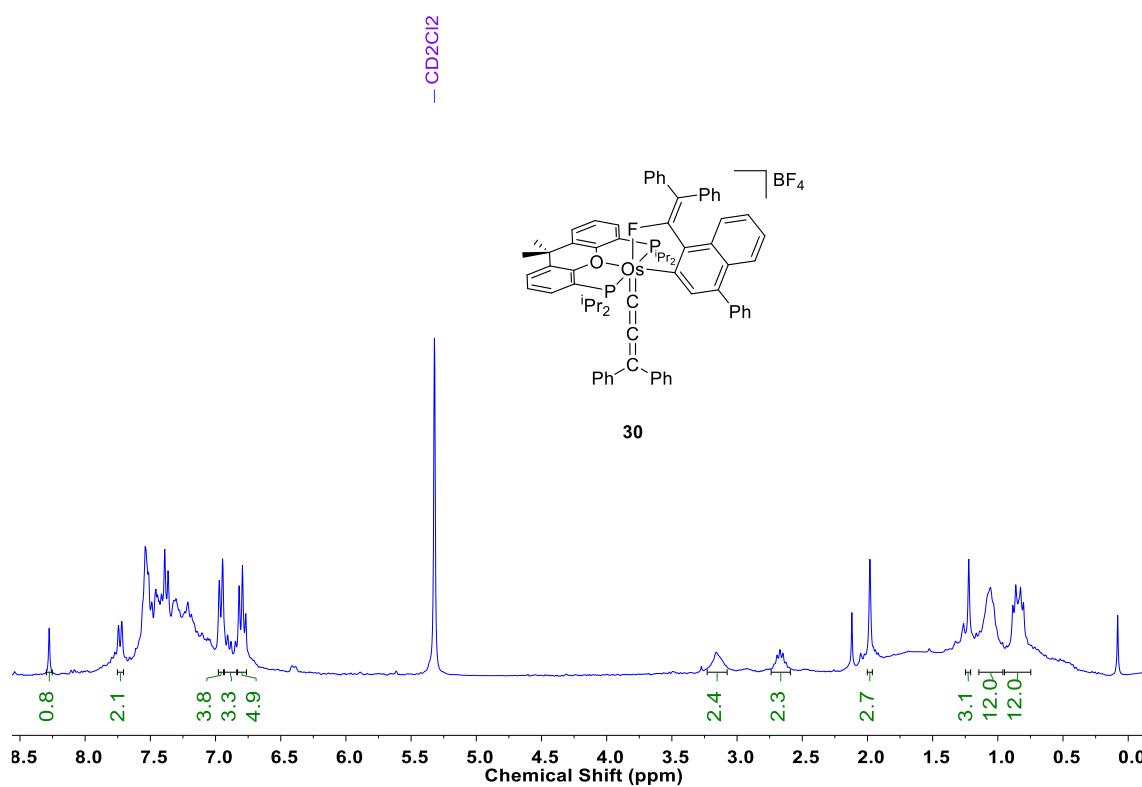


Figura 94. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **30**.

