

Susana Izquierdo Ferrer

# Complejos de Osmio con Ligandos Carbeno N-Heterocíclicos: Preparación y Actividad Catalítica

Departamento  
Química Inorgánica

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Buil Juan, María Luisa

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



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

COMPLEJOS DE OSMIO CON LIGANDOS  
CARBENO N-HETEROCÍCLICOS: PREPARACIÓN Y  
ACTIVIDAD CATALÍTICA

Autor

Susana Izquierdo Ferrer

Director/es

Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel  
Buil Juan, María Luisa

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Química Inorgánica

2014





Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Inorgánica

**COMPLEJOS DE OSMIO CON  
LIGANDOS CARBENO N-HETEROCÍCLICOS:  
PREPARACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA**

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

**SUSANA IZQUIERDO FERRER**

Zaragoza, 2014



*Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo*, Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

y

*María Luisa Buil Juan*, Profesora Contratada Doctor de la Universidad de Zaragoza

HACEN CONSTAR:

que la presente Memoria titulada: ***“Complejos de Osmio con Ligandos Carbeno N-Heterocíclicos: Preparación y Actividad Catalítica”*** 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, 08 de Mayo de 2014

Fdo. Prof. Dr. Miguel A. Esteruelas

Fdo. Dra. María L. Buil



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

✓ *Dicationic Alkylidene-, Olefin-, and Alkoxyalkenylcarbene-Osmium Complexes Stabilized by a NHC-Ligand.* Buil, M. L.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Lalrempuia, R.; Oñate, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 876.

✓ *C-C Bond Activation of the NHC Ligand of an Osmium-Amido Complex.* Bolaño, T.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Izquierdo, S.; Lalrempuia, R.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 4517.

✓ *Selective Hydration of Nitriles to Amides Promoted by an Os–NHC Catalyst: Formation and X-ray Characterization of  $\kappa^2$ -Amidate Intermediates.* Buil, M. L.; Cadierno, V.; Esteruelas, M. A.; Gimeno, J.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 6861.

✓ *Cationic Dihydride Boryl and Dihydride Silyl Osmium(IV) NHC Complexes: A Marked Diagonal Relationship.* Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Izquierdo, S.; Oñate, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 2744.

✓ *Osmium Catalyst for the Borrowing Hydrogen Methodology:  $\alpha$ -Alkylation of Arylacetonitriles and Methyl Ketones.* Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Izquierdo, S.; Pastor, I. M.; Yus, M. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2072.



|                   |   |
|-------------------|---|
| Abreviaturas..... | i |
|-------------------|---|

## **INTRODUCCIÓN: Complejos de Osmio con Ligandos Carbeno N-Heterocíclico**

|   |    |
|---|----|
| I.1 Compuestos con ligandos cloruro .....                         | 2  |
| I.2 Compuestos hidruro .....                                      | 7  |
| I.3 Compuestos alquilideno y alquilidino .....                    | 11 |
| I.4 Compuestos con ligandos con un único átomo de nitrógeno ..... | 14 |
| I.5 Compuestos con ligandos de tipo pinza .....                   | 17 |
| I.6 Compuestos cluster.....                                       | 19 |
| I.7 Objetivos de la Tesis .....                                   | 23 |
| I.8 Estructura de la Tesis.....                                   | 24 |

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **1. Complejos Catiónicos Dihidruro-Borilo y Dihidruro-Sililo de Osmio(IV): una Acentuada Relación Diagonal**

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 1.1 Introducción .....               | 27 |
| 1.2 Complejos dihidruro-borilo ..... | 28 |
| 1.3 Complejos dihidruro-sililo ..... | 32 |
| 1.4 Situación de enlace .....        | 36 |
| 1.5 Conclusiones .....               | 40 |

### **2. Activación C–C en el Ligando NHC de un Complejo Amido**

|  |    |
|--|----|
| 2.1 Introducción .....   | 41 |
| 2.2 Preparación de $[\text{Os}(=\text{NHR})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$ (R = Ph, Cy) .....             | 41 |
| 2.3 Degradación del compuesto $[\text{Os}(=\text{NHCy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$ ( <b>8</b> ) ..... | 46 |
| 2.4 Conclusiones .....   | 50 |

### **3. Complejos Dicatiónicos Alquilideno, Olefina y Alcoxialquenilcarbeno**

|   |    |
|---|----|
| 3.1 Introducción .....                    | 51 |
| 3.2 Complejos alquilideno y olefina ..... | 51 |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.3 Complejos alcoxi-alquencilcarbeno .....  | 55        |
| 3.4 Conclusiones .....   | 61        |
| <b>4. Hidratación Selectiva de Nitrilos a Amidas vía Intermedios <math>\kappa^2</math>-Amidato</b>                               |           |
| 4.1 Introducción .....   | 63        |
| 4.2 Formación y caracterización de intermedios $\kappa^2$ -amidato .....   | 64        |
| 4.3 Papel de los complejos $\kappa^2$ -amidato en la hidratación catalítica de nitrilos .....                                    | 68        |
| 4.4 Alcance de la catálisis .....  | 70        |
| 4.5 Conclusiones .....   | 73        |
| <b>5. <math>\alpha</math>-Alquilación de Fenilacetónitrilos y Metil Cetonas mediante la Metodología de Préstamo de Hidrógeno</b> |           |
| 5.1 Introducción .....   | 75        |
| 5.2 Alcance de la catálisis .....  | 76        |
| 5.3 Mecanismo de la catálisis .....  | 79        |
| 5.4 Conclusiones .....   | 82        |
| <b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>  | <b>83</b> |
| <b>PARTE EXPERIMENTAL</b>  |           |
| <b>E.1 Análisis, técnicas instrumentales y equipos .....</b>   | <b>85</b> |
| <b>E.2 Materiales.....</b>   | <b>86</b> |
| <b>E.3 Determinación de la barrera de rotación de los complejos 1-5.....</b>   | <b>87</b> |
| <b>E.4 Cálculos computacionales .....</b>  | <b>87</b> |
| <b>E.5 Análisis de rayos-X .....</b>   | <b>89</b> |
| <b>E.6 Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos .....</b>   | <b>90</b> |
| Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{Bpin})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ ( <b>1</b> ) .....             | 90        |
| Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{Bcat})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ ( <b>2</b> ) .....             | 92        |
| Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{SiPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ ( <b>3</b> ) .....           | 93        |
| Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{SiEt}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ ( <b>4</b> ) .....           | 95        |
| Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{SiHPh}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ ( <b>5</b> ) .....          | 97        |
| Preparación de $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NCCH}_3)_2(\text{IPr})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>6</b> ) .....       | 99        |

|   |            |
|---|------------|
| Preparación de [Os(=NHPPh)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]BF <sub>4</sub> ( <b>7</b> ) .....  | 100        |
| Preparación de [Os(=NHCy)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]BF <sub>4</sub> ( <b>8</b> ).....  | 102        |
| Preparación de [OsCl(NH <sub>2</sub> Ph)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]BF <sub>4</sub> ( <b>9</b> ) .....  | 104        |
| Preparación de [OsCl(NH <sub>2</sub> Cy)( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]BF <sub>4</sub> ( <b>10</b> ) .....   | 105        |
| Preparación del compuesto con el ligando IPr metalado<br>$\left[ \text{Os} \left\{ \overbrace{\text{CCHCHCHC}(\overset{i}{\text{Pr}})\text{CNCHCHN}(\text{C}_6\text{H}_3\overset{i}{\text{Pr}}_2)\text{C}} \right\} (\text{NH}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}) \right] \text{BF}_4$ ( <b>11</b> ) ..... | 107        |
| Preparación de [OsH(NH=C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]BF <sub>4</sub> ( <b>12</b> ) .....  | 108        |
| Preparación de [Os(=CHCH <sub>3</sub> )(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>13</b> ) .....   | 110        |
| Preparación de [Os( $\eta^2$ -CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>14</b> ) .....  | 111        |
| Preparación de [Os( $\eta^2$ -CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> )(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>15</b> ) .....  | 112        |
| Preparación de [Os(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>16</b> ) .....  | 113        |
| Preparación de [Os{=C(O <sup><i>i</i></sup> Pr)CH=CPh <sub>2</sub> }(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>17</b> ) .....  | 115        |
| Preparación de [Os{=C(O <sup><i>i</i></sup> Pr)CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>18</b> ) .....  | 116        |
| Preparación de [Os{=C(OMe)CH=CPh <sub>2</sub> }(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>19</b> ) .....   | 117        |
| Preparación de [Os{=C(OMe)CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (IPr)](OTf) <sub>2</sub> ( <b>20</b> ) .....   | 119        |
| Preparación de [Os{ $\kappa^2$ - <i>O,N</i> -NHC(O)Ph}( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]OTf ( <b>21</b> ) .....   | 120        |
| Preparación de [Os{ $\kappa^2$ - <i>O,N</i> -NHC(O)Me}( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]OTf ( <b>22</b> ) .....   | 121        |
| Reacción de [Os( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (IPr)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> con KOH .....  | 122        |
| Reacción de [Os{ $\kappa^2$ - <i>O,N</i> -NHC(O)Ph}( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]OTf en 1:1<br>agua:isopropanol .....   | 123        |
| Reacción de [Os{ $\kappa^2$ - <i>O,N</i> -NHC(O)Ph}( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(IPr)]OTf con KOH en 1:1<br>agua:isopropanol .....   | 123        |
| <b>E.7 Procedimiento general para las reacciones de hidratación de nitrilos.....</b>  | <b>124</b> |
| <b>E.8 Procedimiento general para las reacciones catalíticas de acoplamiento de<br/> nitrilos y metil cetonas con alcoholes .....</b>   | <b>125</b> |
| <b>REFERENCIAS.....</b>   | <b>133</b> |



|  |   |
|--|---|
| $\alpha$                               | Indicador de posición (primera) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia |
| Å                                      | Amströng, $10^{-10}$ m  |
| AIM                                    | Teoría de Átomos en Moléculas (Atoms In Molecules)  |
| APT                                    | Técnica espectroscópica de RMN de $^{13}\text{C}$ (Attached Proton Test)  |
| atm                                    | Atmósfera   |
| ATR                                    | Técnica espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)                           |
| au                                     | Unidad atómica  |
| $\beta$                                | Indicador de posición (segunda) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia |
| BDE                                    | Energías de Disociación de Enlace (Bond Dissociation Energy)  |
| bipy                                   | 2,2'-bipiridina   |
| Bu                                     | Butilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   |
| c                                      | Cuartete (RMN)  |
| $^{\circ}\text{C}$                     | Grado Celsius   |
| $\text{C}^1\wedge\text{C}^1$           | 1,3-bis(3-metil-imidazol-2-ilideno)fenilo   |
| $\text{C}^2\wedge\text{C}^2$           | 1,3-bis(3-metil-bencimidazol-2-ilideno)fenilo   |
| CG                                     | Cromatografía de gases  |
| <i>cis</i> -                           | Indica que los sustituyentes están dispuestos de forma <i>cisoides</i>  |
| cm                                     | Centímetro  |
| $\text{C}^1\wedge\text{N}^1\text{-Bu}$ | 2,6-bis(3-butil-imidazol-2-ilideno)piridina   |
| $\text{C}^2\wedge\text{N}^2\text{-Bu}$ | 2,6-bis(3-butil-bencimidazol-2-ilideno)piridina   |
| $\text{C}^1\wedge\text{N}^1\text{-Me}$ | 2,6-bis(3-metil-imidazol-2-ilideno)piridina   |
| Cp                                     | Anión $\eta^5$ -ciclopentadienilo   |
| Cp*                                    | Anión $\eta^5$ -pentametilciclopentadienilo   |
| Cy                                     | Ciclohexilo, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$   |
| cycloen                                | 1,4,7,11-tetraazacicloodecano   |
| d                                      | Intensidad débil (IR), doblete (RMN)  |
| DFT                                    | Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)   |
| ec.                                    | Ecuación  |
| $\delta$                               | Desplazamiento químico en partes por millón (RMN)   |
| $\delta\nu$                            | Diferencia de desplazamiento máxima entre dos picos en Hz (RMN)   |
| $\Delta$                               | Calentamiento   |
| $\Delta E$                             | Variación de energía  |
| $\Delta G$                             | Energía libre de Gibbs de activación  |

