

Virginia Lezáun Alcalá

Hidruros de osmio con interacciones no clásicas: Reacciones de activación C-H

Departamento
Química Inorgánica

Director/es

OLÍVÁN ESCO, MONTSERRAT
ESTERUELAS RODRIGO, MIGUEL ÁNGEL

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



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

HIDRUROS DE OSMIO CON INTERACCIONES NO CLÁSICAS: REACCIONES DE ACTIVACIÓN C-H

Autor

Virginia Lezáun Alcalá

Director/es

OLÍVÁN ESCO, MONTSERRAT
ESTERUELAS RODRIGO, MIGUEL ÁNGEL

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Inorgánica

2018



Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

Hidruros de osmio con interacciones no clásicas: Reacciones de activación C-H

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

VIRGINIA LEZÁUN ALCALÁ

Zaragoza, 2018

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

y

Montserrat Oliván Esco, 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: *"Hidruros de osmio con interacciones no clásicas: Reacciones de activación C-H"* ha sido desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, a 29 de mayo de 2018

Fdo. Dra. Montserrat Oliván

Fdo. Prof. Miguel A. Esteruelas

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

✓ *A Capped Octahedral MHC₆ Compound of a Platinum Group Metal.* B. Eguillor, M. A. Esteruelas, V. Lezáun, M. Oliván, E. Oñate, J. Y. Tsai, C. Xia, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9106-9110.

✓ *Elongated Dihydrogen versus Compressed Dihydride in Osmium Complexes.* B. Eguillor, M. A. Esteruelas, V. Lezáun, M. Oliván, E. Oñate, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1526-1530.

✓ *Osmium Hydride Acetylacetonate Complexes and Their Application in Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols and Amines and for the Dehydrogenation of Cyclic Amines.* M. A. Esteruelas, V. Lezáun, A. Martínez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2017**, 36, 2996-3004.

✓ *Tuning the Nature and Formation of Bis(dihydrogen)–Osmium Species.* M. A. Esteruelas, M. P. Gay, V. Lezáun, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2018**, 37, 367-379.

A mis padres y a mi hermana

Abreviaturas	I
Introducción	
I.1. Introducción.	1
I.2. Objetivos de la Tesis.	7
I.3. Estructura de la Tesis.	8
Discusión de Resultados	
1. Preparación de un compuesto octaédrico apicado MHC_6 de osmio	
1.1. Introducción.	9
1.2. Preparación y caracterización del complejo MHC_6 .	10
1.3. Protonación del compuesto MHC_6 .	13
1.4. Estudio del papel del contranión en el mecanismo de la reacción.	16
1.5. Conclusiones.	23
2. Control en la formación de complejos dihidrógeno elongado frente a la de complejos dihidruro comprimido	
2.1. Introducción.	25
2.2. Preparación de los complejos dihidruro comprimido.	27
2.3. Reactividad de los complejos dihidruro comprimido.	31
2.4. Conclusiones.	43
3. Controlando la naturaleza de especies $Os(\eta^2-H_2)_2$	
3.1. Introducción.	45

3.2. Formación y caracterización de un complejo dihidrógeno tipo Kubas-dihidrógeno elongado.	47
3.3. Comportamiento del complejo 16 en disolventes orgánicos habituales.	55
3.4. Conclusiones.	61
4. Complejos hidruro-acetilacetonato de osmio y su aplicación en reacciones de acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes y aminas sin aceptor y de deshidrogenación de aminas cíclicas	
4.1. Introducción.	63
4.2. Preparación y caracterización de los precursores catalíticos.	66
4.3. Formación catalítica de iminas con eliminación de hidrogeno molecular.	73
4.4. Deshidrogenación catalítica de aminas cíclicas.	78
4.5. Conclusiones.	80
Conclusiones Generales	83
Parte Experimental	
E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos.	85
E.2. Materiales.	86

E.3. Análisis de rayos-X.	86
E.4. Cálculos computacionales	88
E.5. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos.	88
Síntesis de <i>N,N'</i> -difeníl-1,2-diaminobenceno.	88
Reacción de [Ph ₂ BImH]Cl con tetrafluoroborato de sodio.	
Intercambio de anión.	89
Preparación de OsH{κ ² -C,C-(PhBIm-C ₆ H ₄)} ₃ (2).	89
Protonación de OsH{κ ² -C,C-(PhBIm-C ₆ H ₄)} ₃ (2) con HBF ₄ :	
Preparación de [Os{κ ² -C,C-(PhBIm-C ₆ H ₄)}(Ph ₂ BIm) ₂]BF ₄ (3).	91
Reacción de OsH ₆ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (1) con [Ph ₂ BImH]BF ₄ : Preparación	
de OsH ₂ {κ ³ -C,C,C-(C ₆ H ₄ -BIm-C ₆ H ₄)}(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (4).	93
Reacción de OsH ₆ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (1) con [Ph ₂ BImH]Cl.	95
Preparación de OsCl{κ ² -C,C-(PhBIm-C ₆ H ₄)}(η ² -H ₂)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂	
(5).	96
Reacción de OsH ₂ {κ ³ -C,C,C-(C ₆ H ₄ -BIm-C ₆ H ₄)}(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (4) con	
HCl.	98
Reacción de OsH ₆ (P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (1) con 2-fenoxi-6-fenilpiridina:	
Preparación de OsH ₂ (C ₆ H ₄ -py-O-C ₆ H ₄)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (8).	98
Reacción de OsH ₂ (C ₆ H ₄ -py-C ₆ H ₄)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (7) con HBF ₄ ·OEt.	
Preparación de [OsH ₂ (C ₆ H ₄ -py-Ph)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (9).	100
Reacción de OsH ₂ (C ₆ H ₄ -py-O-C ₆ H ₄)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂ (8) con HBF ₄ ·OEt ₂ .	
Preparación de [Os(C ₆ H ₄ -py-OPh)(η ² -H ₂)(P ^{<i>i</i>} Pr ₃) ₂]BF ₄ (10).	101

Reacción de $[\text{OsH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-Ph})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (9) con CH_3CN : Preparación de $[\text{OsH}(\text{NCCH}_3)_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (11).	103
Reacción de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (10) con CH_3CN : Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (12).	104
Reacción de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (10) con PhCN . Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NCPH})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (13).	106
Reacción de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (10) con H_2 . Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (14).	108
Reacción del complejo $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (15) con HBF_4 . Síntesis de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (16).	109
Síntesis de $\text{Os}(\text{OTf})(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (17).	110
Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (16) con acetona: Síntesis de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})\{\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (18).	112
Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (16) con acetonitrilo.	113
Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (16) con tolueno.	114
Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (16) con <i>p</i> -xileno.	115

Reacción de $\text{Os}(\text{OTf})(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (17) con tolueno: Síntesis de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^6\text{-tolueno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{OTf}$ (20).	115
Reacción de $\text{Os}(\text{OTf})(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (16) con <i>p</i> -xileno: Síntesis de $\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})\{\eta^6\text{-p-xileno}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{OTf}$ (21).	117
Reacción del complejo $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (1) con acetilacetona. Síntesis de $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (23).	118
Síntesis de $[\text{OsH}_2(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{OTf}$ (24).	119
Reacción de $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (22) con acetilacetona: Síntesis de $\text{OsH}_2\text{Cl}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (25).	121
Reacción de $\text{OsH}_2\text{Cl}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (25) con acetilacetona: Síntesis de $\text{Os}(\text{acac})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (26).	123
Optimización del catalizador.	124
Procedimiento general para la <i>N</i> -alquilación de aminas con alcoholes catalizada por el complejo $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (23).	124
Procedimiento general para las reacciones de deshidrogenación de aminas cíclicas catalizadas por el complejo $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (23).	127
Referencias	129

α	Indicador de posición (primera) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
Å	Ångström, 10^{-10} m
Ac	Acetato
acac	Acetilacetato
AIM	Teoría de Átomos en Moléculas (<i>Atoms In Molecules</i>)
APT	Técnica de RMN de ^{13}C (<i>Attached Proton Test</i>)
arom	Aromático
ATR	Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
β	Indicador de posición (segunda) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia
BIm	Bencimidazolio
$^{\circ}\text{C}$	Grado Celsius
<i>cis</i>	Indica que los sustituyentes están dispuestos de forma <i>cisoides</i>
cm	Centímetro
Cy	Ciclohexilo, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$
d	Intensidad débil (IR), doblete (RMN), distancia
dbf(P^iPr_2) ₂	4,6-Bis(diisopropilfosfino)dibenzofurano
dd	Doblete de dobletes (RMN)
DFT	Teoría del Funcional de Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
dvt	Doblete de virtual triplete (RMN)
δ	Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)
$\Delta\nu$	Diferencia de desplazamiento máxima entre dos picos en Hz

	(RMN)
ΔG	Energía libre de Gibbs de activación
η	Indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal
f	Intensidad fuerte (IR)
o	Grados
g	Gramos
h	Horas
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o más enlaces (<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HRMS	Espectroscopía de Masas de Alta Resolución (<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>)
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace (<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>)
Hz	Hercio
$i\text{Pr}$	Isopropilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
INEPT	Secuencia de pulsos (RMN) (<i>Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer</i>)
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento (RMN)
κ	Indicador de hapticidad de un ligando, número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace

K	Kelvin
kcal	Kilocaloría
KV	Kilovoltio
KW	Kilovatio
L	Ligando dador de dos electrones
μL	Microlitro
M	Centro metálico, molaridad
m	Intensidad media (IR), multiplete (RMN), metro
<i>m-</i>	meta-, indica la posición de sustitución 1,3- en un anillo aromático
mA	Miliamperio
Me	Metilo, -CH ₃
mg	Miligramo
MHz	Megahercios
min	Minuto, mínimo (RMN)
mL	Mililitro
mmol	Milimoles
mol	Moles
ms	Milisegundos
MS	Espectrometría de masas (<i>Mass Spectrometry</i>)
m/z	Relación masa-carga
v	Frecuencia de enlace (IR)

N	Constante de acoplamiento virtual
NBO	Orbitales Naturales de Enlace (<i>Natural Bond Orbitals</i>)
NHC	Carbeno N-Heterocíclico
o-	orto-, indica la posición de sustitución 1,2- en un anillo aromático
ohm	Ohmios
ORTEP	Representación de la estructura molecular determinada por rayos X (<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>)
OTf	Triflato, CF ₃ SO ₃ ⁻
p-	para-, indica la posición de sustitución 1,4- en un anillo aromático
PGP	κ^4 - ^t Bu ₂ PCH ₂ CH{N(Me)CH=}CH(CH ₂) ₂ P ^t Bu ₂
Ph	Fenilo, -C ₆ H ₅
ppm	Partes por millón (RMN)
py	Piridina
R	Sustituyente alquilo
r _{bp}	Radio covalente de los electrones del enlace C-H
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN), segundo
t	Triplete (RMN)
td	Triplete de dobletes (RMN)
^t Bu	<i>terc</i> -Butilo
T ₁	Tiempo de relajación espín-red (RMN)
TOF	Frecuencia de conversión (<i>Turnover Frequency</i>)

<i>trans</i>	Indica que los sustituyentes están dispuestos de forma <i>transoide</i>
u.a.	Unidad arbitraria
vt	Virtual triplete
xant(P ⁱ Pr ₂) ₂	9,9-Dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno

Introducción

I.1. Introducción.

El ligando hidruro tiene el menor número de electrones de valencia posibles, dando lugar a enlaces sencillos metal-hidruro muy fuertes.¹ En 1931 Hieber y colaboradores describieron el primer hidruro molecular,² el compuesto $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ y pocos años después, en 1937, estos mismos autores publicaron la preparación del complejo $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (Figura I.1.a).³ Sin embargo, la propuesta de la existencia de enlaces M-H fue muy discutida y no fue hasta 1955, con la preparación del primer hidruro organometálico de un metal de transición sin ligandos carbonilo, el complejo Cp_2ReH (Figura I.1.b),⁴ por Wilkinson y Birmingham, cuando se aceptó su existencia. Más adelante, en 1984, Kubas y colaboradores describieron la preparación de los complejos $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{R} = \textit{i}\text{Pr}, \text{Cy}$), los primeros derivados con una molécula de hidrógeno coordinada al centro metálico (Figura I.1.c).⁵ Este descubrimiento fue un hito en la química de los complejos hidruro de metales de transición y revolucionó el estudio de este tipo de complejos.⁶

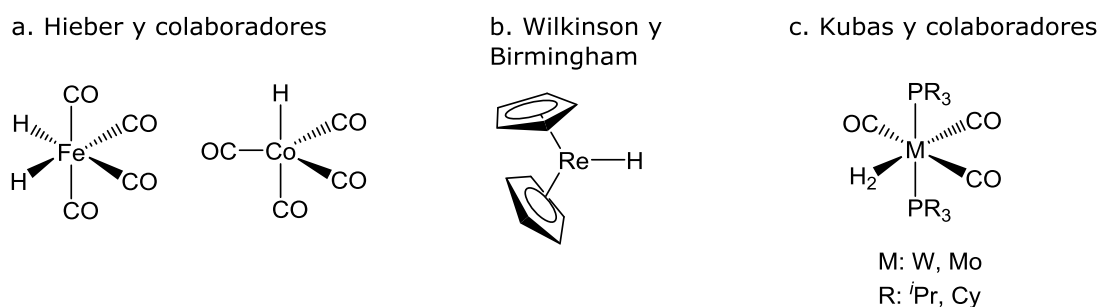


Figura I.1: Ejemplos de los primeros compuestos de metales de transición con ligandos hidruro y dihidrógeno.

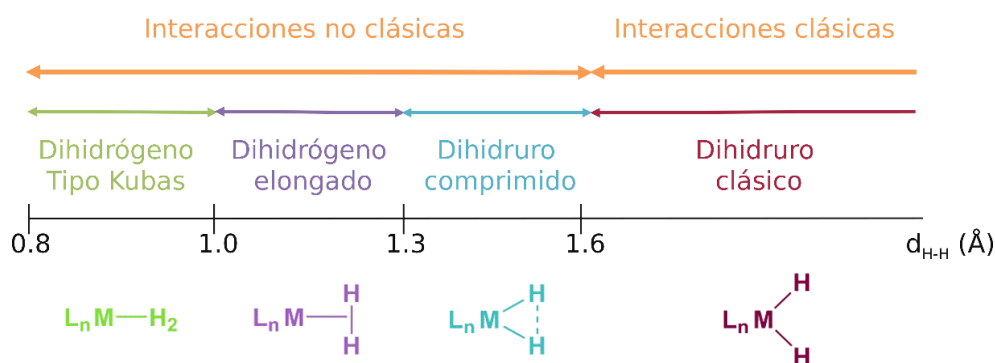
La interacción metal-dihidrógeno es débil, a diferencia del enlace M-H. Las formas metal-dihidrógeno y metal-dihidruro son las dos partes del mismo equilibrio redox (Ecuación I.1). En este equilibrio la naturaleza del metal juega un papel importante. Así, metales π básicos favorecen la ruptura de la molécula de H_2 para dar la forma oxidada dihidruro, mientras que metales con una menor basicidad π estabilizan la forma reducida dihidrógeno.⁷



Se definen como complejos polihidruro aquellos compuestos que poseen el suficiente número de átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico de un fragmento L_nM para formar, al menos, dos tipos distintos de ligandos. Dependiendo de la distancia entre los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico, estos ligandos se pueden clasificar en cuatro tipos (Esquema I.1): a) dihidruros clásicos, cuando la distancia entre los átomos de hidrógeno es mayor de 1.6 Å, b) dihidruros comprimidos, si la distancia se encuentra en el rango comprendido entre 1.3 Å y 1.6 Å, c) dihidrógenos elongados, cuando la separación tiene un valor entre 1.0 Å y 1.3 Å y d) dihidrógenos de tipo Kubas si la distancia está en el rango comprendido entre 0.8 Å y 1.0 Å. Se denominan interacciones no clásicas a aquellas que ocurren alrededor de la esfera de coordinación de un metal entre átomos de hidrógeno cuya distancia es inferior a 1.6 Å.

La diferencia entre dihidrógeno elongado y dihidruro comprimido es todavía considerada un problema formal por muchos investigadores, dado que en estas especies el coste energético de mover los dos átomos de hidrógeno entre 1.0 y 1.6 Å es en muchos casos inferior a 4 kcal·mol⁻¹. La

principal diferencia entre ellos es la barrera para la activación de la rotación combinada de ambos átomos de hidrógeno, alrededor del eje del enlace M-H₂; menor de 8 kcal·mol⁻¹ en dihidrógenos elongados y entre 8 y 12 kcal·mol⁻¹ para los dihidruros comprimidos.⁸



Esquema I.1: Clasificación de los complejos L_nMH_2 en función de la distancia H-H.

Una característica destacada de los complejos polihidruro son los movimientos combinados de los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico. Estos intercambios de posición están térmicamente activados y tienen lugar con barreras de activación que son mucho más bajas que las que implican los movimientos del resto de ligandos de los complejos. Además de los procesos de intercambio de posición activados térmicamente, en algunos polihidruros se observan procesos de acoplamiento por intercambio cuántico.⁹ La masa, la geometría, la rigidez y el tamaño de los co-ligandos pesados determinan la geometría del esqueleto del polihidruro y previenen los intercambios de posición de éstos.

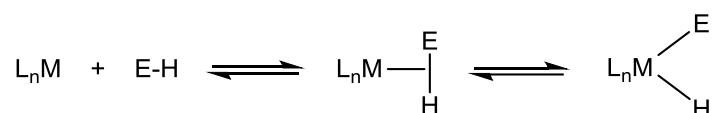
Los polihidruros saturados tienen la capacidad de perder hidrógeno molecular para dar especies insaturadas, que coordinan y posteriormente activan enlaces σ , entre los que se incluyen enlaces B-H, C-H, Si-H, N-H y

O-H. El estudio de la activación de estos enlaces tiene gran relevancia, ya que está directamente implicada en distintas reacciones orgánicas de gran interés. Así, la activación de enlaces B-H es una etapa fundamental en procesos tales como la borilación de moléculas orgánicas¹⁰ y el deshidroacoplamiento de amoniacoborano.¹¹ La activación C-H es un tópico clásico en química organometálica debido a su conexión con la funcionalización de sustratos orgánicos no activados.¹² La ruptura de enlaces Si-H está directamente relacionada con procesos tales como la hidrosililación de moléculas orgánicas insaturadas, la síntesis directa de clorosilanos y el acoplamiento SiH/OH.¹³ La activación de enlaces N-H promovida por metales del grupo del platino es una etapa clave en reacciones de hidroaminación de moléculas orgánicas insaturadas¹⁴ y en el uso de amoniacoborano en catálisis homogénea.¹⁵ Por último, la ruptura de enlaces O-H mediada por complejos metálicos tiene un gran potencial en procesos alternativos para la conversión de energía solar,¹⁶ en particular en el proceso de ruptura del agua.¹⁷

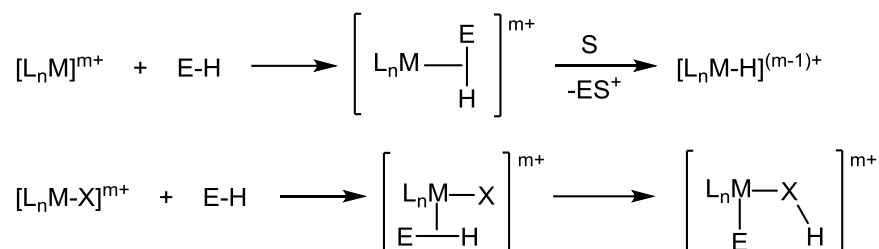
La coordinación de un enlace σ E-H a un metal de transición implica la donación σ del orbital σ del enlace coordinado a orbitales vacíos del metal y retrodonación del metal a orbitales vacíos $\sigma^*(EH)$. Los centros metálicos nucleófilos favorecen la retrodonación, lo que resulta en la adición homolítica del enlace E-H al centro metálico, mientras que los centros metálicos electrófilos aumentan la donación σ al metal, promoviendo la ruptura heterolítica del enlace E-H. El aceptor del catión puede ser una base de Lewis externa, incluyendo el disolvente de la reacción, un ligando hidruro o un grupo en la esfera de coordinación del metal con pares de electrones libres (Esquema I.2). Una tercera forma de ruptura es la metátesis de

enlace σ , que implica la transferencia de E o H desde H o E a otro ligando R de forma concertada a través de un estado de transición de cuatro centros y cuatro electrones (dos del enlace M-R y dos del enlace E-H), evitando reacciones de adición oxidante y eliminación reductora para efectuar el intercambio de ligandos.¹⁸

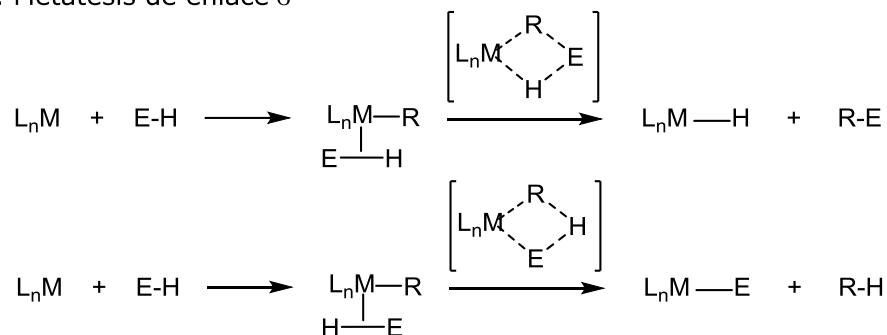
1. Ruptura homolítica



2. Ruptura heterolítica



3. Metátesis de enlace σ



Esquema I.2: Tipos de ruptura del enlace E-H en las reacciones de activación de enlaces σ .

El descubrimiento de los complejos dihidrógeno, unido al interés por el estudio del comportamiento de los ligandos hidruro en disolución y de sus reacciones de activación de enlaces σ , han convertido a los complejos polihidruro de los metales del grupo del platino en una de las familias más relevantes dentro de la química de metales de transición en las últimas

décadas. Dentro de esta amplia familia destacan los polihidruros de osmio.¹⁹ Las razones para esta relevancia son varias: el osmio favorece estructuras clásicas con el metal en altos estados de oxidación (4 y 6) y enlaces $M(\eta^2-H_2)$ fuertes debido a su carácter reductor y a su marcada capacidad de retrodonación π . Como consecuencia, los polihidruros de osmio tienen un rango de estequiometrías y estructuras más amplio que el resto de metales del grupo del platino.

Los derivados polihidruro de osmio tienen una reactividad muy rica en procesos de activación de enlaces σ , destacando las reacciones de activación de enlaces C-H.¹⁹ Este tipo de reacciones están generalmente promovidas por complejos metálicos en bajo estado de oxidación y el empleo de complejos metálicos en alto estado de oxidación es poco habitual, en particular el de derivados hidruro. Dependiendo de la naturaleza de la molécula orgánica que se activa, podemos clasificar los procesos de activación C-H en: I) activación directa de enlaces C-H; II) activación de enlaces C-H asistida por efecto quelato y III) activación de enlaces C-H de sales de imidazolio y bencimidazolio, lo que conduce la formación de complejos con carbenos *N*-heterocíclicos.

La importancia de las reacciones de activación C-H en la química orgánica actual está contribuyendo a estimular los estudios de reactividad de complejos polihidruro, a pesar de que su química sea compleja desde un punto de vista conceptual y experimental. Otros factores relevantes que pueden contribuir al desarrollo de la química de polihidruros son descubrimientos recientes, tales como la posibilidad de generar metalatrinems, que pueden ser un nuevo tipo de inhibidores de β -lactamasas, mediante la activación del enlace N-H de 2-acetidinonas.²⁰

Adicionalmente, y en la búsqueda de nuevas moléculas con propiedades anticancerígenas, la activación de enlaces N-H, O-H y N-C de nucleobases promovida por hexahidruros de osmio,²¹ así como la capacidad de algunos ligandos hidruro de formar enlaces de hidrógeno²² hacen prever el florecimiento de una nueva área de investigación. Finalmente, el uso reciente de polihidruros para la preparación de nuevos tipos de complejos con aplicaciones en ciencia de materiales abre la puerta a un nuevo campo.²³ Por tanto, la química de los polihidruros de los metales del grupo del platino se encuentra todavía lejos de su completo desarrollo. A diferencia de otras áreas más maduras, ofrece nuevos retos conceptuales y al mismo tiempo la posibilidad de interacción con otros campos, lo que hace prever avances prometedores en un futuro próximo.

I.2. Objetivos la Tesis.

Conocer y entender las interacciones no clásicas entre los átomos de hidrógeno coordinados a un metal de transición es fundamental para aproximarse al problema de la activación de enlaces σ , que es esencial para diseñar nuevos y más eficientes catalizadores de reacciones de interés en síntesis orgánica y aquellas relacionadas con el desarrollo de energías renovables. Pensando en la activación de enlaces C-H como la reacción clave en este tipo de procesos catalíticos, al inicio del presente trabajo nos propusimos como objetivo científico encontrar evidencias experimentales de la existencia de una frontera entre dihidrógenos elongados y dihidruros comprimidos y establecer pautas de reactividad que permitiesen distinguir entre ambos tipos de especies.

I.3. Estructura de la Tesis.

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

El **Capítulo 1** recoge la entrada al complejo $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$, el primer derivado de tipo MHC_6 de un metal del grupo del platino, su comportamiento frente a HBF_4 , así como las diferentes rutas sintéticas tendentes a su formación. En el **Capítulo 2** se muestra cómo pequeñas modificaciones en los co-ligandos de complejos de osmio con dos átomos de hidrógeno coordinados determinan la naturaleza dihidrógeno elongado frente a dihidruro comprimido de éstos y la influencia en su reactividad. El **Capítulo 3** ahonda en la influencia de los ligandos quelato en la formación y naturaleza de complejos OsH_4 con dos unidades bis(dihidrógeno), así como en su comportamiento químico. Por último, en el **Capítulo 4** se describe la preparación de nuevos polihidruros de osmio que contienen el ligando acetilacetonato y su aplicación en reacciones de acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes y aminas, y para la deshidrogenación de aminas cíclicas.

Discusión de resultados

Capítulo 1:

**Preparación de un compuesto
octaédrico apicado MHC_6 de osmio**

1.1. Introducción.

Los complejos de metales de transición que contienen únicamente carbono e hidrógeno como átomos dadores en la esfera de coordinación forman la familia de compuestos organometálicos de "sangre azul", que han jugado un papel determinante en el desarrollo conceptual de la química actual. Estos compuestos son estabilizados por un centro metálico en bajo estado de oxidación y su número de coordinación es normalmente cuatro, cinco o seis.²⁴

El estado de oxidación del centro metálico determina el número de coordinación y la geometría de los complejos. Ligandos oxidantes como oxígeno y halogenuros, en particular fluoruro y cloruro, estabilizan altos estados de oxidación. Ligandos hidruro, cuya influencia estérica es mínima, también son buenos para conseguir altos índices de coordinación.²⁵ A excepción del grupo metilo²⁶ y de combinaciones ciclopentadienilo-hidruro,²⁷ ligandos carbono dadores no suelen estabilizar compuestos organometálicos de "sangre azul" en alto estado de oxidación y números de coordinación superiores a seis.

Se conocen compuestos organometálicos heptacoordinados de "sangre azul" para metales de los grupos 5 y 6, con un núcleo MC_7 , estabilizados por ligandos isocianuro lineales. Ellis y colaboradores han descritos derivados homolépticos heptakis(isocianuro) vanadio(I), niobio(I) y tántalo(I). Aunque el poliedro más común para el número de coordinación siete es la bipirámide pentagonal,²⁸ el núcleo VC_7 presenta una forma de prisma trigonal distorsionado monoapicado.²⁹ Sin embargo, el núcleo TaC_7 se describe mejor como un octaedro apicado altamente distorsionado en

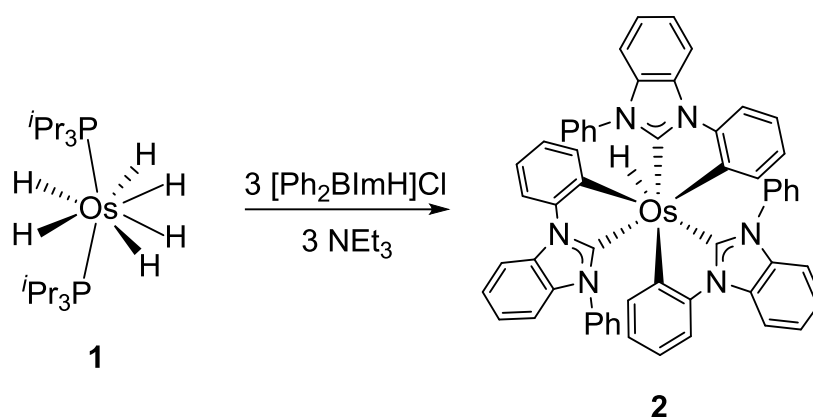
vez de un prisma trigonal apicado.³⁰ Los derivados análogos heptakis(isocianuro) cromo(II), molibdeno(II) y tungsteno(II) han sido descritos por los grupos de Lippard,³¹ Walton³² y San Filippo.³³ Para estos compuestos se ha observado una disposición octaédrica apicada o de prisma trigonal apicado de simetría C_{2v} , dependiendo del centro metálico y del sustituyente del isocianuro.

Este capítulo describe la preparación de un complejo organometálico heptacoordinado de "sangre azul" con un metal del grupo del platino. Al contrario que en los metales de los grupos 5 y 6, presenta un núcleo MHC_6 y está estabilizado por tres ligandos carbeno *N*-heterocíclicos (NHC).

1.2. Preparación y caracterización del complejo MHC_6 .

Los complejos polihidruro de metales de transición tienen la capacidad de perder hidrógeno molecular para dar especies insaturadas, que coordinan y posteriormente activan enlaces σ . De acuerdo con esto, el complejo hexahidruro $OsH_6(P^iPr_3)_2$ (**1**) ha demostrado ser capaz de promover la ruptura del enlace C-H, asistida por el efecto quelato, en un amplio rango de moléculas orgánicas,³⁴ además de la activación directa del enlace C-H situado entre los átomos de nitrógeno de sales de imidazolio y bencimidazolio.³⁵ De acuerdo con esta capacidad, el complejo **1** es capaz de inducir la ortometalación de un sustituyente fenilo de cloruro de *N,N'*-difenilbencimidazolio ($[Ph_2BImH]Cl$), además de la coordinación del fragmento bencimidazolilideno. Como consecuencia de esto, el tratamiento de una disolución del complejo **1** en decalina, con 3.0 equivalentes de la sal y 3.0 equivalentes de NEt_3 , a reflujo durante 20 h, da lugar al compuesto

heptacoordinado $\text{MHC}_6 \text{ OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$ (**2** en el Esquema 1.1), que fue aislado como un sólido blanco con un rendimiento del 63%.



Esquema 1.1: Preparación del complejo **2**.

La Figura 1.1 muestra una vista de la estructura de rayos X de este complejo, mientras que la Tabla 1.1 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace. Los átomos dadores alrededor del centro metálico forman un octaedro apicado de simetría C_3 . El ligando hidruro, que se encuentra dentro del eje de simetría C_3 , está situado en el centro de la cara trigonal definida por los átomos de carbono de los carbenos. Esta disposición permite la interacción entre el orbital s y los orbitales p , formalmente vacíos, de los átomos de carbono del carbeno (Figura 1.2). De acuerdo con la simetría de la molécula, las tres distancias Os-C_{NHC} de 2.037(9) Å (Os(1)-C(1)), 2.026(8) Å (Os(1)-C(20)), y 2.063(8) Å (Os(1)-C(39)), así como las distancias Os-C_{Ph} de 2.034(7) Å (Os(2)-C(58)), 2.034(9) Å (Os(2)-C(77)), y 2.024(9) Å (Os(2)-C(96)), son estadísticamente idénticas. La geometría de este compuesto es análoga a la del complejo $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(MeIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$, preparado recientemente en nuestro grupo de investigación.³⁶ La presencia del ligando hidruro en el

complejo es consistente con una señal a -9.90 ppm en el espectro de RMN de ^1H .

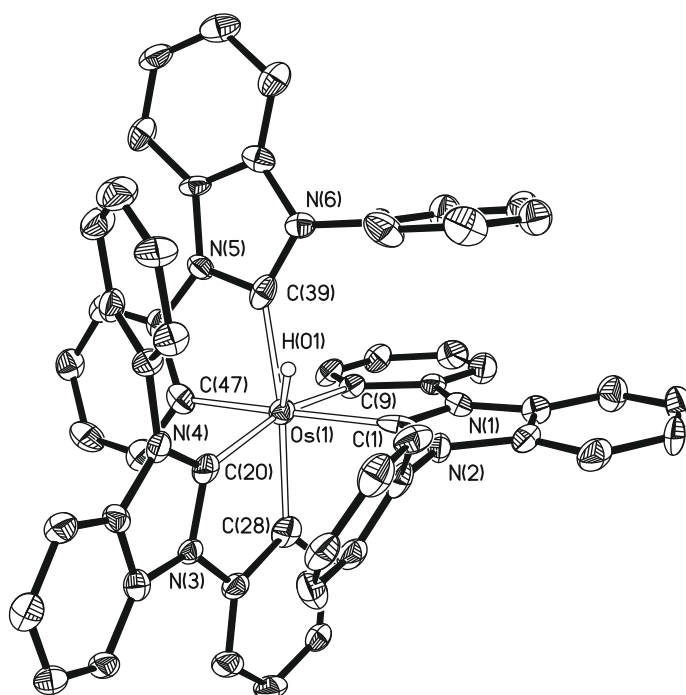


Figura 1.1: Diagrama ORTEP del complejo **2** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto el hidruro, se han omitido por claridad.