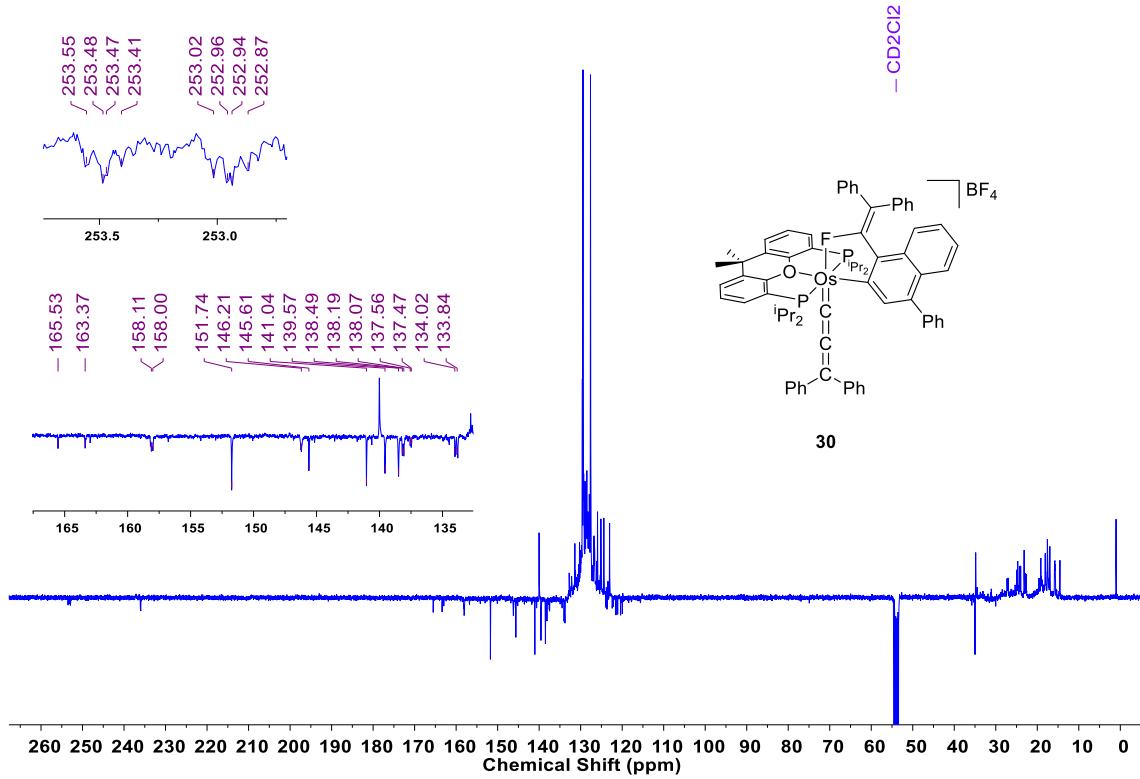


Figura 95. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K) de **30**.

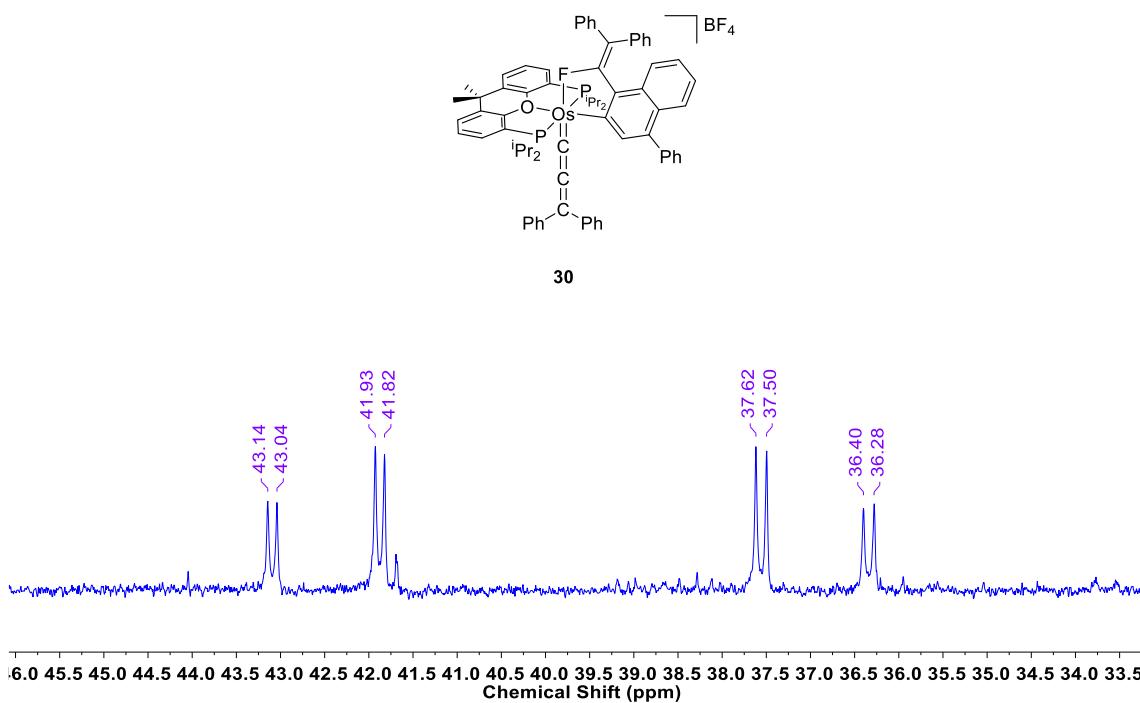


Figura 96. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K) de **30**.