|   |  |
|---|--|
| $\varepsilon$   | Elipticidad  |
| $\varepsilon_{\varphi}$                               | Energía de los orbitales ocupados  |
| $\varepsilon_{\varphi^*}$                             | Energía de los orbitales vacíos  |
| EHT-MO  | Teoría de Hückel Extendida de Orbitales Moleculares (Extended Hückel Theory-Molecular Orbitals)  |
| Et  | Etilo, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$   |
| $\text{ET}^n$   | Estado de transición $n$   |
| $\varphi$   | Orbitales de enlace ocupados   |
| $\varphi^*$   | Orbitales de enlace vacíos   |
| f   | Intensidad fuerte (IR)   |
| $\gamma$  | Indicador de posición (tercera) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia                        |
| $\eta$  | Indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal  |
| h   | Horas  |
| HBcat   | Catecolborano  |
| HBpin   | Pinacolborano  |
| $\{\text{H}_2\text{C}(\text{Im}^{\text{PrSO}_3})_2\}$ | 3,3'-metilen-bis(1-propansulfonato-imidazol-2-ilideno)   |
| HMBC  | Espectroscopia de correlación heteronuclear $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ a dos o más enlaces (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) |
| HNbq  | NH-benzo[h]quinolina   |
| HOMO  | Orbital molecular ocupado de mayor energía (Highest Occupied Molecular Orbital)  |
| HPLC  | Cromatografía líquida de alta presión (High-Pressure Liquid Chromatography)  |
| HSQC  | Espectroscopia de correlación heteronuclear $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ a un enlace (Heteronuclear Single Quantum Correlation)        |
| Hz  | Hercio   |
| MS  | Espectrometría de masas (Mass Spectrometry)  |
| IAd   | 1,3-diadamantilimidazol-2-ilideno  |
| $i\text{Pr}_2\text{Me}_2$                             | 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno  |
| IMe   | 1,3-bis(2,6-dimetilfenil)imidazol-2-ilideno  |
| IMes  | 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno   |
| $\text{Im}^{\text{MePh}}$                             | 1-fenil-3-metil-imidazol-2-ilideno   |
| $\text{Im}^{\text{Ph}_2}$                             | 1,3-difenil-imidazol-2-ilideno   |
| $i\text{Pr}$  | Isopropilo, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  |
| IPr   | 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno  |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| IR                                | Infrarrojo  |
| I <sup>t</sup> Bu                 | 1,3-di- <i>terc</i> -butilimidazol-2-ilideno  |
| <i>J</i>                          | Constante de acoplamiento (RMN)   |
| $\kappa$                          | 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                                 | Grado Kelvin  |
| kcal                              | Kilocaloria   |
| $\lambda$                         | Longitud de onda  |
| L                                 | Ligando dador de dos electrones   |
| LUMO                              | Orbital molecular no ocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)   |
| $\mu$ -                           | Indica que el ligando actúa como puente entre varios metales  |
| $\mu$ L                           | Microlitro  |
| $\mu$ m                           | Micrometro  |
| M                                 | Centro metálico, molaridad  |
| m                                 | Intensidad media (IR), multiplete (RMN), metro  |
| <i>m</i> -                        | <i>meta</i> -, indica la posición de sustitución 1,3- en un anillo aromático  |
| Me                                | Metilo, -CH <sub>3</sub>  |
| Mes                               | Mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo  |
| Mes*                              | 2,4,6-tri- <i>terc</i> -butilfenilo   |
| mg                                | Miligramo   |
| MHz                               | Megahercios   |
| min                               | Minuto  |
| mL                                | Mililitro   |
| mm                                | Milimetro   |
| mmol                              | Milimol   |
| $\nu$                             | Frecuencia de enlace (IR)   |
| NBO                               | Orbitales Naturales de Enlace (Natural Bond Orbitals)   |
| $n_{\phi}$                        | Número de ocupación de orbitales llenos   |
| NHC                               | Carbeno N-Heterocíclico   |
| NH <sub>2</sub> ~Im <sup>Me</sup> | 1-(2-aminometil)fenil-3-metilimidazol-2-ilideno   |
| OTf                               | Triflato, CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |
| OLED                              | Diodo orgánico de emisión de luz (Organic Light-Emitting Diode)   |
| <i>o</i> -                        | <i>orto</i> -, indica la posición de sustitución 1,2- en un anillo aromático  |
| <i>p</i> -                        | <i>para</i> -, indica la posición de sustitución 1,4- en un anillo aromático  |

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| P                                   | Presión  |
| Ph                                  | Fenilo, -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   |
| PhB(Im <sup>Me</sup> ) <sub>3</sub> | Anión tris(3-metilimidazol-2-ilideno)fenilborato   |
| Ph <sub>2</sub> bipy                | 4,4'-difenil-2,2'-bipiridina   |
| phen                                | 1,10-fenantrolina  |
| ppm                                 | Partes por millón (RMN)  |
| py                                  | Piridina   |
| ρ                                   | Densidad electrónica   |
| R                                   | Sustituyente alquilo   |
| RCM                                 | Reacciones de metátesis para el cierre de anillo (Ring-Closing Metathesis)                   |
| RMN                                 | Resonancia Magnética Nuclear   |
| ROMP                                | Reacciones de polimerización por apertura de anillo (Ring-Opening Metathesis Polymerization) |
| R <sub>T</sub>                      | Tiempo de retención (CG, HPLC)   |
| s                                   | Singlete (RMN), segundo  |
| sept                                | Septuplete (RMN)   |
| SIBn                                | 1,3-dibencilimidazolin-2-ilideno   |
| SIMe                                | 1,3-dimetilimidazolin-2-ilideno  |
| S~Imn                               | 1-etilenotiolato-3-H-4-(S)-fenilimidazolin-2-ilideno   |
| S~Imn <sup>Me</sup>                 | 1-etilenotiolato-3-metil-4-(S)-fenilimidazolin-2-ilideno                                     |
| SOPT                                | Teoría de Perturbación de Segundo Orden (Second-Order Perturbation Theory)                   |
| t                                   | Triplete (RMN)   |
| <sup>t</sup> Bu                     | <i>Terc</i> -butilo, -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                       |
| T <sub>c</sub>                      | Temperatura de coalescencia  |
| THF                                 | Tetrahidrofurano   |
| TMS                                 | Tetrametilsilano   |
| Tp                                  | Anión hidrurotris(1-pirazolil)borato   |
| TOF                                 | Frecuencia de conversión ( <i>Turnover Frequency</i> )                                       |
| <i>trans</i> -                      | Indica que los sustituyentes están dispuestos de forma <i>transoide</i>                      |
| q                                   | Quintuplete (RMN)  |
| WBI                                 | Índice de Enlace de Wiberg (Wiberg Bond Index)   |
| WTBS                                | Conjunto de bases que se adecuan bien (Well-Tempered Basis Sets)                             |

***Introducción:***

*Complejos de Osmio con Ligandos*

*Carbeno N-Heterociclo*



Los ligandos NHC<sup>1</sup> son carbenos N-Heterocíclicos de tipo Fisher<sup>2</sup> con al menos un sustituyente  $\alpha$ -amino. Una vez unidos al metal, son considerablemente menos reactivos que los típicos carbenos de Fisher. De hecho, estos grupos se consideran ligandos auxiliares que juegan un papel de espectador, ya que no llevan a cabo reacciones de metátesis, ciclopropanación u otras reacciones típicamente atribuidas a los compuestos metal-carbeno.<sup>3</sup> Durante los últimos años, su química ha experimentado un gran desarrollo debido al diseño de diversos sistemas catalíticos homogéneos que comprenden estos ligandos.<sup>4</sup> Además de las aplicaciones en catálisis, los complejos carbenos N-heterocíclico tienen aplicaciones en medicina como agentes antimicrobianos y citotóxicos,<sup>5</sup> como posiciones fotoactivas en OLEDs,<sup>6</sup> como unidades de autoensamblaje en cristales líquidos y estructuras metalosupramoleculares y como sintones de interruptores moleculares y materiales conductores poliméricos.<sup>6b</sup>

Los carbenos N-heterocíclicos son ligandos neutros  $\sigma$ -dadores muy ricos en densidad electrónica. Su capacidad  $\pi$ -aceptora está todavía bajo estudio.<sup>1f,7</sup> No se ha podido llegar a generalizar debido a que depende del metal, de los co-ligandos del complejo, de sus sustituyentes y de su orientación relativa respecto al metal. El modo habitual de coordinación de los ligandos NHC es a través del átomo C2 del heterociclo (Figura I.1). Cuando la coordinación de este átomo está desfavorecida como consecuencia del requerimiento estérico de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno, se forman complejos donde el ligando se une al centro metálico a través del átomo C4 (coordinación atípica).<sup>8</sup>

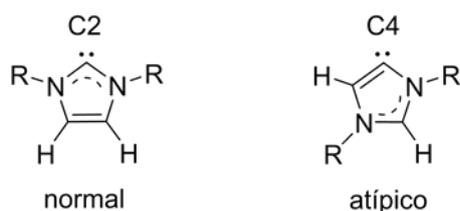


Figura I.1

Los compuestos NHC de osmio son escasos en comparación con los otros elementos de la triada y han sido caracterizados recientemente. Ellos se pueden agrupar en seis tipos:

I.1 Compuestos con ligandos cloruro

I.2 Compuestos hidruro

I.3 Compuestos alquilideno y alquilidino

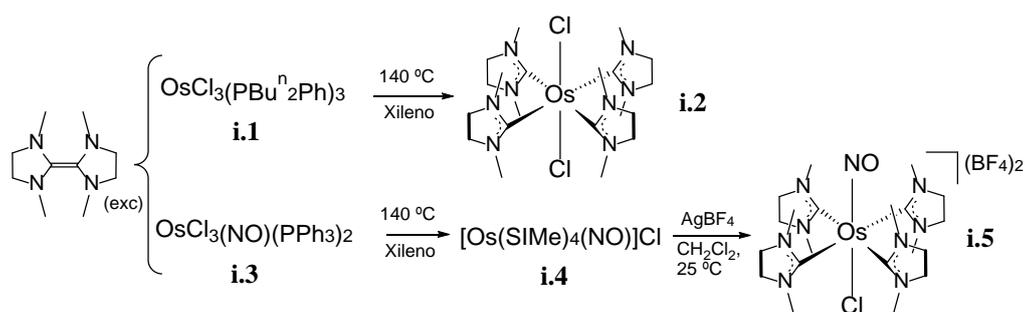
I.4 Compuestos con ligandos con un único átomo de nitrógeno

I.5 Compuestos con ligandos de tipo pinza

I.6 Compuestos cluster

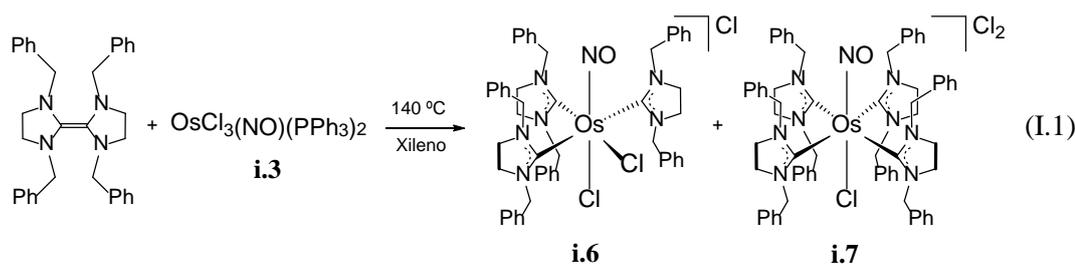
### **I.1 Compuestos con ligandos cloruro**

Lappert<sup>9</sup> obtuvo los primeros compuestos NHC de osmio a partir de especies enetetramina. La olefina bis(1,3-dimetilimidazolin-2-ilideno) (bis(SiMe)) provoca la reducción del derivado  $\text{OsCl}_3(\text{PBu}_2\text{Ph})_3$  (**i.1**), generando un intermedio  $\text{OsCl}_2(\text{PBu}_2\text{Ph})_3$  que en presencia de exceso de olefina sufre la sustitución de los grupos  $\text{PBu}_2\text{Ph}$  por el fragmento SiMe, para dar el complejo *trans*- $\text{OsCl}_2(\text{SiMe})_4$  (**i.2**). La reacción del compuesto  $\text{OsCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$  (**i.3**) con exceso de bis(SiMe) conduce al derivado de osmio(0)  $[\text{Os}(\text{SiMe})_4(\text{NO})]\text{Cl}$  (**i.4**), a través de un intermedio  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ , resultado del proceso de reducción. El compuesto **i.4** se oxida fácilmente en presencia de  $\text{AgBF}_4$  generando el derivado de osmio(II) *trans*- $[\text{OsCl}(\text{SiMe})_4(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$  (**i.5**), como se muestra en el Esquema I.1.

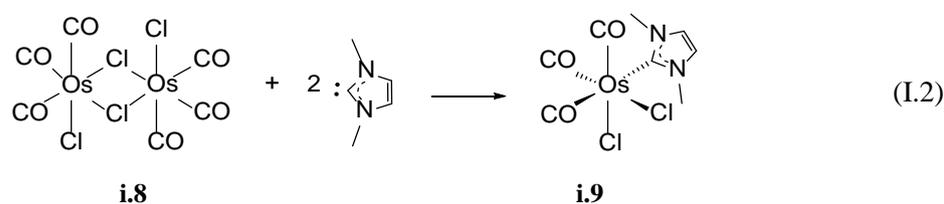


Esquema I.1

La olefina bis(1,3-dibencilimidazolin-2-ilideno) (bis(SIBn)) reacciona de forma diferente, puesto que no produce la reducción del compuesto **i.3** sino la formación de una mezcla de los complejos de osmio(II)  $[\text{OsCl}_2(\text{SIBn})_3(\text{NO})]\text{Cl}$  (**i.6**) y *trans*- $[\text{OsCl}(\text{SIBn})_4(\text{NO})]\text{Cl}_2$  (**i.7**, ec. I.1).