Tabla 1.1: Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados del complejo **2**:

Os(1)-C(1)	2.037(9), 2.033(7)	Os(1)-C(28)	2.147(8), 2.144(8)
Os(1)-C(9)	2.144(7), 2.158(8)	Os(1)-C(39)	2.063(8), 2.024(8)
Os(1)-C(20)	2.026(8), 2.033(8)	Os(1)-C(47)	2.161(8), 2.148(7)
C(1)-Os(1)-C(47)	163.8(3), 162.7(3)	C(1)-Os(1)-C(9)	76.1(3), 75.6(3)
C(9)-Os(1)-C(20)	163.0(3), 164.1(3)	C(20)-Os(1)-C(28)	75.4(3), 75.7(3)
C(28)-Os(1)-C(39)	160.7(3), 161.7(3)	C(39)-Os(1)-C(47)	75.4(3), 75.9(3)
C(1)-Os(1)-H(01)	71(2), 72(2)	C(9)-Os(1)-H(01)	126(2), 134(2)
C(20)-Os(1)-H(01)	70(2), 62(2)	C(28)-Os(1)-H(01)	131(2), 126(2)
C(39)-Os(1)-H(01)	68(2), 77(2)	C(47)-Os(1)-H(01)	122(2), 118(2)

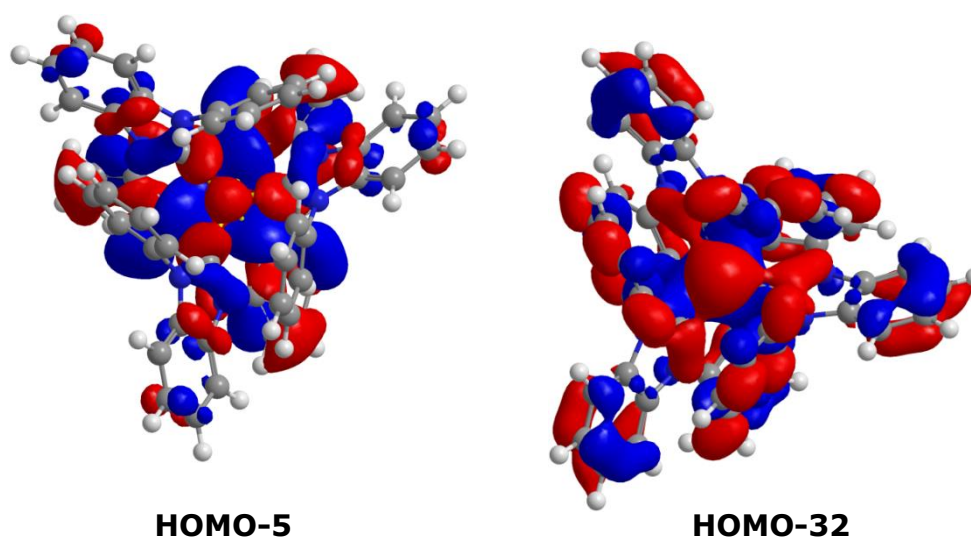
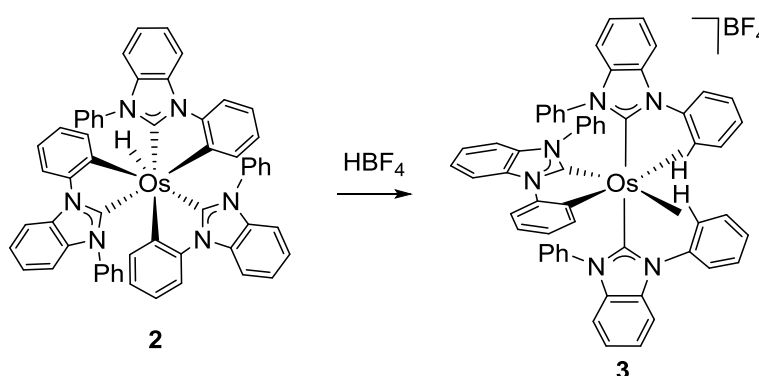


Figura 1.2: Orbitales HOMO-5 y HOMO-32 del complejo **2** calculados al nivel B3LYP/(6-31 g**+ SDD) (valor de la isosuperficie de 0.02 u.a.)

1.3. Protonación del compuesto MHC₆.

El complejo **2** tiene carácter de base de Brønsted. El tratamiento de una disolución de este complejo en diclorometano con HBF₄·OEt₂ da lugar a la sal [Os{κ²-C,C-(PhBIm-C₆H₄)}(Ph₂BIm)₂]BF₄ (**3** en el Esquema 1.2), resultado de la protonación de uno de los grupos fenilo ortometalados y la eliminación reductora del hidruro y otro grupo fenilo ortometalado.



Esquema 1.2: Protonación del complejo **2**.

Esta sal se aisló como un sólido naranja con un rendimiento del 85% y también ha sido caracterizada por difracción de rayos X. La estructura (Figura 1.3) muestra una disposición octaédrica de los ligandos alrededor del centro metálico, incluyendo las interacciones agósticas entre el átomo de osmio y los enlaces formados, que se sitúan en posición *trans* al grupo quelato ortometalado. La Tabla 1.2 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace.

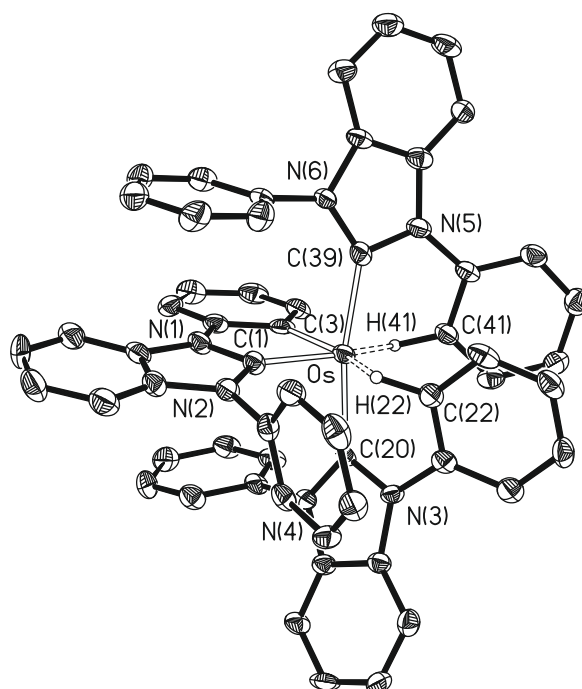


Figura 1.3: Diagrama ORTEP del catión del complejo **3** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto aquellos implicados en las interacciones agósticas, se han omitido por claridad.

Tabla 1.2: Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del complejo **3**:

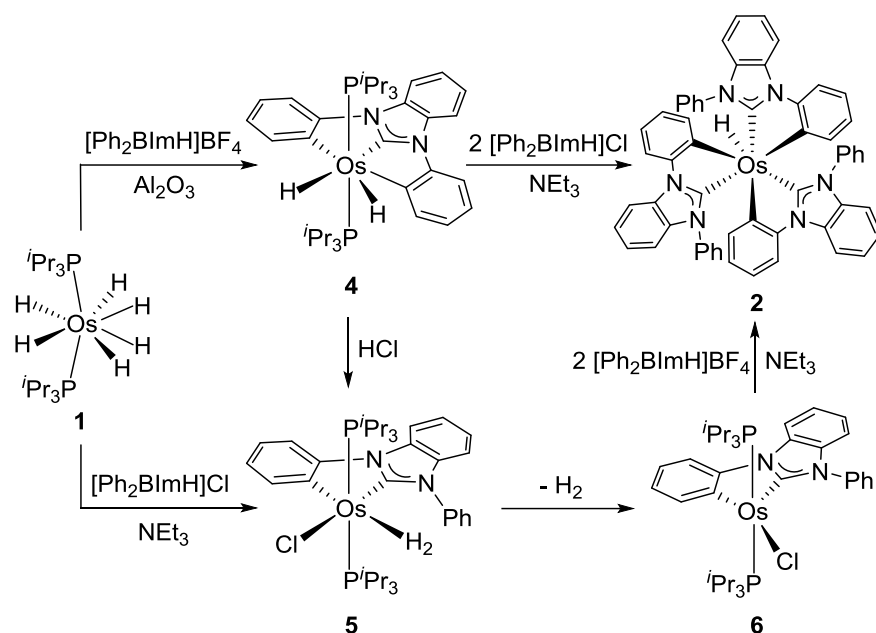
Os-C(1)	1.977(6)	Os-C(3)	2.053(6)
Os-C(20)	2.066(6)	Os-C(39)	2.053(6)
Os-H(22)	1.92(6)	Os-H(41)	1.83(6)
Os-C(22)	2.473(6)	Os-C(41)	2.452(6)
C(22)-H(22)	1.12(6)	C(41)-H(41)	1.13(6)
C(39)-Os-C(20)	169.4(2)	C(1)-Os-C(3)	78.0(2)
C(39)-Os-C(3)	85.5(5)	C(39)-Os-C(1)	100.3(2)
C(20)-Os-C(1)	88.7(2)	C(20)-Os-C(3)	102.0(2)

Las interacciones agósticas se corroboran por las distancias Os-C(22) (2.473(6) Å), Os-H(22) (1.92(6) Å) y C(22)-H(22) (1.12(6) Å) y Os-C(41) (2.452(6) Å), Os-H(41) (1.83(6) Å) y C(41)-H(41) (1.13(6) Å), que son similares a las descritas para otras interacciones agósticas Os-H-C.³⁷ Además, los valores respectivos de r_{bp} de 0.7(1) y 0.6(1) Å concuerdan bien con los calculados para otras interacciones agósticas δ .³⁸ De acuerdo con estos valores, las interacciones agósticas persisten en diclorometano deuterado a temperaturas inferiores a 223 K. Así, los espectros de RMN de ^1H a estas temperaturas presentan dos resonancias correspondientes a grupos fenilo a 1.86 y 1.49 ppm, mientras que el espectro de INEPT de ^{13}C a 213 K muestra constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ de 114 y 112 Hz para resonancias a 98.4 y 92.9 ppm, respectivamente, correspondientes a grupos fenilo. Los valores de estas constantes son alrededor de 50 Hz inferiores a los de las otras constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$. Este caso extremo de dos interacciones agósticas³⁹ está forzado por la

excepcionalmente elevada acidez de Lewis del catión de osmio(II) generado, que no tiene ninguna estabilización de tipo π .

1.4. Estudio del papel del contranión en el mecanismo de la reacción.

El anión cloruro juega un papel fundamental en la formación del complejo **2**. De acuerdo con observaciones previas, el anión influye notablemente tanto en la estequiometría del complejo resultante como en la forma de coordinación del ligando NHC, en reacciones de sales de imidazolio y bencimidazolio con polihidruros de metales del grupo del platino.⁴⁰ Así, la reacción del complejo hexahidruro **1** con $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{BF}_4$ en decalina, a 190 grados, durante 4 h y en presencia de alúmina⁴¹ conduce al complejo dihidruro de osmio(IV) $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-BIm-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{]BF}_4$ (**4** en el Esquema 1.3), resultado de la activación de un enlace *orto*-CH de los dos sustituyentes fenilo. Este compuesto es también destacable por dos razones: 1) es la primera especie que contiene un ligando dianiónico C,C,C-pinza en la química del osmio⁴² y 2) la ortometalación de dos sustituyentes fenilo no tiene precedentes para sales de *N,N'*-difenilbencimidazolio y sólo ha sido descrito un ejemplo para sales de *N,N'*-(diaril)imidazolio.⁴³ Además, esto demuestra la versatilidad de este ligando NHC, que puede estabilizar especies altamente insaturadas por medio de interacciones agósticas y actuar como ligando monodentado neutro,⁴⁴ quelato monoaniónico,⁴⁵ o pinza dianiónico mediante activaciones C-H reversibles de los grupos fenilo.



Esquema 1.3: Síntesis de los complejos **4**, **5** y **6** y formación del complejo **2** a partir de los complejos **4** y **6**.

El complejo **4**, que fue aislado en forma de cristales incoloros con un rendimiento del 49 %, pudo ser caracterizado por difracción de rayos X. La Figura 1.4 muestra la estructura del complejo **4** mientras que la Tabla 1.3 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace. La estructura prueba la formación del ligando pinza con los grupos fenilo activados situados en una disposición pseudo *trans* ($C(9)-Os-C(15) = 144.92(15)^\circ$) (Figura 1.4). En contraste con **2**, la geometría de coordinación alrededor del centro metálico puede racionalizarse como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina axiales y los ligandos hidruro, separados por una distancia de $1.63(4) \text{ \AA}$, situados en el plano ecuatorial junto con el ligando pinza, que actúa con ángulos $C_{arilo}-Os-C_{arilo}$ de $144.92(15)^\circ$ ($C(9)-Os-C(15)$) y $C_{arilo}-Os-C_{NHC}$ de $72.85(15)^\circ$ ($C(1)-Os-C(9)$) y $72.54(15)^\circ$ ($C(1)-Os-C(15)$).

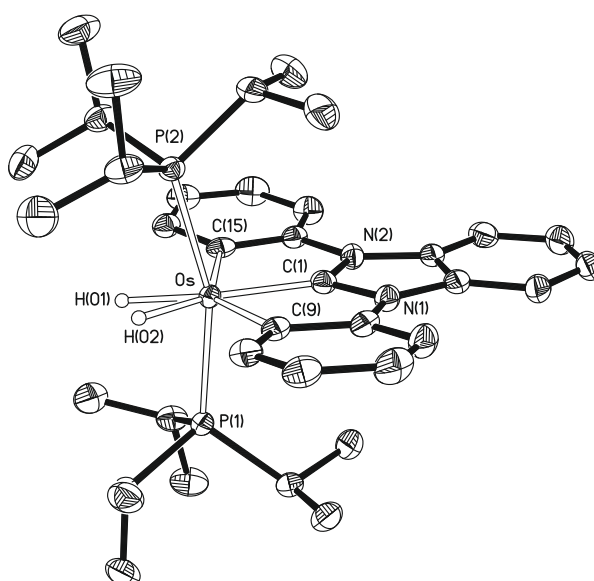


Figura 1.4: Diagrama ORTEP del complejo **4** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto los hidruros, se han omitido por claridad.

Tabla 1.3: Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados del complejo **4**:

Os-P(1)	2.3851(10)	Os-P(2)	2.3803(10)
Os-C(1)	1.982(4)	Os-C(9)	2.169(4)
Os-C(15)	1.173(4)	H(01)-H(02)	1.63(4)
P(1)-Os-P(2)	161.58(3)	C(1)-Os-C(9)	72.85(15)
C(1)-Os-C(15)	72.54(15)	C(9)-Os-C(15)	144.92(15)
P(1)-Os-C(1)	96.10(12)	P(2)-Os-C(1)	102.20(12)
P(1)-Os-C(9)	96.31(10)	P(2)-Os-C(9)	91.14(11)
P(1)-Os-C(15)	92.87(10)	P(2)-Os-C(15)	90.62(10)

A temperatura ambiente, los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en benceno deuterado, son consistentes con su estructura de rayos X, mostrando ligandos hidruro, grupos fenilo metalados y ligandos fosfina equivalentes. Así, el espectro de RMN de ^1H contiene un único

triplete a -5.96 ppm con una constante de acoplamiento J_{H-P} de 19.0 Hz asignado a los ligandos hidruro. El espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ muestra un único triplete a 149.8 ppm con una constante de acoplamiento J_{C-P} de 6.3 Hz asignado al átomo de carbono metalado de los grupos fenilo activados y el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ contiene un singlete a 10.5 ppm para las fosfinas.

El complejo **4** es un intermedio en la formación del complejo **2**. De acuerdo con esto, el tratamiento de disoluciones del complejo **4** con 2.0 equivalentes de $[Ph_2BImH]Cl$ y 2.0 equivalentes de NEt_3 a reflujo da lugar también al complejo **2**. La cuestión es: ¿cuál es el papel del anión cloruro? En la búsqueda de información en esta dirección y con intención de obtener algunos intermedios del mecanismo, se trató el complejo **1** con 1.0 equivalente de $[Ph_2BImH]Cl$ y 2.0 equivalentes de NEt_3 en tolueno a reflujo. Bajo estas condiciones, se obtiene una mezcla del derivado cloruro-dihidrógeno de osmio(II) $OsCl\{\kappa^2-C,C-(PhBIm-C_6H_4)\}(\eta^2-H_2)(P^iPr_3)_2$ (**5**) y de la especie pentacoordinada $OsCl\{\kappa^2-C,C-(PhBIm-C_6H_4)\}(P^iPr_3)_2$ (**6**), resultado de la disociación de la molécula de hidrógeno. Dado que la diferencia en la estequiometría entre **4** y **5** es una molécula de HCl, la adición de HCl disuelto en tolueno a una disolución del complejo **4** conduce, como cabía esperar, al complejo **5**, que pierde la molécula de hidrógeno coordinada para dar el complejo **6**. Tanto **5** como **6** son intermedios en la formación del complejo **2**. El tratamiento de la mezcla en decalina con 2.0 equivalentes de $[Ph_2BImH]BF_4$ y 2.0 equivalentes de NEt_3 a reflujo, da lugar al derivado **2** (Esquema 1.3). Estas reacciones sugieren que el papel del anión cloruro es estabilizar el intermedio pentacoordinado de osmio(II) **6**: la

capacidad π -dadora del anión cloruro cancela parcialmente el carácter insaturado del centro metálico.

Los complejos **5** y **6** co-cristalizan por difusión de metanol en una disolución en tolueno de estos complejos para dar cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X. Las Figuras 1.5 y 1.6 muestran las estructuras de los dos compuestos, mientras que las Tablas 1.4 y 1.5 recogen una selección de distancias y ángulos de enlace. La geometría alrededor del átomo de osmio del complejo **5** se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en posición *trans*. En el plano perpendicular, el ligando cloruro se sitúa *trans* al átomo de carbono del carbeno, de acuerdo con el carácter π -aceptor de la unidad bencimidazolilideno.^{35d} La geometría alrededor del átomo de osmio de **6** se puede describir como una bipirámide trigonal distorsionada con los ligandos fosfina en posiciones apicales y con los ligandos situados en el plano ecuatorial dispuestos en forma de Y: $76.5(3)^\circ$ (C-Os-C), $120.62(18)^\circ$ (Cl-Os-C_{arilo}) y $162.87(19)^\circ$ (Cl-Os-C_{BIm}).

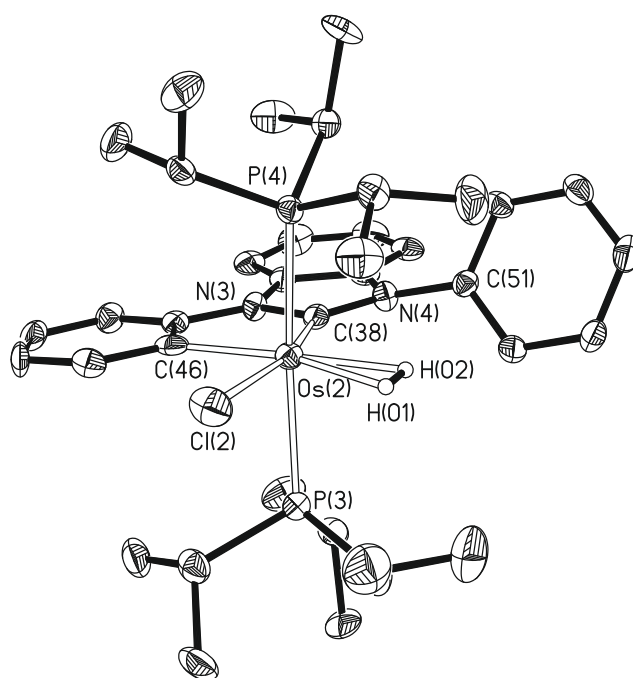


Figura 1.5: Diagrama ORTEP del complejo **5** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto H(01) y H(02), se han omitido por claridad.

Tabla 1.4: Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados del complejo **5**:

Os(2)-P(3)	2.3905(17)	Os(2)-P(4)	2.3904(17)
Os(2)-C(38)	1.971(7)	Os(2)-C(46)	2.081(7)
Os(2)-Cl(2)	2.5104(18)	H(01)-H(02)	0.73(8)
P(3)-Os(2)-P(4)	167.51(6)	C(38)-Os(2)-C(46)	77.3(3)
C(38)-Os(2)-Cl(2)	165.91(19)	C(46)-Os(2)-Cl(2)	88.65(19)
P(3)-Os(2)-Cl(2)	85.08(6)	P(4)-Os(2)-Cl(2)	85.53(6)
P(3)-Os(2)-C(38)	96.23(18)	P(4)-Os(2)-C(38)	94.88(18)
P(3)-Os(2)-C(46)	91.93(17)	P(4)-Os(2)-C(46)	96.07(17)

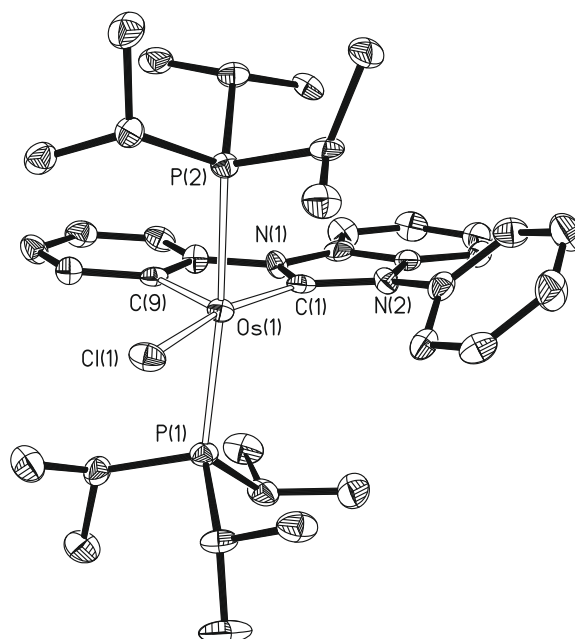


Figura 1.6: Diagrama ORTEP del complejo **6** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Tabla 1.5: Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del complejo **6**:

Os(1)-P(1)	2.4161(17)	Os(1)-P(2)	2.4083(16)
Os(1)-C(1)	1.931(6)	Os(1)-C(9)	2.026(6)
Os(1)-Cl(1)	2.4496(16)		
P(1)-Os(1)-P(2)	171.34(6)	C(1)-Os(1)-C(9)	76.5(3)
C(1)-Os(1)-Cl(1)	162.87(19)	C(9)-Os(1)-Cl(1)	120.62(18)
P(1)-Os(1)-Cl(1)	85.02(6)	P(2)-Os(1)-Cl(1)	86.42(5)
P(1)-Os(1)-C(1)	95.91(18)	P(2)-Os(1)-C(1)	92.65(18)
P(1)-Os(1)-C(9)	89.17(17)	P(2)-Os(1)-C(9)	94.08(17)

La presencia del ligando dihidrógeno en **5** también está apoyada por el espectro de RMN de ^1H en diclorometano deuterado, que contiene la resonancia característica para un dihidrógeno a -4.27 ppm, con un valor de $T_1(\text{min})$ a 400 MHz y 213 K de 15 ± 1 ms. Este valor corresponde a una

distancia de 0.84 Å (rotación rápida) o 1.06 Å (rotación lenta).⁴⁶ De acuerdo con el último valor, la constante $J_{\text{H-D}}$ es 20.2 Hz en la especie que contiene el ligando parcialmente deuterado $\eta^2\text{-HD}$.⁴⁷

1.5. Conclusiones.

Este capítulo muestra el primer complejo organometálico de 'sangre azul' de un metal del grupo del platino, que tiene un núcleo OsHC_6 , con tres ligandos ortometalados NHC, capaz de reaccionar con ácido tetrafluorobórico para dar lugar a un fragmento altamente insaturado de 14 electrones de valencia, estabilizado por dos interacciones agósticas. Este complejo puede obtenerse a través de una síntesis en un único paso, por reacción directa del complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con cloruro de *N,N'*-difenilbencimidazolío. El anión de la sal juega un papel importante durante este proceso, estabilizando un intermedio de osmio(II). El ligando NHC actúa como C,C,C-pinza dianiónico y C,C-quelato.

Capítulo 2:

**Control en la formación de complejos
dihidrógeno elongado frente a la de
complejos dihidruro comprimido**

2.1. Introducción.

Los complejos de metales de transición que contienen dos átomos de hidrógeno coordinados, separados entre sí por una distancia en el rango 1.0-1.6 Å, representan uno de los retos conceptuales más importantes en la química actual.⁴⁸ A diferencia de los complejos de tipo Kubas (dihidrógenos; $d_{\text{H-H}} = 0.8\text{-}1.0 \text{ \AA}$),^{6c,49} estos no tienen tendencia a disociar hidrógeno. Además, estos compuestos forman parte de numerosos complejos polihidruro¹⁹ y han demostrado ser útiles en procesos catalíticos de interés que involucran hidrógeno molecular.⁵⁰

Dos puntos de vista se han empleado para racionalizar su existencia:^{18,51}

- Por un lado, se consideran el resultado observable del promedio de las propiedades de una forma dihidrógeno y una forma dihidruro, provocado por la interconversión entre las dos formas con una energía de activación menor de $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Por otro lado, el punto de vista más frecuente sugiere un estado intermedio en el camino de una adición oxidante de una molécula de hidrógeno coordinada.

Este último es consistente con la descripción aceptada generalmente de la interacción $L_nM\text{-}H_2$ como la combinación de la donación del orbital σ de la molécula H_2 a un orbital vacío d_σ del metal y la retrodonación de un orbital lleno d_n del metal al orbital σ^* de H_2 .^{6a} El balance entre la donación y la retrodonación determina el grado de adición oxidante, que se ha relacionado con la separación entre los átomos de hidrógeno coordinados.^{6d,52} Como se ha visto en el inicio de esta memoria, aquellos

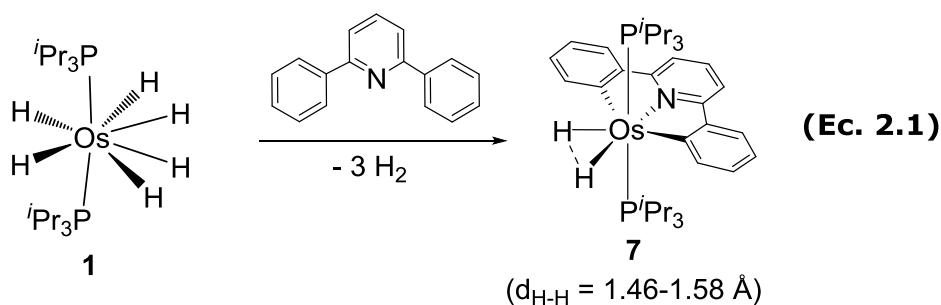
con una separación entre 1.0 y 1.3 Å se denominan dihidrógenos elongados, mientras que si los átomos de hidrógeno están separados entre 1.3 y 1.6 Å se consideran dihidruos comprimidos.^{19,51b}

Los factores que determinan la naturaleza dihidrógeno o dihidrógeno elongado de las unidades MH_2 han sido ampliamente estudiados. De esta forma se han podido establecer diversos factores que favorecen la formación de especies dihidrógeno, tales como estados de oxidación altos del centro metálico, metales de la primera serie de transición, complejos con cargas catiónicas altas, ligandos ácidos con un elevado efecto *trans* dispuestos *trans* a la molécula de hidrógeno,^{51b} o ligandos tridentados que fuerzan ángulos L-M-L cercanos a 90°.⁵³ Por el contrario, estados de oxidación bajos, metales de la tercera serie de transición, complejos neutros y ligandos fuertemente π -dadores favorecen derivados dihidrógeno elongado.^{51b} Por otro lado, los factores que gobiernan la formación de dihidrógenos elongados con respecto a la formación de dihidruos comprimidos no han sido estudiados debido fundamentalmente a dificultades experimentales, dado que la transformación entre estas especies parece tener una barrera de activación muy baja.⁵⁴ Por ello, la distinción entre dihidrógeno elongado y dihidruo comprimido se considera generalmente un problema formal.

En este capítulo, se demuestra que los dihidrógenos elongados y los dihidruos comprimidos son dos tipos de compuestos diferentes que presentan distinta reactividad. Además, se muestra cómo pequeñas variaciones en los co-ligandos, alejadas del centro metálico, permiten la formación preferente de una u otra forma, a pesar de que la línea de separación entre ambas sea muy fina.

2.2. Preparación de los complejos dihidruro comprimido.

El complejo hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) ha demostrado ser capaz de promover un amplio rango de reacciones de activación de enlaces σ ,^{20-21,35c,55} incluida la ruptura de enlaces C-H, como hemos comentado en el capítulo anterior. De acuerdo con esto, el complejo **1** reacciona con 2,6-difenilpiridina para dar el derivado dihidruro comprimido $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,C-(C}_6\text{H}_4\text{-py-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**), como resultado de la coordinación del heterociclo al centro metálico y la activación del enlace *orto*-CH de ambos sustituyentes fenilo (Ecuación 2.1).



El complejo **7** fue aislado como un sólido naranja con un 64% de rendimiento y se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. Su estructura (Figura 2.1) confirma la doble activación C-H del sustrato orgánico con la correspondiente formación de un ligando pinza C,N,C. La Tabla 2.1 recoge una selección de distancias y ángulos de enlace de la estructura. La geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal con los ligandos fosfina en el plano axial y los ligandos hidruro, separados por una distancia de 1.46(4) Å, en el plano ecuatorial, al igual que el ligando pinza. La naturaleza dihidruro comprimido fue confirmada por la estructura optimizada mediante cálculos DFT (B3LYP(GD3)//SDD/6-31G**) y por la resonancia asignada a

los ligandos hidruro ($\delta = 8.05$ ppm) en el espectro de ^1H RMN en tolueno deuterado. Los cálculos DFT muestran una separación entre los ligandos hidruro de 1.579 \AA , valor que concuerda bien con el resultado obtenido en el análisis por difracción de rayos X y con la distancia H-H de 1.49 \AA calculada a partir del valor de $T_1(\text{min})$ obtenido a 300 MHz y 213 K , $72 \pm 2 \text{ ms}$.⁵⁶

La introducción de un heteroátomo entre el anillo piridínico y uno de sus sustituyentes, aumentaría a primera vista el requerimiento estérico del ligando pinza generado en el plano que contiene a los ligandos hidruro. Como consecuencia, los ligandos hidruro deberían aproximarse, reduciéndose la separación entre ellos, de acuerdo con lo observado en casos anteriores.^{42e} De esta manera, en la búsqueda de un dihidruro comprimido más corto, llevamos a cabo la reacción del complejo **1** con 2-fenoxi-6-fenilpiridina, que contiene un átomo de oxígeno entre el anillo piridínico y uno de los grupos fenilo.

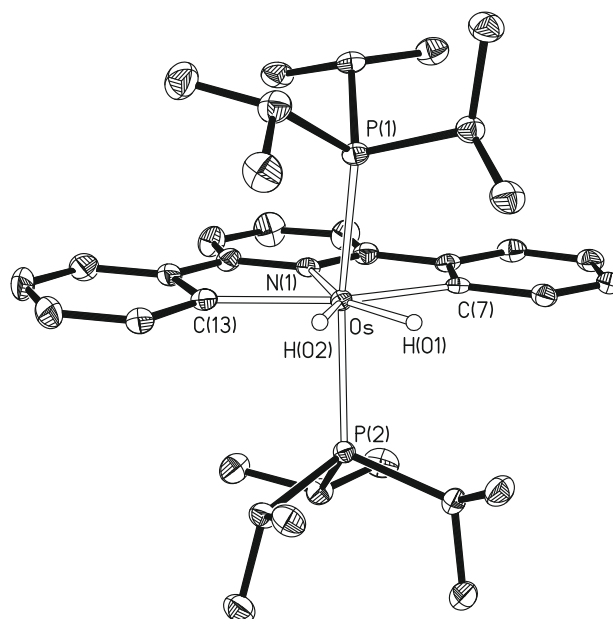


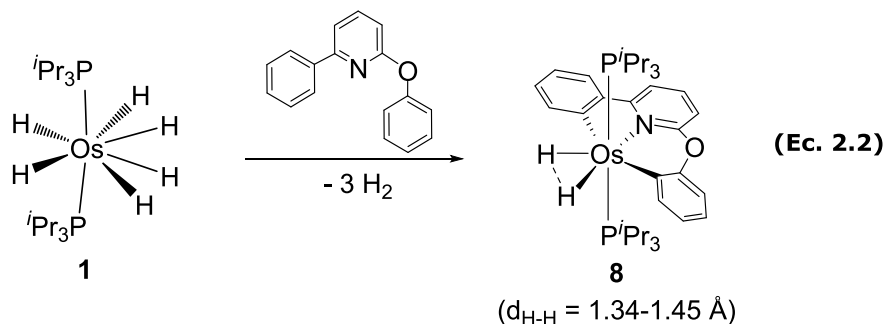
Figura 2.1: Diagrama ORTEP del complejo **7** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto los hidruros, se han omitido por claridad.