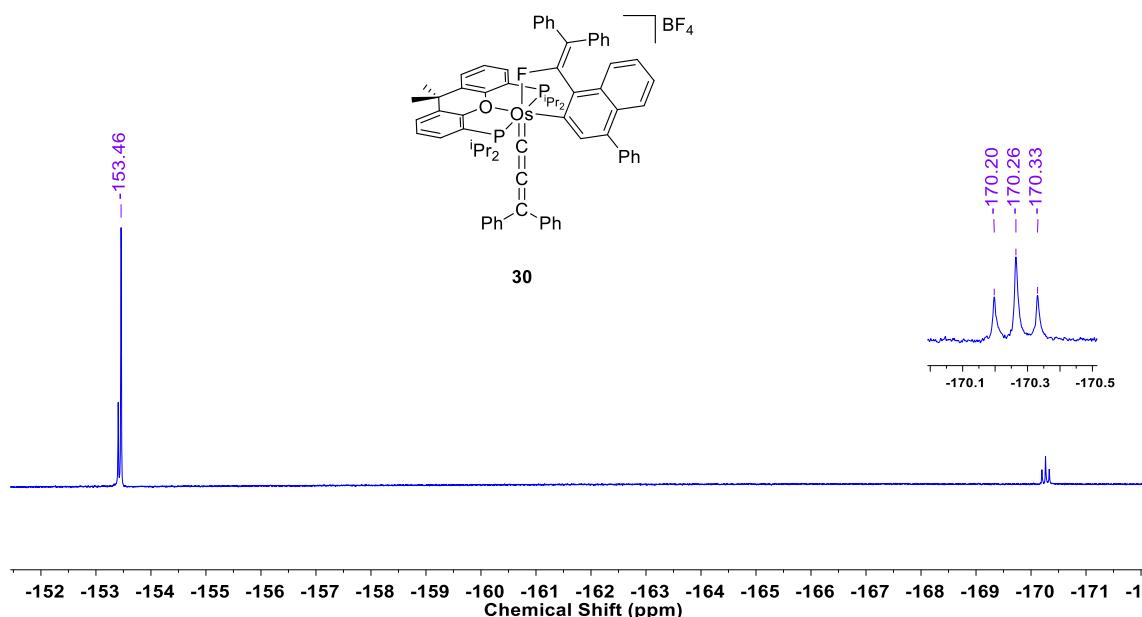


Figura 97. Espectro RMN de ¹⁹F{¹H} (282.38 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **30**.

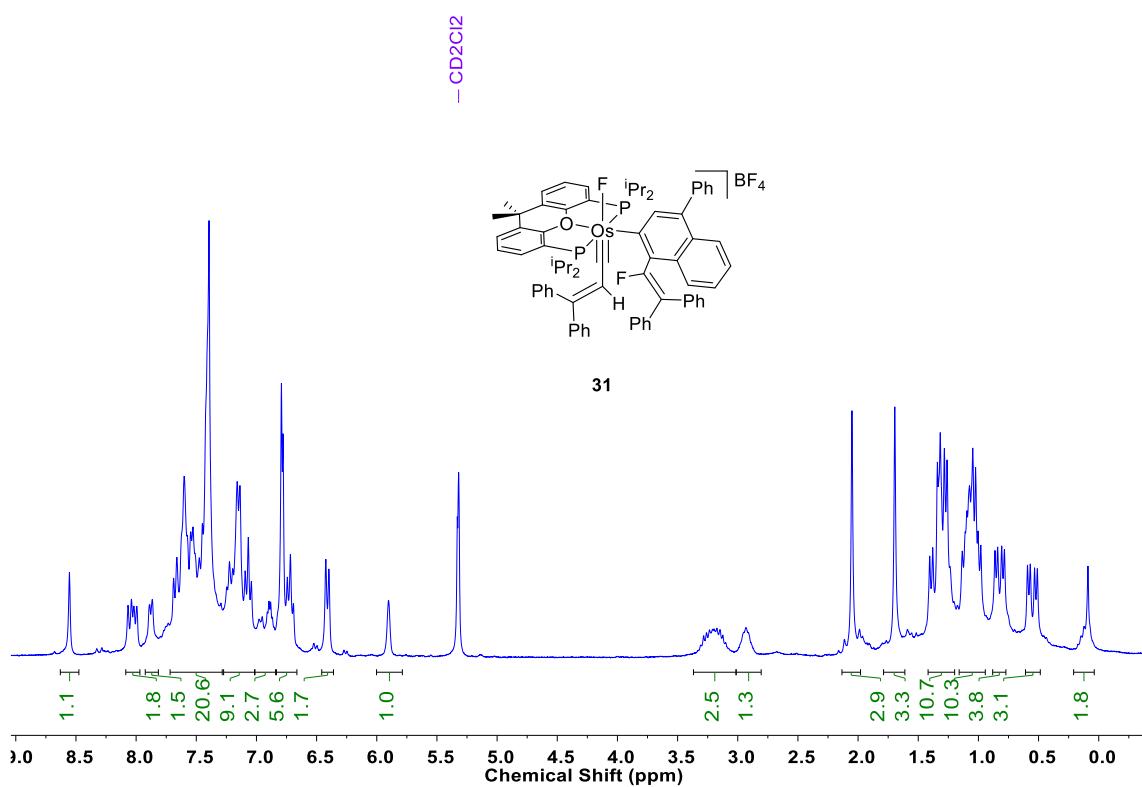


Figura 98. Espectro RMN de ¹H (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) de **31**.