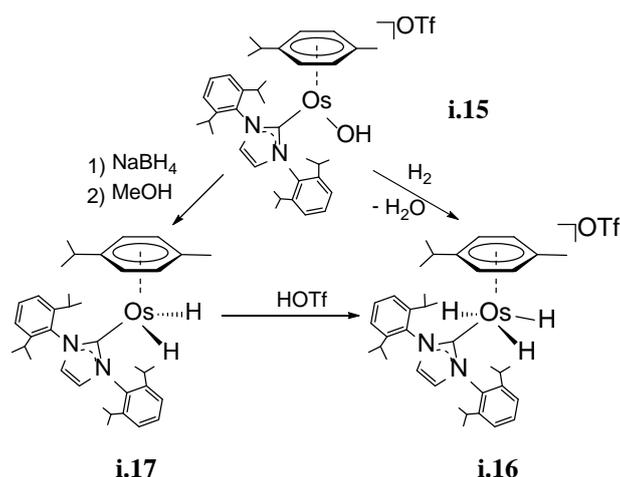


Herrmann<sup>10</sup> ha llevado a cabo la reacción del compuesto dímero  $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_3]_2$  (**i.8**) con el carbeno libre 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno (IMe), observando la ruptura de los puentes cloruro y la formación de la especie monómera tricarbonilo,  $\text{OsCl}_2(\text{CO})_3(\text{IMe})$  (**i.9** en ec. I.2).



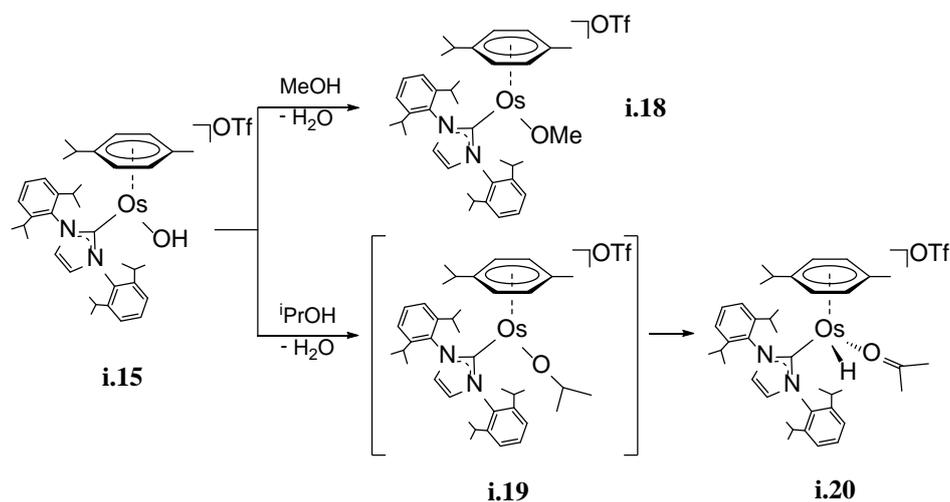
Nuestro grupo de investigación ha encontrado que el dímero  $[\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})]_2$  (**i.10**) reacciona con los ligandos 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (IPr) y 1,3-bis(2,4,6-dimetilfenil)imidazol-2-ilideno (IMes)<sup>11</sup> para dar los





Esquema I.3

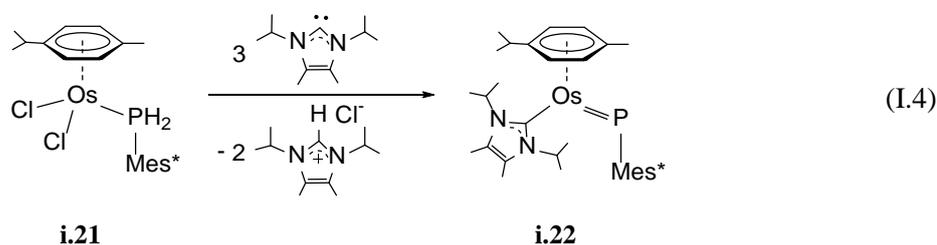
(**i.18**) es relativamente estable y puede aislarse. Sin embargo, la especie isopropóxido [Os{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**i.19**) evoluciona rápidamente mediante una reacción de β-eliminación de hidrógeno para generar el compuesto hidruro-acetona [OsH(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno){κ<sup>1</sup>-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(IPr)]OTf (**i.20**), que es un catalizador eficiente para reacciones de transferencia de hidrógeno de 2-propanol a una amplia gama de aldehídos, en ausencia de base y a temperatura ambiente.



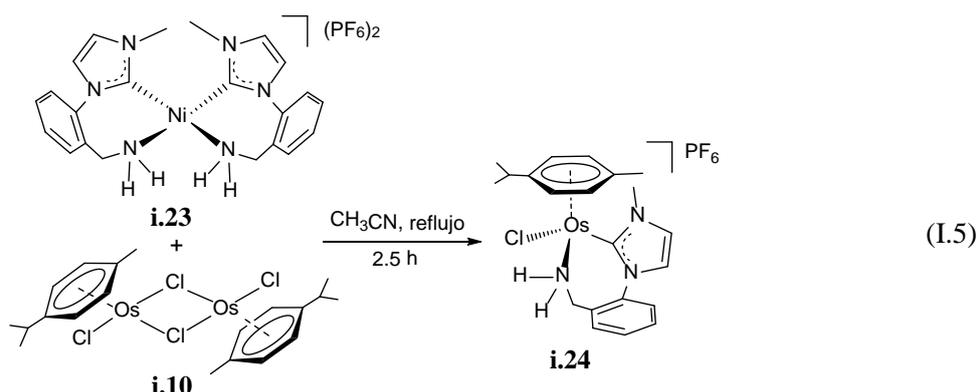
Esquema I.4

Lammerstma<sup>13</sup> y colaboradores han observado que el tratamiento del compuesto OsCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(PH<sub>2</sub>Mes\*) (**i.21**, Mes\* = 2,4,6-tri-*tert*-butilfenilo) con 3 equivalentes de 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (i<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>) conduce al

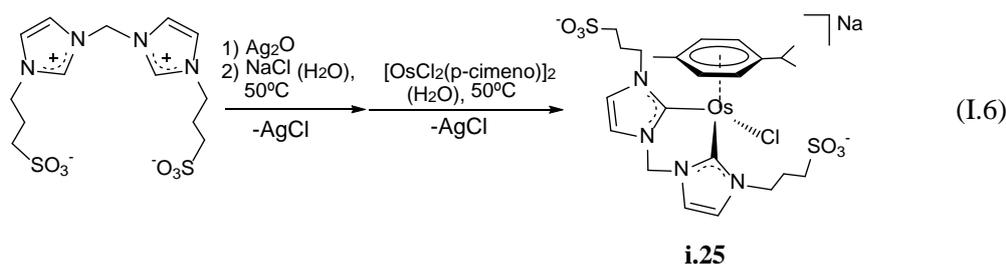
derivado NHC-fosfilideno  $\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(=\text{PMes}^*)(\text{I}^t\text{Pr}_2\text{Me}_2)$  (**i.22**), resultado de la doble deshidrohalogenación del compuesto de partida (ec. I.4).



Morris<sup>14</sup> ha descrito la formación del complejo  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}_2\sim\text{Im}^{\text{Me}})]\text{PF}_6$  (**i.24**,  $\text{NH}_2\sim\text{Im}^{\text{Me}} = 1\text{-}(2\text{-aminometil})\text{fenil-3-metilimidazol-2-ilideno}$ ) por transmetalación del ligando  $\text{NH}_2\sim\text{Im}^{\text{Me}}$  desde el complejo  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\sim\text{Im}^{\text{Me}})_2](\text{PF}_6)_2$  (**i.23**) al compuesto **i.10** (ec. I.5).



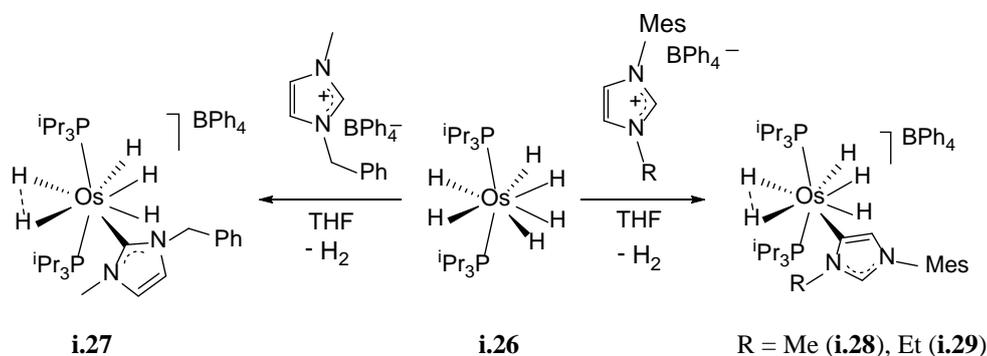
Kühn<sup>15</sup> ha descrito la síntesis del compuesto **i.25** (ec. I.6) también mediante un proceso de transmetalación. El tratamiento del ligando quelato sulfonado 3,3'-metileno-bis(1-propansulfonato-imidazol-2-ilideno,  $\{\text{H}_2\text{C}(\text{Im}^{\text{PrSO}_3})_2\}$ , con  $\text{Ag}_2\text{O}$  en agua y posterior adición de **i.10** permite obtener el derivado  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{\text{H}_2\text{C}(\text{Im}^{\text{PrSO}_3})_2\}]\text{Na}$  (**i.25**).



## I.2 Complejos hidruro

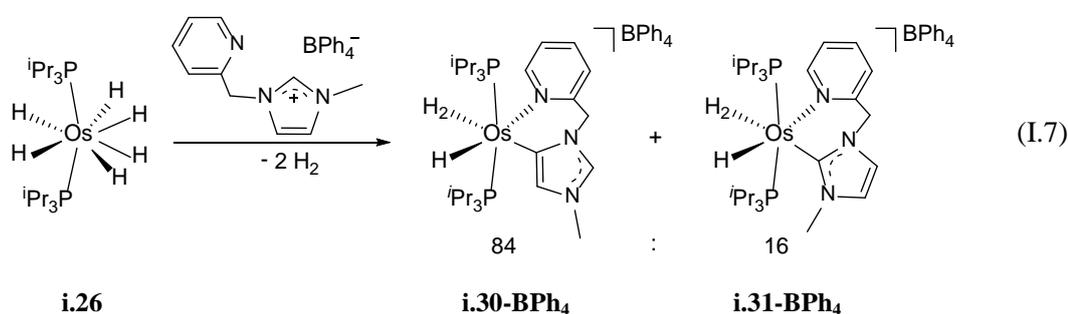
Nuestro grupo de investigación ha encontrado que el complejo  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.26**) es un precursor básico que promueve la metalación directa de sales de imidazolio, para dar derivados con ligandos NHC coordinados por el átomo de carbono C2 o a través del átomo de carbono C4 (Figura I.1), siendo estos últimos los primeros derivados de osmio con un ligando NHC coordinado de forma atípica.

El tratamiento del complejo **i.26**, en tetrahidrofurano, con tetrafenilborato de 1-bencil-3-metilimidazolio da lugar al complejo  $[\text{OsH}_5(1\text{-bencil-3-metilimidazol-2-ilideno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BPh}_4$  (**i.27**), en el que el heterociclo se coordina al centro metálico a través del átomo de carbono C2. La sustitución del grupo bencilo por mesitilo aumenta el impedimento estérico en las inmediaciones del átomo de carbono C2, disminuyendo su poder de coordinación. Como consecuencia, el tratamiento de las disoluciones de **i.26**, en tetrahidrofurano, con tetrafenilborato de 1-mesitil-3-metilimidazolio y tetrafenilborato de 1-mesitil-3-etilimidazolio<sup>16</sup> conduce a los derivados  $[\text{OsH}_5(1\text{-mesitil-3-metilimidazol-4-ilideno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BPh}_4$  (**i.28**) y  $[\text{OsH}_5(1\text{-mesitil-3-etilimidazol-4-ilideno})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BPh}_4$  (**i.29**) con los ligandos NHC unidos al metal a través del átomo de carbono C4 (Esquema I.5).

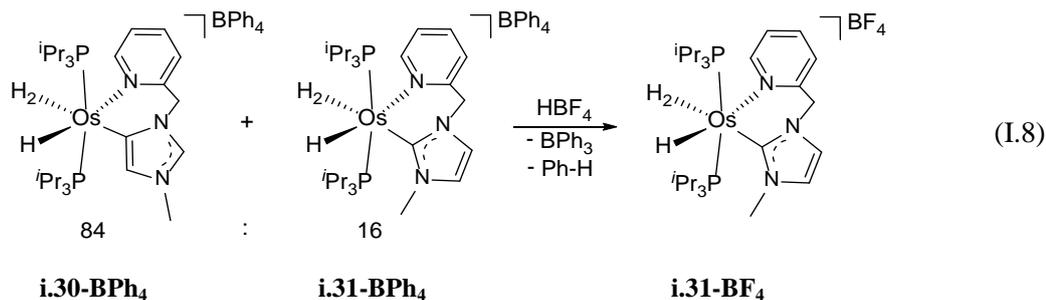


Esquema I.5

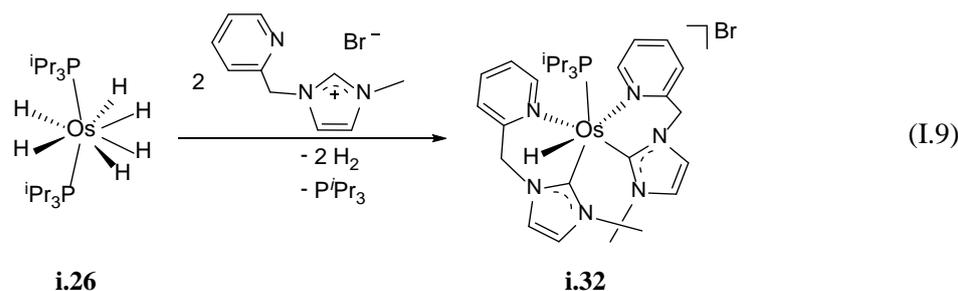
Se ha estudiado también el efecto del anión de la sal utilizada en el modo de coordinación de los heterociclos. El complejo **i.26** reacciona con tetrafenilborato de 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazolio<sup>17</sup> para dar una mezcla de los complejos [OsH<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-C<sup>5</sup>,N-[1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-5-ilideno]}(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (**i.30-BPh<sub>4</sub>**) y [OsH<sub>3</sub>{κ<sup>2</sup>-C<sup>2</sup>,N-[1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno]}(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> (**i.31-BPh<sub>4</sub>**), en relación 84:16, siendo el producto mayoritario el que presenta una coordinación atípica del ligando NHC (ec. I.7).