Tabla 2.1: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) del complejo **7**:

Os-P(1)	2.3730(8)	Os-P(2)	2.3677(8)
Os-N(1)	2.106(2)	Os-C(7)	2.130(3)
Os-C(13)	2.120(3)	H(01)-H(02)	1.46(4)
P(1)-Os-P(2)	162.50(3)	N(1)-Os-C(7)	75.92(9)
N(1)-Os-C(13)	75.69(10)	C(7)-Os-C(13)	151.61(11)
P(1)-Os-N(1)	98.25(6)	P(2)-Os-N(1)	99.16(6)
P(1)-Os-C(7)	90.08(7)	P(2)-Os-C(7)	92.40(7)
P(1)-Os-C(13)	94.51(8)	P(2)-Os-C(13)	91.52(8)

El tratamiento de disoluciones del complejo **1** en tolueno con 1.0 equivalente del heterociclo, a reflujo, durante 30 h da lugar al complejo

$\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,N,C-(C}_6\text{H}_4\text{-py-O-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**), que fue aislado como un sólido naranja con un rendimiento del 80% (Ecuación 2.2).



Este compuesto es también el resultado de la coordinación del átomo de nitrógeno piridínico al centro metálico y la ortometalación de los dos sustituyentes aromáticos y tiene la misma distribución de ligandos alrededor del átomo de osmio que el complejo **7**, confirmada por sus espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H en diclorometano deuterado. La activación de un enlace *orto*-CH de los dos sustituyentes de la piridina se ve confirmada por el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ registrado a 298 K, que contiene dos tripletes a 177.1 y 137.1 ppm con valores de las constantes de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 7.0 y 8.0 Hz, respectivamente, asignados a los átomos C-dadores del ligando pinza. Los ligandos fosfina equivalentes dan lugar a un singlete a 1.9 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 298 K. Los ligandos hidruro inequivalentes dan lugar a un sistema de espín ABX_2 ($\text{X} = ^{31}\text{P}$), centrado a -9.90 ppm y definido por $\Delta\nu = 415$ Hz, $J_{\text{A-B}} = 207$ Hz y $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 12.3$ Hz en el espectro de RMN de ^1H registrado a 193 K. En la Figura 2.2 se muestra la región de campo alto del espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ a esta temperatura.

El valor atípicamente elevado de la constante de acoplamiento J_{A-B} de los dos ligandos hidruro dispuestos *cis* es indicativo de acoplamiento cuántico entre ellos.⁹ Como cabía esperar, y de acuerdo con nuestra hipótesis previa, el valor del $T_1(\text{min})$ a 300 MHz y 213 K para la resonancia hidruro, 45 ± 2 ms, es aproximadamente 30 ms menor que el de la resonancia hidruro del complejo **7**. Este valor conduce a una separación H-H de 1.37 Å, que es alrededor de 0.1 Å menor que la del complejo **7**. Este acortamiento se confirma también en la estructura optimizada por cálculos DFT del complejo **8**, que muestra una separación H-H de 1.448 Å, alrededor de 0.1 Å menor que la calculada para el complejo **7**.

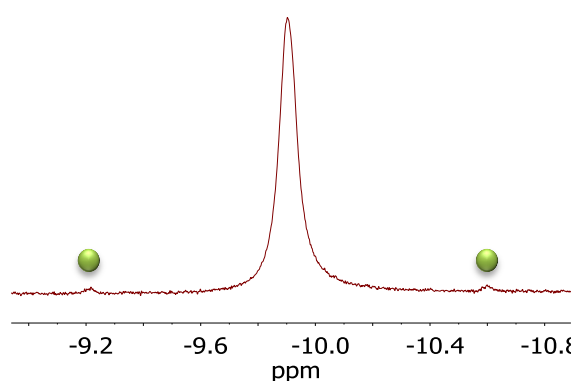
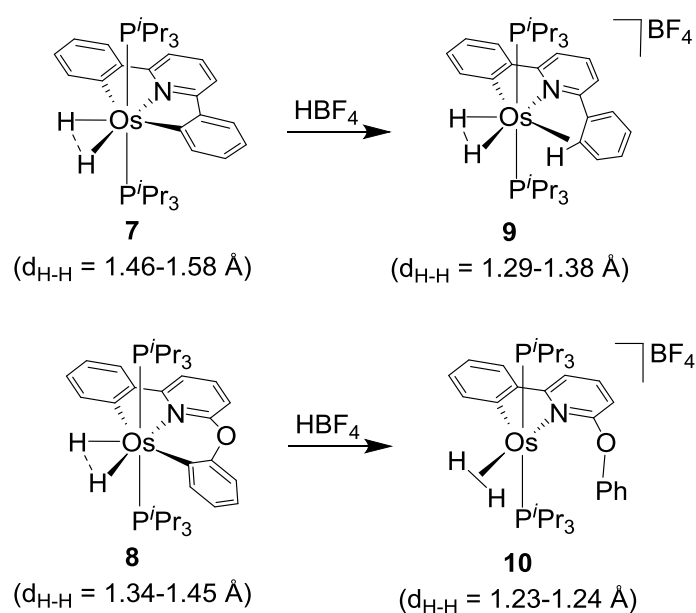


Figura 2.2: Zona de campo alto del espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) a 193 K del complejo **8**.

2.3. Reactividad de los complejos dihidruro comprimido.

Los complejos **7** y **8** son ambos dihidruros comprimidos. Así, y aunque existe una diferencia de 0.1 Å en la distancia entre los ligandos hidruro de ambos complejos, reaccionan con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ de la misma manera. El tratamiento de disoluciones en diclorometano de ambos compuestos con 1.0 equivalente de ácido tetrafluorobórico da lugar a la

adición formal del protón a uno de los átomos C-dadores del ligando pinza, generándose las sales $[\text{OsH}_2\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py-Ph)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**9**) y $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh)}\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**10**) (Esquema 2.1). En este contexto, habría que señalar que la protonación selectiva del grupo fenoxi en el complejo **8** puede deberse a la menor estabilidad del anillo metalacíclico de seis miembros con respecto a la de los metalacillos de cinco miembros.



Esquema 2.1: Reacción de los complejos **7** y **8** con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

La sal **9** se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento prácticamente cuantitativo y se caracterizó por análisis de difracción de rayos X. La estructura del catión (Figura 2.3) muestra una disposición de bipirámide pentagonal de los átomos dadores alrededor del centro metálico, incluyendo una interacción agóstica entre el átomo de osmio y el enlace C-H generado en la protonación. La Tabla 2.2 recoge una selección de distancias y ángulos de enlace de la estructura.

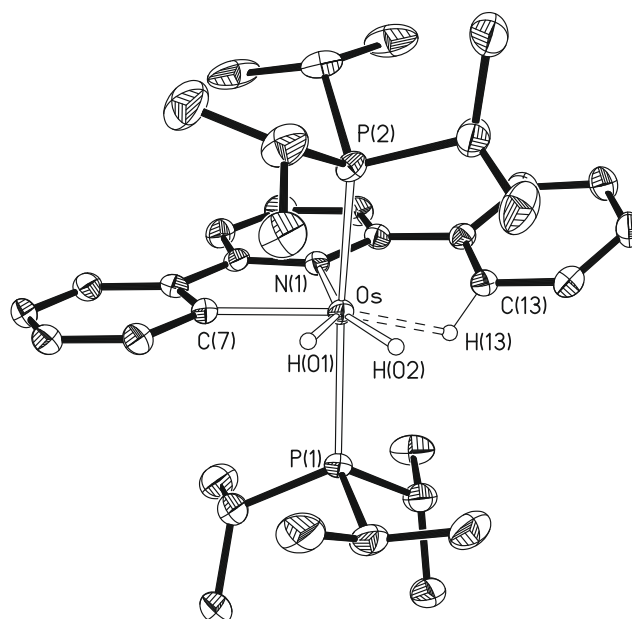


Figura 2.3: Diagrama ORTEP del catión del complejo **9** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto los hidruros y el átomo de hidrógeno involucrado en la interacción agóstica, se han omitido por claridad.

Tabla 2.2: Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados del catión del complejo **9**:

Os-P(1)	2.4005(9)	Os-P(2)	2.4130(9)
Os-N(1)	2.109(3)	Os-C(7)	2.066(3)
Os-H(13)	1.90(4)	Os-C(13)	2.512(3)
C(13)-H(13)	0.98(4)	H(01)-H(02)	1.29(4)
P(1)-Os-P(2)	162.71(3)	N(1)-Os-C(7)	78.51(12)
P(1)-Os-N(1)	100.26(8)	P(2)-Os-N(1)	97.02(7)
P(1)-Os-C(7)	89.23(9)	P(2)-Os-C(7)	93.84(10)

La interacción agóstica se apoya en las distancias Os-C(13) (2.512(3) Å), Os-H(13) (1.90(4) Å) y C(13)-H(13) (0.98(4) Å), que muestran valores similares a los descritos para otras interacciones agósticas Os-H-C.³⁷ El valor de r_{bp} de 0.72(3) Å concuerda bien con los calculados para otras

interacciones agósticas δ^{38} y es consistente con el hecho de que la interacción agóstica persiste en diclorometano deuterado a temperaturas inferiores a 203 K. Así, el espectro de INEPT de ^{13}C registrado a 203 K muestra una constante de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ de 108 Hz para una resonancia fenólica a 100.6 ppm, valor aproximadamente 40 Hz menor que el de las otras constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$, mientras que el espectro de RMN de ^1H a temperaturas inferiores a 223 K (Figura 2.4) muestra una resonancia asignada a un protón aromático a 2.92 ppm, una región de campo atípicamente elevada.

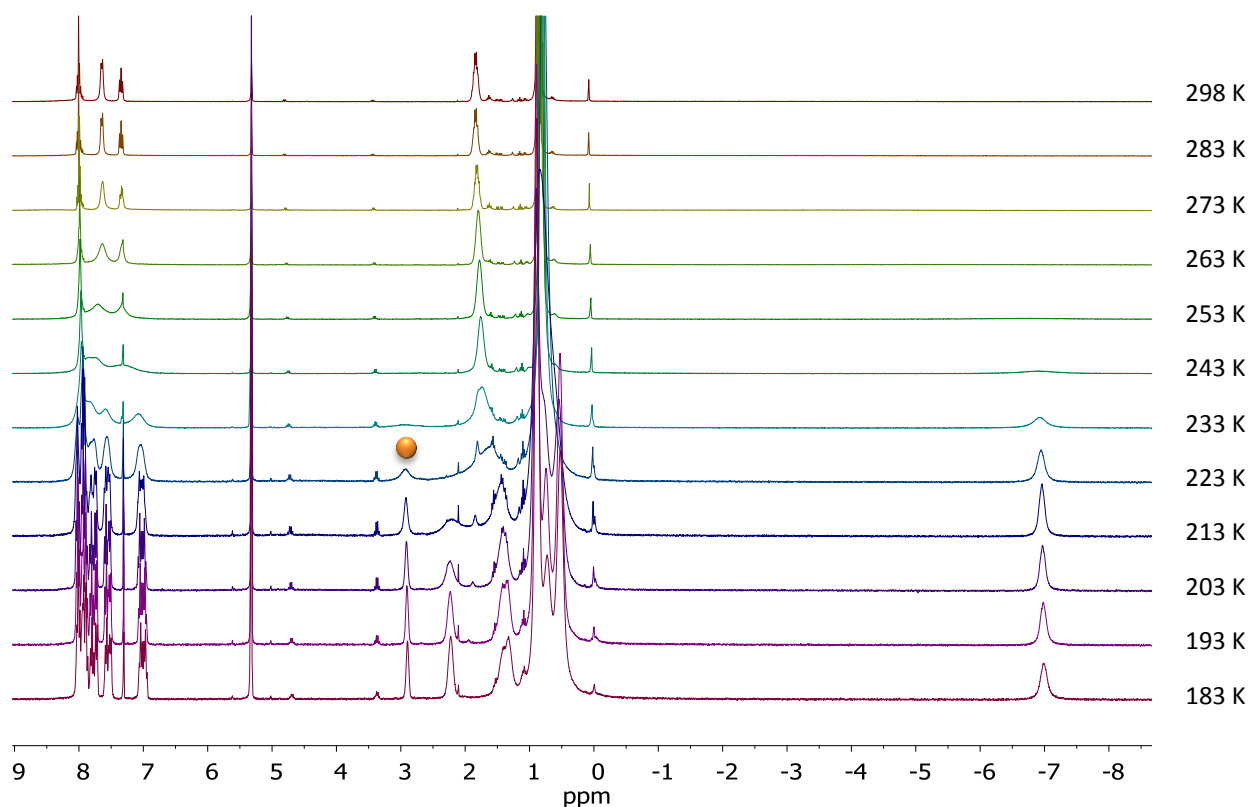


Figura 2.4: Espectros de RMN de ^1H a temperatura variable del complejo **9** (300 MHz, CD_2Cl_2). La señal marcada con un círculo es la asignada a la resonancia C-H agóstica, observable a temperaturas inferiores a 223 K.

Los ligandos hidruro se sitúan en el plano ecuatorial de la bipirámide junto con el heterociclo, separados entre sí por 1.29(4) Å. Esta distancia concuerda bien con la encontrada en la estructura optimizada por cálculos DFT, 1.377 Å, y es consistente con un proceso de intercambio de posición de los ligandos hidruro inequivalentes, activado térmicamente, con una baja barrera de activación. Así, incluso a 183 K (Figura 2.4), se observa una única resonancia a -6.96 ppm para los ligandos hidruro, que no alcanza el $T_1(\text{min})$. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a -0.16 ppm debido a los ligandos fosfina equivalentes.

El complejo **10** se aisló como una sal de color marrón con un rendimiento del 81% y también fue caracterizada mediante análisis por difracción de rayos X. La Figura 2.5 muestra una vista del catión, mientras que la Tabla 2.3 recoge una selección de distancias y ángulos. En comparación con el complejo **8**, se trata de una especie insaturada pentacoordinada, que no presenta ninguna interacción agóstica. El poliedro de coordinación alrededor del centro metálico se puede describir como una pirámide de base cuadrada con el sustituyente fenilo metalado de la piridina en el ápice. En la base, los ligandos fosfina se sitúan mutuamente *trans*, mientras que el anillo piridínico se sitúa *trans* al ligando dihidrógeno elongado. Este último, con los átomos de hidrógeno separados 1.18(4) Å, se sitúa casi perpendicular a la dirección P-Os-P. La estructura optimizada mediante cálculos DFT confirma la posición del ligando dihidrógeno, con una distancia H-H de 1.243 Å.

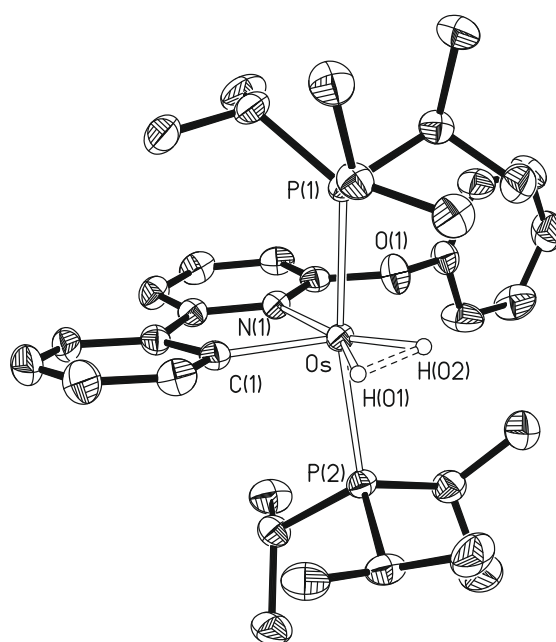


Figura 2.5: Diagrama ORTEP del catión del complejo **10** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto H(01) y H(02), se han omitido por claridad.

Tabla 2.3: Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del catión del complejo **10**:

Os-P(1)	2.3964(11)	Os-P(2)	2.3902(11)
Os-N(1)	2.084(3)	Os-C(1)	2.016(4)
H(01)-H(02)	1.18(4)		
P(1)-Os-P(2)	169.20(3)	N(1)-Os-C(1)	78.87(14)
P(1)-Os-N(1)	94.91(8)	P(2)-Os-N(1)	94.27(8)
P(1)-Os-C(1)	92.09(10)	P(2)-Os-C(1)	95.25(11)

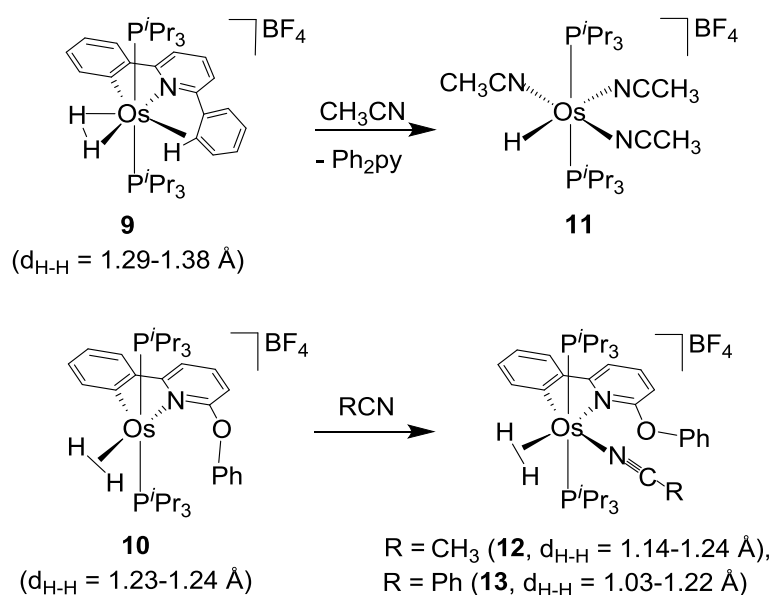
Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H de este compuesto en diclorometano deuterado son consistentes con la estructura que muestra la Figura 2.5. Así, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia más significativa es un triplete a 189.3 ppm con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 6.0 Hz, asignada al átomo de carbono metalado. El

espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 22.1 ppm correspondiente a los grupos fosfina equivalentes, mientras que el espectro de RMN de ^1H contiene la resonancia característica de dihidrógeno elongado a -5.22 ppm, con un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz y 213 K de 18 ± 2 ms, que permite calcular una distancia H-H de 1.18 \AA .⁵⁶ De acuerdo con este valor, se obtiene una constante de acoplamiento $J_{\text{H-D}}$ de 14.1 Hz para la especie que contiene un ligando dihidrógeno elongado parcialmente deuterado.⁵⁷

De acuerdo con lo visto hasta ahora, los complejos **9** y **10** tienen una naturaleza química claramente diferente. El complejo **9** muestra un poliedro de coordinación característico para especies d^4 -heptacoordinadas. Su carácter saturado es además consistente con el alto estado de oxidación del centro metálico. Así, y aunque la separación entre los átomos de hidrógeno coordinados en este compuesto se encuentra en el límite entre dihidrógeno elongado y dihidruro comprimido, debería verse como una especie dihidruro comprimido. Por el contrario, en el complejo **10**, la separación entre los átomos de hidrógeno coordinados se sitúa dentro del rango de los compuestos dihidrógeno elongado. Además, hay que señalar que el poliedro de coordinación del complejo **10** es el habitual en numerosos compuestos de osmio(II) que contienen dos ligandos fosfina voluminosos.⁵⁸ La diferencia en el estado de oxidación entre los complejos **9** y **10**, IV para el primero y II para el segundo, también es respaldada por sus diferencias en reactividad.

El complejo **9** sufre la eliminación reductora del ligando 2,6-difenilpiridina en acetonitrilo a reflujo. El monohidruro resultante $[\text{OsH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ de 12 electrones de valencia⁵⁹ es atrapado por el disolvente

para dar el monohidruro $[\text{OsH}(\text{NCCH}_3)_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**11**), previamente descrito (Esquema 2.2).⁶⁰ Al contrario que el complejo **9**, el complejo **10** coordina una molécula de acetonitrilo para dar el dihidrógeno elongado hexacoordinado $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh)}\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**12**), que es estable a reflujo en acetonitrilo. En este caso no se elimina el heterociclo como en el complejo **9** ni se disocia una molécula de hidrógeno como cabría esperar para un complejo dihidrógeno de tipo Kubas. De forma similar al acetonitrilo, una molécula de benzonitrilo se adiciona al complejo **10** para formar el complejo análogo $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh)}\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NCPH})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**13**).



Esquema 2.3: Reacción de los complejos **9** y **10** frente a nitrilos.

Los complejos **12** y **13** se aislaron como sólidos amarillos con altos rendimientos (80-95%). La coordinación de los ligandos nitrilo al centro metálico se confirmó por medio de la estructura de rayos X del complejo **13** (Figura 2.6). En la Tabla 2.4 se recoge una selección de distancias y ángulos de enlace del mismo. La geometría alrededor del átomo de osmio

puede describirse como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina dispuestos *trans*. En el plano perpendicular, el ligando nitrilo se sitúa *trans* al grupo fenilo del quelato, mientras que el ligando dihidrógeno se dispone *trans* al anillo piridínico con los átomos de hidrógeno separados por una distancia de 1.03(5) Å. Esta distancia es similar a la encontrada en la estructura optimizada por cálculos DFT, 1.076 Å. Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H de los compuestos **12** y **13** en diclorometano deuterado son consistentes con la estructura que se muestra en la Figura 2.6. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se observa un triplete alrededor de 163 ppm con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 7 Hz, asignado al átomo de carbono metalado de estos compuestos. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene un singlete a 4 ppm para los ligandos fosfina equivalentes, mientras que el espectro de RMN de ^1H muestra una resonancia asignada al ligando dihidrógeno elongado a -9 ppm, con un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz y 215 K de 18 ± 2 ms. Este valor concuerda bien con los valores de las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{H-D}}$ de 13.6 (**12**) y 14.6 (**13**) Hz medidos en las especies parcialmente deuteradas correspondientes, que permitieron calcular distancias H-H de 1.21 y 1.19 Å, respectivamente.⁵⁷

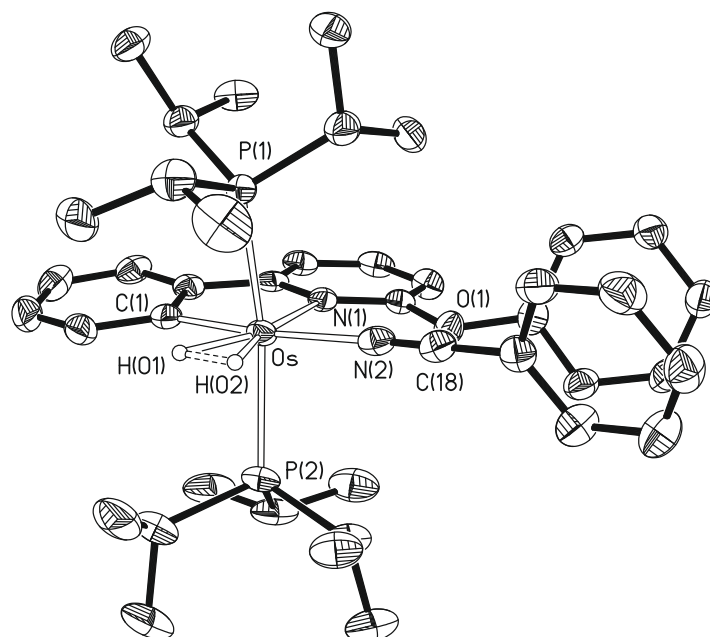


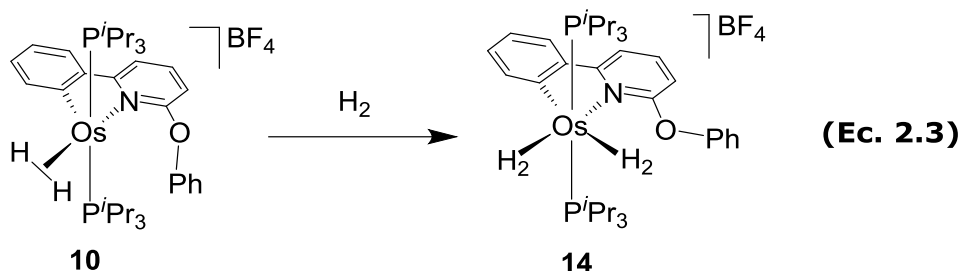
Figura 2.6: Diagrama ORTEP del catión del complejo **13** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto H(01) y H(02), se han omitido por claridad.

Tabla 2.4: Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados del catión del complejo **13**:

Os-P(1)	2.3943(9)	Os-P(2)	2.3929(9)
Os-N(1)	2.205(3)	Os-C(1)	2.072(4)
Os-N(2)	2.121(3)	H(01)-H(02)	1.03(5)
P(1)-Os-P(2)	167.41(3)	N(1)-Os-C(1)	76.72(12)
P(1)-Os-N(1)	97.28(7)	P(2)-Os-N(1)	95.05(7)
P(1)-Os-C(1)	90.29(10)	P(2)-Os-C(1)	90.04(9)
P(1)-Os-N(2)	88.16(8)	P(2)-Os-N(2)	93.11(8)
C(1)-Os-N(2)	172.28(12)	N(1)-Os-N(2)	95.96(10)

La diferencia en la naturaleza química entre los complejos **9** y **10** también se sustenta en el diferente comportamiento de ambas especies en presencia de hidrógeno molecular. Mientras el complejo saturado de

osmio(IV) **9** es estable en diclorometano deuterado a temperatura ambiente bajo atmósfera de hidrógeno durante al menos 48 h, el complejo insaturado de osmio(II) **10** coordina rápidamente hidrógeno molecular para dar lugar al derivado bis(dihidrógeno) $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh)}\}(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**14**) (Ecuación 2.3).



La presencia de dos moléculas de hidrógeno coordinadas en este complejo se dedujo de los espectros de RMN de ^1H , en diclorometano deuterado, a temperaturas inferiores a 243 K (Figura 2.7). Estos espectros muestran dos resonancias de dihidrógeno a -2.87 y -11.28 ppm con valores de $T_1(\text{min})$ a 400 MHz y 213 K de 12 ± 1 y 14 ± 1 ms, que permiten calcular distancias H-H de 1.03 y 1.05 Å, respectivamente.

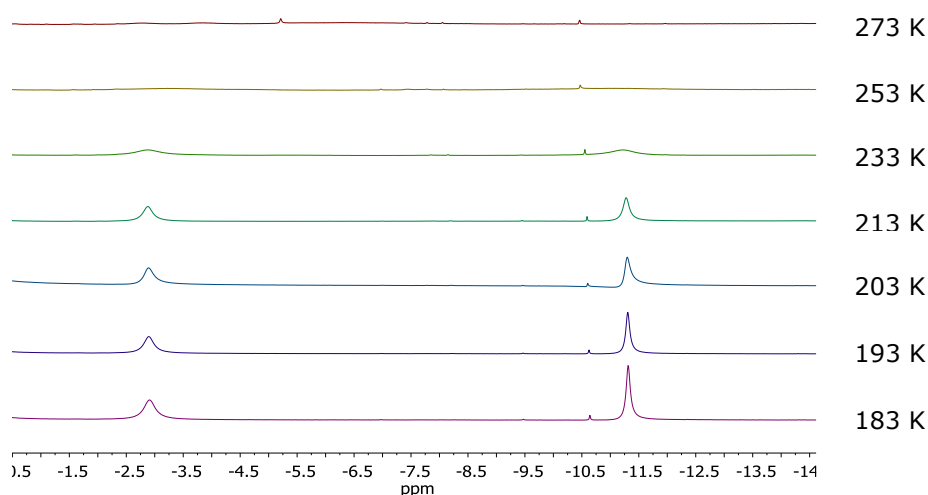


Figura 2.7: Zona de campo alto de los espectros de RMN de ^1H a temperatura variable del complejo **14** (400 MHz, CD_2Cl_2).

La estructura optimizada por cálculos DFT del complejo **14** (Figura 2.8) apoya la presencia de dos moléculas de hidrógeno en un entorno octaédrico con los ligandos fosfina situados *trans*. Una de las moléculas de hidrógeno se sitúa en el plano perpendicular a la dirección P-Os-P, con una distancia de enlace H-H de 1.071 Å, junto con el ligando quelato, mientras que la otra molécula de hidrógeno se encuentra prácticamente paralela a la dirección P-Os-P con una distancia H-H de 0.868 Å. A temperaturas superiores a 243 K, las moléculas de hidrógeno coordinadas intercambian sus posiciones. A vacío, una de las moléculas de hidrógeno se elimina del centro metálico, sugiriendo que al menos uno de los dos ligandos dihidrógeno es del tipo de Kubas, de acuerdo con la estructura optimizada por cálculos DFT.

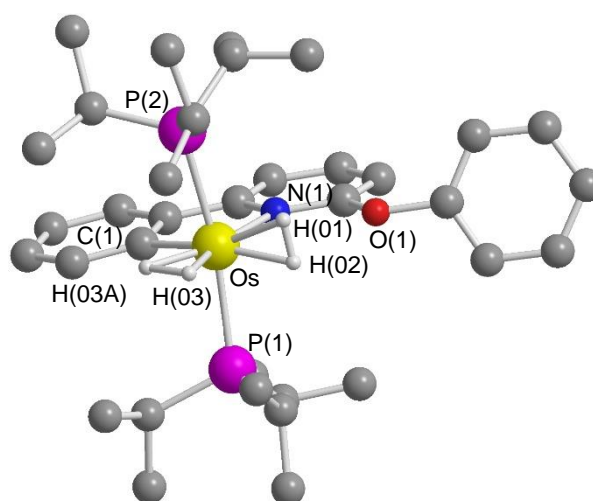


Figura 2.8: Estructura optimizada por cálculos DFT del catión del complejo **14**.

2.4. Conclusiones.

Cuando una molécula de hidrógeno interactúa con un centro metálico insaturado, ésta se adhiere (dihidrógeno tipo Kubas), se enlaza (dihidrógeno elongado) o se rompe (dihidruro comprimido). Aunque la frontera entre el enlace M-H y la ruptura del enlace H-H es muy sutil, las especies resultantes de ambos procesos tienen distinta naturaleza química y diferente comportamiento químico. La formación de una u otra puede ser controlada por la introducción de ligeras modificaciones en los co-ligandos de los complejos, alejados del centro metálico. Estos cambios pueden incluir la introducción de un átomo de oxígeno entre uno de los enlaces piridina-fenilo del ligando 2,6-difenilpiridina.

Capítulo 3:
Controlando la naturaleza de
especies $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2$

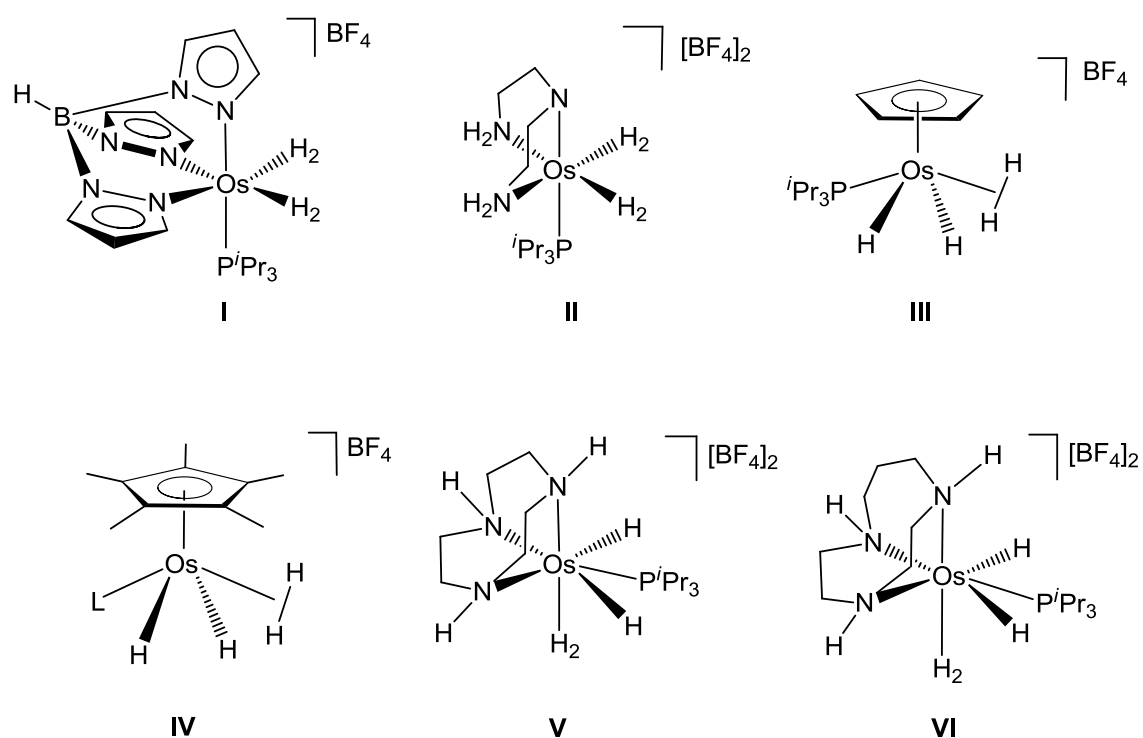
3.1. Introducción.