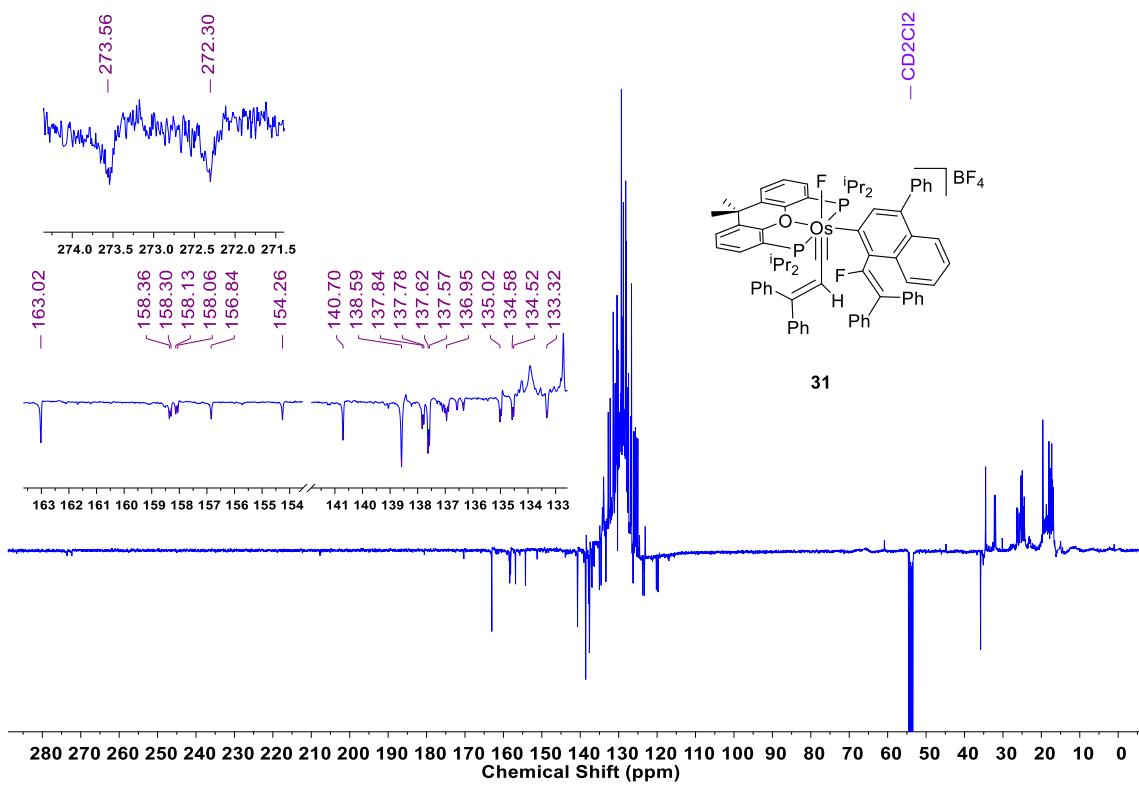


Figura 99. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de **31**.