El tratamiento de la mezcla de isómeros **i.30-BPh<sub>4</sub>** e **i.31-BPh<sub>4</sub>**, en diclorometano, con HBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> produce la isomerización del catión atípico en el catión normal, el cual se aísla como la sal de tetrafluoroborato (ec. I.8).



La reacción del complejo **i.26** con dos equivalentes de bromuro de 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazolio permite obtener [OsH{κ<sup>2</sup>-C<sup>2</sup>,N-[1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno]}<sub>2</sub>(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)]Br (**i.32**) que contiene dos ligandos NHC coordinados por el átomo de carbono C2 (ec. I.9).



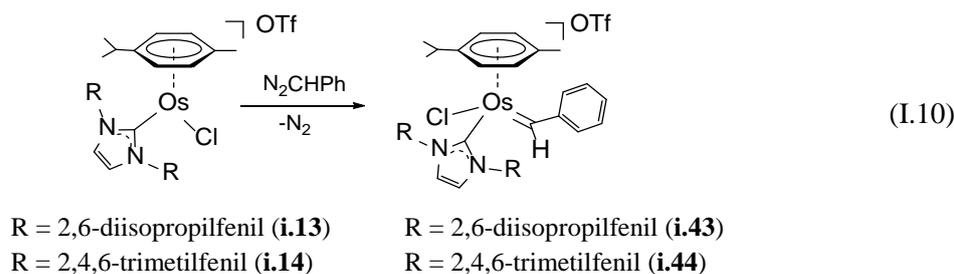
Estos resultados se han racionalizado argumentando que el anión de la sal de partida interacciona con el protón unido al carbono C2 del ligando NHC. Como consecuencia de esta interacción, el enlace C–H se debilita.<sup>18</sup> Ésto facilita su adición al centro metálico, y por ello, la velocidad de formación del isómero normal se incrementa al aumentar el poder de coordinación del anión de la sal de partida ( $\text{Br}^- > \text{BF}_4^- > \text{BPh}_4^-$ ).

Continuando con el estudio de la reactividad del derivado **i.26** con ligandos NHC se ha estudiado también sus reacciones con sales de imidazolio funcionalizadas con alcoholes.<sup>19</sup> El complejo **i.26** reacciona con 1-(2-hidroxi-2-feniletíl)imidazol y 1-(2-hidroxi-2-propil)imidazol para dar los derivados tetrahidruro  $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-[3-(2-hidroxi-2-feniletíl)imidazol]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.33**) y  $\text{OsH}_4\{\kappa^1\text{-N-[3-(2-hidroxi-2-propil)imidazol]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.34**) con el ligando imidazol enlazado por el átomo de nitrógeno libre (Esquema I.6). Estos derivados, **i.33** e **i.34**, evolucionan en tolueno a los complejos con el imidazol enlazado por el átomo de carbono  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}^2, \text{O-[1-(2-alcoxi-2-feniletíl)imidazol-2-ilideno]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.35**) y  $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}^2, \text{O-[1-(2-alcoxi-2-propil)imidazol-2-ilideno]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.36**). Además de la transformación en el modo de coordinación del heterociclo, la formación de este tipo de compuestos implica la pérdida de dos moléculas de hidrógeno. Una de ellas resultado de la deshidrogenación del sustituyente alcohol. Los compuestos **i.35** e **i.36** son bases de Brønsted, así, su reacción con  $\text{HBF}_4$  conduce a los derivados ceto  $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}^2, \text{O-[1-(1-metil-2-fenil-2-cetona)imidazol-2-ilideno]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.37**) y  $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}^2, \text{O-[1-(1-metil-2-propil-2-cetona)imidazol-2-ilideno]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.37**) y  $[\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}^2, \text{O-[1-(1-metil-2-propil-2-cetona)imidazol-2-ilideno]}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.37**).



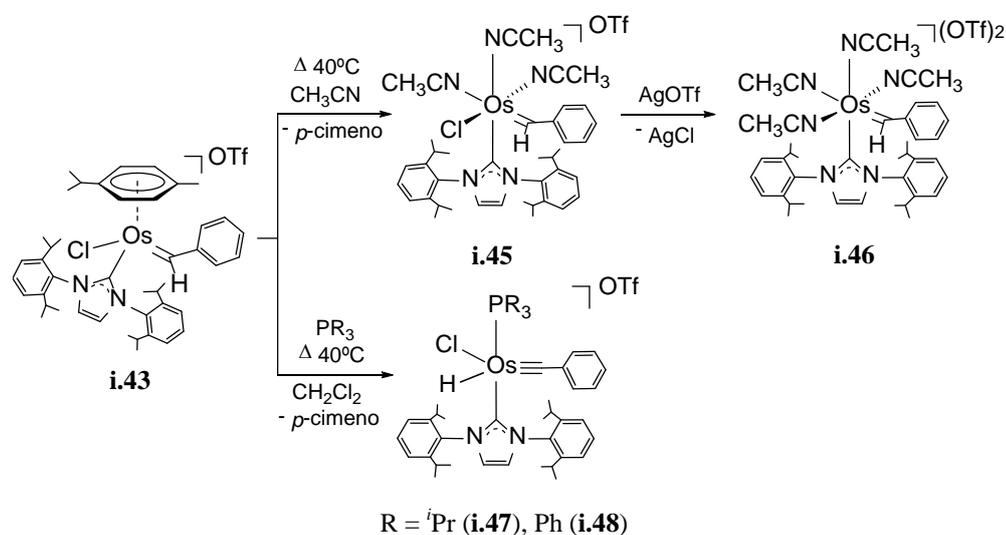
### I.3 Compuestos alquilideno y alquilidino

Los compuestos con enlaces múltiple M–C son compuestos de gran interés debido a su aplicación en reacciones de acoplamiento C–C.<sup>3,20</sup> Los primeros complejos alquilideno de osmio con ligandos NHC fueron descritos por nuestro grupo de investigación. El tratamiento de los compuestos insaturados **i.13** e **i.14** con fenildiazometano conduce a los derivados alquilideno  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{=(CHPh)}(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.43**) y  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{=(CHPh)}(\text{IMes})]\text{OTf}$  (**i.44**), que son precursores de catalizador eficientes en reacciones de metátesis para el cierre de anillo (RCM), polimerización por apertura de anillo (ROMP) y metátesis cruzada (ec. I.10).



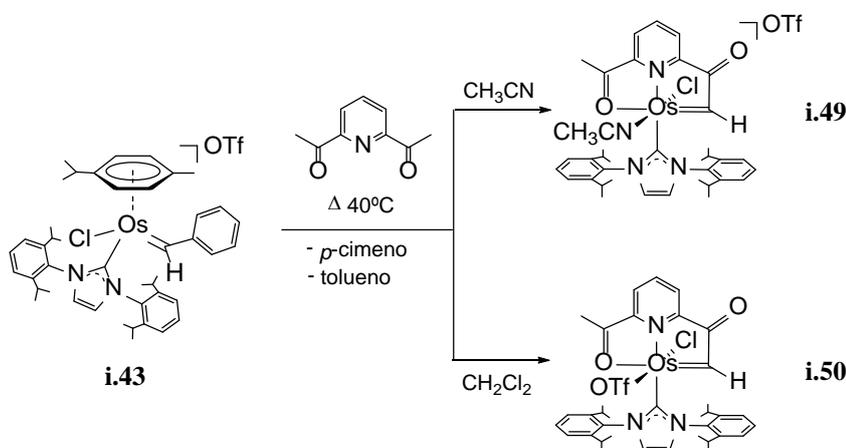
El ligando alquilideno facilita la disociación del areno coordinado. Como se muestra en el Esquema I.8 para el compuesto **i.43**, en acetonitrilo a 40°C, el fragmento metálico resultante de 12 electrones de valencia es atrapado por el disolvente para generar el derivado tris(solvato)  $[\text{OsCl}(\text{=CHPh})(\text{NCCH}_3)_3(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.45**). El posterior tratamiento de esta especie con AgOTf en acetonitrilo conduce al compuesto tetra(solvato)  $[\text{Os}(\text{=CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**i.46**).<sup>21</sup> En diclorometano, además de la disociación del areno, tiene lugar la migración de hidrógeno desde el átomo C<sub>α</sub> del alquilideno al centro metálico. Así, el tratamiento de disoluciones de **i.43** en diclorometano, a 40 °C, en presencia de triisopropilfosfina o trifenilfosfina conduce a los

derivados pentacoordinados hidruro-alquilidino mixtos  $R_3P-Os-NHC$   
 $[OsHCl(=CPh)(IPr)(PR_3)]OTf$  ( $R = ^iPr$  (**i.47**),  $Ph$  (**i.48**)).



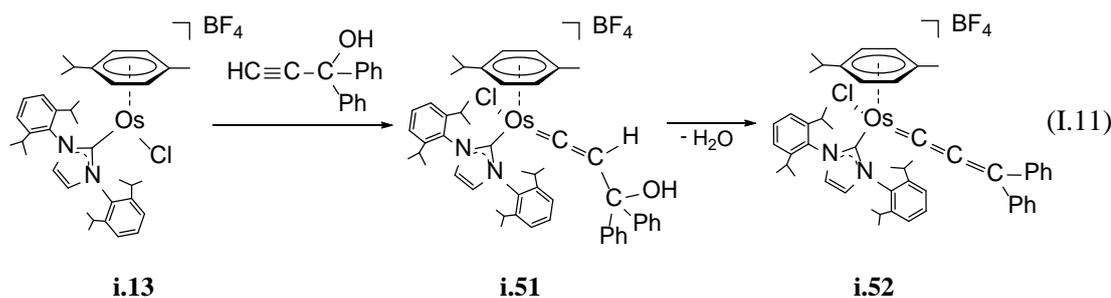
Esquema I.8

Los ligandos tridentados ofrecen la posibilidad de formar compuestos de tipo pinza que tienen gran interés en reacciones de activación de enlaces y catálisis.<sup>22</sup> El derivado **i.43** reacciona con 2,6-diacetilpiridina a 40 °C para dar los derivados pinza  $[C,N,O]$ ,  $[OsCl\{\kappa^3-C,N,O-[=CHC(O)pyC(CH_3)O]\}(NCCH_3)(IPr)]OTf$  (**i.49**) y  $OsCl(OTf)\{\kappa^3-C,N,O-[=CHC(O)pyC(CH_3)O]\}(IPr)$  (**i.50**), resultado de una reacción de metátesis entre el grupo metilo de un sustituyente acetilo y el ligando alquilideno (Esquema I.9).<sup>23</sup>

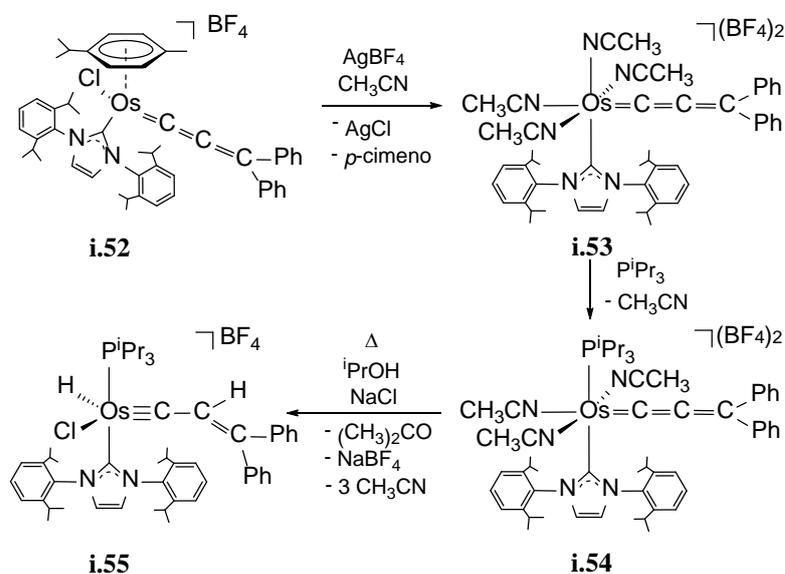


Esquema I.9

El uso de alquinoles terminales ha permitido la preparación de complejos alenilideno y vinilideno. El compuesto insaturado **i.13** reacciona con 1,1-difenil-2-propin-1-ol para dar el intermedio hidroxivinilideno  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(=\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})\text{Ph}_2)(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**i.51**) que por deshidratación conduce al derivado alenilideno  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**i.52** en ec. I.11).<sup>24</sup>

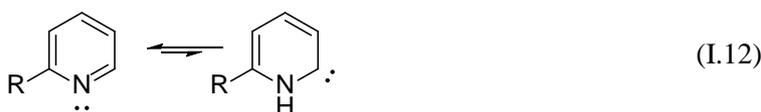


El ligando difenilalenilideno también facilita la descoordinación del areno. Así, en disolventes coordinantes como acetonitrilo, se puede estabilizar el catión tetra(solvato)  $[\text{Os}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})]^{2+}$  (**i.53**) y utilizarlo como entrada al complejo dicatiónico alenilideno mixto  $\text{Pr}_3\text{P-Os-NHC}$ , con carácter de base de Lewis  $[\text{Os}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{NCCH}_3)_3(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)](\text{BF}_4)_2$  (**i.54**). La adición de NaCl a las disoluciones en 2-propanol de este compuesto conduce al derivado hidruroalquenilcarbino  $[\text{OsHCl}(\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$  (**i.55**) (Esquema I.10).