La química de los complejos de metales de transición es dependiente de los ligandos. Probablemente, nada ilustra mejor esta dependencia que la química de los polihidruros de metales del grupo del platino.¹⁹ Los ligandos pueden controlar las interacciones entre los átomos de hidrógeno coordinados y las interacciones de éstos con el centro metálico. De acuerdo con su fortaleza, y como hemos visto a lo largo de esta memoria, estos complejos se pueden clasificar en cuatro tipos: dihidruros clásicos ($>1.6 \text{ \AA}$), dihidruros comprimidos ($1.6-1.3 \text{ \AA}$), dihidrógeno elongado ($1.3-1.0 \text{ \AA}$) y dihidrógeno tipo Kubas ($1.0-0.8 \text{ \AA}$). Aunque los límites entre ellos no están claramente definidos, estudios recientes, entre los que se encuentra el recogido en el Capítulo 2 de esta memoria, han demostrado que los compuestos de cada clase tienen diferente naturaleza química y, por tanto, diferente comportamiento químico.

Los compuestos OsH_4 ocupan un lugar prominente entre los polihidruros de osmio. Se agrupan en tetrahidruros clásicos,^{27d,61} derivados dihidruro-dihidrógeno⁶² y bis(dihidrógeno).^{35d,53,63} Estos últimos son los más interesantes desde un punto de vista conceptual y los más escasos. En estas especies ambos ligandos dihidrógeno son de tipo Kubas, que pueden ser desplazados secuencialmente por disolventes coordinantes,^{35d,53a} con la notable excepción del complejo $[\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PGP})]\text{BPh}_4$ ($\text{PGP} = \kappa^4\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}\{\text{N}(\text{Me})\text{CH}=\}\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{P}^t\text{Bu}_2$), que se ha descrito como un bis(dihidrógeno elongado) con una distancia entre los dos átomos H-H de 1.11 \AA .⁶³

Uno de los procedimientos más directos para la obtención de complejos OsH_4 es la protonación de derivados trihidruro. Para ligandos

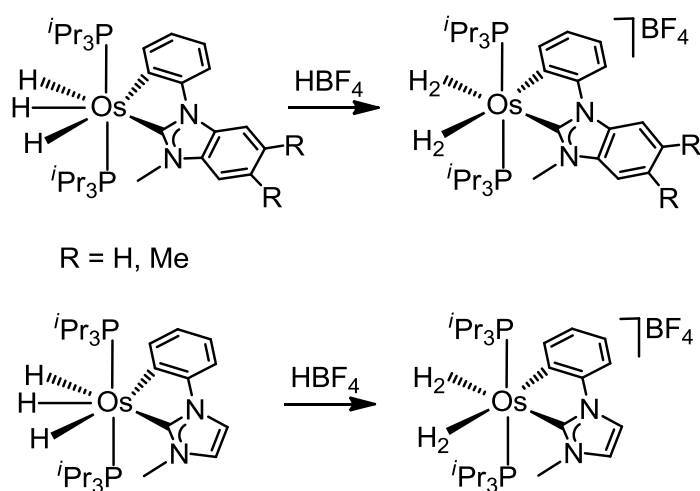
tridentados se ha comprobado que la naturaleza de las especies resultantes depende de la geometría de estos grupos. Así, mientras los ligandos hidrurotris(pirazolil)borato y bis(2-aminoetil)amina favorecen derivados bis(dihidrógeno) octaédricos de osmio(II) con ángulos N-Os-N cercanos al valor ideal de 90° (**I** y **II** en el Esquema 3.1);⁵³ ciclopentadienilo (**III**),^{62c} pentametilciclopentadienilo (**IV**),^{62b,62d} 1,4,7-triazaciclono-nano y 1,4,7-triazaciclodecano (**V** y **VI**)^{53b} estabilizan especies dihidruro-dihidrógeno elongado de osmio(IV) en entornos de taburete de piano de cuatro patas o bipirámide pentagonal.



Esquema 3.1: Especies OsH_4 .

La protonación de compuestos trihidruro que contienen un ligando bidentado ha sido menos estudiada, en parte debido a la baja estabilidad de las especies catiónicas OsH_4 resultantes.^{54,64} Recientemente nuestro grupo de investigación ha descrito la síntesis de derivados trihidruro de osmio con

un ligando quelato $C_{arilo}C_{NHC}$.^{35d} La protonación de estos complejos trihidruro conduce a los derivados bis(dihidrógeno) que se muestran en el Esquema 3.2. Con el objetivo de conocer la influencia del ligando bidentado en la naturaleza de la unidad OsH_4 , en esta memoria decidimos estudiar la reacción de protonación del complejo $OsH_3\{\kappa^2-C,N-(C_6H_4-py)\}(P^iPr_3)_2$, que contiene un ligando fenilpiridina ortometalado.



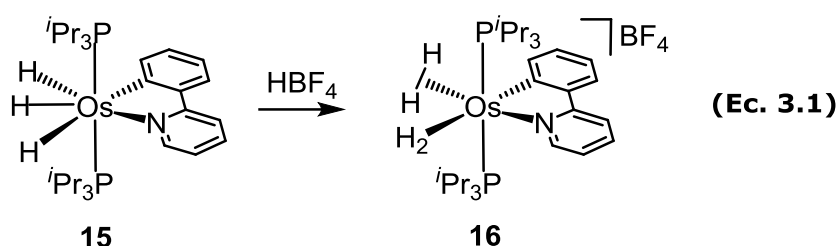
Esquema 3.2: Síntesis de derivados bis(dihidrógeno) estabilizados con ligandos NHC-arilo.

Este capítulo describe la preparación y caracterización de una especie dihidrógeno tipo Kubas – dihidrógeno elongado y su comportamiento en disolución, haciendo hincapié en las diferencias con los compuestos bis(dihidrógeno tipo Kubas) del Esquema 3.2.

3.2. Formación y caracterización de un complejo dihidrógeno tipo Kubas – dihidrógeno elongado.

El trihidruro clásico $OsH_3\{\kappa^2-C,N-(C_6H_4-py)\}(P^iPr_3)_2$ (**15**) es una base de Brønsted. Al menos uno de sus ligandos hidruro es responsable de este

carácter. La adición a temperatura ambiente de 1.0 equivalente de $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ a disoluciones en diclorometano de este complejo produce la protonación de uno de los ligandos hidruro. La adición va acompañada de la reducción del centro metálico de osmio(IV) a osmio(II). Ambos procesos dan lugar al derivado $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**), que se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 85% (Ecuación 3.1).



El complejo **16** se ha caracterizado por difracción de rayos X. La Figura 3.1.a muestra una vista del catión de la sal y la Tabla 3.1 recoge una selección de distancias y ángulos de enlace, así como los valores obtenidos para la estructura optimizada por cálculos DFT. El poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio es el esperado octaedro para una especie saturada d^6 , con los ligandos fosfina situados mutuamente *trans* ($\text{P}(1)\text{-Os-P}(1\text{A}) = 163.07(5)^\circ$). El plano perpendicular está formado por el ligando quelato, que actúa con un ángulo de mordedura $\text{C}(1)\text{-Os-N}(1)$ de $77.46(17)^\circ$ y los ligandos dihidrógeno. La orientación de estos últimos con respecto a la dirección P-Os-P depende del átomo dador situado *trans* a la molécula de hidrógeno coordinada. El ligando dihidrógeno dispuesto *trans* al átomo de nitrógeno ($\text{H}(01)\text{-H}(02)$) se sitúa en el plano perpendicular junto con el ligando quelato C,N, con los átomos de hidrógeno separados por una distancia de $1.13(6) \text{ \AA}$, mientras que el ligando dihidrógeno dispuesto *trans*

al átomo de carbono (H(03)-H(03A)) se sitúa prácticamente paralelo a la dirección P-Os-P, con los átomos de hidrógeno separados por una distancia de 0.88(2) Å.

La estructura optimizada por cálculos DFT (Figura 3.1.b) confirma la interacción no clásica entre los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico y el carácter dihidrógeno tipo Kubas - dihidrógeno elongado de la unidad OsH₄. Los valores calculados para los enlaces entre los átomos de hidrógeno de los ligandos dihidrógeno concuerdan bien con los obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X. De acuerdo con esto, la naturaleza del enlace H(01)-H(02) (0.989 Å) parece ser de dihidrógeno elongado, situado en el límite con un dihidrógeno tipo Kubas, mientras que H(03)-H(03A) (0.886 Å) es un dihidrógeno tipo Kubas.

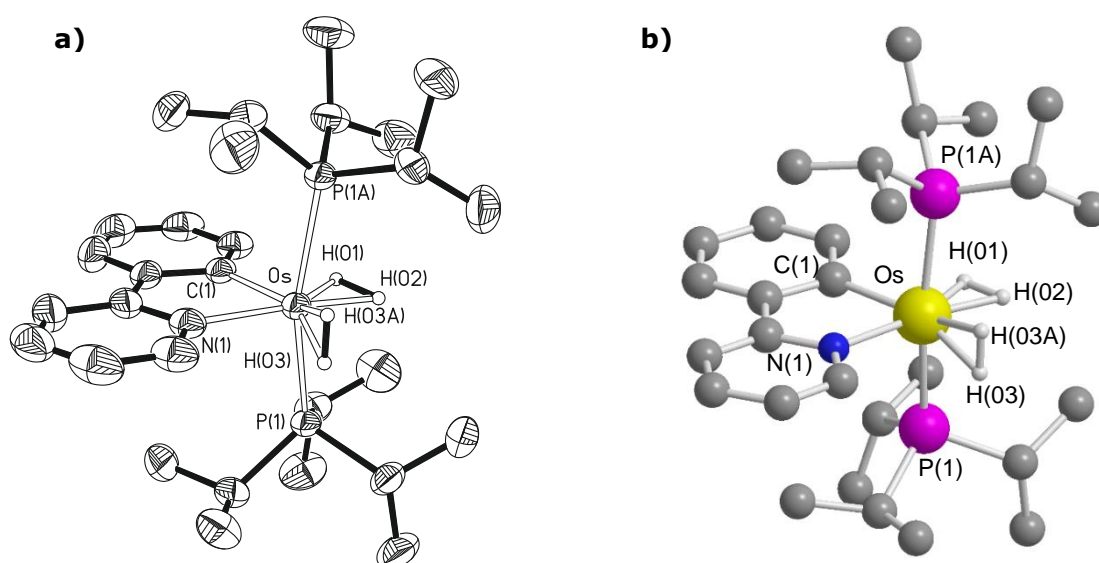


Figura 3.1: **a)** Diagrama ORTEP del catión del complejo **16** (50% de probabilidad de elipsoides). **b)** Estructura optimizada por cálculos DFT. Los átomos de hidrógeno, excepto los coordinados al centro metálico, se han omitido por claridad.

Tabla 3.1: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) del complejo **16**:

	Rayos X	DFT		Rayos X	DFT
Os-P(1)	2.4003(10)	2.456	Os-P(1A)	2.4003(10)	2.452
Os-N(1)	2.140(4)	2.136	Os-C(1)	2.103(5)	2.099
H(01)-H(02)	1.13(6)	0.989	H(03)-H(03A)	0.88(2)	0.886
P(1)-Os-P(1A)	163.07(5)	169.3	N(1)-Os-C(1)	77.46(17)	78.0

El espectro de RMN de ^1H en diclorometano deuterado es dependiente de la temperatura. Entre 283 y 213 K los ligandos dihidrógeno dan lugar a una resonancia ancha centrada en -7.22 ppm con un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz y 243 K de 21 ± 3 ms, valor que apoya la interacción no clásica entre los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico incluso en disolución. La presencia de una única resonancia para los ligandos dihidrógeno inequivalentes indica que están involucrados en un proceso de intercambio activado térmicamente. Así, como se muestra en la Figura 3.3, a 203 K tiene lugar la decoalescencia y a temperaturas por debajo de 193 K se observan claramente dos resonancias anchas centradas en -3.6 y -11.0 ppm. De acuerdo con estos datos, la energía de activación estimada (ΔG^\ddagger) para el intercambio es de $8.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que se puede relacionar con la energía de activación de la adición oxidante de H(01)-H(02) al centro metálico para dar un intermedio dihidruro-dihidrógeno.

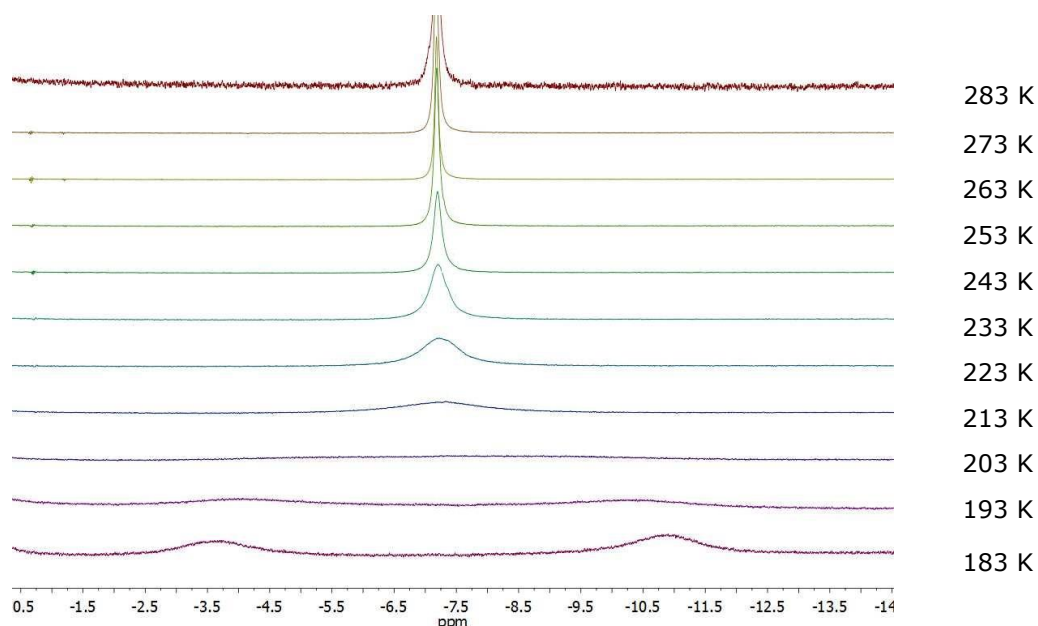
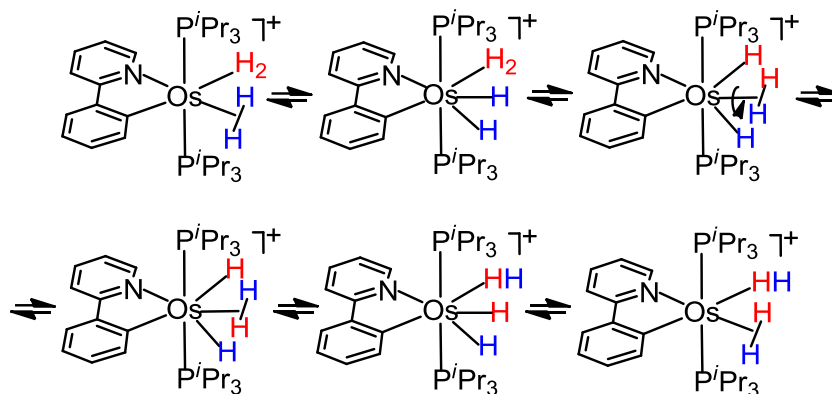


Figura 3.3: Zona de campo alto de los espectros de RMN de ^1H a temperatura variable del complejo **16** (300 MHz, CD_2Cl_2).

Este tipo de especies pueden intercambiar la posición de los átomos de hidrógeno coordinados al átomo de osmio combinando procesos de transferencia de protón y de tautomerización dihidruro-dihidrógeno, como se muestra en el Esquema 3.3. Los intentos de obtención del valor de la constante $J_{\text{H-D}}$ fueron infructuosos, algo habitual en polihidruros L_nMH_m donde $m > 2$.^{51b} La fluxionalidad en polihidruros, que hace que la medida sea imposible, es un problema complejo.¹⁹ Puede implicar la conversión dihidruro-dihidrógeno como en el complejo **16**, un cambio en la geometría del complejo sin modificar las interacciones de las unidades MH_m , intercambios en la posición de los átomos de hidrógeno de manera concertada debido a la alta movilidad de los átomos de hidrógeno en la esfera de coordinación del metal⁶⁵ o transferencia de protón.

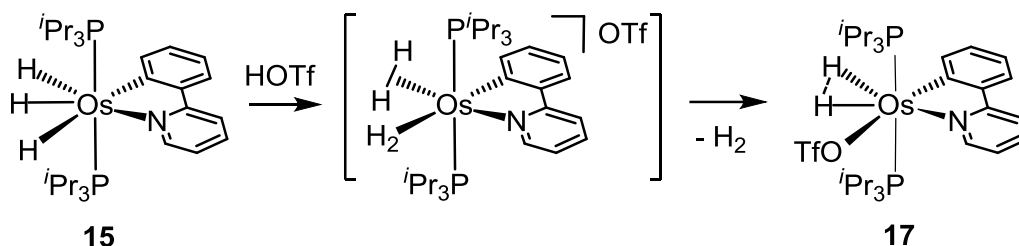


Esquema 3.3: Intercambio de la posición de los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico del complejo **16**.

En contraste con el espectro de RMN de ^1H , el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no varía con la temperatura. De acuerdo con la presencia de ligandos fosfina equivalentes, se observa un único singlete a 13.9 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la característica más destacable es un triplete con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 10.7 Hz a 150.5 ppm, asignado al átomo de carbono metalado C(1) del ligando quelato.

La protonación del complejo **15** es una reacción que depende de la base conjugada del ácido de Brønsted usado. A diferencia del ácido tetrafluorobórico, el ácido triflico (HOTf) da lugar a hidrógeno molecular y al dihidruro comprimido neutro $\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})\{\kappa^2\text{-C,N}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py})\}(\text{OTf})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**17**). La adición del protón del ácido a uno de los ligandos hidruro del complejo **15** inicialmente da lugar al complejo **16**, produciéndose posteriormente el desplazamiento del dihidrógeno tipo Kubas por el anión triflato y la elongación del dihidrógeno elongado. El complejo **17** se aisló como un

sólido amarillo con un rendimiento del 87% según el Esquema 3.4 y se caracterizó por análisis de difracción de rayos X.



Esquema 3.4: Protonación del complejo **15** con HOTf.

La Figura 3.4.a muestra una vista de la estructura de la molécula, mientras que la Tabla 3.4 recoge las distancias y ángulos más significativos de la misma. La estructura recuerda a la del complejo **16**, con el ligando triflato situado en la posición del dihidrógeno tipo Kubas y los átomos de hidrógeno coordinados H(01) y H(02) separados por una distancia de 1.41(5) Å. Así, el poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina situados en posiciones apicales ($P(1)\text{-Os-P}(2) = 166.42(6)^\circ$) y el anión triflato dispuesto en el plano perpendicular formando un ángulo $O(1)\text{-Os-C}(1)$ de $161.2(2)^\circ$ con el átomo de carbono metalado del ligando ortometalado fenilpiridina. La estructura optimizada mediante cálculos DFT (Figura 3.4.b) confirma que la sustitución del ligando dihidrógeno tipo Kubas en el complejo **16** por el anión triflato produce una separación significativa entre los átomos H(01) y H(02). Así, el valor de esta distancia en el complejo **17** de 1.352 Å, es decir, 0.363 Å más largo que el obtenido para el complejo **16**. Esta elongación también se confirma en el espectro de RMN de ^1H en diclorometano deuterado, que muestra un triplete con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}}$ de 10.6 Hz a -7.04 ppm asignado a los átomos de hidrógeno coordinados. De acuerdo con

su naturaleza no clásica, esta resonancia tiene un valor de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz y 213 K de 28 ± 1 ms, que permite calcular una distancia entre los átomos de hidrógeno H(01) y H(02) de 1.25 \AA .⁵⁶ Esta distancia, aunque es ligeramente más corta que el valor obtenido por análisis de difracción de rayos X y por cálculos DFT, es significativamente más larga que la distancia H(01)-H(02) en el complejo **16**. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un único singlete a 7.6 ppm de acuerdo con la equivalencia de los ligandos fosfina. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el átomo de carbono metalado C(1) da lugar a una resonancia triplete con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 5.5 Hz a 158.8 ppm.

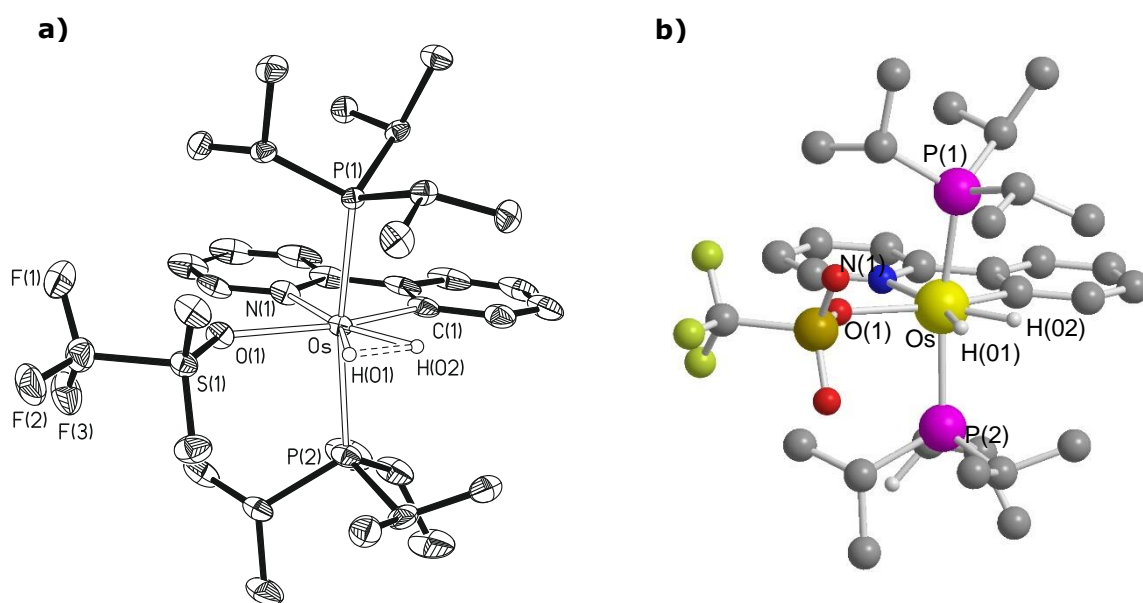


Figura 3.4: **a)** Diagrama ORTEP del complejo **17** (50% de probabilidad de elipsoides). **b)** Estructura optimizada por cálculos DFT. Los átomos de hidrógeno, excepto los coordinados al centro metálico, se han omitido por claridad.

Tabla 3.4: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) del complejo **17**:

	Rayos X	DFT		Rayos X	DFT
Os-P(1)	2.3950(11)	2.423	Os-P(2)	2.4059(15)	2.423
Os-N(1)	2.151(5)	2.201	Os-C(1)	2.043(6)	2.070
Os-O(1)	2.260(4)	2.233	H(01)-H(02)	1.41(7)	1.352
P(1)-Os-P(2)	166.42(8)	167.6	N(1)-Os-C(1)	78.1(3)	77.1
N(1)-Os-O(1)	83.13(18)	82.2	C(1)-Os-O(1)	161.2(2)	159.4

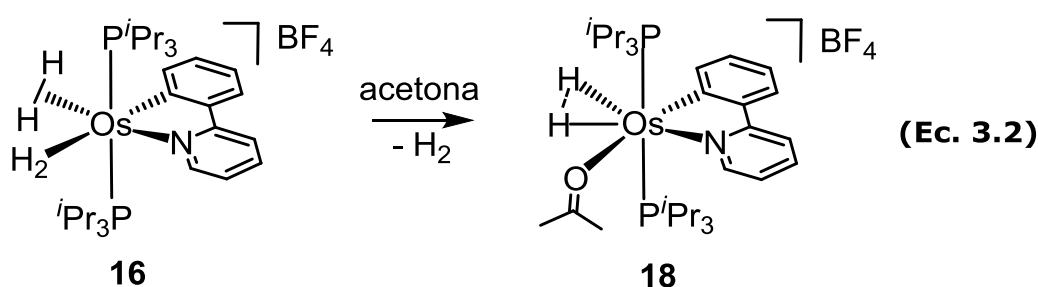
3.3. Comportamiento del complejo **16** en disolventes orgánicos habituales.

Los cationes $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{NHC}})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ que se muestran en el Esquema 3.2 son especies bis(dihidrógeno tipo Kubas). Sin embargo, el análisis de difracción de rayos X y los cálculos DFT apoyan la formulación dihidrógeno tipo Kubas – dihidrógeno elongado para el complejo **16**. Esta aparente sutileza da lugar a una marcada diferencia en la reactividad entre los derivados bis(dihidrógeno) del Esquema 3.2 y el complejo **16**, que se revela en sus diferentes comportamientos en disolventes orgánicos habituales, como acetona o acetonitrilo, aunque son estables en diclorometano.

Los métodos *Atoms in Molecules* (AIM) y *Natural Bond Orbitals* (NBO) han demostrado que el enlace Os-C_{NHC} en los cationes del Esquema 3.2 tiene una contribución π significativa debido a la capacidad π -aceptora del orbital p_z del átomo C_{NHC}.^{35d} Como consecuencia de una remarcable retrodonación π al átomo C_{NHC}, la retrodonación del centro metálico a la molécula de hidrógeno situada *trans* al átomo C_{NHC} disminuye, mientras que

la donación σ del enlace coordinado H-H al osmio se estimula, aumentando la polarización del enlace y por lo tanto la acidez de Brønsted de la molécula coordinada.⁶⁶ Así, los cationes $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{NHC}})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ tienen valores de acidez similares al ácido fosfórico y a compuestos orgánicos tales como ácido bromoacético o ácido cloroacético, lo que permite la protonación de acetona. En este disolvente los cationes revierten a los trihidruros de partida $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{NHC}})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$.^{35d}

El átomo de nitrógeno del grupo piridilo de **16** no tiene la capacidad π -aceptora del átomo de carbono de un carbeno *N*-heterocíclico. Así, a diferencia de lo que ocurre en los complejos $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{NHC}})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$, el derivado **16** disocia el ligando dihidrógeno tipo Kubas y el disolvente ocupa su posición. Como en el caso del anión triflato, la sustitución produce la elongación del dihidrógeno elongado, que pasa a ser un dihidruro comprimido. La especie resultante $[\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}(\kappa^1\text{-OCMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**18**) fue aislada como un sólido verde con un rendimiento prácticamente cuantitativo, según la Ecuación 3.2.



El carácter de dihidruro comprimido de la unidad OsH_2 se confirma en el espectro de RMN de ^1H en diclorometano deuterado del sólido obtenido, en el que se observa una señal ancha a -7.21 ppm. Esta resonancia presenta a 300 MHz y 213 K un valor de $T_1(\text{min})$ de 33 ± 1 ms, que permite

calcular una distancia entre los átomos de hidrógeno coordinados de 1.29 Å.⁵⁶ La estructura optimizada mediante cálculos DFT del complejo **18** se muestra en la Figura 3.6, mientras que la Tabla 3.5 recoge una selección de sus distancias y ángulos más destacados. El valor de la distancia entre los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico es de 1.329 Å, confirmando el carácter dihidruro comprimido de esta especie. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 6.1 ppm para los ligandos fosfina equivalentes. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la resonancia correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando quelato C,N aparece a 154.4 ppm como un triplete con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 7.1 Hz.

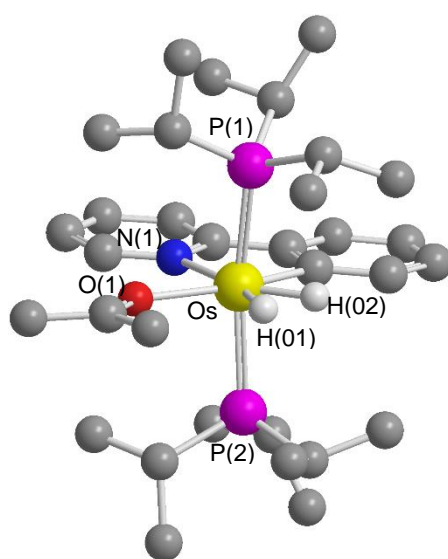
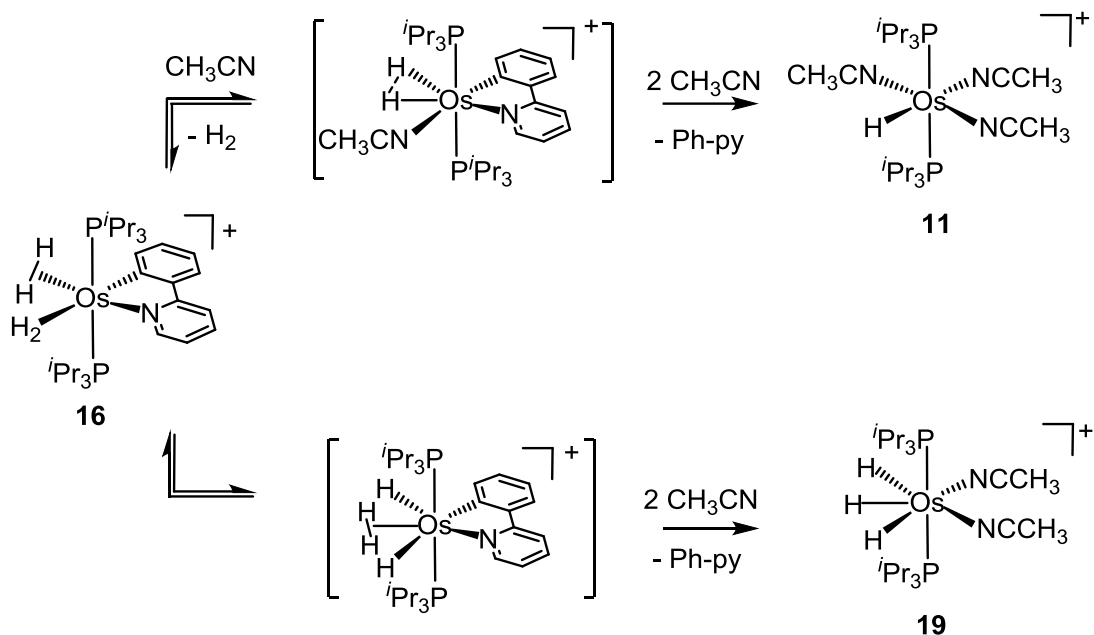


Figura 3.6: Estructura optimizada por cálculos DFT del catión del complejo **18**. Los átomos de hidrógeno, excepto los coordinados al centro metálico, se han omitido por claridad.

Tabla 3.5: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) de la estructura optimizada del complejo **18**:

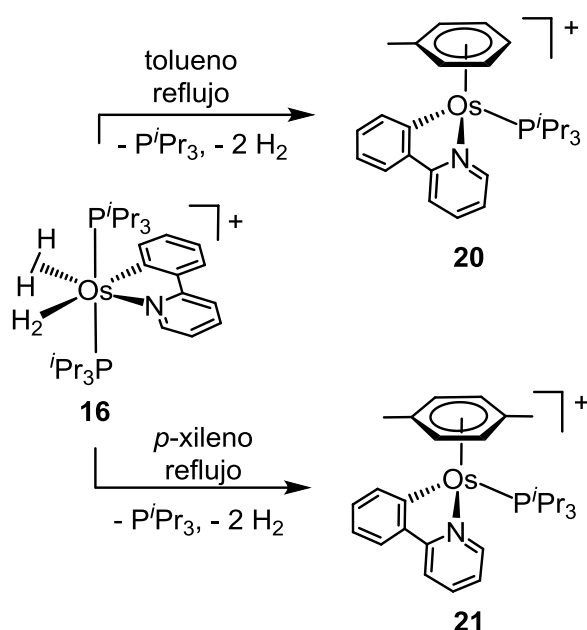
Os-P(1)	2.427	Os-P(2)	2.430
Os-N(1)	2.214	Os-C(1)	2.088
Os-O(1)	2.193	H(01)-H(02)	1.329
P(1)-Os-P(2)	169.6	N(1)-Os-C(1)	76.9

Acetona y acetonitrilo dan lugar a distintos comportamientos. Los cationes $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{NHC}})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ no experimentan desprotonación en acetonitrilo y en contraste con la acetona, este disolvente sustituye las moléculas de hidrógeno coordinadas obteniéndose los correspondientes complejos bis(solvato) $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C}_{\text{arilo}}\text{-C}_{\text{NHC}})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$.^{35d} Bajo las mismas condiciones, el complejo **16** elimina el ligando 2-fenilpiridina para dar una mezcla 1:8 del derivado monohidruro $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**11**) y el derivado trihidruro $[\text{OsH}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**19**).⁶⁰ La reacción que puede ser racionalizada según el Esquema 3.5, es consistente con la marcada capacidad del grupo ortometalado 2-fenilpiridina para formar especies dihidruro comprimidas. De acuerdo con esta capacidad, la sustitución de un dihidrógeno tipo Kubas del complejo **16** por una molécula de acetonitrilo daría lugar a un intermedio dihidruro comprimido análogo al complejo **18**, que podría evolucionar por eliminación reductora de 2-fenilpiridina. La solvatación del fragmento de 14 electrones de valencia $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ por el disolvente da lugar al complejo **11**. El trihidruro **19** podría ser el resultado de la eliminación reductora de 2-fenilpiridina a través de un intermedio dihidruro-dihidrógeno como el mostrado en el Esquema 3.3 y la posterior solvatación del fragmento metálico generado $[\text{OsH}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ por el disolvente.