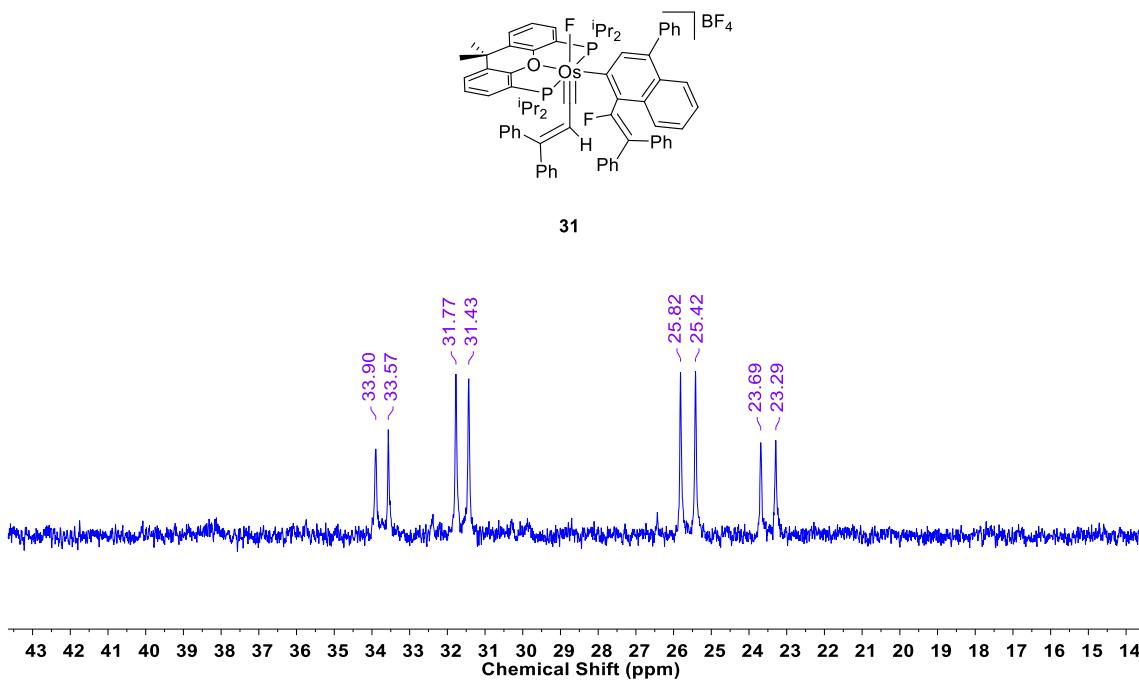


Figura 100. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **31**.

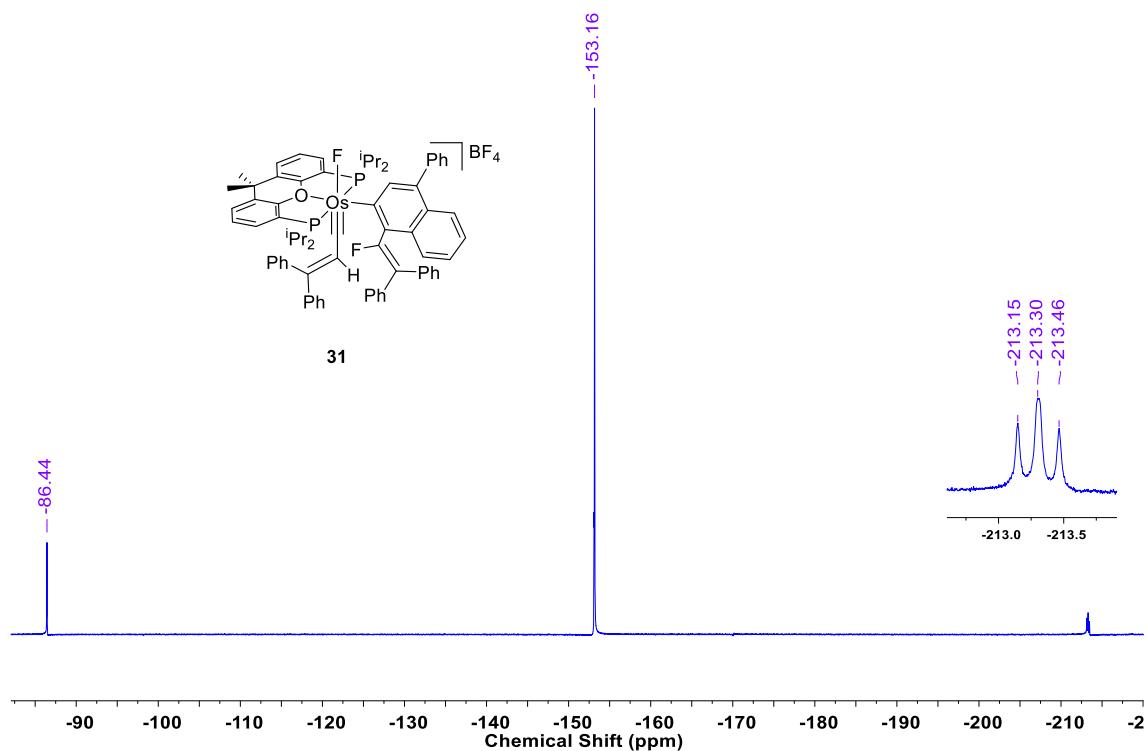


Figura 101. Espectro RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.38 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de **31**.