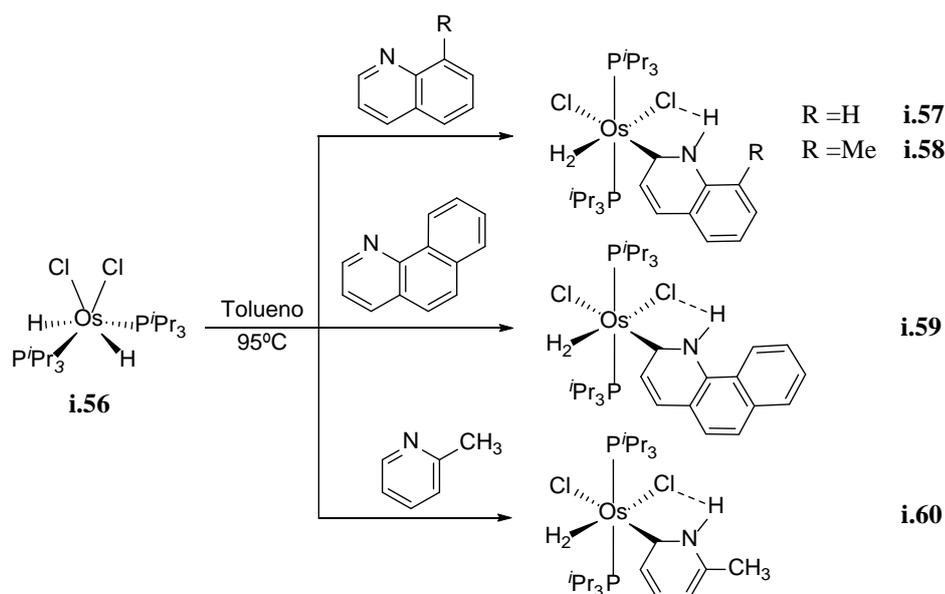


#### I.4 Compuestos con ligandos con un único átomo de nitrógeno

Los metales de transición tienen la capacidad de modificar el comportamiento químico de las moléculas orgánicas. El modo de coordinación más habitual de los fragmentos piridina es  $\kappa\text{-N}$  mediante el par de electrones del átomo de nitrógeno. Los derivados piridina tienen un tautómero menos estable (unas  $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que la forma habitual (ec. I.12), que se puede estabilizar por coordinación a complejos metálicos.<sup>25</sup> Para que la tautomerización se favorezca, el impedimento estérico generado por el sustituyente en la posición 2 del heterociclo y los ligandos del fragmento metálico precursor son determinantes.



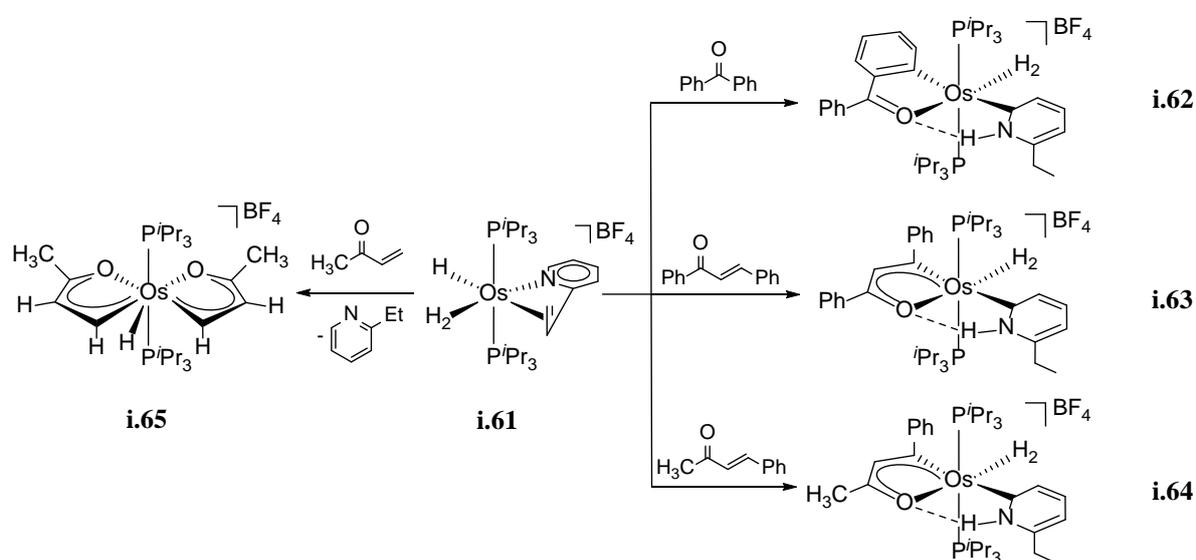
El complejo  $\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.56**) promueve la tautomerización de quinolina, 8-metilquinolina,<sup>26</sup> benzo[h]quinolina<sup>27</sup> y 2-metil-piridina<sup>28</sup> para dar los complejos  $\text{OsCl}_2(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa\text{-C-}[\text{HNC}_9\text{H}_7\text{-R}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  (**i.57**),  $\text{Me}$  (**i.58**)),  $\text{OsCl}_2(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa\text{-C-}[\text{HNbq}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.59**,  $\text{HNbq} = \text{NH-benzo[h]quinolina}$ ) y  $\text{OsCl}_2(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa\text{-C-}[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{Me}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (**i.60**), respectivamente. Las reacciones resumidas en el Esquema I.11 implican la tautomerización del heterociclo correspondiente y una transformación de la unidad  $\text{OsH}_2$  de dihidruro a dihidrógeno elongado. Existen interacciones intramoleculares mediante enlaces de hidrógeno  $\text{Cl}\cdots\text{H-N}$  entre el átomo de hidrógeno del grupo NH y un ligando cloruro del fragmento metálico que contribuyen a la estabilización de estos tautómeros.



Cálculos DFT sugieren que los compuestos **i.57-i.60** se forman en tres etapas que incluyen: la migración intermolecular de hidrógeno del centro metálico al átomo de nitrógeno del heterociclo, la posterior activación C–H del enlace adyacente al átomo de nitrógeno promovida por el centro metálico y finalmente la transformación dihidruro-dihidrógeno del dihidruro resultante.<sup>28</sup>

El complejo hidruro-dihidrógeno  $[\text{OsH}(\eta^2\text{-H}_2)(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH-}o\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{P}'\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.61**) reacciona con benzofenona para dar el compuesto  $[\text{Os}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C(O)Ph}\}(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa\text{-C-[HNC}_5\text{H}_3\text{Et]}\}(\text{P}'\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.62** en Esquema I.12). Su formación es consecuencia de tres reacciones tándem: (i) hidrogenación del sustituyente vinílico de la piridina mediante transferencia de la molécula de hidrógeno del centro metálico, (ii) coordinación de la cetona y activación de su enlace C–H en la posición *orto* y (iii) tautomerización C,N de la etilpiridina, generada en el proceso de hidrogenación. De nuevo, la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular O··H–N entre el átomo de oxígeno de la cetona y el átomo de hidrógeno del grupo NH contribuye a la estabilización del tautómero carbeno. El fragmento de 12 electrones de valencia

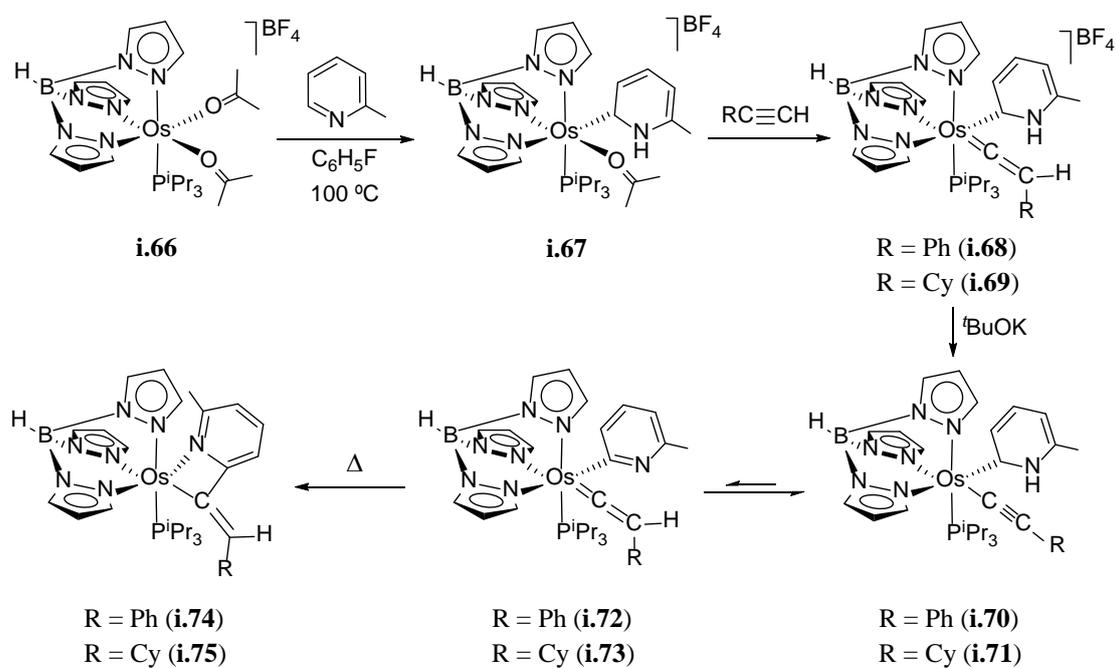
$[\text{OsH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$  resultado de la hidrogenación de 2-vinilpiridina también activa un enlace  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas. Así, las reacciones del complejo hidruro-dihidrógeno **i.61** con bencilidenacetofenona y bencilidenacetona conducen a los complejos  $[\text{Os}\{\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}}\}(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa\text{-C-}[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{Et}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.63**) y  $[\text{Os}\{\overline{\text{C}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3}\}(\eta^2\text{-H}_2)\{\kappa\text{-C-}[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{Et}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.64**), respectivamente. Sin embargo, la reacción con metil vinil cetona da  $[\text{OsH}\{\overline{\text{CHCHC}(\text{O})\text{CH}_3}\}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  (**i.65**), formado por dos osmafuranos fusionados a través del átomo de osmio.



Esquema I.12

Nuestro grupo de investigación ha observado que el fragmento metálico  $[\text{OsTp}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^+$  ( $\text{Tp}$  = tris(pirazolil)borato; **i.66**) promueve la alquenilación de 2-metilpiridina con alquinos monosustituídos, a través de intermedios piridilidenos y vinilidenos (Esquema I.13).<sup>29</sup> El sustituyente metilo del heterociclo impide la coordinación del átomo de nitrógeno de 2-metilpiridina favoreciendo su tautomerización a  $\alpha$ -metilpiridilideno, que se estabiliza mediante coordinación al átomo de osmio, para dar  $[\text{OsTp}\{\kappa^1\text{-C-}[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{Me}]\}(\kappa^1\text{-OCMe}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$  (**i.67**). Las posteriores reacciones de **i.67** con fenilacetileno y ciclohexilacetileno generan los correspondientes derivados vinilideno-piridilideno  $[\text{OsTp}\{\kappa^1\text{-C-}[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{Me}]\}(\text{=C=CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**i.68**),

Cy (**i.69**)). La desprotonación selectiva en el átomo  $C_\beta$  de los ligandos vinilideno conduce a los complejos alquinilo-piridilideno  $\text{OsTp}\{\kappa^1\text{-C}[\text{HNC}_5\text{H}_3\text{Me}]\}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**i.70**), Cy (**i.71**)). El calentamiento de estos últimos, en tolueno, a temperaturas superiores a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  provoca la transferencia de hidrógeno del átomo de nitrógeno del heterociclo al átomo  $C_\beta$  del ligando alquinilo, lo que da lugar a los intermedios piridilo-vinilo  $\text{OsTp}\{\kappa^1\text{-C}[\text{NC}_5\text{H}_3\text{Me}]\}(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**i.72**), Cy (**i.73**)). Estos compuestos evolucionan a través de la inserción migratoria del átomo de  $C_\alpha$  del ligando vinilideno en el enlace Os–piridilo generando los productos alquilados  $\text{OsTp}\{\kappa^2\text{-C,N}[\text{C}(\text{=CHR})\text{C}_5(\text{Me})\text{H}_3\text{N}]\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**i.74**), Cy (**i.75**)).