Esquema 3.5: Reacción del complejo **16** con acetonitrilo.

El complejo **16** es insoluble en disolventes aromáticos como tolueno o *p*-xileno, de acuerdo con su baja polaridad y su carácter salino. El calentamiento de suspensiones de este compuesto en estos disolventes provoca la eliminación de las moléculas de hidrógeno coordinadas. El centro metálico insaturado es estabilizado por el disolvente, que sustituye uno de los ligandos fosfina para dar lugar a los derivados semi-sándwich $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}(\eta^6\text{-tolueno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (**20**) y $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-py)}\}(\eta^6\text{-p-xileno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$ (**21**), según el Esquema 3.6. Estos cationes pueden prepararse también partiendo del complejo **17**, que sí es soluble en disolventes aromáticos. Ambas sales de triflato fueron aisladas como sólidos amarillos con buenos rendimientos, entre 60% y 70%.



Esquema 3.6: Reacción del complejo **16** con disolventes aromáticos.

La Figura 3.7 muestra una vista del catión del complejo **20**, mientras que la Tabla 3.6 recoge una selección de distancias y ángulos de enlace. La geometría alrededor del átomo de osmio es próxima al octaedro, con el areno ocupando tres posiciones de una cara. De acuerdo con la presencia del ligando fosfina, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en diclorometano deuterado muestran un singlete a 3.3 ppm para el complejo **20** y a -1.7 ppm para el complejo **21**. En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ las resonancias correspondientes al átomo de carbono metalado del ligando C,N se observa como un doblete en torno a 159 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$ de 13.6 Hz.

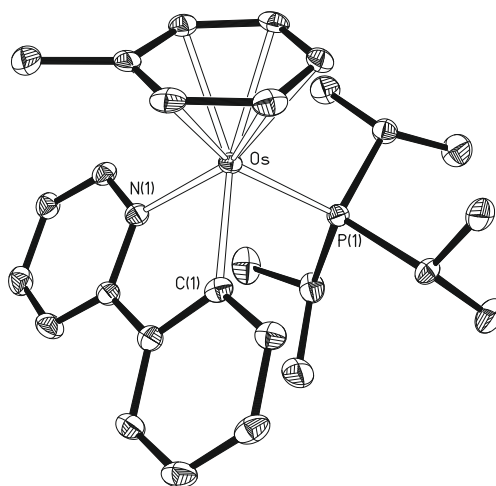


Figura 3.7: Diagrama ORTEP del catión del complejo **20** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Tabla 3.6: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) del complejo **20**:

Os-P(1)	2.3821(8)	Os-C(1)	2.066(2)
Os-N(1)	2.088(2)		
N(1)-Os-C(1)	78.12(19)		

3.4. Conclusiones.

Existen grupos denominados ligandos espectadores que gobiernan de forma sutil la densidad electrónica del metal, pero que no participan de forma directa en las reacciones de polihidruros de metales del grupo del platino. A pesar de la delgada línea que separa los ligandos dihidrógeno tipo Kubas de los ligandos dihidrógeno elongado, con este tipo de ligandos es posible controlar la naturaleza bis(dihidrógeno tipo Kubas) o dihidrógeno tipo Kubas – dihidrógeno elongado en especies OsH_4 . Como prueba de ello,

en este capítulo se ha demostrado que la sustitución de un ligando quelato $C_{arilo}C_{NHC}$ en los cationes $[Os(\kappa^2-C_{arilo},C_{NHC})(\eta^2-H_2)_2(P^iPr_3)_2]^+$ por una fenilpiridina ortometalada, que forma $[Os\{\kappa^2-C,N-(C_6H_4-py)\}(\eta^2-H_2)_2(P^iPr_3)_2]^+$, cambia la naturaleza de la unidad $Os(\eta^2-H_2)_2$ de bis(dihidrógeno tipo Kubas) a dihidrógeno tipo Kubas - dihidrógeno elongado. Como consecuencia, existen diferencias significativas en reactividad, destacando la diferencia de comportamiento frente a disolventes orgánicos habituales.

Capítulo 4:
**Complejos hidruro-acetilacetonato
de osmio y su aplicación en
reacciones de acoplamiento
deshidrogenativo de alcoholes y
aminas sin aceptor y de
deshidrogenación de aminas cíclicas**

4.1. Introducción.

Uno de los objetivos de la química de este siglo es conseguir que los procesos de síntesis química sean respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, la mejora de la eficiencia de las metodologías de economía atómica representa un reto.⁶⁷ Entre los procesos de este tipo, aquellos que dan lugar a subproductos útiles desde un punto de vista energético son de especial interés, en particular reacciones de deshidrogenación sin aceptor y transformaciones relacionadas,⁶⁸ que generan hidrógeno molecular, el portador de energía más limpio y eficiente que se conoce.⁶⁹

Las iminas son intermedios en la síntesis de numerosos compuestos *N*-heterocíclicos biológicamente activos y presentan una rica reactividad.⁷⁰ Como consecuencia de esto, tienen numerosas aplicaciones en el laboratorio y en la industria.⁷¹ Métodos tradicionales para su síntesis, relativamente benignos desde un punto de vista medioambiental, son la condensación de un compuesto carbonílico con una amina,⁷² la autocondensación aeróbica de aminas catalizada por un metal,⁷³ el acoplamiento aeróbico de alcoholes y aminas mediado por un metal⁷⁴ y la hidroaminación de alquinos.⁷⁵ En 2010, Milstein y sus colaboradores publicaron complejos de rutenio con un ligando pinza PNN que son capaces de promover la síntesis de iminas con liberación de hidrógeno molecular mediante el acoplamiento de alcoholes y aminas, bajo argón.⁷⁶ Un año después, en nuestro grupo se probó que el compuesto tetrahidruro de osmio $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ($\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2 = 4,6\text{-bis}(\text{diisopropilfosfino})\text{dibenzofurano}$) es una alternativa prometedora a los catalizadores de rutenio.⁷⁷ La reacción ha despertado gran interés⁷⁸ y se han publicado catalizadores de otros metales, como manganeso,⁷⁹ hierro,⁸⁰

cobalto,⁸¹ e iridio.⁸² Recientemente, y de forma independiente, los grupos de Nikonov⁸³ y Hong⁸⁴ han descrito reacciones de acoplamiento de nitrilos con alcoholes catalizadas por complejos de rutenio para dar iminas.

Uno de los obstáculos para adoptar la tecnología del hidrógeno es la ausencia de un método adecuado para su almacenamiento.⁸⁵ En este contexto, los líquidos orgánicos son una alternativa prometedora porque pueden ser deshidrogenados reversiblemente.⁸⁶ Esfuerzos iniciales para desarrollar esta clase de transportadores se centraron en los cicloalcanos. Sin embargo, su elevada entalpía de deshidrogenación es una desventaja para aplicaciones prácticas. La introducción de un heteroátomo en el anillo del sistema disminuye de forma significativa la entalpía de deshidrogenación.⁸⁷ Este hecho ha llevado a varios grupos a explorar la deshidrogenación de aminas cíclicas promovida por metales. Como consecuencia, se han desarrollado catalizadores de hierro,⁸⁸ rutenio,⁸⁹ cobalto,⁹⁰ iridio,⁹¹ níquel,⁹² paladio⁹³ y cobre⁹⁴ que promueven esta reacción sin aceptor.

La capacidad de los polihidruros de metales del grupo del platino para activar enlaces σ les permite ser compuestos de partida para la preparación de nuevos complejos e interactuar en diferentes campos, como la química orgánica sintética y el almacenamiento de energía renovable.¹⁹ Así, varios complejos polihidruro de rutenio,⁹⁵ rodio^{50a} e iridio⁹⁶ participan en un amplio rango de síntesis orgánicas promovidas por metales y en el deshidroacoplamiento de amonioboranos controlado cinéticamente.^{50c} Al contrario que los complejos polihidruro de rutenio, rodio e iridio, los polihidruros de osmio han recibido menos atención y sólo unos pocos

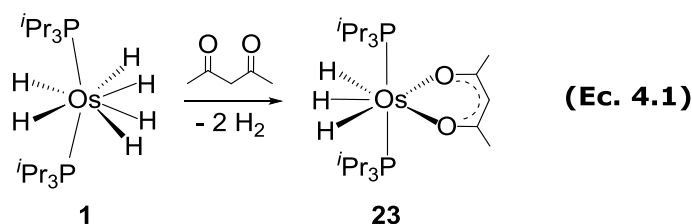
compuestos de este tipo se han probado como útiles en catálisis. En oposición al compuesto $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$, el tetrahidruro pinza-PNP $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-}P,N,P\text{-}[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ acopla alcoholes primarios con aminas primarias para formar aminas secundarias y también promueve el acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes primarios para dar ésteres simétricos y la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a cetonas.⁹⁷ El complejo *cis*-hidruro-dihidrógeno $[\text{OsH}(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa^4\text{-}P,P,P,P\text{-}[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\}]\text{BPh}_4$ cataliza la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a cetonas α,β -insaturadas para dar cetonas saturadas a través de la isomerización del alcohol alílico inicialmente formado.⁹⁸ En presencia de los complejos hidruro-carbonilo-dihidrógeno $\text{OsHCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}$) la reducción directa del doble enlace carbono-carbono de cetonas α,β -insaturadas con hidrógeno molecular conduce a cetonas saturadas.⁹⁹ La mezcla en equilibrio del dihidruro $\text{OsH}_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ y el dihidruro-dihidrógeno $\text{OsH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ cataliza la deshidrogenación de amoniacoborano,¹⁰⁰ la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a cetonas α,β -insaturadas¹⁰¹ y alquinos terminales,¹⁰² y la dimerización de alquinos terminales a butatrienos.¹⁰³ En contraste con el sistema con triisopropilfosfina, el tetrahidruro con un ligando POP-xanteno $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-}P,O,P\text{-}[\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ($\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2 = 9,9\text{-dimetil-4,5-bis}(\text{diisopropilfosfino})\text{xanteno}$) da lugar a eninos.^{61d}

En la búsqueda de nuevos polihidruros de osmio útiles en catálisis hemos estudiado las reacciones de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) y $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**22**) con acetilacetona (Hacac). En este capítulo se muestra la preparación de nuevos polihidruros de osmio que contienen el ligando acetilacetonato (acac) y su capacidad para promover dos tipos de reacciones: el

acoplamiento de alcoholes y aminas para dar selectivamente iminas con liberación de hidrógeno molecular y la deshidrogenación de aminas cíclicas.

4.2. Preparación y caracterización de los precursores catalíticos.

Los ligandos hidruro del complejo d^2 -hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) son lo suficientemente básicos como para promover la desprotonación de enlaces σ polares C-H,^{35a,35c,35d,40c,40d,104} N-H,^{20-21,37d,105} y O-H.^{35b,106} De acuerdo con esto, el tratamiento de disoluciones del complejo **1** en tolueno con 2.0 equivalentes de Hacac a reflujo durante 1 h da lugar al derivado trihidruro $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**23**) e H_2 (Ecuación 4.1).



El complejo **23** fue aislado como un sólido amarillo con un rendimiento del 83% y se caracterizó por análisis de difracción de rayos X. La Figura 4.1 muestra una vista de esta molécula y la Tabla 4.1 recoge las distancias y ángulos más significativos.

La geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio puede describirse como una bipirámide pentagonal distorsionada con los ligandos fosfina axiales ($\text{P}(1)\text{-Os-P}(2) = 172.557(19)^\circ$). La esfera de coordinación del metal se completa con los ligandos hidruro, separados por distancias de $1.59(3) \text{ \AA}$ ($\text{H}(01)\text{-H}(02)$) y $1.58(3) \text{ \AA}$ ($\text{H}(02)\text{-H}(03)$) y los átomos de

oxígeno del grupo acac, cuyo ángulo de mordedura O(1)-Os-O(2) es de $83.17(6)^\circ$. La naturaleza trihidruro del complejo fue confirmada por la estructura optimizada por cálculos DFT (B3LYP(GD3)//SDD/6-31G**) y las resonancias de los ligandos hidruro en el espectro de RMN de ^1H . Mediante los cálculos DFT se obtuvieron separaciones entre los ligandos hidruro de 1.590 y 1.603 Å, valores que concuerdan bien con los obtenidos por análisis de difracción de rayos X.

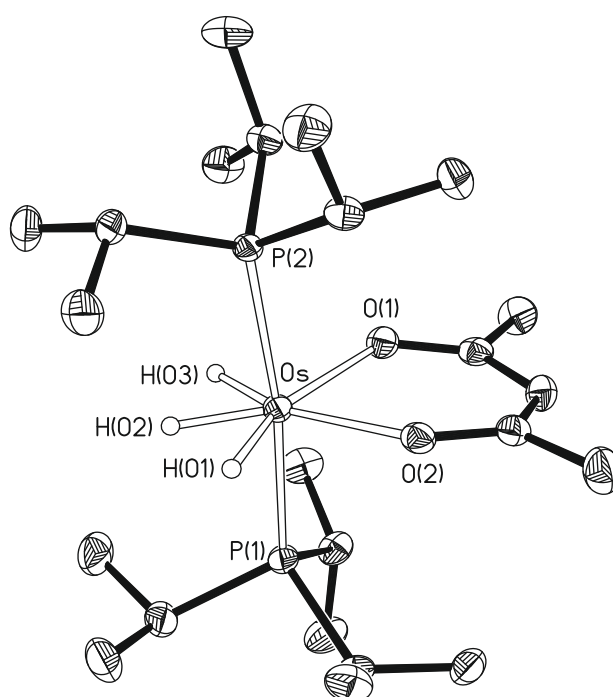


Figura 4.1: Diagrama ORTEP del complejo **23** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno, excepto los hidruros, se han omitido por claridad.

Tabla 4.1: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) del complejo **23**:

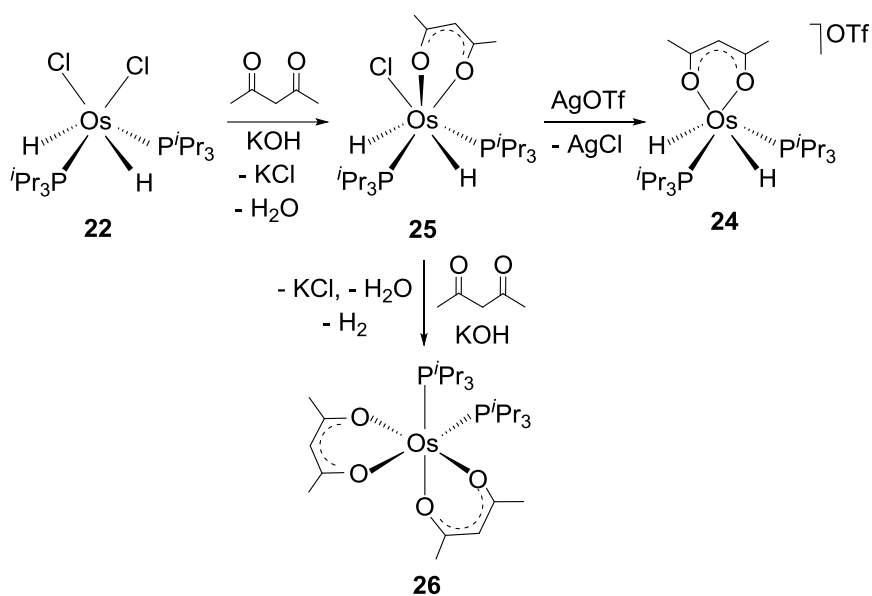
Os-P(1)	2.3402(6)	Os-P(2)	2.3386(6)
Os-O(1)	2.1561(16)	Os-O(2)	2.1614(16)
H(01)-H(02)	1.59(3)	H(02)-H(03)	1.58(3)
P(1)-Os-P(2)	172.553(19)	O(1)-Os-O(2)	83.15(6)
P(1)-Os-O(1)	92.91(4)	P(2)-Os-O(1)	91.09(4)
P(1)-Os-O(2)	94.92(4)	P(2)-Os-O(2)	91.79(4)

El espectro de RMN de ^1H en tolueno deuterado es dependiente de la temperatura. A temperatura ambiente la resonancia asignada a los ligandos hidruro se observa como un triplete con un valor de la constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}}$ de 12.2 Hz a -12.83 ppm, indicando que el hidruro central está involucrado en un proceso de intercambio intramolecular activado térmicamente ($\Delta G^* = 12 \text{ kcal mol}^{-1}$) con los hidruros de los extremos. Así, entre 243 K y 233 K, tiene lugar la decoalescencia y a temperaturas inferiores a 223 K se observa un sistema de espín A_2BX_2 ($\text{X} = ^{31}\text{P}$) con desplazamientos químicos $\delta_{\text{A}} = -12.51$ y $\delta_{\text{B}} = -13.14$ y una constante $J_{\text{AB}} = 17 \text{ Hz}$. Para estas resonancias se han obtenidos valores de $T_1(\text{min})$ a 300 MHz y 213 K de $83 \pm 3 \text{ ms}$ (δ_{A}) y $53 \pm 3 \text{ ms}$ (δ_{B}), que conducen a una separación entre los átomos de hidrógeno de 1.63 \AA .¹⁰⁷ En contraste con el espectro de RMN de ^1H , el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no varía con la temperatura, observándose un singlete a 36.6 ppm entre 283 K y 183 K.

El complejo **23** es también una base de Brønsted. Al menos uno de los ligandos hidruro es responsable de este carácter. Así, la adición de 1.0

equivalente de ácido triflico (HOTf) a disoluciones del complejo **23** en diclorometano provoca la eliminación de una molécula de H₂, como resultado de la protonación del hidruro básico y la formación del dihidruro hexacoordinado [OsH₂(acac)(PⁱPr₃)₂]OTf (**24**), que fue aislado como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 87%. El carácter salino de este compuesto está fuertemente apoyado por su conductividad molar, 134 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹, medida a 25°C en acetona. El espectro de RMN de ¹H en diclorometano deuterado a temperatura ambiente es el esperado para una especie de osmio(IV) de 16 electrones OsH₂X₂(PⁱPr₃)₂ con una estructura en el estado sólido que puede describirse como antiprisma cuadrado de simetría C₂ sin dos vértices.^{21b,108} Así, se observa el característico doblete de dobletes con valores de las constantes de acoplamiento ³J_{H-H} de 7.2 Hz y ²J_{H-P} de 14.5 Hz asignado a los grupos metilo de los ligandos fosfina, mientras que la unidad OsH₂ da lugar a un triplete con un valor de la constante de acoplamiento ²J_{H-P} de 34.7 Hz a -19.67 ppm. En el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se observa un singlete a 37.1 ppm.

El complejo **24** puede prepararse también partiendo del complejo **22** mediante la secuencia de reacciones recogida en el Esquema 4.1.



Esquema 4.1: Reacción de $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con acetilacetona.

El tratamiento de disoluciones del complejo **22** en acetilacetona con 1.0 equivalente de KOH a temperatura ambiente durante 5 h provoca la sustitución de uno de los ligandos cloruro por un grupo acac y la formación del derivado heptacoordinado $\text{OsH}_2\text{Cl}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25**), que fue aislado como un sólido amarillo con un rendimiento del 64%. La adición de 1.0 equivalente de AgOTf disuelto en unas gotas de acetona sobre disoluciones del complejo **25** en diclorometano da lugar a la extracción del ligando cloruro, obteniéndose el complejo **24** con un 68% de rendimiento.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **25**, en benceno deuterado a temperatura ambiente, son similares a los de los complejos $\text{OsH}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)\text{X}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$).¹⁰⁹ Así, el espectro de RMN de ^1H muestra un doblete de dobletes con valores de las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}}$ de 7.2 Hz y $^2J_{\text{H-P}}$ de 12.4 Hz a 1.24 ppm asignado a los grupos metilo de las fosfinas, mientras que los ligandos hidruro dan lugar a

un triplete con un valor de la constante de acoplamiento ${}^2J_{\text{H-P}}$ de 35.5 Hz a -12.77 ppm. El espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 24.1 ppm. Basándonos en el análisis por difracción de rayos X llevado a cabo para el complejo $\text{OsH}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\kappa^1\text{-OC(O)CH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, el poliedro de coordinación alrededor del átomo de osmio en este tipo de compuestos se puede describir como una situación a medio camino entre un prisma trigonal apicado y una geometría de taburete de piano de cuatro patas. Si se toma como base la estructura de los complejos **22**, **24** y la de otros dihidruros hexacoordinados de osmio(IV) relacionados, el poliedro de coordinación del derivado **25** puede describirse como un antiprisma de base cuadrada con ausencia de un vértice.

El complejo **25** tiene una mayor tendencia a eliminar H_2 que el complejo **22**. A diferencia de este último, el tratamiento de disoluciones en acetilacetona del complejo **25** con 1.0 equivalente de KOH provoca la eliminación reductora de una molécula de H_2 y la formación del derivado hexacoordinado de osmio(II) *cis*- $\text{Os}(\text{acac})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**26**), que fue aislado como un sólido granate con un rendimiento bajo (aproximadamente 20%) y caracterizado por análisis de difracción de rayos X. La Figura 4.2 muestra una vista de esta molécula, mientras que la Tabla 4.2 recoge una selección de las distancias y ángulos más significativos. La geometría alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con los ligandos fosfina en posición *cis*. La distorsión se debe principalmente a la disposición de los ligandos fosfina, que experimentan un importante impedimento estérico debido a su elevado ángulo cónico (160°).¹¹⁰ Como consecuencia, el ángulo P-Os-P ($104.85(2)^\circ$) se desvía fuertemente del valor ideal de 90° .¹¹¹ El espectro de RMN de ${}^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$, en benceno deuterado

a temperatura ambiente, muestra un singlete a -12.2 ppm, como es de esperar para fosfinas equivalentes.

Hay que señalar que el complejo relacionado $cis\text{-Ru}(\text{acac})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ ha sido previamente descrito por los grupos de Werner y Bennett y caracterizado por análisis de difracción de rayos X.¹¹² Este complejo se prepara por desplazamiento de los ligandos L de los complejos $\text{Ru}(\text{acac})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{Sb}^i\text{Pr}_3, \text{C}_8\text{H}_{14}$) por P^iPr_3 , en benceno o tetrahidrofurano, a temperatura ambiente. Cuando la reacción se lleva a cabo a -25°C en tetrahidrofurano, se aísla el isómero *trans*, que rápidamente isomeriza al complejo $cis\text{-Ru}(\text{acac})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ a temperatura ambiente.

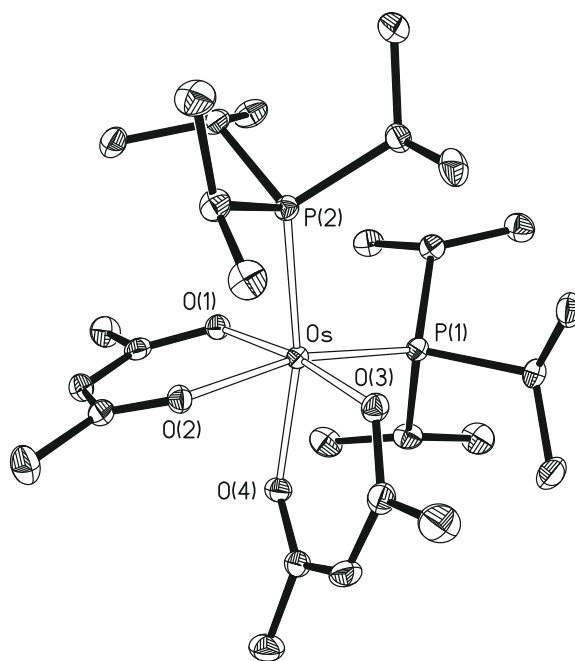


Figura 4.2: Diagrama ORTEP del complejo **26** (50% de probabilidad de elipsoides). Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Tabla 4.2: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (°) del complejo **26**:

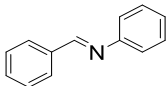
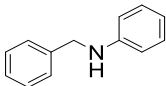
Os-P(1)	2.3174(6)	Os-P(2)	2.3213(6)
Os-O(1)	2.0669(16)	Os-O(2)	2.1038(16)
Os-O(3)	2.0706(16)	Os-O(4)	2,0940(16)
O(1)-Os-O(2)	90.54(6)	O(3)-Os-O(4)	90.50(7)
P(2)-Os-O(4)	166.95(5)	P(1)-Os-O(2)	166.56(5)
O(1)-Os-O(3)	172.32(6)	O(2)-Os-O(3)	83.90(6)
P(1)-Os-O(3)	94.84(5)	P(1)-Os-O(1)	89.34(5)
P(1)-Os-P(2)	104.85(2)		

4.3. Formación catalítica de iminas con eliminación de hidrógeno molecular.

En presencia de KOH, los complejos **23-26** son precursores catalíticos eficientes para el acoplamiento de alcohol bencílico y anilina bajo argón, dando lugar a *N*-bencilidenanilina con liberación de hidrógeno molecular y agua. El acoplamiento se lleva a cabo en tolueno a reflujo, utilizando concentraciones de alcohol y amina de 1.63 M y relaciones molares precursor/sustrato y KOH/sustrato 1/100 y 1/20, respectivamente. El agua generada durante el proceso se elimina del medio de reacción empleando un receptor Dean-Stark lleno de tolueno. Bajo estas condiciones, como se recoge en la Tabla 4.3, el complejo trihidruro **23** es el precursor más activo, dado que promueve la formación de la imina con un 82% de rendimiento, tras 1 h de reacción, mientras que con los complejos **24-26** se alcanzan rendimientos que oscilan entre un 66% y un 73%. Además, se obtiene entre 14% y 24% de *N*-fenilbencilamina, resultado de la reducción de la *N*-bencilidenanilina. La menor relación amina/imina se observa cuando

se utiliza el complejo **23** como precursor. Por tanto, este compuesto es el precursor más activo y el más selectivo.

Tabla 4.3: Precursores de catalizador estudiados para la formación de *N*-bencilidenanilina con eliminación de hidrógeno molecular:^a

Complejo	Rendimiento (%) ^b	Rendimiento (%) ^b	Relación amina/imina
			
23	82	14	0.17
24	73	21	0.29
25	66	14	0.21
26	71	24	0.34

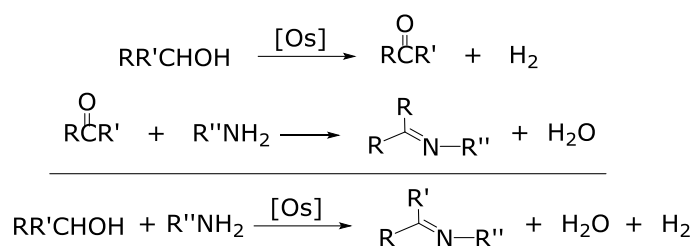
^a El precursor de catalizador (0.0163 mmol), el alcohol bencílico (1.63 mmol), la anilina (1.63 mmol), KOH (0.081 mmol) y tolueno (1 mL) se agitaron a 110°C en un schlenk bajo atmósfera de argón durante 1 h. ^b Los rendimientos se determinaron por espectroscopia de RMN de ¹H.

El complejo **23** promueve la formación de una gran variedad de iminas, incluyendo las alifáticas, que son más difíciles de obtener debido a su inestabilidad. Dependiendo tanto de la naturaleza del alcohol como de la amina usada, se obtienen rendimientos de imina de entre 90% y 40% al cabo de 1-48 h (Tabla 4.4). Además del producto reducido, en las reacciones se observa la presencia de aldehído (1-2%) o cetona (16-23%). Su presencia es consistente con un procedimiento en dos pasos para la formación de iminas, que implica la deshidrogenación catalítica del alcohol para dar el aldehído o la cetona e hidrógeno molecular, produciéndose a continuación la condensación de la amina con el intermedio carbonílico generado (Esquema 4.2).

Tabla 4.4: Síntesis de iminas partiendo de alcoholes y aminas catalizadas por $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$:^a

Entrada	$\text{R}^1\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R}'\text{NH}_2$	t (h)		Rendimiento RMN (%) ^b
1			1		82 imina, 14 amina
2			24		73 imina, 27 amina
3			24		26 imina
4			24		48 imina, 1 amina
5			3		80 imina, 8 amina
6			12		94 imina, 2 amina
7			12		83 imina, 4 amina
8			8		92 imina, 1 amina
9			12		70 imina,
10			12		48 imina, 23 amina
11			48		33 imina
12			24		90 imina
13			24		10 imina
14			24		40 imina, 6 amina
15			48		68 imina, 5 amina

^a El complejo **23** (0.0163 mmol), el alcohol (1.63 mmol), la amina (1.63 mmol), KOH (0.081 mmol) y tolueno (1 mL) se agitaron a 110°C en un schlenk bajo atmósfera de argón. ^b Los rendimientos se determinaron por espectroscopia de RMN de ^1H .



Esquema 4.2: Procedimiento en dos pasos para la formación de iminas.

Un sustituyente cloro en la posición *para* del alcohol bencílico disminuye la velocidad de formación de la imina. Mientras que con el alcohol bencílico se obtiene un 82% de *N*-bencilidenanilina tras 1 h de reacción (entrada 1), el alcohol *p*-clorobencílico necesita 24 h para obtener un 73% de *N*-(4-clorobenciliden)anilina (entrada 2). La naturaleza primaria o secundaria del alcohol tiene una clara influencia en la velocidad y la selectividad de las reacciones. A diferencia del alcohol bencílico, 1-feniletanol (entrada 3) y difenilmetanol (entrada 4) dan lugar a cantidades significativas del intermedio carbonílico (16% y 23%, respectivamente), mientras que los rendimientos de las respectivas iminas, 26% y 28%, son moderados. El alcohol bencílico se acopla con anilinas metil sustituidas y aminas alifáticas, incluida la bencilamina, ciclohexilamina y dodecilamina. El sustituyente metilo en las anilinas tiene una influencia muy marcada en la reacción (entradas 1, 5 y 6). Su presencia disminuye la velocidad. El efecto se incrementa cuando el grupo metilo está más próximo al átomo de nitrógeno. Mientras la *N*-benciliden-*p*-metilanilina se obtiene con un rendimiento del 80% después de 3 h, la formación de una cantidad similar de *N*-benciliden-*o*-metilanilina requiere unas 12 h. La presencia del grupo metilo en la anilina también influye en la selectividad de la reacción,

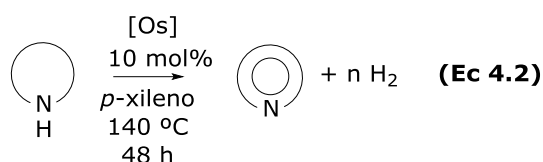
disminuyendo la formación del producto reducido de acuerdo con la secuencia anilina > *p*-metilanilina > *o*-metilanilina. Las aminas alifáticas también funcionan bien; bencilamina (entrada 7), ciclohexilamina (entrada 8) y dodecilamina (entrada 9) dan lugar a las correspondientes iminas con rendimientos del 92-70% al cabo de de 8-12 h de reacción. La selectividad de las reacciones aumenta al aumentar el volumen del grupo alquilo. Así, la formación del producto reducido disminuye siguiendo la secuencia dodecilamina > bencilamina > ciclohexilamina. Ciclohexilmetanol (entradas 10-12) y *n*-butanol (entradas 13-15) reaccionan más lentamente que el alcohol bencílico. Así, tiempos largos de 24-48 h son necesarios para obtener las iminas correspondientes con rendimientos moderados. Al contrario que con el alcohol bencílico, con estos alcoholes las reacciones que involucran aminas alifáticas, en particular la dodecilamina (entradas 12 y 15), son más rápidas que aquellas con anilinas.

Los resultados recogidos en la Tabla 4.4 reafirman que el osmio es una alternativa real al rutenio para la síntesis de iminas a partir de alcoholes y aminas con liberación de hidrógeno molecular. El complejo tetrahidruro $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ ⁷⁷ ha demostrado ser significativamente más eficiente que los sistemas de rutenio ya publicados.⁷⁸ La eficiencia del complejo **23** como precursor catalítico para esta reacción es ligeramente menor que la del complejo $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P,O,P-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$ en términos de actividad y selectividad. Sin embargo, la simplicidad de los ligandos del complejo **23**, que están disponibles comercialmente y la velocidad y el alto rendimiento del procedimiento descubierto para su preparación, son hechos suficientes para compensar la

menor eficiencia y hacen el uso de este precursor una alternativa recomendable.



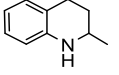
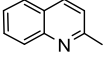
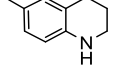
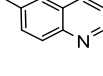
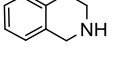

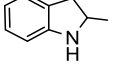
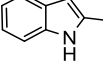


4.4. Deshidrogenación catalítica de aminas cíclicas.

El complejo **23** también promueve la deshidrogenación de aminas cíclicas, como la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina, 1,2,3,4- tetrahydroquinaldina, 6-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina, 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina, 2-metilindolina y 2,6-dimetilpiridina, a sus correspondientes compuestos aromáticos (Ecuación 4.2).



Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, en *p*-xileno a 140°C, empleando una concentración de heterociclo de 0.16 M y una relación molar precursor/sustrato de 1/10. Bajo estas condiciones, los heterociclos aromáticos se obtuvieron con rendimientos entre 100% y 29%, después de 48 h, dependiendo de la posición del átomo de nitrógeno en el heterociclo y de la presencia de sustituyentes metilo adyacentes al heteroátomo (Tabla 4.5). La tendencia de la amina cíclica a experimentar deshidrogenación aumenta cuanto mayor sea el espacio alrededor del átomo de nitrógeno, es decir, siguiendo la secuencia 1,2,3,4-tetrahydroquinaldina < 1,2,3,4-tetrahydroquinolina < 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina (entradas 2 < 1 < 4). Esto sugiere que la coordinación del átomo de nitrógeno al centro metálico del catalizador es la etapa clave de la deshidrogenación.

Tabla 4.5: Deshidrogenación sin aceptor de aminas cíclicas catalizada por osmio:^a

Entrada	Sustrato	Producto	Rendimiento (%) ^b	mol H ₂ /g sustrato
1			80	$1.20 \cdot 10^{-2}$
2			44	$0.59 \cdot 10^{-2}$
3			82	$1.11 \cdot 10^{-2}$
4			100	$1.50 \cdot 10^{-2}$
5			100	$0.75 \cdot 10^{-2}$
6			29	$0.77 \cdot 10^{-2}$

^a Condiciones: **23** (0.0163 mmol), el sustrato *N*-heterocíclico (0.163 mmol) y *p*-xileno (1 mL) se calentaron a 140°C durante 48 h. ^b Las conversiones se calcularon por cromatografía de gases a partir de las integrales relativas de las áreas de los picos de los reactivos y de los productos.

Las aminas estudiadas se pueden clasificar en tres grupos según la cantidad de hidrógeno molecular eliminado por gramo de heterociclo empleado: buen dador de hidrógeno, moderado y pobre. 1,2,3,4-Tetrahidroquinolina (entrada 2), 2-metilindolina (entrada 5), y 2,6-dimetilpiperidina (entrada 6) son dadores pobres de hidrógeno. Una característica estructural de estos sustratos es la presencia de dos carbonos unidos a los carbonos adyacentes al heteroátomo. Estas aminas eliminan entre $0.59 \cdot 10^{-2}$ y $0.77 \cdot 10^{-2}$ mol·g⁻¹. 1,2,3,4-Tetrahidroquinolina (entrada 1) y 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (entrada 3) son dadores de hidrógeno moderados. Al contrario que los heterociclos dadores pobres de hidrógeno,

en estos sustratos únicamente uno de los átomos de carbono adyacentes al heteroátomo tiene dos sustituyentes carbono. Ellos conducen a alrededor de $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ de H_2 . 1,2,3,4-Tetrahidroisoquinolina (entrada 4), donde los carbonos adyacentes al heteroátomo están unidos únicamente a un carbono, es un buen dador de hidrógeno. Después de 48 h, libera su máxima capacidad, $1.50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ de H_2 .

El complejo **23** es el primer precursor catalítico de osmio para la deshidrogenación de aminas cíclicas. A pesar de que este tipo de reacciones son muy sensibles a las condiciones experimentales y por lo tanto la comparación con otros sistemas metálicos debe realizarse de forma muy cuidadosa, los resultados recogidos en la Tabla 4.5 muestran que los complejos de osmio pueden ser una alternativa prometedora a los catalizadores clásicos,^{88-94,113} en particular aquellos de rutenio con los que se han descrito liberaciones de hidrógeno molecular de entre $0.16 \cdot 10^{-2}$ y $1.50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$.⁸⁹

4.5. Conclusiones.

Este estudio ha revelado que los ligandos hidruro del derivado hexahidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ son lo suficientemente básicos para deprotonar la acetilacetona y generar el trihidruro clásico $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. Este complejo es útil para promover reacciones de interés desde un punto de vista medioambiental, dando lugar a iminas y aminas aromáticas.

La formación de iminas, incluyendo las alifáticas, tiene lugar a través de la deshidrogenación catalítica de alcoholes primarios, seguida de la

condensación estequiométrica del aldehído resultante con una amina primaria. Este procedimiento permite la preparación de una gran variedad de productos con rendimientos entre el 90% y el 40% después de 1-48 h, dependiendo de la naturaleza tanto del alcohol como de la amina. La eficiencia catalítica de $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ es ligeramente inferior que la del complejo tetrahidruro $\text{OsH}_4\{\kappa^3\text{-P},\text{O},\text{P}\text{-}[\text{dbf}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]\}$. Sin embargo, el primero es una alternativa recomendable frente al segundo, dada la simplicidad de sus ligandos y la rapidez y alto rendimiento de su preparación.

Las aminas aromáticas se han generado por deshidrogenación de aminas cíclicas, siendo el trihidruro $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ el primer precursor catalítico de osmio para este proceso. La tendencia de los sustratos a experimentar la deshidrogenación aumenta al aumentar el espacio alrededor del átomo de nitrógeno, lo que sugiere que la coordinación del átomo de nitrógeno al centro metálico del catalizador es la etapa clave de la deshidrogenación. Teniendo en cuenta la cantidad de hidrógeno molecular eliminado por gramo de amina utilizado, los heterociclos estudiados se pueden clasificar en dadores buenos de hidrógeno (1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina), moderados (1,2,3,4-tetrahidroquinolina y 6-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina) y pobres (1,2,3,4-tetrahidroquinaldina, 1-metilindolina y 2,6-dimetilpiperidina).

En conclusión, se ha descubierto un nuevo polihidruro de osmio que es un precursor catalítico eficiente para la formación de iminas mediante acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes y aminas y para la deshidrogenación de aminas cíclicas a heterociclos aromáticos.

Conclusiones generales

Esta memoria presenta nuevas vías de entrada a novedosos complejos de osmio(II) y osmio(IV), resultado de procesos de activación de enlaces C-H, así como evidencias experimentales de la existencia de una frontera entre dihidrógenos elongados y dihidruros comprimidos, de acuerdo con los objetivos inicialmente planteados.

La memoria recoge la formación, sin precedentes, de un complejo organometálico heptacoordinado del grupo del platino de tipo MHC_6 , el derivado $OsH\{\kappa^2-C,C-(PhBIm-C_6H_4)\}_3$. Este compuesto es el resultado de la ortometalación de un sustituyente fenilo de la sal $[Ph_2BImH]Cl$, además de la coordinación del grupo bencimidazolilideno, y permite, además, la entrada a un complejo altamente insaturado de 14 electrones de valencia estabilizado por dos interacciones agósticas.

Pequeñas modificaciones en los co-ligandos de complejos conteniendo dos átomos de hidrógeno coordinados pueden determinar la naturaleza dihidrógeno elongado o dihidruro comprimido de estas especies e influir de manera determinante en el comportamiento químico de las mismas. Además, se ha demostrado cómo la naturaleza bis(dihidrógeno tipo Kubas) o dihidrógeno tipo Kubas-dihidrógeno elongado de especies OsH_4 modula la reactividad de estas especies, en particular frente a disolventes orgánicos habituales.

Se ha ampliado la familia de complejos de osmio activos en procesos de deshidrogenación de sustratos orgánicos, reacciones de interés desde un punto de vista medioambiental. El complejo $OsH_3(acac)(P^iPr_3)_2$ promueve reacciones de formación de iminas por acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes y aminas y procesos de deshidrogenación de aminas cíclicas para dar heterociclos aromáticos.

Parte Experimental

E.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos.

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

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

Los **espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)** se midieron en espectrómetros Varian Gemini 2000, Bruker ARX 300, Bruker Avance 300, 400 o 500 MHz. A lo largo de esta parte experimental, las constantes de acoplamiento, J y N ($N = J_{\text{H-P}} + J_{\text{H-P}'}$ ó $J_{\text{C-P}} + J_{\text{C-P}'}$), se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm y están referenciados respecto a la señal residual del disolvente deuterado en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a la señal de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%) en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y a la señal de CFCl_3 en los espectros de ^{19}F . La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de ^{13}C APT, ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC.

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

Las **conductividades** de los complejos **24** y **25** fueron medidas en disoluciones en acetona 5×10^{-4} M en un conductímetro Philips PW 9501/01.

E.2. Materiales.

Todas las **reacciones** se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire, usando técnicas de Schlenk o caja seca.

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

Los **reactivos** se obtuvieron de fuentes comerciales y se usaron sin purificación posterior, con excepción de acetilacetona y los sustratos de las catálisis, que fueron destilados o recristalizados bajo atmósfera de argón.

Los **materiales de partida** $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**),^{108a} $\text{OsH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-C}_6\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**)¹¹⁴, $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**15**),¹¹⁴ $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**22**),^{108a} cloruro de *N,N'*-difenilbencimidazolio ($[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$)¹¹⁵ y 2-fenoxi-6-fenilpiridina¹¹⁶ se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía.

E.3. Análisis de Rayos-X.

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a 100.0(2) K en difractómetros Bruker Smart Apex CCD o Bruker Smart Apex 2 CCD, dotados con un detector de área. Los aparatos están equipados con un foco normal o fino, con una fuente de 2.4 kW (radiación de molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y opera a 50 kV entre 30 y 40 mA. Las tomas de datos se extendieron, en general, sobre toda la esfera de Ewald. Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización y, también, para corregir la absorción por métodos semiempíricos empleando

el programa SADABS (basado en el método de Blessing).¹¹⁷ Las estructuras se resolvieron por Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y se refinaron por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXTL¹¹⁸ que optimiza $\omega(F_0^2 - F_c^2)^2$. Para los átomos diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento térmico anisótropos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente a los centros de osmio se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos adecuados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Los átomos de hidrógeno enlazados directamente a los metales se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier y se refinaron libremente o con la longitud de enlace Os–H restringida (1.59(1) Å CCDC). En los casos en los que se detectó la presencia de desorden estático en alguna parte de la molécula, ésta se refinó empleando posiciones alternativas para un determinado átomo o para un grupo de ellos con ocupaciones complementarias. Los parámetros de acuerdo R_w y "goodness of fit (S)" están basados en F^2 , mientras que los factores convencionales R lo están en F . Todos los parámetros de refinamiento completos de cada cristal se pueden consultar en las páginas web dx.doi.org/10.1002/chem.201601729 (**2**, **3**, **4**, **5** y **6**), dx.doi.org/10.1002/chem.201601729 (**7**, **9**, **10** y **13**) y www.acs.org (**16**, **17** y **20**: [10.1021/acs.organomet.7b00787](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00787); **23**, y **26**: [10.1021/acs.organomet.7b00521](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00521)).

E.4. Cálculos computacionales.

Los cálculos se realizaron a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP¹¹⁹ con la corrección de dispersión (D3)¹²⁰ de Grimme implementados con el programa Gaussian 09.¹²¹ Los átomos de Os se describieron mediante el conjunto de bases SDD¹²² complementadas con un conjunto de funciones de polarización f.¹²³ Se utilizó el conjunto de bases 6-31G** para el resto de átomos.¹²⁴ Se comprobaron todos los mínimos mediante un cálculo de frecuencias. En el caso de los compuestos **7**, **9**, **10** y **13** la optimización parte de la geometría encontrada en los análisis de difracción de rayos X. En la obtención del complejo **14** se obtuvieron dos estructuras que difieren en la orientación de los ligandos dihidrógeno: la mostrada en la Figura 2.8 y una segunda donde el dihidrógeno dispuesto *trans* al átomo de nitrógeno se orienta paralelo a la dirección P-Os-P y el segundo dihidrógeno se sitúa en el plano perpendicular. Este isómero es 2.8 Kcal/mol (ΔG) menos estable que el mostrado en la Figura 2.8.

E.5. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos.

▪ **Síntesis de *N,N'*-difenil-1,2-diaminobenceno.**

En un schlenk se añaden Pd(OAc)₂ (24 mg, 0.107 mmol), cloruro de 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazolío (91 mg, 0.214 mmol) y NaO^tBu (31 mg, 0.321 mmol) y se disuelven en 10 mL de tolueno. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 10 min y tras este tiempo, se transfiere a otro schlenk que contiene 1,2-dibromobenceno (0.51 mL, 4.24

mmol) y NaO^tBu (2.93 g, 30.54 mmol) disueltos en 20 mL de tolueno. Tras la adición de PhNH_2 (2.78 mL, 30.54 mmol), la mezcla resultante se calienta a reflujo toda la noche. El tratamiento posterior es análogo al descrito previamente.¹²⁵ Rendimiento: 692 mg (89.8%).

▪ **Reacción de $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$ con tetrafluoroborato de sodio. Intercambio de anión.**

Una disolución de $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$ (250 mg, 0.814 mmol) en acetonitrilo (15 mL) se trata con tetrafluoroborato de sodio (89.4 mg, 0.814 mmol). La mezcla resultante se agita durante 30 min a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución incolora y un precipitado blanco. La suspensión se filtra a través de Celita para eliminar las sales de cloruro y la disolución resultante se evapora a vacío dando lugar a un sólido blanco. La adición de acetona provoca la precipitación de un sólido blanco que se lava varias veces con acetona (3 x 2 mL) y éter dietílico (1 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 180.7 mg (62 %).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.61 (s, 1H, NCHN), 7.81 (m, 14H, H-arom).

RMN de ^{19}F (282 MHz, CD_3CN , 298 K): δ -151.2 (BF_4).

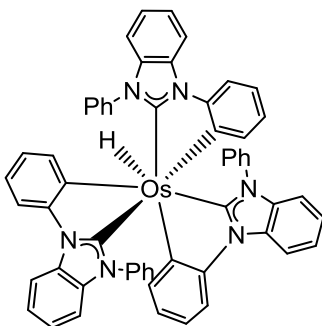
▪ **Preparación de $\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}_3$ (2).**

Este complejo se puede preparar empleando tres métodos diferentes.

Método a: Reacción de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (1) con $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$. Una disolución de **1**, (300 mg, 0.58 mmol) en decalina (5 mL) se trata con 3.0 equivalentes de $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$ (534 mg, 1.74 mmol) y 3.0 equivalentes de NEt_3 . La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 20 h, obteniéndose una suspensión verde. Después de enfriar a temperatura ambiente, la disolución se filtra sobre Celita y se elimina el disolvente, obteniéndose un residuo verde. La adición de acetonitrilo provoca la precipitación de un sólido blanco que se lava con acetonitrilo (3 x 3 mL) y éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 366 mg (63%).

Método b: Reacción de $\text{OsH}_2\{\kappa^3\text{-C,C,C-(C}_6\text{H}_4\text{-BIm-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (4) con $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$. A una disolución de **4** (200 mg, 0.26 mmol) en decalina (5 mL) se añaden 2.0 equivalentes de $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$ (157 mg, 0.51 mmol) y 2.0 equivalentes de NEt_3 . La mezcla obtenida se calienta a reflujo durante 12 h. Rendimiento: 130 mg (51%).

Método c: Reacción de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (5) y $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (6) con $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{BF}_4$. A una disolución en decalina (5 mL) de la mezcla de compuestos **5** y **6** (100 mg, 0.123 mmol) se le añaden 2.0 equivalentes de $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{BF}_4$ (88 mg, 0.246 mmol) y 2.0 equivalentes de NEt_3 . La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 15 h. Rendimiento: 68 mg (55 %).



Análisis elemental para C₅₇H₄₀N₆Os:

Calculado: C, 68.52; H, 4.04; N, 8.41.

Encontrado: C, 68.26; H, 4.07; N, 8.33.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₅₇H₃₉N₆Os [M-H]⁺: 1000.2928; encontrado: 1000.2983.

IR (cm⁻¹): ν(Os-H) 1911 (d), ν(C=C) 1596 (m).

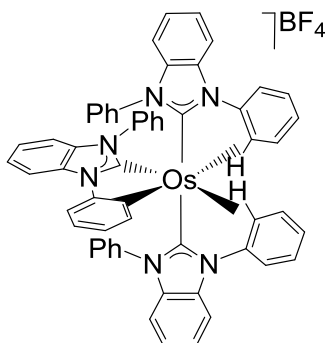
RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.21 (d, *J*_{H-H} = 8.0, 3H, *H*-arom), 8.10 (d, *J*_{H-H} = 8.0, 3H, *H*-arom), 7.31 (m, 6H, *H*-arom), 7.16 (td, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 7.07 (td, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 6.89 (tt, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 6.65 (td, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 6.57 (d, *J*_{H-H} = 7.7, 3H, *H*-arom), 6.41 (dd, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 6.28 (dt, *J*_{H-H} = 8.0, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 6.17 (td, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), 5.89 (dt, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.5, 3H, *H*-arom), -9.90 (s, 1H, Os-*H*).

RMN de ¹³C{¹H} (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 195.3 (s, NCN), 157.0 (s, C_{ipso}), 149.3 (s, C_{ipso}), 139.5 (s, C_{ipso}), 138.3 (s, C_{ipso}), 138.0 (s, CH Ph), 132.8 (s, C_{ipso}), 129.7, 128.7, 128.6, 128.0, 124.1, 122.7, 122.5, 113.0, 111.1, 110.6 (todas s, CH Ph y BIm).

- **Protonación de OsH{κ²-C,C-(PhBIm-C₆H₄)}₃ (2) con HBF₄: Preparación de [Os{κ²-C,C-(PhBIm-C₆H₄)}(Ph₂BIm)₂]BF₄ (3).**

Una disolución de **2** (150 mg, 0.15 mmol) en CH₂Cl₂ (5 mL) se trata con 1.0 equivalente de HBF₄·OEt₂ (21 μL, 0.15 mmol). La disolución resultante

se agita durante 20 min a temperatura ambiente, cambiando el color de incoloro a naranja oscuro. Tras este tiempo, la disolución se filtra sobre Celita y se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de éter dietílico da lugar a un sólido naranja claro que se lava con más fracciones de éter dietílico (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 139 mg (85%).



Análisis elemental para C₅₇H₄₁N₆OsBF₄:

Calculado: C, 62.98; H, 3.80; N, 7.73.

Encontrado: C, 62.79; H, 3.85; N, 7.72.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₅₇H₄₀N₆Os [M]⁺: 1000.2928; encontrado: 1000.2934.

IR (cm⁻¹): ν(BF₄⁻) 1052 (f).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ 7.94-5.80 (m, 39H, *H*-arom), 1.86 (señal ancha, 1H, CH_{agóstico}), 1.49 (doblete ancho, *J*_{H-H} = 5.8, 1H, CH_{agóstico}).

RMN de ¹³C{¹H} (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 213 K): δ 191.4, 191.1, 171.7, 150.8, 149.4, 145.2, 138.2, 137.3, 137.2, 136.3, 135.7, 134.3, 131.7, 131.5, 131.2 (todas s, C_{ipso}), 140.0, 137.3, 130.7, 130.6, 130.2, 129.6,

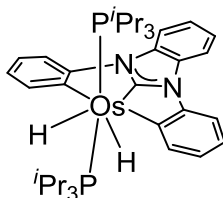
129.4, 129.2, 129.0, 128.9, 128.7, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.4, 127.3, 127.1, 126.8, 125.4, 125.0, 124.4, 124.0, 123.8, 123.5, 123.2, 121.9, 120.1, 118.4, 116.0, 113.9, 113.7, 111.8, 111.4, 111.2, 111.1, 110.4, 110.2, 109.4 (todas s, CH Ph), 98.4 (s, CH_{agóstico}), 92.9 (s, CH_{agóstico}). En el espectro de RMN de ¹³C INEPT a esta temperatura, las resonancias a 98.4 y 92.9 ppm se observan como dobletes anchos con unos valores de las constantes de acoplamiento ¹J_{H-C} de 114 y 112 Hz, respectivamente.

Preparación de la sal de PF₆ de 3. Una mezcla de **3** (100 mg, 0.092 mmol) y NaPF₆ (31 mg, 0.184 mmol) en acetona (10 mL) se agita a temperatura ambiente durante 3 h. Tras este tiempo, se evapora el disolvente y se añade diclorometano (8 mL). La suspensión resultante se filtra sobre Celita y se elimina el disolvente. El residuo obtenido se lava con éter dietílico (2 x 3 mL) y se seca a vacío, obteniéndose un sólido naranja. Rendimiento: 84 mg (80%).

▪ **Reacción de OsH₆(PⁱPr₃)₂ (**1**) con [Ph₂BImH]BF₄: Preparación de OsH₂{κ³-C,C,C-(C₆H₄-BIm-C₆H₄)}(PⁱPr₃)₂ (**4**).**

Una disolución de **1** (200 mg, 0.39 mmol) en decalina (5 mL) se trata con 1.0 equivalente de [Ph₂BImH]BF₄ (140 mg, 0.39 mmol) y exceso de alúmina básica. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 4 h, obteniéndose una suspensión marrón que se evapora a sequedad. Se añade tolueno (25 mL) y la suspensión obtenida se filtra sobre Celita. La disolución obtenida se evapora a sequedad. La adición de metanol (4 mL) da lugar a

un sólido beige que se lava con sucesivas fracciones de metanol (5 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 150 mg (49%).



Análisis elemental para C₃₇H₅₆N₂OsP₂:

Calculado: C, 56.90; H, 7.23; N, 3.59.

Encontrado: C, 56.59; H, 7.27; N, 3.56.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₃₇H₅₄N₂ClOsP₂ [M-2H]⁺: 780.3374; encontrado: 780.3424

IR (cm⁻¹): ν(Os-H) 2063 (d).

RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.28 (d, *J*_{H-H} = 7.3, 2H, *H*-arom), 7.80 (m, 2H, *H*-arom), 7.66 (dd, *J*_{H-H} = 7.7, *J*_{H-H} = 1.1, 2H, *H*-arom), 7.18 (t, *J*_{H-H} = 7.7, 2H, *H*-arom), 7.09 (m, 2H, *H*-arom), 6.97 (td, *J*_{H-H} = 7.3, *J*_{H-H} = 1.1, 2H, *H*-arom), 2.00 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.80 (dvt, *J*_{HH} = 7.0, *N* = 12.8, 36H, PCH(CH₃)₂), -5.96 (t, *J*_{H-H} = 19.0, 2H, Os-*H*).

RMN de ¹³C{¹H} (75.48 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 216.8 (t, *J*_{C-P} = 4.1, NCN), 151.2 (s, C_{ipso}), 149.8 (t, *J*_{C-P} = 6.3, Os-C), 147.7 (s, CH-arom), 134.5 (s, C_{ipso}), 124.5, 121.8, 120.7, 112.4, 110.1 (todas s, CH Ph y BIm), 26.6 (vt, *N* = 26, PCH(CH₃)₂), 18.7 (s, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (121.4 MHz, C₆D₆, 298K): δ 10.5 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): 127 ± 2 (-6.31 ppm).

▪ **Reacción de $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**1**) con $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$.**

Una disolución de **1** (200 mg, 0.39 mmol) en tolueno (8 mL) se trata con 1.0 equivalente de $[\text{Ph}_2\text{BImH}]\text{Cl}$ (118 mg, 0.39 mmol) y 100 μL de NEt_3 . La mezcla resultante se calienta a reflujo durante toda la noche, dando lugar a una disolución verde oscura. Tras enfriar a temperatura ambiente, la disolución se filtra sobre Celita y el disolvente se elimina a vacío, dando lugar a un residuo verde. A continuación se adiciona acetona (20 mL) y la mezcla se filtra nuevamente sobre Celita, obteniéndose una disolución verde oscura que se evapora a sequedad. El residuo obtenido se trata con pentano provocando la precipitación de un sólido que se lava con más fracciones de pentano (5 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 96.8 mg.

Análisis elemental para $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{ClN}_2\text{OsP}_2$:

Calculado: C, 54.50; H, 6.80; N, 3.44.

Encontrado: C, 54.26; H, 6.71; N, 3.41.

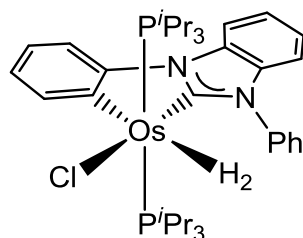
HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{OsP}_2$ $[\text{M-Cl}]^+$:

781.3452; encontrado: 781.3423.

Los espectros de **RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** muestran una mezcla de **5** y **6**.

▪ **Preparación de $\text{OsCl}\{\kappa^2\text{-C,C-(PhBIm-C}_6\text{H}_4)\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**5**).**

Dentro de la caja seca llena de argón, una disolución que contiene una mezcla de **5** y **6** (20 mg) en diclorometano deuterado (0.5 mL) se añade a un tubo de RMN provisto de una válvula de baja presión/vacío. Ya fuera de la caja seca, el tubo de RMN se enfría a -78°C y la atmósfera de argón se reemplaza por atmósfera de hidrógeno a través de varios ciclos vacío-hidrógeno. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran la conversión cuantitativa a **5**.



RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.79 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, 1H, *H*-arom), 8.11 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.3$, 1H, *H*-arom), 7.91 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H, *H*-arom), 7.63 (m, 5H, -Ph), 7.29 (m, 2H, *H*-arom), 7.09 (m, 3H, *H*-arom), 2.37 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.83 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.3$, $N = 12.5$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.74 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.6$, $N = 12.5$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -4.27 (señal ancha, 2H, OsH_2).

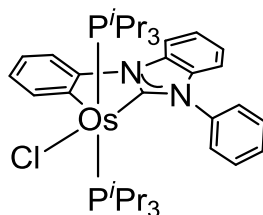
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 191.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 5.8$, NCN), 158.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 7.7$, Os-C), 147.4 (s, C_{ipso}), 139.1 (s, C_{ipso}), 138.1 (s, CH Ph), 133.2 (s, C_{ipso}), 130.0, 129.4, 129.0, 123.5, 122.8, 121.5, 120.3, 111.8, 110.4, 110.0 (todas s, CH Ph y BIm), 25.8 (vt, $N = 23.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 y 19.5 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -0.8 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 15 ± 1 (-4.27 ppm).

Medida de la constante de acoplamiento en el complejo 5. En un tubo de RMN se borbotea H-D (generado por adición de D₂O sobre NaH) a una disolución en diclorometano deuterado (0.6 mL) de la mezcla en equilibrio de **5** y **6** (20 mg). Inmediatamente se registran los espectros de RMN de ¹H y ¹H{³¹P}. La región de campo alto del espectro de RMN de ¹H muestra un multiplete complejo, mientras que en el espectro de RMN de ¹H{³¹P} esta señal se simplifica para dar un triplete centrado a -4.33 ($J_{H-D} = 22.2$ Hz), asignado al complejo con el H-D coordinado, y un singlete a -4.32 asignado al complejo con el H₂ coordinado. Aplicando la ecuación $d_{H-H} = 1.44 - 0.0168 J_{H-D}$, se obtiene un valor de la distancia H-H de 1.07 Å.^{47b}

Datos espectroscópicos de OsCl{ κ^2 -C,C-(PhBIIm-C₆H₄)}(P'Pr₃)₂ (6**):**



RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.24 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, *H*-arom), 7.94 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 1H, *H*-arom), 7.82 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 1H, *H*-arom), 7.54 (m, 4H, *H*-arom), 7.43 (t, $J_{H-H} = 7.2$, 1H, *H*-arom), 7.26 (m, 1H, *H*-arom), 7.21 (m, 1H, *H*-arom), 6.78 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 1H, *H*-arom), 6.55 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 1H, *H*-arom), 2.29 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.96 (dvt, $J_{H-H} = 6.8$, $N = 12.8$, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.79 (dvt, $J_{H-H} = 6.6$, $N = 12.6$, 18H, PCH(CH₃)₂).

RMN de ¹³C{¹H} (125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 184.3 (t, $J_{C-P} = 6.7$, NCN), 153.2 (s, C_{ipso}), 141.5 (s, CH Ph), 139.5 (s, C_{ipso}), 136.8 (s, C_{ipso}), 134.0 (s, C_{ipso}), 130.4 (t, $J_{C-P} = 6.4$, Os-C), 129.6, 127.0, 124.3, 122.8,

120.8, 120.6, 118.4, 109.9, 109.8, 108.4 (todas s, CH Ph y BIm), 23.4 (vt, N = 22.1, PCH(CH₃)₂), 19.9 y 19.4 (ambas s, PCH(CH₃)₂).

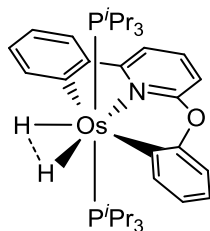
RMN de ³¹P{¹H} (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 11.9 (s).

▪ **Reacción de OsH₂{κ³-C,C,C-(C₆H₄-BIm-C₆H₄)}(PⁱPr₃)₂ (4) con HCl.**

En una ampolla con cierre de teflón se disuelve **4** (50 mg, 0.064 mmol) en tolueno (3 mL) y se trata con una disolución de HCl en tolueno (2.46 mL, 0.64 mmol). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 60 h. Tras este tiempo, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra la formación cuantitativa del complejo **6**. Se evapora el disolvente y en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se observa una mezcla de los complejos **5** y **6** en una relación 1:6.

▪ **Reacción de OsH₆(PⁱPr₃)₂ (1) con 2-fenoxi-6-fenilpiridina: Preparación de OsH₂(C₆H₄-py-O-C₆H₄)(PⁱPr₃)₂ (8).**

Una disolución de **1** (190 mg, 0.367 mmol) en tolueno (8 mL) se trata con 2-fenoxi-6-fenilpiridina (91 mg, 0.367 mmol). La mezcla obtenida se calienta a reflujo durante 30 h, dando lugar a una disolución naranja oscura. Tras enfriar a temperatura ambiente, la disolución se filtra sobre Celita y el disolvente se elimina a vacío, dando lugar a un residuo naranja. La adición de acetona provoca la formación de un sólido naranja que se lava con varias porciones de acetona (2 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 223 mg (80%).



Análisis elemental para C₃₅H₅₅NOOsP₂:

Calculado: C, 55.46; H, 7.31; N, 1.85.

Encontrado: C, 55.57; H, 7.50; N, 1.73.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para C₃₅H₅₆NOOsP₂ [M+H]⁺: 760.3448; encontrado: 760.3468.

IR (cm⁻¹): $\nu(\text{Os-H})$ 2218 (d), $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$ 1604 (m), 1566 (m).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.11 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, *H*-arom), 7.80 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, 1H, *H*-arom), 7.71 (m, 2H, *H*-arom), 6.88 (m, 3H, *H*-arom), 6.82 (m, 2H, *H*-arom), 6.59 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, *H*-arom), 1.72 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.85 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.6$, $N = 12.6$, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.70 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.6$, $N = 12.6$, 18H, PCH(CH₃)₂), -9.80 (t, $^2J_{\text{H-P}} = 12.3$, 2H, Os-*H*).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 193 K, región de campo alto): δ -9.90 (Sistema de espín AB, $\Delta\nu = 415$ Hz, $J_{\text{AB}} = 207$).

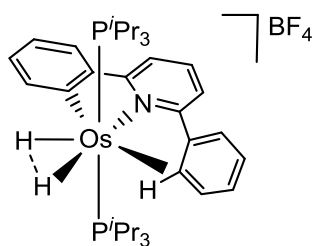
RMN de ¹³C{¹H} (75.42 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 177.1 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 7.0$, Os-C), 167.9 (s, C_{ipso}), 158.4 (s, C_{ipso}), 154.7 (s, C_{ipso}), 152.9 (s, CH-arom), 147.1 (s, CH-arom), 144.1 (s, C_{ipso}), 137.1 (t, $^2J_{\text{C-P}} = 8.0$, Os-C), 136.6, 128.6, 124.7, 123.0, 121.6, 119.6, 115.3, 112.5, 109.9 (todas s, CH-arom), 26.5 (vt, $N = 23.4$, PCH(CH₃)₂), 19.8, 19.4 (ambas s, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4 MHz, CD_2Cl_2 298 K): δ 1.9 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 51 ± 2 (-9.85 ppm).

- **Reacción de $\text{OsH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-C}_6\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**7**) con $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}$.
Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-Ph})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (9**).****

Una disolución de **7** (100 mg, 0.135 mmol) en diclorometano (20 mL) se trata con 1.0 equivalente de $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ (18.5 μL , 0.135 mmol) durante 20 min a temperatura ambiente. Durante este tiempo, el color de la disolución cambia de naranja a amarillo oscuro. La disolución resultante se filtra sobre Celita y se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de éter dietílico da lugar a un sólido amarillo, que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 102 mg (92 %).



Análisis elemental para $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{NOsP}_2$:

Calculado: C, 50.66; H, 6.80; N 1.69.

Encontrado: C, 50.84; H, 6.36; N, 1.77.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{NOsP}_2$ $[\text{M}]^+$: 744.3499; encontrado: 744.3533.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1603 (m), 1582 (m); $\nu(\text{B}-\text{F})$ 1048 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): δ 7.96 (m, 5H, *H*-arom), 7.81 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H, *H*-arom), 7.74 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H, *H*-arom), 7.56 (m, 2H, *H*-arom), 7.02 (m, 2H, *H*-arom), 2.92 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{agóstico}}$), 2.20 (señal ancha, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (señal ancha, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95-0.45 (m, 36H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -6.96 (señal ancha, 2H, OsH).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.42 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): δ 162.7 (s, C_{ipso}), 158.4 (s, C_{ipso}), 153.6 (t, $^2J_{\text{P-C}} = 6.5$, Os-C), 147.0 (s, C_{ipso}), 142.5, (s, CH-arom), 141.9 (s, CH-arom), 141.5 (s, C_{ipso}), 138.0, 133.4, 132.0, 131.7, 129.1, 125.1, 122.1, 118.7, 117.6 (todas s, CH-arom), 100.6 (s, $\text{CH}_{\text{agóstico}}$; en el espectro de RMN de ^{13}C INEPT medido a esta temperatura, esta resonancia aparece como un doblete con un valor de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{H-C}} = 108$ Hz), 27.0 (m, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 20.1 y 17.1 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4 MHz, CD_2Cl_2 , 203 K): δ -0.16 (s).

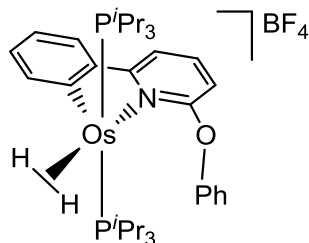
T_1 (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 183 K): 26 ± 2 (-6.96 ppm).

▪ **Reacción de $\text{OsH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-O-C}_6\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**8**) con $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$.**

Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (10**).**

Una disolución de **8** (100 mg, 0.132 mmol) en diclorometano (20 mL) se trata con 1.0 equivalente de $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ (18 μL , 0.132 mmol) durante 20 min a temperatura ambiente. Durante este tiempo, el color de la disolución cambia de naranja a marrón. La disolución resultante se filtra sobre Celita y se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de éter dietílico da

lugar a un sólido marrón, que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 91 mg (81 %).



Análisis elemental para $C_{35}H_{56}BF_4NOOsP_2$:

Calculado: C, 49.70; H, 6.67; N, 1.66.

Encontrado: C, 49.46; H, 6.36; N, 1.66.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{35}H_{56}NOOsP_2$ $[M]^+$: 760.3448; encontrado: 760.3496.

IR (cm^{-1}): $\nu(C=C)$, $\nu(C=N)$ 1606 (m), 1559 (m); $\nu(B-F)$ 1049 (f).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.93 (m, 2H, H -arom), 7.68 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.8$, 1H, H -arom), 7.59 (m, 2H, H -arom), 7.46 (t, $J_{H-H} = 7.4$, 1H, H -arom), 7.13 (m, 2H, H -arom), 6.86 (m, 2H, H -arom), 6.77 (m, 1H, H -arom), 6.62 (dd, $J_{H-H} = 7.7$, $J_{H-H} = 1.8$, 1H, H -arom), 2.19 (m, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 1.05 (dvt, $J_{H-H} = 7.1$, $N = 13.5$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 0.92 (dvt, $J_{H-H} = 7.1$, $N = 14.0$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -5.22 (t, $^2J_{H-P} = 9.4$, 2H, Os-H).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75.42 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 189.3 (t, $^2J_{C-P} = 6.0$, Os-C), 163.7 (s, C_{ipso}), 160.6 (s, C_{ipso}), 151.9 (s, C_{ipso}), 144.3 (s, CH-arom), 141.3 (s, CH-arom), 136.9 (s, C_{ipso}), 131.9, 130.9, 128.2, 125.5, 122.6,

120.9, 114.7, 105.7 (todas s, CH-arom), 26.1 (vt, $N = 25.2$, $PCH(CH_3)_2$), 20.1, 19.7 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$).

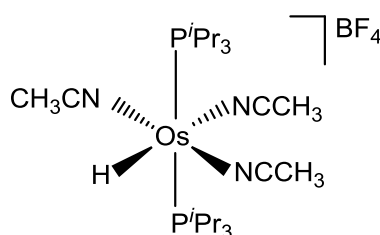
RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 22.1 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 18 ± 1 (-4.80 ppm).

Medida de la constante H-D en el complejo 10. Una disolución de **8** (20 mg, 0.026 mmol) en diclorometano deuterado (0.5 mL) se añade a un tubo de RMN y se trata con DOTf (2.4 μ L, 0.026 mmol). A continuación se miden los espectros de RMN de 1H y $^1H\{^{31}P\}$, mostrando la formación complejo **10** parcialmente deuterado. La región de campo alto del espectro muestra un multiplete complejo del que se puede obtener el valor de la constante de acoplamiento $J_{H-D} = 14.1$ Hz. Aplicando la ecuación $d_{H-H} = 150 - 1.92J_{H-D}$, se obtiene un valor de la distancia H-H de 1.23 Å.^{48b}

▪ **Reacción de $[OsH_2(C_6H_4\text{-py-Ph})(P^iPr_3)_2]BF_4$ (**9**) con CH_3CN : Preparación de $[OsH(NCCH_3)_3(P^iPr_3)_2]BF_4$ (**11**).**

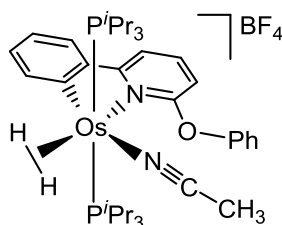
Una disolución del complejo **9** (175 mg, 0.21 mmol) en acetonitrilo (10 mL) se calienta a reflujo durante 5 días. Tras este tiempo, la disolución resultante se filtra sobre Celita y se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido blanco que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 110 mg (73 %).



Los datos espectroscópicos obtenidos de los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en diclorometano deuterado concuerdan con los descritos previamente en la literatura.^{60a}

- **Reacción de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**10**) con CH_3CN : Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NCCH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**12**).**

El complejo **10** (200 mg, 0.236 mmol) se disuelve en CH_3CN (10 mL), dando lugar a una disolución amarilla que se agita a temperatura ambiente durante 10 min. Tras este tiempo, se elimina el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido amarillo que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 195 mg (93%).



Análisis elemental para $\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OOsP}_2$:

Calculado: C, 50.11; H, 6.71; N, 3.16.

Encontrado: C, 49.94; H, 6.36; N, 3.17.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{NOOsP}_2$ $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CN}]^+$: 760.3448; encontrado: 760.3496.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2280 (d), $\nu(\text{C=C})$ 1605 (d), $\nu(\text{B-F})$ 1046-1024 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.79-7.69 (m, 4H, *H*-arom), 7.59 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, 2H, *H*-arom), 7.43 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 1H, *H*-arom), 7.20 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, 2H, *H*-arom), 6.97 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H, *H*-arom), 6.91 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H, *H*-arom), 6.47 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.1$, 1H, *H*-arom), 2.14 (m, 9H, CH_3CN and $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.3$, $N = 13$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.93 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 6.1$, $N = 12.8$, 18H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), -9.46 (t, $J_{\text{H-P}} = 10.1$, 2H, OsH_2).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.42 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 167.9 (s, C_{ipso}), 167.3 (s, C_{ipso}), 162.6 (t, $J_{\text{C-P}} = 7.3$, Os-C), 152.7 (s, C_{ipso}), 145.5 (s, CH-arom), 144.3 (s, C_{ipso}), 140.7, 131.9, 131.3, 127.6, 126.2 (todas s, CH-arom), 124.1 (s, CH_3CN), 121.6, 121.4, 113.9, 105.7 (todas s, CH-arom), 25.5 (vt, $N = 24.4$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.1, 18.7 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.0 (s, CH_3CN).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 4.3 (s).

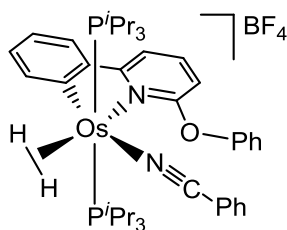
RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -152.6 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 215 K): 17 ± 1 (-9.41 ppm).

Medida de la constante H-D en el complejo 12. En un tubo de RMN se borbotea H-D (generado por adición de D_2O sobre NaH) a través de una disolución de **12** (20 mg, 0.022 mmol) en diclorometano deuterado (0.6 mL). A continuación se miden los espectros de RMN de ^1H y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. En la región de campo alto del espectro de RMN de ^1H se observa un multiplete complejo del que se obtiene un valor de la constante de acoplamiento $J_{\text{H-D}} = 13.6$ Hz. Aplicando la ecuación $d_{\text{H-H}} = 150 - 1.92J_{\text{H-D}}$, se obtiene un valor de la distancia H-H de 1.24 \AA .^{48b}

- **Reacción de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**10**) con PhCN. Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{NCPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**13**).**

Una disolución del complejo **10** (200 mg, 0.236 mmol) en diclorometano (10 mL) se trata con un equivalente de PhCN (24 μL , 0.236 mmol), dando lugar a una disolución amarilla oscura, que se agita a temperatura ambiente durante 10 min. Tras este tiempo, se evapora el disolvente, obteniéndose un sólido amarillo que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 181 mg (81 %).



Análisis elemental para $\text{C}_{42}\text{H}_{61}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OOSp}_2$:

Calculado: C, 53.16; H, 6.48 N, 2.95.

Encontrado: C, 52.99; H, 6.19; N, 2.99.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{NOOSp}_2$ $[\text{M} - \text{PhCN}]^+$: 760.3448; encontrado: 760.3476.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2187 (d), $\nu(\text{C=C})$ 1602 (d), $\nu(\text{B-F})$ 1050-1025 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.85-7.73 (m, 4H, *H*-arom), 7.60 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H, *H*-arom), 7.51 (m, 2H, *H*-arom), 7.43-7.33 (m, 3H, *H*-arom), 7.20-7.18 (m, 2H, *H*-arom), 7.03-6.93 (m, 4H, *H*-arom), 6.52 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, *H*-arom), 2.18 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.14

(dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 13.0$, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.96 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $N = 13.0$, 18H, PCH(CH₃)₂), -9.24 (t, $J_{\text{H-P}} = 9.1$, 2H, OsH₂).

RMN de ¹³C{¹H} (75.42 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 167.9 (s, C_{ipso}), 167.3 (s, C_{ipso}), 162.4 (t, $J_{\text{C-P}} = 7.2$, Os-C), 152.6 (s, C_{ipso}), 145.3 (s, CH-arom), 144.4 (s, C_{ipso}), 140.9, 134.4, 132.3, 131.7, 131.3, 130.2, 127.6, 126.1 (todas s, CH-arom), 124.8 (s, C_{ipso}), 121.8 (s, CH-arom), 113.9 (s, CH-arom), 111.2 (s, CN), 105.7, (s, CH-arom), 25.6 (vt, $N = 24.9$, PCH(CH₃)₂), 19.9, 19.4 (ambas s, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 4.2 (s).

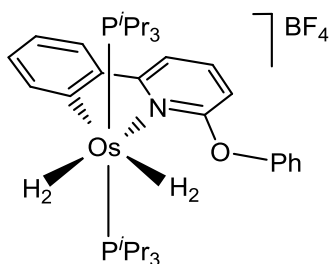
RMN de ³¹F{¹H} (282.3 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -153.1 (s).

T₁(min) (ms, OsH, 300 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): 20 ± 1 (-9.17 ppm).

Medida de la constante H-D en el complejo 13. En un tubo de RMN se borbotea H-D (generado por adición de D₂O sobre NaH) a través de una disolución de **13** (20 mg, 0.022 mmol) en diclorometano deuterado (0.6 mL). A continuación se miden los espectros de RMN de ¹H y ¹H{³¹P}. En la región de campo alto del espectro de RMN de ¹H se observa un multiplete complejo, del que se obtiene un valor para la constante de acoplamiento de $J_{\text{H-D}} = 14.6$ Hz. Aplicando la ecuación $d_{\text{H-H}} = 150 - 1.92J_{\text{H-D}}$ se obtiene un valor de la distancia H-H de 1.22 Å.^{48b}

- **Reacción de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**10**) con H_2 . Preparación de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-py-OPh})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**14**).**

Dentro de una caja seca llena de argón, una disolución de **10** (20 mg, 0.024 mmol) en diclorometano deuterado (0.5 mL) se introduce en un tubo de RMN provisto de una válvula de baja presión/vacío. Fuera de la caja seca, el tubo de RMN se enfría a -78°C y la atmósfera de argón se reemplaza por atmósfera de hidrógeno a través de varios ciclos vacío-hidrógeno. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran la conversión cuantitativa a **14**.



RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.77 (m, 2H, *H*-arom), 7.70 (m, 1H, *H*-arom), 7.59 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, *H*-arom), 7.46 (m, 2H, *H*-arom), 7.25 (m, 2H, *H*-arom), 7.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 2H, *H*-arom), 6.51 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 1H, *H*-arom), 2.03 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (dvt, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $N = 13.6$, 36H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

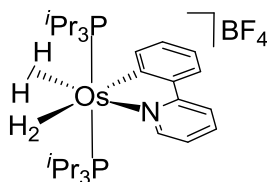
RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K, región de campo alto): δ -2.87 (señal ancha, 2H, $\text{Os}(\text{H}_2)$), -11.28 (señal ancha, 2H, $\text{Os}(\text{H}_2)$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 13.5 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH , 400 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 12 ± 1 (-2.87 ppm), 14 ± 1 (-11.28 ppm).

- **Reacción del complejo $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**15**) con HBF_4 . Síntesis de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**).**

Una disolución de $\text{OsH}_3(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**15**, 150 mg, 0.224 mmol) en diclorometano (10 mL) se trata con 1.0 equivalente de $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ (30 μL , 0.224 mmol) y se agita durante 20 min a temperatura ambiente, cambiando el color de la disolución de naranja intenso a amarillo oscuro. Tras este tiempo la disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL. Se añade éter dietílico (5 mL) para obtener un sólido amarillo claro que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 144 mg (85%).



Análisis elemental para $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{BF}_4\text{NOsP}_2$

Calculado: C, 46.09; H, 7.20; N, 1.85.

Encontrado: C, 45.89; H, 7.46; N, 2.03.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{NOsP}_2$ $[\text{M} - 2\text{H}]^+$: 668.3186; encontrado: 668.3183.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2163 (d), $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$ 1606 (m), 1584 (m), $\nu(\text{B-F})$ 1049 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 8.85 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.9$, 1H, H arom), 8.05 (m, 2H, H-arom), 7.87 (m, 2H, H-arom), 7.23 (m, 3H, H-

arom), 1.80 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 0.86 (dvt, $J_{H-H} = 7.1$, $N = 14.1$, 36H, PCH(CH₃)₂), -7.21 (señal ancha, 4H, Os-H).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 183 K, región de campo alto): δ -3.65 (señal ancha, 2H, Os-H), -10.96 (señal ancha, 2H, Os-H).

RMN de ¹³C{¹H} (75.42 MHz, CD₂Cl₂, 233 K): δ 164.1 (s, C_{ipso}), 154.2 (s, CH-arom), 150.5 (t, $J_{C-P} = 10.7$, Os-C), 144.8 (s, C_{ipso}), 144.4, 137.9, 131.3, 126.1, 125.1, 124.2, 121.4 (todas s, CH-arom), 25.0 (vt, $N = 23.4$, PCH(CH₃)₂), 19.8, 19.1 (ambas s, PCH(CH₃)₂).

RMN de ³¹P{¹H} (121.4 MHz, CD₂Cl₂ 298 K): δ 13.9 (s).

T₁(min) (ms, OsH, 300 MHz, CD₂Cl₂, 243 K): 21 ± 3 (-7.16 ppm).

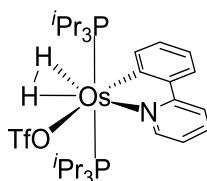
▪ **Síntesis de Os(OTf)(κ^2 -C,N-C₆H₄-py)(η^2 -H₂)(P^{*i*}Pr₃) (17).**

Este complejo se puede preparar empleando dos métodos diferentes.

Método a: Reacción de OsH₃(κ^2 -C,N-C₆H₄-py)(P^{*i*}Pr₃)₂ (15) con HOTf. Una disolución de **15** (120 mg, 0.179 mmol) se trata con HOTf (16 μ L, 0.179 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 20 min. Tras este tiempo la disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se añade éter dietílico (5 mL), obteniéndose un sólido amarillo que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 127 mg (87 %).

Método b: Reacción de [Os(κ^2 -C,N-C₆H₄-py)(η^2 -H₂)₂(P^{*i*}Pr₃)₂]BF₄ (16) con NaOTf. A una disolución de **16** (100 mg, 0.132 mmol) en diclorometano (8 mL) se le añade NaOTf (23 mg, 0.132 mmol) y se agita a

temperatura ambiente durante 1 h. Tras este tiempo la suspensión resultante se filtra a través de Celita para eliminar las sales de sodio. La disolución se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se añade éter dietílico (5 mL) obteniéndose un sólido amarillo que se lava con varias fracciones de éter dietílico (2 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 99 mg (92 %).



Análisis elemental para C₃₀H₅₂F₃NO₃OsP₂S:

Calculado: C, 44.16; H, 6.42; N, 1.72; S, 3.93.

Encontrado: C, 44.42; H, 6.52; N, 1.76; S, 3.68.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₉H₅₂NOsP₂ [M - OTf]⁺: 668.3190; encontrado: 668.3310.

IR (cm⁻¹): ν(Os-H) 2161 (d), ν(C=C), ν(C=N) 1605 (m), 1582 (m), ν(C-F) 1299 (f), ν(S-O) 1231, 1209, 1171 (f).

RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.38 (d, *J*_{H-H} = 5.9, 1H, *H*-arom), 7.99 (d, *J*_{H-H} = 8.2, 1H, *H*-arom), 7.69 (m, 2H, *H*-arom), 7.52 (d, *J*_{H-H} = 7.4, 1H, *H*-arom) 7.23 (m, 1H, *H*-arom), 6.79 (m, 2H, *H*-arom), 2.04 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.01 (dvt, *J*_{H-H} = 6.9, *N* = 12.8, 18H, PCH(CH₃)₂), 0.86 (dvt, *J*_{H-H} = 6.9, *N* = 12.8, 18H, PCH(CH₃)₂) -7.04 (t, *J*_{H-P} = 10.6, 2H, Os-H).

RMN de ¹³C{¹H} (75.42 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 164.7 (s, C_{ipso}), 158.8 (t, ²*J*_{C-P} = 5.5, Os-C), 149.1 (s, CH-arom), 144.9 (s, CH arom), 140.7 (s,

C_{ipso}), 136.6, 130.5, 128.6, 124.9, 120.7, 120.2, 119.0 (todas s, CH-arom), 26.2 (vt, $N = 23.5$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 19.9, 19.7 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

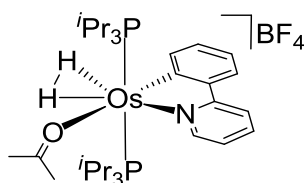
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4 MHz, CD_2Cl_2 298 K): δ 7.6 (s).

RMN de $^{31}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.3 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -78.8 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 28 ± 1 (-7.40 ppm).

- **Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**) con acetona: Síntesis de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})\{\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**18**).**

Una disolución de **16** (180 mg, 0.238 mmol) en 10 mL de acetona se agita a temperatura ambiente durante 20 min. Tras este tiempo, la disolución se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se añade éter dietílico (5 mL) obteniéndose un sólido verde, que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 180 mg (93%).



Análisis elemental para $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{BF}_4\text{NOOsP}_2$:

Calculado: C, 47.34; H, 7.20; N, 1.73.

Encontrado: C, 47.09; H, 7.35; N, 1.90.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{29}H_{52}NOsP_2 [M - OC(CH_3)_2]^+$: 668.3186; encontrado: 668.3284.

IR (cm^{-1}): $\nu(Os-H)$ 2176 (d), $\nu(C=O)$ 1650 (m), $\nu(B-F)$ 1047 (f).

RMN de 1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.36 (d, $J_{H-H} = 5.7$, 1H, *H*-arom), 8.13 (d, $J_{H-H} = 8.3$, 1H, *H*-arom), 7.81 (m, 2H, *H*-arom), 7.56 (d, $J_{H-H} = 7.5$, 1H, *H*-arom), 7.40 (t, $J_{H-H} = 6.5$, 1H, *H*-arom), 6.93 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 1H, *H*-arom), 6.83 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 1H, *H*-arom), 2.43 (s, 6H, $O=C(CH_3)_2$), 1.79 (m, 6H, $PCH(CH_3)_2$), 0.97 (dvt, $J_{H-H} = 6.7$, $N = 13.1$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), 0.70 (dvt, $J_{H-H} = 6.7$, $N = 13.1$, 18H, $PCH(CH_3)_2$), -7.21 (t, $J_{H-H} = 17.0$, 2H, $Os(\eta^2-H_2)$).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (75.42 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 197.0 (s, $OCMe_2$), 164.8 (s, C_{ipso}), 154.4 (t, $J_{C-P} = 7.1$, Os-C), 148.0 (s, CH-arom), 145.6 (s, CH-arom), 140.6 (s, C_{ipso}), 137.6, 130.8, 125.3, 121.7, 121.4, 120.2 (todas s, CH-arom), 25.7 (vt, $N = 24.6$, $PCH(CH_3)_2$), 19.8, 19.4 (ambas s, $PCH(CH_3)_2$), 18.2 (s, $OCMe_2$).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (121.4 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 6.1 (s).

T_1 (min) (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): 33 ± 1 (-7.61 ppm).

▪ **Reacción de $[Os(\kappa^2-C,N-C_6H_4-py)(\eta^2-H_2)_2(P^iPr_3)_2]BF_4$ (**16**) con acetonitrilo.**

Una disolución de **16** (100 mg, 0.132 mmol) en acetonitrilo (10 mL) se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Tras este tiempo, la disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se añade éter

dietílico (5 mL) obteniéndose un sólido blanco, que se lava con varias fracciones de éter dietílico (3 x 2mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 77 mg.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ registrados en diclorometano deuterado muestran la presencia de los compuestos, previamente descritos $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**11**; $\delta_{31\text{P}} = 19.6$ ppm, $\delta_{1\text{H}}$ región de campo alto = -15.98 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 19.1$) y $[\text{OsH}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**19**; $\delta_{31\text{P}} = 26.1$ ppm, $\delta_{1\text{H}}$ región de campo alto = -12.18 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 11.4$).^{60a} La integración de las señales a campo alto del espectro de RMN de ^1H muestra una relación **11/19** de 1:8.

▪ **Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**) con tolueno.**

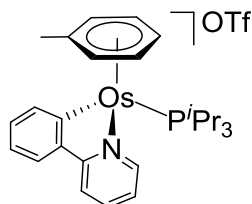
Una suspensión de **16** (100 mg, 0.132 mmol) en tolueno (7 mL) se añade a un schlenk provisto con un cierre de teflón y se calienta a reflujo durante 48 h. Tras este tiempo se toma una alícuota y se evapora a sequedad. El residuo obtenido se disuelve en 0.5 mL de diclorometano deuterado y se analiza por espectroscopia de RMN. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirman la formación de la sal de tetrafluoroborato de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^6\text{-tolueno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ y la presencia de P^iPr_3 .

- **Reacción de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**16**) con *p*-xileno.**

Una suspensión de **16** (100 mg, 0.132 mmol) en *p*-xileno (7 mL) se añade a un schlenk provisto con un cierre de teflón y se calienta a reflujo durante 48 h. Tras este tiempo se toma una alícuota y se evapora a sequedad. El residuo obtenido se disuelve en 0.5 mL de diclorometano deuterado y se analiza por espectroscopia de RMN. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirman la formación de la sal de tetrafluoroborato de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^6\text{-}p\text{-xileno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$ y la presencia de P^iPr_3 .

- **Reacción de $\text{Os}(\text{OTf})(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**17**) con tolueno: Síntesis de $[\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^6\text{-tolueno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{OTf}$ (**20**).**

Una disolución de **17** (123 mg, 0.151 mmol) en tolueno (10 mL) se añade a una ampolla de teflón y se calienta a reflujo durante 48 h. Tras este tiempo la mezcla resultante se filtra a través de Celita y la disolución obtenida se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico (3 mL) da lugar a un sólido verde que se lava con varias fracciones de éter dietílico (5 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 71 mg (68 %).



Análisis elemental para C₂₈H₃₇F₃NO₃OsPS:

Calculado: C, 45.09; H, 5.00; N, 1.88; S, 4.30.

Encontrado: C, 45.27; H, 5.03; N, 1.87; S, 4.02.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₇H₃₇NOsP [M]⁺: 598.2274; encontrado: 598.2296.

IR (cm⁻¹): ν (C=C), ν (C=N) 1605 (m), 1581 (m), ν (C-F) 1255 (f), ν (S-O) 1221, 1142, 1029 (f).

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.07 (d, $J_{H-H} = 5.9$, 1H, *H*-arom), 7.94 (d, $J_{H-H} = 8.1$, 1H, *H*-arom), 7.78 (m, 3H, *H*-arom), 7.21 (m, 3H, *H*-arom), 6.30 (t, $J_{H-H} = 5.6$, 1H, CH₃C₆H₅ *m*-H), 6.13 (t, $J_{H-H} = 5.6$, 1H, CH₃C₆H₅ *p*-H), 5.71 (t, $J_{H-H} = 5.6$, 1H, CH₃C₆H₅ *m*-H), 5.43 (d, $J_{H-H} = 5.6$, 1H, CH₃C₆H₅ *o*-H), 5.23 (d, $J_{H-H} = 5.6$, 1H, CH₃C₆H₅ *o*-H), 1.94 (m, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.59 (s, 3H, CH₃C₆H₅), 1.01 (dd, $J_{H-H} = 7.1$, $J_{H-P} = 13.4$, 9H, PCH(CH₃)₂), 0.88 (dd, $J_{H-H} = 7.1$, $J_{H-P} = 13.4$, 9H, PCH(CH₃)₂).

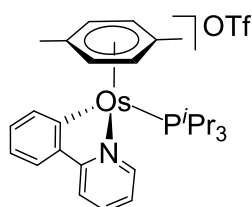
RMN de ¹³C{¹H} (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 168.2 (s, C_{ipso}), 159.2 (d, $J_{C-P} = 13.6$, Os-C), 157.6 (s, CH-arom), 145.5 (s, C_{ipso}), 140.7, 138.9, 131.3, 125.6, 123.8, 123.7, 120.4 (todas s, CH-arom), 102.7 (s, C_{ipso} CH₃C₆H₅), 88.3, 86.8, 81.1, 80.3, 76.1 (todas s, CH, CH₃C₆H₅), 25.3 (d, $J_{C-P} = 27.1$, PCH(CH₃)₂), 19.9 (s, PCH(CH₃)₂) 17.6 (s, CH₃C₆H₅).

RMN de ³¹P{¹H} (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 3.32 (s).

RMN de ³¹F{¹H} (282.3 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -77.5 (s).

- **Reacción de $\text{Os}(\text{OTf})(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**16**) con *p*-xileno: Síntesis de $\text{Os}(\kappa^2\text{-C,N-C}_6\text{H}_4\text{-py})\{\eta^6\text{-}p\text{-xileno}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{OTf}$ (**21**).**

Una disolución de **16** (100 mg, 0.122 mmol) en *p*-xileno (8 mL) se añade a una ampolla de teflón y se calienta a reflujo durante 48 h. Tras este tiempo la disolución resultante se filtra a través de Celita y se evapora a sequedad. El residuo obtenido se trata con éter dietílico (3 mL) dando un sólido amarillo que se lava con varias fracciones de éter dietílico (5 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 66 mg (70 %).



Análisis elemental para $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{NO}_3\text{OsPS}$:

Calculado: C, 45.84; H, 5.17; N, 1.84; S, 4.22.

Encontrado: C, 45.92; H, 5.20; N, 1.88; S, 3.95.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NOsP}$ $[\text{M}]^+$: 612.2431; encontrado: 612.2079.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1605 (m), 1583 (m), $\nu(\text{C}-\text{F})$ 1257 (f), $\nu(\text{S}-\text{O})$ 1219, 1140, 1029 (f).

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.8$, 1H, *H*-arom), 7.92 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, *H*-arom), 7.79 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, *H*-arom), 7.76-7.73 (m, 2H, *H*-arom), 7.17-7.10 (m, 3H, *H*-arom), 5.64 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.8$, 2H, *p*-xileno), 5.37 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.8$, 2H, *p*-xileno), 2.16 (m, 12H,

PCH(CH₃)₂ y CH₃ *p*-xileno), 0.95 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $J_{\text{H-P}} = 13.2$, 18H, PCH(CH₃)₂).

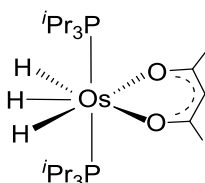
RMN de ¹³C{¹H} (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 168.7 (s, C_{ipso}), 159.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.8$, Os-C), 157.6 (s, CH-arom), 145.7 (s, C_{ipso}), 141.3, 138.9, 130.9, 125.5, 123.7, 123.3, 120.2, (todas s, CH-arom), 102.7 (s, C_{ipso} *p*-xileno), 82.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.6$, CH *p*-xileno), 81.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.9$, CH *p*-xileno), 26.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 26.7$, PCH(CH₃)₂), 20.1 (s, PCH(CH₃)₂), 19.0 (s, *p*-xileno).

RMN de ³¹P{¹H} (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -1.7 (s).

RMN de ³¹F{¹H} (282.3 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -77.8 (s).

▪ **Reacción del complejo OsH₆(P^{*i*}Pr₃)₂ (**1**) con acetilacetona. Síntesis de OsH₃(acac)(P^{*i*}Pr₃)₂ (**23**).**

Sobre una disolución de **1** (200 mg, 0.39 mmol) en tolueno (10 mL) se adiciona acetilacetona (80 μL, 0.78 mmol) y se calienta a reflujo durante 1 h, cambiando el color de la disolución de incoloro a amarillo intenso. La disolución resultante se filtra a través de Celita y se seca a vacío, obteniéndose un residuo amarillo, que se trata con metanol (3 mL) para dar un sólido amarillo, que se lava con varias fracciones de metanol (2 x 1 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 197 mg (83 %).



Análisis elemental para $C_{23}H_{52}O_2OsP_2$:

Calculado: C, 45.08; H, 8.55.

Encontrado: C, 44.76; H, 8.48.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{23}H_{51}O_2OsP_2$ $[M-H]^+$: 613.2974; encontrado: 613.2972.

IR (cm^{-1}): $\nu(Os-H)$ 2137, 2101 (m); $\nu(C=O)$ 1588, 1514 (s).

RMN de 1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.18 (s, 1H, CH acac), 2.01 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.71 (s, 6H, CH₃ acac), 1.25 (dvt, $J_{H-H} = 6.5$, $N = 12.6$, 36H, PCH(CH₃)₂), -12.83 (t, $J_{H-P} = 12.2$, 3H, OsH).

RMN de $^1H\{^{31}P\}$ (400 MHz, tolueno- d_8 , 193 K, región de campo alto): δ -12.51 (d, $J_{H-H} = 17.0$, 2H, OsH), -13.14 (t, $J_{H-H} = 17.0$, 1H, OsH).

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 182.6 (s, C=O acac), 101.4 (s, CH acac), 28.2 (s, CH₃ acac), 27.3 (vt, $N = 24.0$, PCH(CH₃)₂), 20.6 (s, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 36.6 (s).

T_1 (min) (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- d_8 213 K): 83 ± 3 (-12.54 ppm), 53 ± 3 (-13.14 ppm).

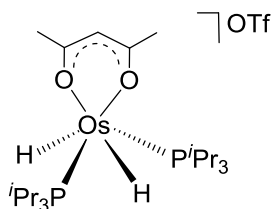
▪ **Síntesis de $[OsH_2(acac)(P^iPr_3)_2]OTf$ (**24**).**

Este complejo se puede preparar empleando dos métodos diferentes.

Método a: Reacción de $OsH_3(acac)(P^iPr_3)_2$ (**23**) con HOTf. Una disolución de **23** (150 mg, 0.244 mmol) en diclorometano (10 mL) se trata

con HOTf (22 μ L, 0.244 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 20 min. El color de la disolución cambia de amarillo intenso a naranja y se filtra a través de Celita. La disolución obtenida se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se añade éter dietílico (5 mL), obteniéndose un sólido amarillo pálido que se lava con varias porciones de éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 162 mg (87 %).

Método b: Reacción de OsH₂Cl(acac)(P^{*i*}Pr₃)₂ (25) con AgOTf. Una disolución de **25** (100 mg, 0.154 mmol) en diclorometano (8 mL) se trata con AgOTf (40 mg, 0.154 mmol). Tras agitar durante 1 h a temperatura ambiente y en ausencia de luz, la suspensión resultante se filtra a través de Celita para eliminar las sales de plata. La disolución obtenida se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se añade éter dietílico (5 mL) obteniéndose un sólido amarillo pálido, que se lava con varias fracciones de éter dietílico (2 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 80 mg (68 %).



Análisis elemental para C₂₄H₅₁F₃O₅OsP₂S:

Calculado: C, 37.88; H, 6.76; S, 4.21.

Encontrado: C, 37.49; H, 6.89; S, 4.01.

HRMS (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₃H₅₁O₂OsP₂ [M]⁺: 613.2974; encontrado: 613.2989.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{Os-H})$ 2219, (d); $\nu(\text{C=O})$ 1574, 1528 (f); $\nu(\text{C-F})$ 1297; $\nu(\text{S-O})$ 1229, 1154, 1023 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 6.22 (s, 1H, CH acac), 2.32 (m, 12H, PCH(CH_3)₂ y CH_3 acac), 1.28 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $J_{\text{H-P}} = 14.5$, 36H, PCH(CH_3)₂), -19.67 (t, $J_{\text{H-P}} = 34.7$, 2H, OsH).