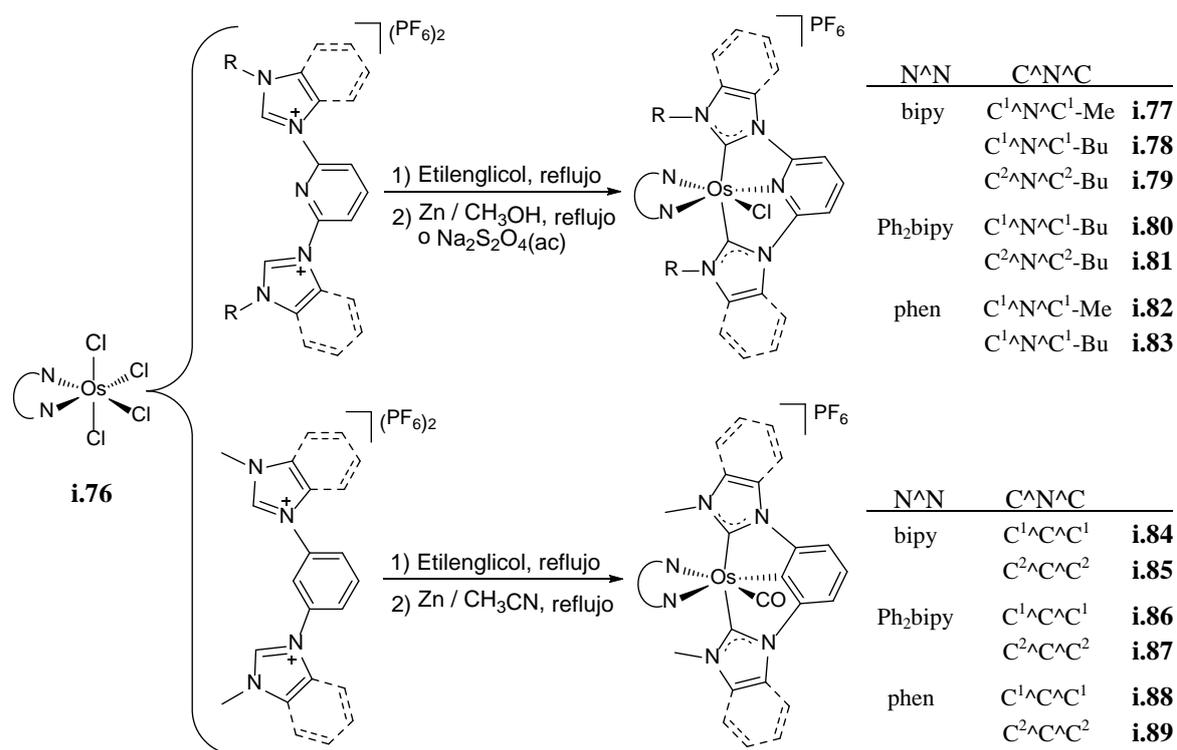


Esquema I.13

### I.5 Compuestos con ligandos de tipo pinza

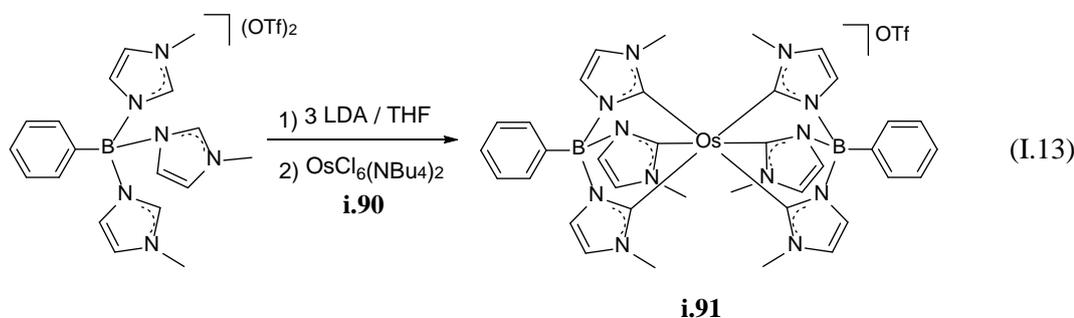
Los ligandos NHC polidentados<sup>6,30</sup> están despertando un gran interés debido a su uso en complejos con potenciales aplicaciones en diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs)<sup>31</sup> y otras tecnologías electroluminiscentes.<sup>32</sup> Wong<sup>33</sup> ha preparado los

complejos  $[\text{Os}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]^+$  (**i.77-i.83**;  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  = 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-difenil-2,2'-bipiridina ( $\text{Ph}_2\text{bipy}$ ) y 1,10-fenantrolina (phen);  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$  = 2,6-bis(3-metil-imidazol-2-ilideno)piridina ( $\text{C}^1\text{N}^{\wedge}\text{C}^1\text{-Me}$ ), 2,6-bis(3-butil-imidazol-2-ilideno)piridina ( $\text{C}^1\text{N}^{\wedge}\text{C}^1\text{-Bu}$ ) y 2,6-bis(3-butil-bencimidazol-2-ilideno)piridina ( $\text{C}^2\text{N}^{\wedge}\text{C}^2\text{-Bu}$ )) por reacción de los respectivos compuestos  $\text{OsCl}_4(\text{N}^{\wedge}\text{N})$  (**i.76**) con las sales de imidazolio o bencimidazolio correspondientes (Esquema I.14). Sin embargo, estos derivados no emiten en la región del visible. Más recientemente, ha descrito los derivados carbonilo<sup>34</sup>  $[\text{Os}(\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C})(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})]^+$  (**i.84-i.89**;  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  = bipy,  $\text{Ph}_2\text{bipy}$ , phen;  $\text{C}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C}$  = 1,3-bis(3-metil-imidazol-2-ilideno)fenilo ( $\text{C}^1\text{C}^{\wedge}\text{C}^1$ ), 1,3-bis(3-metil-bencimidazol-2-ilideno)fenilo ( $\text{C}^2\text{C}^{\wedge}\text{C}^2$ )) que emiten en la región del rojo con tiempos de vida extraordinariamente largos.



Esquema I.14

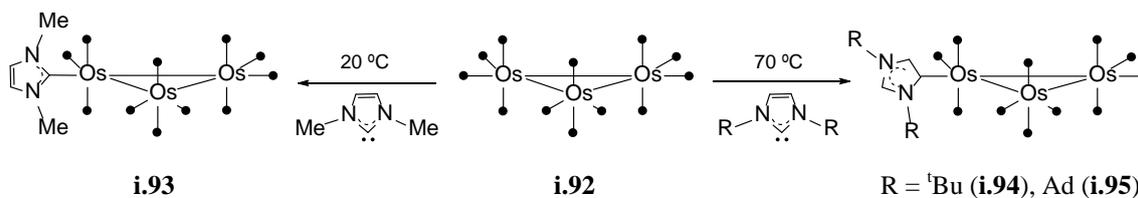
El ligando tripodal tris(3-metilimidazol-2-ilideno)fenilborato,  $\text{PhB}(\text{Im}^{\text{Me}})_3$ , con una estructura similar a la del ligando Tp, reacciona con el compuesto  $\text{OsCl}_6(\text{NBu}_4)_2$  (**i.90**) para dar el derivado de osmio(III)  $[\text{Os}\{\text{PhB}(\text{Im}^{\text{Me}})_3\}_2]\text{OTf}$  (**i.91** en ec. I.13).<sup>35</sup>



## I.6 Compuestos cluster

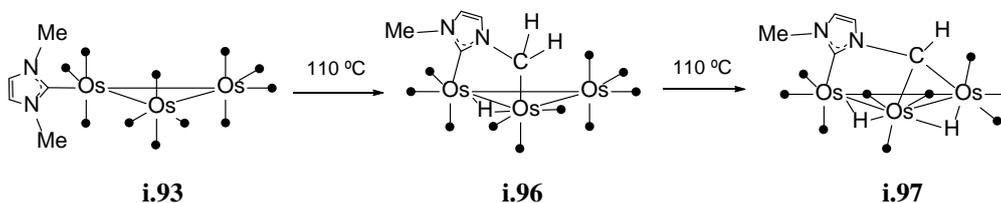
Las reacciones de ligandos NHC con clusters de osmio<sup>36</sup> y las transformaciones que se dan en los compuestos generados muestran que el carácter polinuclear de estas especies, o más exactamente, la proximidad de uno o varios átomos metálicos a los que se puede unir el fragmento NHC es responsable de patrones de reactividad que no se observan en la química de los complejos mononucleares.

Cabeza<sup>37</sup> ha publicado que el ligando IMe desplaza, a temperatura ambiente, una molécula de CO del cluster trinuclear  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  (**i.92**,  $\text{CO} = \bullet$ ) para dar el derivado  $\text{Os}_3(\text{IME})(\text{CO})_{11}$  (**i.93**) con el ligando coordinado de forma normal (Esquema I.15). Whittlesey<sup>38</sup> ha observado que el carbeno se coordina de forma atípica cuando aumenta el volumen de sus sustituyentes. Así, a diferencia del grupo IMe, las reacciones con los ligandos  $t\text{Bu}$  (1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno) y IAd (1,3-diadamantilimidazol-2-ilideno) a 70 °C conducen a los complejos  $\text{Os}_3(t\text{Bu})(\text{CO})_{11}$  (**i.94**) y  $\text{Os}_3(\text{IAd})(\text{CO})_{11}$  (**i.95**), respectivamente, con el ligando coordinado de forma atípica. En todos los casos, el carbeno se sitúa en la posición ecuatorial.



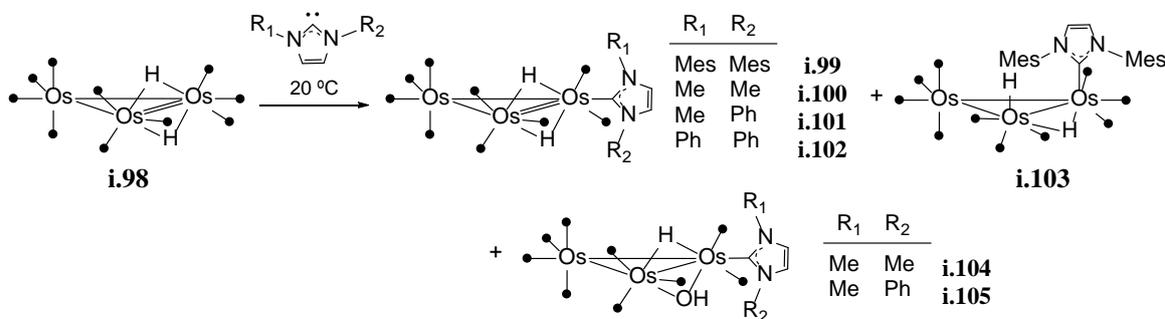
**Esquema I.15**

La termólisis del cluster  $\text{Os}_3(\text{IME})(\text{CO})_{11}$  produce la activación secuencial de dos enlaces  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  de uno de los sustituyentes metilo del carbeno para dar los compuestos **i.96** e **i.97** (Esquema I.16).<sup>39</sup>



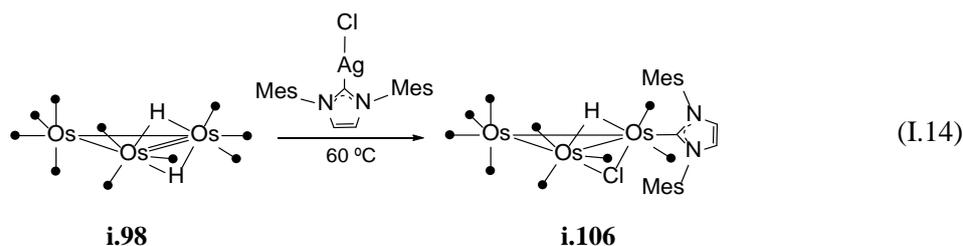
**Esquema I.16**

El compuesto insaturado  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$  (**i.98**) reacciona con los ligandos IMes, IMe,  $\text{Im}^{\text{MePh}}$  (1-fenil-3-metil-imidazol-2-ilideno) y  $\text{Im}^{\text{Ph}_2}$  (1,3-difenil-imidazol-2-ilideno)<sup>40</sup> generando los derivados **i.99-i.102** con el carbeno situado en la posición ecuatorial (Esquema I.17). Cuando el ligando utilizado es IMes, que posee sustituyentes más voluminosos, además se forma el compuesto **i.103** con el ligando NHC situado en posición axial. Se han obtenido también, en pequeñas cantidades, derivados con puentes hidroxilo (**i.104** e **i.105**) cuando la reacción se llevó a cabo en disolventes húmedos.