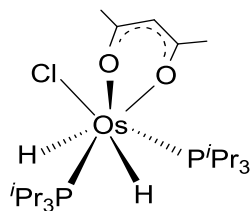
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 189.8 (s, C=O acac), 103.7 (s, CH acac), 28.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 34.5$, PCH(CH_3)₂), 27.9 (s, CH_3 acac), 19.5 (s, PCH(CH_3)₂).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 37.1 (s).

$T_1(\text{min})$ (ms, OsH, 300 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): 211 ± 6 (-20.18 ppm).

▪ **Reacción de $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**22**) con acetilacetona: Síntesis de $\text{OsH}_2\text{Cl}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25**).**

Una disolución de **22** (100 mg, 0.17 mmol) en acetilacetona (5 mL) se trata con 1.0 equivalente de KOH (9.6 mg, 0.17 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 5 h, cambiando el color de la disolución rápidamente de marrón a amarillo claro. Tras este tiempo, la suspensión resultante se filtra a través de Celita y se evapora a sequedad. El residuo obtenido se trata con pentano (4 mL), obteniéndose un sólido amarillo claro que se lava con pentano (2 x 1 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 78 mg (64 %).



Análisis elemental para $C_{23}H_{51}ClO_2OsP_2$:

Calculado: C, 42.68; H, 7.94.

Encontrado: C, 42.25; H, 7.89.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $C_{23}H_{50}ClO_2OsP_2$ $[M-H]^+$: 647.2574; encontrado: 647.2619.

IR (cm^{-1}): $\nu(Os-H)$ 2139, 2116 (m); $\nu(C=O)$ 1587, 1526 (f).

RMN de 1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.42 (s, 1H, CH acac), 2.36 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.82 (s, 6H, CH₃ acac), 1.24 (dd, $J_{H-H} = 7.2$, $J_{H-P} = 12.4$, 36H, PCH(CH₃)₂), -12.77 (t, $J_{H-H} = 35.5$, 2H, OsH).

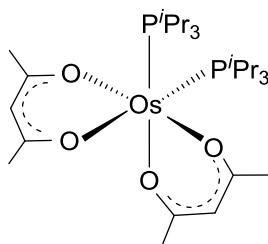
RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 183.2 (s, C=O), 100.9 (s, CH acac), 27.3 (d, $J_{C-P} = 31.1$, PCH(CH₃)₂), 27.1 (s, CH₃ acac), 19.2 (s, PCH(CH₃)₂).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 24.1 (s).

$T_1(\min)$ (ms, OsH, 300 MHz, tolueno- d_8 , 223 K): 161 ± 8 (-12.97 ppm).

▪ **Reacción de $\text{OsH}_2\text{Cl}(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**25**) con acetilacetona: Síntesis de $\text{Os}(\text{acac})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**26**).**

Una disolución de **25** (100 mg, 0.15 mmol) en acetilacetona (5 mL) se trata con 1 equivalente de KOH (8.7 mg, 0.15 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 4 h, cambiando la disolución de color amarillo a granate. La suspensión resultante se filtra a través de Celita y se evapora a sequedad. El residuo obtenido se trata con metanol (3 mL), obteniéndose un sólido granate que se lava con metanol (2 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 22 mg (20 %).



Análisis elemental para $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{OsP}_2$:

Calculado: C, 47.44; H, 7.96.

Encontrado: C, 47.22; H, 7.77.

HRMS (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{OsP}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^+$: 710.3264; encontrado: 710.3292.

IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1559, 1509 (f).

RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.28 (s, 2H, CH acac), 2.53 (m, 6H, PCH(CH_3) $_2$), 1.67 (s, 6H, CH_3 acac), 1.66 (s, 6H, CH_3 acac), 1.37 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $J_{\text{H-P}} = 4.5$, 18H, PCH(CH_3) $_2$) 1.28 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $J_{\text{H-P}} = 4.5$, 18H, PCH(CH_3) $_2$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.63 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 183.5 (s, C=O), 178.3 (s, C=O), 102.4 (s, CH acac), 30.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 27.1$, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.0, 27.7 (ambas s, CH_3 acac), 20.6, 20.1 (ambas s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -12.2 (s).

▪ **Optimización del catalizador.**

Una disolución del catalizador seleccionado (0.0163 mmol), hidróxido de potasio (0.081 mmol), anilina (1.63 mmol) y alcohol bencílico (1.63 mmol) en tolueno (1 mL) se añade a un schlenk equipado con un aparato Dean-Stark y un refrigerante. La mezcla se agita a la temperatura de reflujo en un sistema abierto durante 1 h. Tras enfriar a temperatura ambiente se evapora a presión reducida hasta obtener un aceite, que se analiza por espectroscopía de RMN de ^1H .

▪ **Procedimiento general para la *N*-alquilación de aminas con alcoholes catalizada por el complejo $\text{OsH}_3(\text{acac})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (**23**).**

Una disolución de **23** (0.0163 mmol), hidróxido de potasio (0.081 mmol) y los correspondientes sustratos (1.63 mmol) en tolueno (1 mL) se añaden a un schlenk equipado con un aparato Dean-Stark y un refrigerante. La mezcla se agita a temperatura de reflujo en un sistema abierto durante el tiempo específico para cada sustrato (Tabla 4.4, página 75). Tras enfriar a temperatura ambiente. La disolución obtenida se evapora a presión reducida hasta obtener un aceite. A continuación se añaden 0.815 mmol

(52 μ L) de diclorometano como estándar interno. La mezcla se disuelve en CDCl_3 y se transfiere a un matraz aforado de 2 mL. Se cogen 0.5 mL de esta disolución y se analizan por espectroscopía de RMN de ^1H . Las iminas formadas se caracterizaron por espectroscopía de RMN de ^1H .

RMN de ^1H de *N*-bencilidenanilina (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.52 (s, 1H, NCH), 7.78-7.75 (m, 2H, *H*-arom), 7.31-6.98 (m, 8H, *H*-arom). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ^1H de *N*-(4-clorobenciliden)anilina. (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.45 (s, 1H, NCH), 7.90 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 2H, *H*-arom), 2.40 (m, 4H, *H*-arom), 7.20 (m, 3H, *H*-arom). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.¹²⁶

RMN de ^1H de *N*-benciliden-*p*-metilanilina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 8.51 (s, 1H, NCH), 7.97-7.94 (m, 2H, *H*-arom), 7.53-7.51 (m, 3H, *H*-arom), 7.27-7.19 (m, 4H, *H*-arom), 2.43 (s, 3H, CH_3). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ^1H de *N*-benciliden-*o*-metilanilina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 8.42 (s, 1H, NCH), 8.00-7.97 (m, 2H, *H*-arom), 7.54-7.52 (m, 3H, *H*-arom), 7.28 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 2H, *H*-arom) 7.20 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H, *H*-arom), 6.99 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H, *H*-arom), 2.44 (s, 3H, CH_3). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.^{77,127}

RMN de ^1H de *N*-bencilidenbencilamina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 8.44 (s, 1H, NCH), 7.86-7.84 (m, 2H, *H*-arom), 7.49-7.31 (m, 8H, *H*-arom), 4.88 (s, 2H, CH_2). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.^{77,79,81}

RMN de ^1H de *N*-bencilidenciclohexilamina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 8.35 (s, 1H, NCH), 7.78-7.75 (m, 2H, *H*-arom), 7.44-7.28 (m, 3H, *H*-arom), 3.23 (m, 1H, CH-N), 1.90-1.58 (m, 5H, CH_2), 1.47-1.18 (m, 5H, CH_2). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.^{77,81,127}

RMN de ^1H de *N*-bencilidendodecilamina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 8.30 (s, 1H, NCH), 7.79-7.75 (m, 2H, *H*-arom), 7.46-7.30 (m, 3H, *H*-arom), 3.63 (t, $J_{\text{H-H}} = 7$, 2H, NCH_2), 1.73 (m, 2H, NCH_2CH_2) 1.33 (m, 20H, CH_2), 0.95 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.4$, 3H, CH_3). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ^1H de *N*-ciclohexilmetilen-*p*-metilanilina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 7.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 5$, 1H, NCH), 7.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, 2H, *H*-arom), 6.97 (m, 2H, *H*-arom), 2.39 (s, 1H, CHCH), 2.37 (s, 3H, CH_3), 1.97-0.91 (m, 10H, CH_2). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ^1H de *N*-ciclohexilmetilenciclohexilamina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 7.43 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.7$, 1H, NCH), 2.81 (m, 1H, NCHCH), 2.08 (m, 1H, NCHCH), 1.84-0.78 (m, 20H, CH_2). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ^1H de *N*-ciclohexilmetilendodecilamina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 7.47 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.2$, 1H, NCH), 3.33 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 2H, NCH_2), 2.24-2.07 (m, 1H, NCHCH), 1.82-1.14 (m, 30H, CH_2), 0.89 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 3H, CH_3). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ^1H de *N*-butiliden-*p*-metilanilina (300 MHz, CDCl_3 , 293 K): δ 7.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 4.8$, 1H, NCH), 7.19-7.14 (m, 2H, *H*-arom), 6.92-6.89 (m,

2H, *H*-arom), 2.40 (s, 2H, CHCH), 2.38 (s, 3H, CH₃), 2.22-2.19 (m, 2H, CH₂), 0.92 (t, $J_{H-H} = 5.9$, 3H, CH₃). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.¹²⁸

RMN de ¹H de *N*-butilidenciclohexilamina (300 MHz, CDCl₃, 293 K): δ 7.65 (t, $J_{H-H} = 5.1$, 1H, NCH), 2.96-2.86 (m, 1H, NCH), 2.23-2.16 (m, 2H, CH₂), 1.79-1.65 (m, 2H, CH₂), 1.58-1.18 (m, 10H, CH₂), 0.90 (t, $J_{H-H} = 5.8$, 3H, CH₃). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

RMN de ¹H de *N*-butilidendodecilamina (300 MHz, CDCl₃, 293 K): δ 7.62 (t, $J_{H-H} = 4.9$, 1H, NCH), 3.35 (t, $J_{H-H} = 6.7$, 2H, NCH₂), 2.22 (m, 2H, CH₂CH), 1.70-1.52 (m, 4H, CH₂), 1.36-1.21 (m, 20H, CH₂), 0.95 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 3H, CH₃), 0.88 (t, $J_{H-H} = 6.7$, 3H, CH₃). Estos datos están de acuerdo con los publicados previamente.⁷⁷

▪ **Procedimiento general para las reacciones de deshidrogenación de aminas cíclicas catalizadas por el complejo OsH₃(acac)(P^{*i*}Pr₃)₂ (23).**

Una disolución de **23** (0.0163 mmol) y el sustrato correspondiente (0.163 mmol) en *p*-xileno (1 mL) se añade a un schlenk provisto de un refrigerante. La mezcla se agita a 140 °C durante 48 h. Tras este tiempo se deja enfriar la disolución a temperatura ambiente y el progreso de la reacción se determina por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 series II equipado con un detector de ionización de llama, usando una columna de metil silicona 100 % entrecruzada (30 m × 0.32 mm, con 0.25 μm de grosor del film). Las

condiciones empleadas en el horno fueron las siguientes: 80 °C (1 min) hasta 220 °C (2 min) con una rampa de 10 °C/min.

Referencias

- (1) Simões, J. A. M.; Beauchamp, J. L. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.
- (2) (a) Hieber, W.; Leutert, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2832-2839. (b) Hieber, W.; Leutert, F. *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360-361.
- (3) Hieber, W.; Schulten, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 17-28.
- (4) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3421-3422.
- (5) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451-452.
- (6) (a) Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 37-68. (b) Kubas, G. J. *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 127-177. (c) Kubas, G. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205. (d) Kubas, G. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 33-49.
- (7) Crabtree, R. H. en *Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 6th Edition*; Wiley **2014**.
- (8) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomàs, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 3008-3015.
- (9) Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077-2091.
- (10) (a) Miyaura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535-1553. (b) Crudden, C. M.; Glasspoole, B. W.; Lata, C. J. *Chem. Commun.* **2009**, 6704-6716. (c) Dang, L.; Lin, Z. Y.; Marder, T. B. *Chem. Commun.* **2009**, 3987-3995. (d) Mkhaldid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931. (e) Ros, A.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229-3243.
- (11) (a) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279-293. (b) St. John, A.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 271-287. (c) Waterman, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629-5641.
- (12) (a) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932. (b) Lersch, M.; Tilset, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471-2526. (c) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749-823. (d) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624-655. (e) Jazzar, R.; Hitce, J.; Renaudat, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Baudoin, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654-2672. (f) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.*

- 2010**, *110*, 1147-1169. (g) Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281-295. (h) Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2-24.
- (13) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863-1071.
- (14) Huang, L. B.; Arndt, M.; Goossen, K.; Heydt, H.; Goossen, L. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596-2697.
- (15) van der Vlugt, J. I. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302-2322.
- (16) Ozerov, O. V. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 83-88.
- (17) Piers, W. E. *Organometallics* **2011**, *30*, 13-16.
- (18) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578-2592.
- (19) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770-8847.
- (20) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 1820-1833.
- (21) (a) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522-9528. (b) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975-5984.
- (22) (a) Custelcean, R.; Jackson, J. E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963-1980. (b) Epstein, L. M.; Shubina, E. S. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 165-181. (c) Belkova, N. V.; Shubina, E. S.; Epstein, L. M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 624-631.
- (23) (a) Xia, C.; Tsai, J.-Y.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Gómez, R.; Oliván, M.; Oñate, E. Patent Appl. U.S. 201313950591, **2013**. (b) Xia, C.; Tsai, J.-Y.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Gómez, R.; Oliván, M.; Oñate, E. Patent Appl. U.S. 201313950591, **2013**. (c) Xia, C.; Tsai, J.-Y.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Gómez, R.; Oliván, M.; Oñate, E. Patent Appl. U.S. 201313950591, **2013**.
- (24) Crabtree, R. H.; Mingos, D. M. en *Comprehensive Organometallic Chemistry III* Elsevier **2007**.
- (25) Hlatky, G. G.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 1-48.
- (26) (a) Pfennig, V.; Robertson, N.; Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1350-1352. (b) Roessler, B.; Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1259-1261.

- (27) (a) Herrmann, W. A.; Theiler, H. G.; Kiprof, P.; Tremmel, J.; Blom, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 69-84. (b) Bayse, C. A.; Couty, M.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8916-8919. (c) Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 1703-1708. (d) Gross, C. L.; Girolami, G. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 160-166.
- (28) (a) Casanova, D.; Alemany, P.; Bofill, J. M.; Álvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281-1295. (b) Villafaña, F. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *281*, 86-99.
- (29) Minyaev, M. E.; Ellis, J. E. *Acta Crystallogr. E* **2015**, *71*, 431-434.
- (30) Barybin, M. V.; Brennessel, W. W.; Kucera, B. E.; Minyaev, M. E.; Sussman, V. J.; Young, V. G.; Ellis, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1141-1150.
- (31) (a) Lewis, D. L.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2697-2702. (b) Szalda, D. J.; Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3851-3857. (c) Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1682-1684. (d) Dewan, J. C.; Mialki, W. S.; Walton, R. A.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 133-136.
- (32) Brant, P.; Cotton, F. A.; Sekutowski, J. C.; Wood, T. E.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6588-6593.
- (33) Larue, W. A.; Liu, A. T.; San Filippo, J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 315-320.
- (34) Ver por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Masamunt, A. B.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11612-11613. (b) Crespo, O.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; García-Raboso, J.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Sierra, M. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5328-5330.
- (35) (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 445-450. (b) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Peñafiel, I.; Yus, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1658-1667. (c) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Gay, M. P.; Oñate, E.; Pastor, I. M.; Yus, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 3902-3908. (d) Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J. *Organometallics* **2015**, *34*, 778-789.

(36) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J. *Organometallics* **2016**, *35*, 2532-2542.

(37) (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Sola, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 89-99. (b) Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lau, C. P.; Jia, G. C. *Organometallics* **2000**, *19*, 3466-3468. (c) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547-3555. (d) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Lledós, A.; Martín-Ortiz, M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2015**, *34*, 1898-1910.

(38) r_{bp} es el radio covalente de los electrones del enlace C-H y se puede calcular mediante la ecuación $r_{bp} = d_{bp} - r_M$, donde d_{bp} es la distancia del metal al par de electrones del enlace C-H y r_M es el radio covalente del metal. Ver: Crabtree, R. H.; Holt, E. M.; Lavin, M.; Morehouse, S. M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986-1992.

(39) Complejos de metales de transición con dos interacciones agósticas son poco comunes. Algunos ejemplos relevantes son: (a) Huang, D. J.; Huffman, J. C.; Bollinger, J. C.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7398-7399. (b) Baratta, W.; Herdtweck, E.; Rigo, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1629-1631. (c) Cooper, A. C.; Clot, E.; Huffman, J. C.; Streib, W. E.; Maseras, F.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97-106. (d) Baratta, W.; Mealli, C.; Herdtweck, E.; Ienco, A.; Mason, S. A.; Rigo, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5549-5562. (e) Scott, N. M.; Pons, V.; Stevens, E. D.; Heinekey, D. M.; Nolan, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2512-2515. (f) Douglas, T. M.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Organometallics* **2008**, *27*, 2918-2921. (g) Sewell, L. J.; Chaplin, A. B.; Abdalla, J. A. B.; Weller, A. S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7437-7439.

(40) (a) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473-10481. (b) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299-16311. (c) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 6556-

6563. (d) Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J. *Organometallics* **2014**, *33*, 5582-5596.

(41) Aunque la reacción tiene lugar en presencia de NEt_3 en este caso, Al_2O_3 es una base más adecuada.

(42) Para ligandos pinza-dianiónicos descritos previamente en la química del osmio, ver por ejemplo: (a) Li, Z. Y.; Yu, W. Y.; Che, C. M.; Poon, C. K.; Wang, R. J.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1657-1661.

(b) Acharyya, R.; Peng, S. M.; Lee, G. H.; Bhattacharya, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7378-7380 (C,N,X (X = C, O)). (c) Gupta, P.; Butcher, R. J.; Bhattacharya, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5405-5411. (d) Xiang, J.; Man, W. L.; Yiu, S. M.; Peng, S. M.; Lau, T. C. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13044-13051 (O,N,O). (e) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10998-11006 (N,C,C).

(43) Stylianides, N.; Danopoulos, A. A.; Pugh, D.; Hancock, F.; Zanotti-Gerosa, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5627-5635.

(44) Para complejos previamente descritos que contengan este ligando como monodentado neutro, ver: Berlin, J. M.; Campbell, K.; Ritter, T.; Funk, T. W.; Chlenov, A.; Grubbs, R.H. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339-1342.

(45) Para complejos previamente descritos que contengan este ligando como quelato monoaniónico, ver: (a) Tronnier, A.; Pöthig, A.; Metz, S.; Wagenblast, G.; Münster, I.; Strassner, T. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6346-6356. (b) Tronnier, A.; Heinemeyer, U.; Metz, S.; Wagenblast, G.; Münster, I.; Strassner, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1680-1693.

(46) Bautista, M. T.; Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A.; Zubkowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876-4887.

(47) (a) Maltby, P. A.; Schlaf, M.; Steinbeck, M.; Lough, A. J.; Morris, R. H.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Srivastava, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5396-5407. (b) Luther, T. A.; Heinekey, D. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 127-132.

(48) (a) Heinekey, D. M.; Lledós, A.; Lluch, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 175-182. (b) Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394.

- (49) Kubas, G. J. en *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity*; Kluwer **2001**.
- (50) (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577-588. (b) Jia, G. C.; Lin, Z. Y.; Lau, C. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2551-2562. (c) Rossin, A.; Peruzzini, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848-8872.
- (51) (a) Jessop, P. G.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284. (b) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750-8769.
- (52) Heinekey, D. M.; Oldham, W. J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- (53) (a) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 4498-4509. (b) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2677-2686.
- (54) Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; López, A. M.; Tolosa, J. I. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5033-5035.
- (55) Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781-16785.
- (56) Las distancias H-H se han calculado a partir de los valores de $T_1(\text{min})$ aplicando la ecuación $R_{\text{H-H}} = 129.18/r_{\text{H-H}}^6$, donde $R_{\text{H-H}} = R_n \cdot R^*$ (R_n es la velocidad de relajación debida a la interacción dipolo-dipolo y es igual a $1/T_1(\text{min})$ a 300 MHz y R^* es la velocidad de relajación del resto de las contribuciones de la molécula y se estima en un valor de 2.5 s^{-1} . Ver: Castillo, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Ruiz, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9691-9698, o la ecuación $r_{\text{H-H}} = 5.815(T_1(\text{min})/v)^{1/6}$ ($T_1(\text{min})$ en segundos, v en MHz), considerando que la unidad H_2 no rota. Ver: Bautista, M. T.; Cappellani, E. P.; Drouin, S. D.; Morris, R. H.; Schweitzer, C. T.; Sella, A.; Zubkowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4876-4887.
- (57) $d_{\text{H-H}} = 150 - 1.92J_{\text{H-D}}$. Ver referencia 48b
- (58) (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 1-59. (b) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795-840.
- (59) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 4606-4609.

- (60) (a) Smith, K. T.; Tilset, M.; Kuhlman, R.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9473-9480. (b) Esteruelas, M. A.; Fuertes, S.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 1582-1585.
- (61) (a) Hart, D. W.; Bau, R.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7557-7564. (b) Frost, P. W.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 1362-1363. (c) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2009**, *28*, 3700-3709. (d) Alós, J.; Bolaño, T.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199-6213.
- (62) (a) Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Wrackmeyer, B. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 11-15. (b) Gross, C. L.; Young, D. M.; Schultz, A. J.; Girolami, G. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3081-3082. (c) Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 5989-6000. (d) Webster, C. E.; Gross, C. L.; Young, D. M.; Girolami, G. S.; Schultz, A. J.; Hall, M. B.; Eckert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15091-15101. (e) Gross, C. L.; Girolami, G. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 1658-1664.
- (63) Kuznetsov, V. F.; Gusev, D. G. *Organometallics* **2007**, *26*, 5661-5666.
- (64) (a) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 2491-2503. (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomás, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 3008-3015. (c) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 3627-3639. (d) Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5140-5152.
- (65) Ortuño, M. A.; Vidossich, P.; Conejero, S.; Lledós, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 14158-14161.
- (66) Morris, R. H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8588-8654.
- (67) (a) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471-1477. (b) Trost, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-281. (c) Trost, B. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695-705.
- (68) (a) Friedrich, A.; Schneider, S. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 72-73. (b) Johnson, T. C.; Morris, D. J.; Wills, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81-88. (c) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761-1779. (d) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Science* **2013**,

341, 1229712. (e) Werkmeister, S.; Neumann, J.; Junge, K.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12226-12250. (f) Ventura-Espinosa, D.; Mata, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2667-2675.

(69) The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs; National Academic Press: Washington, DC, **2004**.

(70) Ver por ejemplo: (a) Murahashi, S. I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2443-2465. (b) Gawronski, J.; Wascinska, N.; Gajewy, J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5227-5252. (c) Martin, S. F. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 195-204.

(71) Ver por ejemplo: (a) Kobayashi, S.; Ishitani, H. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1069-1094. (b) Kobayashi, S.; Mori, Y.; Fossey, J. S.; Salter, M. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2626-2704. (c) Yus, M.; González-Gómez, J. C.; Foubelo, F. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7774-7854. (d) Yus, M.; González-Gómez, J. C.; Foubelo, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5595-5698.

(72) Ver por ejemplo: (a) Liu, G. C.; Cogan, D. A.; Owens, T. D.; Tang, T. P.; Ellman, J. A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1278-1284. (b) Naeimi, H.; Salimi, F.; Rabiei, K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *260*, 100-104. (c) Reeves, J. T.; Visco, M. D.; Marsini, M. A.; Grinberg, N.; Busacca, C. A.; Mattson, A. E.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2442-2445.

(73) Ver por ejemplo: (a) Schümperli, M. T.; Hammond, C.; Hermans, I. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1108-1117. (b) Langeron, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5225-5235. (c) Ray, R.; Chandra, S.; Yadav, V.; Mondal, P.; Maiti, D.; Lahiri, G. K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4006-4009.

(74) Chen, B.; Wang, L. Y.; Gao, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851-5876.

(75) Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.

(76) Gnanaprakasam, B.; Zhang, J.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468-1471.

(77) Esteruelas, M. A.; Honczek, N.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 2468-2471.

(78) (a) Zeng, G. X.; Li, S. H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10572-10580. (b) Li, H. X.; Wang, X. T.; Wen, M. W.; Wang, Z. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5011-5020. (c) Maggi, A.; Madsen, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 451-455. (d) Rigoli, J. W.; Moyer, S. A.; Pearce, S. D.; Schomaker, J. M. *Org. Biomol.*

- Chem.* **2012**, *10*, 1746-1749. (e) Musa, S.; Fronton, S.; Vaccaro, L.; Gelman, D. *Organometallics* **2013**, *32*, 3069-3073. (f) Nakajima, Y.; Okamoto, Y.; Chang, Y. H.; Ozawa, F. *Organometallics* **2013**, *32*, 2918-2925. (g) Srimani, D.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4012-4015. (h) Oldenhuis, N. J.; Dong, V. M.; Guan, Z. B. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4213-4218. (i) Saha, B.; Rahaman, S. M. W.; Daw, P.; Sengupta, G.; Bera, J. K. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6542-6551.
- (79) Mukherjee, A.; Nerush, A.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben David, Y.; Jalapa, N. A. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4298-4301.
- (80) Jaiswal, G.; Landge, V. G.; Jagadeesan, D.; Balaraman, E. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3232-3238.
- (81) Zhang, G. Q.; Hanson, S. K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 650-653.
- (82) Xu, C.; Goh, L. Y.; Pullarkat, S. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 6499-6502.
- (83) Lee, S. H.; Nikonov, G. I. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 107-113.
- (84) Kim, D.; Kang, B.; Hong, S. H. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 475-479.
- (85) Eberle, U.; Felderhoff, M.; Schuth, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608-6630.
- (86) (a) Trincado, M.; Banerjee, D.; Grützmacher, H. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2464-2503. (b) Giustra, Z. X.; Ishibashi, J. S. A.; Liu, S. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 134-181. (c) Preuster, P.; Papp, C.; Wasserscheid, P. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 74-85.
- (87) Crabtree, R. H. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 134-138.
- (88) (a) Chakraborty, S.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8564-8567. (b) Zhou, W. Y.; Taboonpong, P.; Aboo, A. H.; Zhang, L. J.; Jiang, J.; Xiao, J. L. *Synlett* **2016**, *27*, 1806-1809.
- (89) (a) Tsuji, Y.; Kotachi, S.; Huh, K. T.; Watanabe, Y. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 580-584. (b) Muthaiah, S.; Hong, S. H. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3045-3053. (c) Tseng, K. N. T.; Rizzi, A. M.; Szymczak, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16352-16355.
- (90) Xu, R. B.; Chakraborty, S.; Yuan, H. M.; Jones, W. D. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6350-6354.
- (91) (a) Wang, Z. H.; Tonks, I.; Belli, J.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2854-2857. (b) Yamaguchi, R.; Ikeda, C.; Takahashi, Y.;

- Fujita, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8410-8412. (c) Li, H. X.; Jiang, J. L.; Lu, G.; Huang, F.; Wang, Z. X. *Organometallics* **2011**, *30*, 3131-3141. (d) Zhang, X. B.; Xi, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3997-4004. (e) Wu, J. J.; Talwar, D.; Johnston, S.; Yan, M.; Xiao, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6983-6987. (f) Fujita, K.; Tanaka, Y.; Kobayashi, M.; Yamaguchi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4829-4832. (g) Manas, M. G.; Sharninghausen, L. S.; Lin, E.; Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *792*, 184-189. (h) Talwar, D.; Gonzalez-de-Castro, A.; Li, H. Y.; Xiao, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5223-5227. (i) Wang, C.; Xiao, J. L. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3399-3411.
- (92) Luca, O. R.; Huang, D. L.; Takase, M. K.; Crabtree, R. H. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3402-3405.
- (93) Hara, T.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6207-6210.
- (94) (a) Mikami, Y.; Ebata, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Heterocycles* **2011**, *82*, 1371-1377. (b) Damodara, D.; Arundhati, R.; Likhar, P. R. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 189-198.
- (95) (a) Borowski, A. F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadiu, B.; Chaudrett, B. *Organometallics* **2003**, *22*, 4803-4809. (b) Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 1191-1195. (c) Pechtl, M. H. G.; Hölscher, M.; Ben-David, Y.; Theyssen, N.; Loschen, R.; Milstein, D.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2269-2272. (d) Reguillo, R.; Grellier, M.; Vautravers, N.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7854-7855.
- (96) Ver por ejemplo: (a) Lu, X. Y.; Lin, Y. R.; Ma, D. W. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1299-1306. (b) Ma, D.; Lu, X. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 843-844. (c) Lin, Y. R.; Zhu, X. C.; Zhou, Y. F. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 269-274. (d) Park, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640-653.
- (97) Bertoli, M.; Choualeb, A.; Lough, A. J.; Moore, B.; Spasyuk, D.; Gusev, D. G. *Organometallics* **2011**, *30*, 3479-3482.
- (98) Bianchini, C.; Farnetti, E.; Graziani, M.; Peruzzini, M.; Polo, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 3753-3761.

- (99) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1992**, *11*, 3362-3369.
- (100) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 187-191.
- (101) (a) Esteruelas, M. A.; Sola, E.; Oro, L. A.; Werner, H.; Meyer, U. J. *Mol. Catal.* **1988**, *45*, 1-5. (b) Esteruelas, M. A.; Sola, E.; Oro, L. A.; Werner, H.; Meyer, U. J. *Mol. Catal.* **1989**, *53*, 43-52. (c) Esteruelas, M. A.; Valero, C.; Oro, L. A.; Meyer, U.; Werner, H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1159-1160.
- (102) (a) Werner, H.; Meyer, U.; Esteruelas, M. A.; Sola, E.; Oro, L. A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 187-196. (b) Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 663-670.
- (103) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, A. M.; Oliván, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3202-3205.
- (104) Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; Tsai, J. Y.; Xia, C. J. *Organometallics* **2016**, *35*, 3981-3995.
- (105) (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Sola, E.; Tolosa, J. I. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7811-7817. (b) Castillo, A.; Barea, G.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lledós, A.; Maseras, F.; Modrego, J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1814-1824.
- (106) (a) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A.; Schlünken, C.; Valero, C.; Werner, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 2034-2043. (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 1340-1348. (c) Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 3844-3852.
- (107) La velocidad de relajación total para un ligando hidruro $H_{(n)}$ ($R_{(n)} = 1/T_1(\text{min})H_{(n)}$) es la suma de la velocidad de relajación debida a la interacción hidruro dipolo-dipolo (a 300 MHz $R_{H-H} = 129.8/r_{HH}^6$) y la debida a todas las contribuciones de relajación (R^*). Jessop, P. G.; Morris, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284. Así, en este caso, se puede obtener la separación entre los ligandos hidruro utilizando el sistema de ecuaciones: $R_{Ht} = R^* + R_{Ht-Hc}$; $R_{Hc} = R^* + 2 R_{Ht-Hc}$.

- (108) (a) Aracama, M.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Werner, H. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288-293. (b) Atencio, R.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Ruiz, N. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1004-1006. (c) Kuhlman, R.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6934-6945. (d) Wolf, J.; Stuer, W.; Grünwald, C.; Gevert, O.; Laubender, M.; Werner, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1827-1834. (e) Bhattacharya, S.; Gupta, P.; Basuli, F.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810-5816. (f) Baya, M.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2011**, *30*, 4404-4408.
- (109) Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martínez, M. P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 4500-4509.
- (110) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- (111) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Gutiérrez-Puebla, E.; Oliván, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 2184-2193.
- (112) (a) Grünwald, C.; Laubender, M.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 833-839. (b) Bennett, M. A.; Byrnes, M. J.; Chung, G.; Edwards, A. J.; Willis, A. C. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1692-1708.
- (113) Stubbs, J. M.; Hazlehurst, R. J.; Boyle, P. D.; Blacquiere, J. M. *Organometallics* **2017**, *36*, 1692-1698.
- (114) Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Martín-Ortiz, M.; Molina, P.; Oliván, M.; Otón, F.; Sierra, M. A.; Valencia, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3597-3608.
- (115) Huang, W.; Guo, E. P.; Xiao, Y. J.; Zhu, M. F.; Zou, G.; Tang, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9783-9790.
- (116) Chen, T. J.; Huang, Q. Q.; Luo, Y.; Hu, Y. H.; Lu, W. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1401-1404.
- (117) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 33-38.
- (118) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- (119) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- (120) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*.

- (121) Frisch, M. J., et al. Gaussian 09, Revision A.01; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- (122) Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- (123) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.
- (124) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; Defrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- (125) Berlin, J. M.; Campbell, K.; Ritter, T.; Funk, T. W.; Chlenov, A.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1339-1342.
- (126) Bennett, J. S.; Charles, K. L.; Miner, M. R.; Heuberger, C. F.; Spina, E. J.; Bartels, M. F.; Foreman, T. *Green Chem.* **2009**, *11*, 166-168.
- (127) Jiang, L.; Jin, L. L.; Tian, H. W.; Yuan, X. Q.; Yu, X. C.; Xu, Q. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10833-10835.
- (128) Mastalir, M.; Glatz, M.; Gorgas, N.; Stoger, B.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12316-12320.