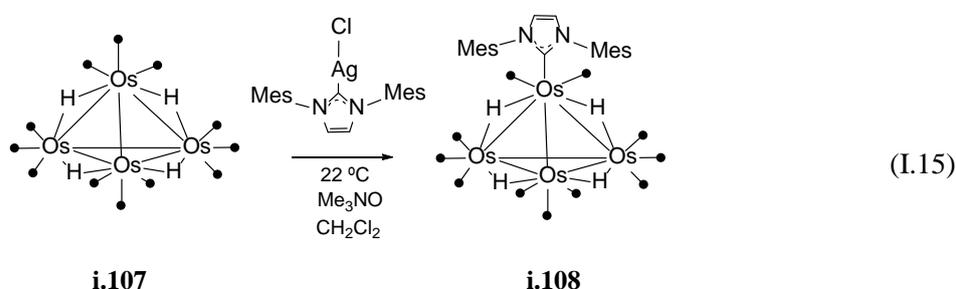


**Esquema I.17**

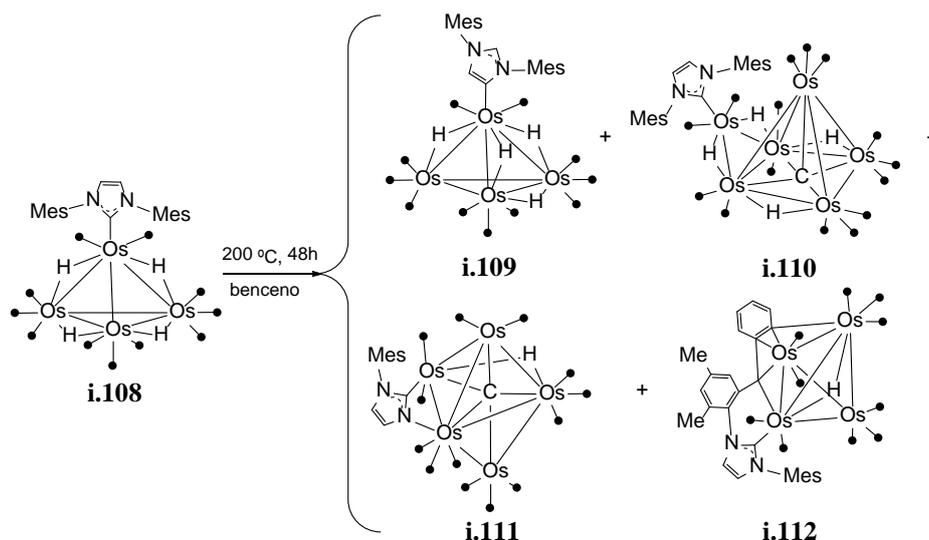
Clyburne ha estudiado la formación de clusters de osmio con ligandos NHC mediante reacciones de transmetalación con haluros de plata. La reacción del complejo **i.98** con  $\text{AgCl}(\text{IMes})^{41}$  permite obtener selectivamente el derivado  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{IMes})(\text{CO})_9$  (**i.106**) con el carbeno en posición ecuatorial y con un ligando cloruro puente (ec. I.14).



El cluster tetranuclear  $\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$ <sup>42,43</sup> (**i.107**) reacciona a temperatura ambiente con el mismo complejo de plata,  $\text{AgCl}(\text{IMes})$ , para formar el derivado  $\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{IMes})(\text{CO})_{11}$  (**i.108** en ec. I.15) utilizando  $\text{Me}_3\text{NO}$  como agente descarbonilante.

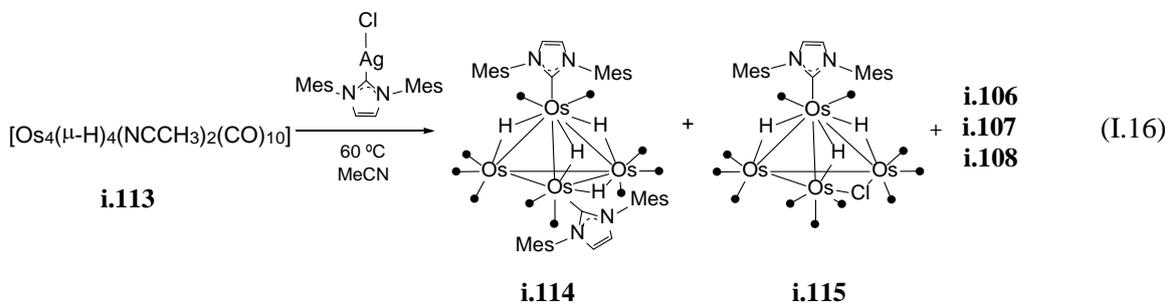


El compuesto **i.108** bajo condiciones severas (benceno, 200 °C, 48 h, sistema cerrado) sufre un proceso de termólisis<sup>42</sup> que conduce a la formación de cuatro productos (**i.109-i.112**), siendo el mayoritario el que contiene el ligando NHC coordinado de forma atípica (**i.109**) generando así un menor impedimento estérico (Esquema I.18).

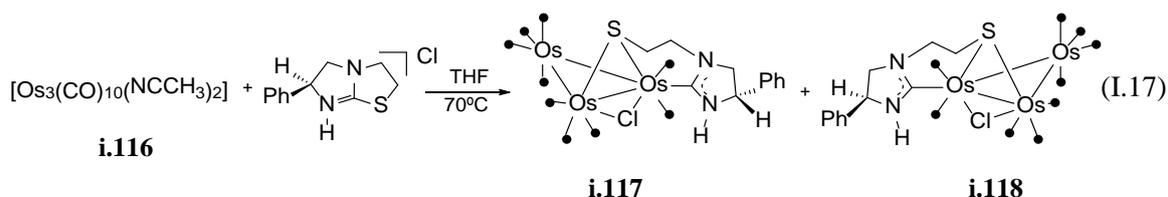


Esquema I.18

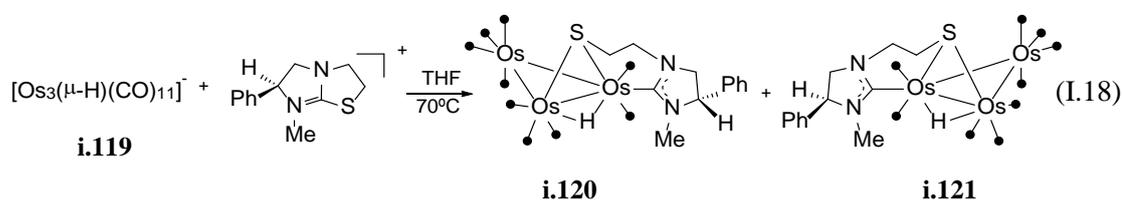
El complejo bis(acetonitrilo)  $\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{NCCH}_3)_2(\text{CO})_{10}$  (**i.113**) permite introducir dos ligandos NHC mediante una metodología similar.<sup>42</sup> Así, su tratamiento con  $\text{AgCl}(\text{IMes})$ , a 60 °C, en acetonitrilo da el cluster **i.114**, con dos ligandos NHC, junto con **i.115** y los complejos previamente mencionados **i.106-i.108** (ec. I.16).



El tratamiento del complejo  $\text{Os}_3(\text{NCCH}_3)_2(\text{CO})_{10}$  (**i.116**) con hidrocloreto de levamisol (levamisol = (*S*)-6-fenil-2,3,5,6-tetrahidroimidazo[2,1-b][1,3]tiazol) en tetrahydrofurano a reflujo conduce a una mezcla de dos complejos trinucleares diastereoisómeros de fórmula  $[\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}\sim\text{Imn})(\text{CO})_9]$  ( $\text{S}\sim\text{Imn}$  = 1-etilenotiolato-3-H-4-(*S*)-fenilimidazolin-2-ilideno), **i.117** e **i.118** (ec. I.17).<sup>44</sup> La reacción transcurre a través del ataque inicial del anión cloruro al cluster para dar el derivado aniónico  $[\text{Os}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]^-$ , que posteriormente reacciona con el catión levamisolio.



El catión levamisolio sólo reacciona con clusters aniónicos, no con neutros. Así el tratamiento de  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]^-$  (**i.119**) con triflato de metil levamisolio genera una mezcla de dos diastereoisómeros de fórmula  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}\sim\text{Imn}^{\text{Me}})(\text{CO})_9$ , ( $\text{S}\sim\text{Imn}^{\text{Me}} =$  1-etilenotiolato-3-metil-4-(S)-fenilimidazolin-2-ilideno), **i.120** e **i.121** (ec. I.18).



## I.7 Objetivo de esta Tesis

Los metales *5d* forman enlaces más fuertes que sus homólogos *4d* con las moléculas típicamente implicadas en procesos catalíticos. Como resultado, los complejos de metales *5d* han sido tradicionalmente usados para estudiar reacciones elementales implicadas en procesos catalizados por complejos relacionados de metales *4d*. Esto ha dado lugar a la elucidación de mecanismos de reacciones promovidas por complejos de metales *4d* y al descubrimiento de interesantes catalizadores de metales *5d*. Rutenio ha sido uno de los elementos más importantes en catálisis homogénea durante la última década mientras que osmio ha sido escasamente investigado, en particular los complejos con ligandos carbeno N-heterocíclicos. A la vista de estos hechos, al inicio de la presente Memoria nos propusimos generar conocimiento en el ámbito de los complejos de osmio con ligandos NHC, mediante el estudio de reacciones elementales que fueran de interés en la química catalítica de rutenio y osmio, la caracterización de los compuestos

resultantes y el descubrimiento de nuevos tipos de catalizadores, a ser posible más eficientes que los ya conocidos, para transformaciones orgánicas respetuosas con el medio ambiente.

## I.8 Estructura de la Tesis

Esta Memoria está estructurada en cinco Capítulos. En cada Capítulo se incluye una breve introducción, una discusión de los resultados y las conclusiones parciales obtenidas.

En el primer Capítulo se estudia la reactividad del complejo  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  frente a boranos y silanos. Los compuestos  $[\text{OsH}_2(\text{BR}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  y  $[\text{OsH}_2(\text{SiR}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  obtenidos son derivados catiónicos dihidruro-borilo y dihidruro-sililo, estabilizados por un ligando NHC, que muestran una clara relación diagonal.

En el segundo Capítulo se describe la síntesis y caracterización de los complejos amido  $[\text{Os}(=\text{NHR})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ). En el caso del derivado con el sustituyente ciclohexilo, se observa que sufre degradación del ligando IPr.

En el tercer Capítulo se estudian las reacciones del complejo tetrasolvato  $[\text{Os}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  frente a propileno y etileno observando la formación de nuevos complejos alquilideno- y olefina-tetra(solvato) que posteriormente transformamos en derivados alcoxialquenilcarbenos a través de un complejo penta(solvato)  $[\text{Os}(\text{NCCH}_3)_5(\text{IPr})](\text{OTf})_2$ .

En el Capítulo cuatro se estudia la actividad catalítica del complejo  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  en reacciones de hidratación de nitrilos a amidas, consiguiendo la formación y caracterización del intermedio  $\kappa^2$ -amidato.

En el Capítulo cinco se muestra como el complejo  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  promueve la  $\alpha$ -alquilación de fenilacetoneitrilos y metil cetonas, principalmente acetofenona, siendo el catalizador más activo para estas reacciones de los descritos hasta la fecha.

La exposición de los resultados se completa con una sección de Conclusiones Generales donde se destacan las aportaciones más relevantes de este estudio.

Finalmente, en la Parte Experimental se describen las técnicas utilizadas para la síntesis y caracterización de los nuevos complejos obtenidos, así como los procedimientos seguidos en la realización de las catálisis descritas.



## ***Capítulo 1:***

*Complejos Catiónicos Dihidruro-Borilo y  
Dihidruro-Sililo de Osmio(IV): una Acentuada  
Relación Diagonal*



## 1.1. Introducción

La clasificación de Mendeléyev enfatiza las relaciones verticales dentro de la tabla periódica. Hay, no obstante, interesantes relaciones diagonales poco estudiadas. Ellas ocurren porque la electronegatividad de los átomos generalmente aumenta al movernos a la derecha en un período y disminuye al movernos hacia abajo en un grupo, mientras que sus radios decrecen a lo largo del periodo y aumentan al bajar en el grupo.<sup>45</sup> Así los átomos relacionados diagonalmente pueden tener electronegatividades y radios comparables, llevando a similitudes en sus propiedades químicas. Las relaciones diagonales son marcadas entre los elementos del segundo y tercer período, en particular para boro y silicio. Por ejemplo, ambos elementos forman enlaces excepcionalmente estables con oxígeno, sus halógenos se comportan como ácidos de Lewis y sus hidruros tienen propiedades análogas debido a que las fuerzas de enlace B–H y Si–H son similares. En este capítulo presentamos las similitudes entre complejos catiónicos borilo y sililo estabilizados por un ligando carbeno N-heterocíclico.

El estudio de complejos borilo<sup>46</sup> y sililo<sup>47</sup> de metales de transición en general y la naturaleza de los enlaces boro–metal y silicio–metal en particular son áreas de gran interés.<sup>48</sup> Esto ha sido impulsado por la relevancia de los intermedios M–BR<sub>2</sub> y M–SiR<sub>3</sub> en procesos catalizados por metales de transición como la borilación o sililación.

Los complejos borilo son los compuestos con enlaces M–B que exhiben el mayor potencial para la funcionalización de hidrocarburos.<sup>49</sup> El uso de pinacolborano (HBpin), catecolborano (HBcat) y sus derivados ha permitido la introducción del fragmento borilo en un amplio rango de sustratos orgánicos, incluyendo derivados alquínilo de metales de transición,<sup>50</sup> los cuales a su vez se pueden convertir en otros grupos funcionales.<sup>51</sup> Aunque se conocen unos pocos complejos borilo de osmio(II),<sup>50,52</sup> los derivados borilo de osmio(IV) son muy raros, en particular las especies catiónicas. Hasta donde sabemos, el

único compuesto descrito de este tipo es el compuesto neutro bis(borilo)  $\text{OsH}(\text{Bcat})_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ .<sup>53</sup> En la mayoría de los compuestos que presentan enlaces M–borilo, el grupo borilo se comporta como un ligando  $\sigma$ -dador fuerte, mientras la retrodonación  $d_\pi \rightarrow p_\pi$  representa una contribución relativamente minoritaria al conjunto del enlace M–B.<sup>53,54</sup>

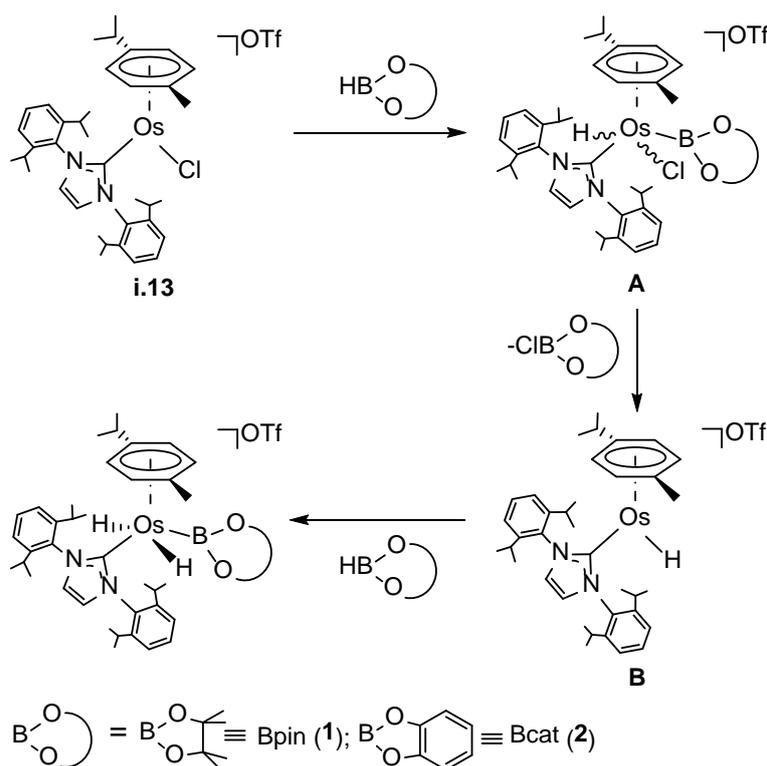
Los complejos sililo se han propuesto como intermedios llave en la adición del enlace Si–H a olefinas y alquinos,<sup>55</sup> en la síntesis directa de clorosilanos<sup>56</sup> y en el acoplamiento Si–H/OH.<sup>57</sup> Su formación normalmente implica la adición oxidante de un enlace Si–H a un centro metálico coordinativamente insaturado. Así, se han aislado compuestos neutros pentametilciclopentadienilo,<sup>58</sup> ciclopentadienilo<sup>59</sup> y bisfosfina<sup>60</sup> de osmio(II) y osmio(IV). Los grupos sililo son también grupos  $\sigma$ -dadores fuertes. Además, cálculos de DFT sobre complejos modelo  $\text{Os}(\text{SiR}_3)\text{Cl}(\text{CO})(\text{PH}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{Me}$ ) han revelado que una combinación lineal de orbitales  $\sigma^*$  de los enlaces Si–R es responsable de alguna capacidad  $\pi$ -aceptora del grupo sililo.<sup>61</sup>

Hemos preparado complejos catiónicos de osmio(IV) dihidruro-borilo,  $[\text{OsH}_2(\text{BR}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]^+$ , y dihidruro-sililo,  $[\text{OsH}_2(\text{SiR}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]^+$ , como continuación del trabajo de nuestro grupo sobre compuestos NHC de osmio. En este capítulo presentamos el estudio comparativo entre ambos tipos de especies.

## 1.2. Complejos dihidruro-borilo

El tratamiento de disoluciones de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.13**) en diclorometano con 2.1 equivalentes de HBpin, a temperatura ambiente, durante 2 h da pinBCl ( $\delta_{11\text{B}}$ , 27.5) y el complejo dihidruro-borilo de osmio(IV)  $[\text{OsH}_2(\text{Bpin})(\eta^6\text{-}p\text{-}$

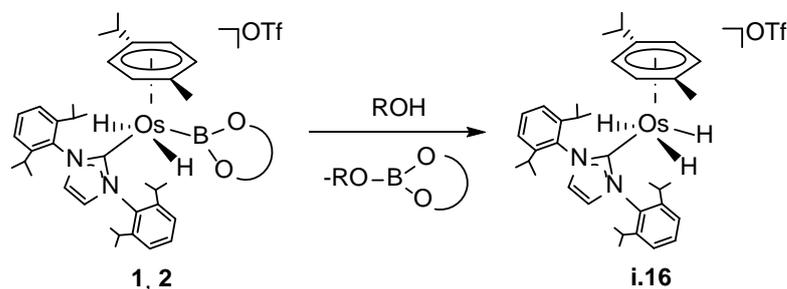
cimeno)(IPr)]OTf (**1**), que se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 85 %. El compuesto análogo con el ligando Bcat, [OsH<sub>2</sub>(Bcat)( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**2**), se preparó de forma similar mediante el tratamiento de **i.13** con 2.1 equivalentes de HBcat en una mezcla 1:3 de diclorometano y éter dietílico, a temperatura ambiente, durante una noche. El complejo **2** también se aisló como un sólido blanco pero con un rendimiento del 70 %. La formación de estos compuestos implica la adición oxidante de un enlace B–H del borano a **i.13** para dar inicialmente el intermedio hidruro-borilo **A**, que mediante eliminación reductora pierde pinBCl o catBCl para generar el monohidruro insaturado **B**. La adición oxidante del enlace B–H de una segunda molécula de borano a **B** conduce a **1** y **2** (Esquema 1.1).



Esquema 1.1

Ambos complejos, **1** y **2**, son extremadamente sensibles a la humedad de los disolventes y a la presencia de grupos OH en el vidrio. Por tanto, de acuerdo con la oxofilia del átomo de boro, sufren hidrólisis con trazas de agua en los disolventes o con la

superficie del vidrio para dar el derivado trihidruro  $[\text{OsH}_3(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})(\text{IPr})]\text{OTf}$ <sup>12</sup> (**i.16**) en el esquema 1.2).



Esquema 1.2

El complejo **1** fue caracterizado por análisis de difracción de rayos X (figura 1.1.a) y su estructura optimizada al nivel de cálculo BP86/def2-SVP (figura 1.1.b). La geometría en torno al átomo de osmio se puede describir como un taburete de cuatro patas con el areno ocupando el asiento mientras que el grupo borilo y los ligandos NHC e hidruro se encuentran en las posiciones de las patas con el grupo borilo *transoide* al ligando NHC ( $\text{C}(7)\text{-Os-B} = 106.7^\circ$ ,  $\text{H}(1)\text{-Os-H}(2) = 101.0^\circ$ ).

La distancia calculada Os–B de 2.153 Å es aproximadamente 0.1 Å más larga que la longitud de enlace Os–B en el compuesto bis(borilo) de osmio(IV)  $\text{OsH}(\text{Bcat})_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (entre 2.019(7) y 2.043(8) Å), que posee un remarcable carácter  $\pi$ -donor  $\text{Os} \rightarrow \text{B}$ . Sin embargo, es comparable con la distancia publicada para el compuesto *cis*-dicarbonilo  $\text{Os}(\text{Bcat})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (2.145(15) Å), donde el ligando borilo está situado *trans* a un grupo carbonílico  $\pi$ -ácido y donde se esperaría una contribución despreciable al enlace de donación  $\pi$  del metal al orbital atómico  $p_z$  del boro.<sup>53</sup> De acuerdo con el carácter de enlace sencillo Os–B, los espectros de RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  de **1** y **2** en diclorometano- $d_2$ , a temperatura ambiente, muestran señales a 36 y 41 ppm, respectivamente. Las distancias Os–C(7) de 2.049(7) (a) y 2.083 Å (b) son comparables

Figura 1.1.a

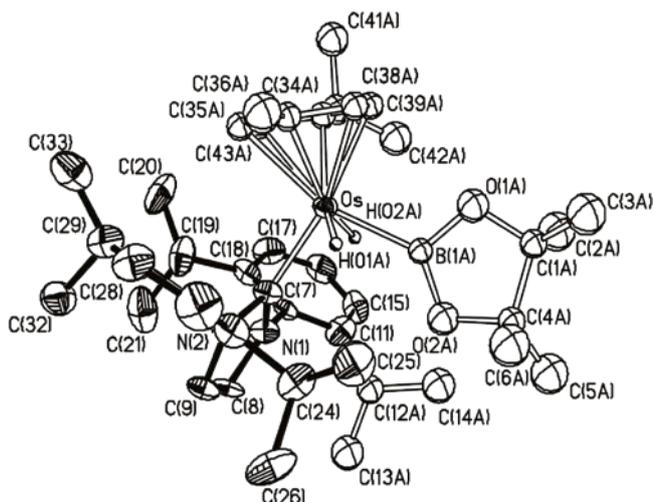
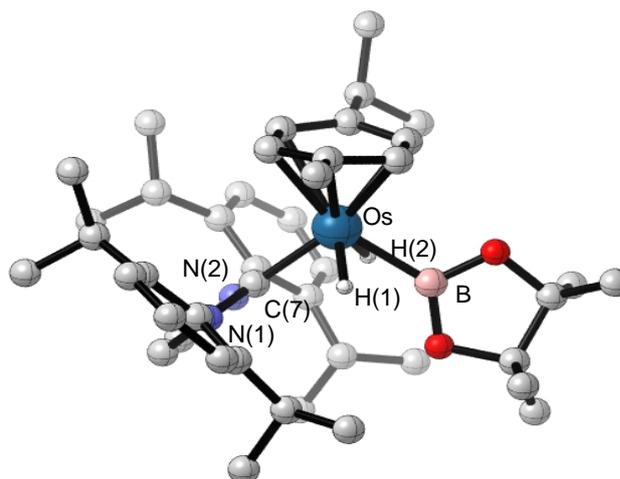


Figura 1.1.b

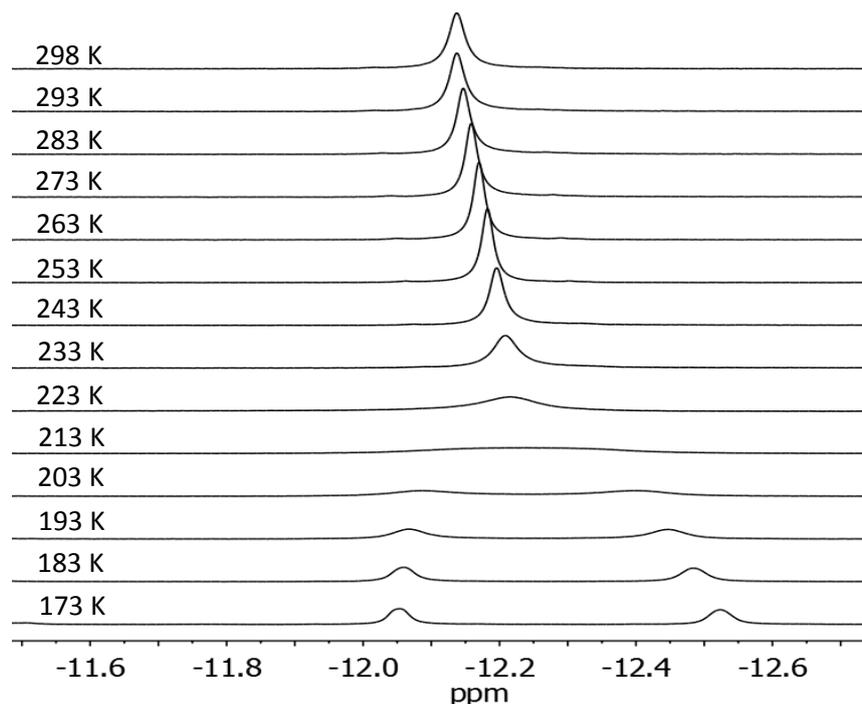


**Figura 1.1.** Diagrama molecular del catión de  $[\text{OsH}_2(\text{Bpin})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**1**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados obtenidos mediante: (a) Análisis de difracción de rayos X:  $\text{Os}-\text{C}(7) = 2.049(7)$ ; la distancia  $\text{Os}-\text{H}$  se fijó a  $1.59(1)$  Å; los ligandos borilo y *p*-cimeno se encuentran en dos posiciones. (b) Estructura optimizada (BP86/def2-SVP):  $\text{Os}-\text{C}(7) = 2.083$ ;  $\text{Os}-\text{B} = 2.153$ ;  $\text{Os}-\text{H}(1) = 1.617$ ;  $\text{Os}-\text{H}(2) = 1.636$ ;  $\text{C}(7)-\text{Os}-\text{B} = 106.7$ ;  $\text{H}(1)-\text{Os}-\text{H}(2) = 101.0$ .

con las descritas anteriormente para compuestos  $\text{Os}-\text{NHC}$  con coordinación normal del ligando NHC.<sup>11,12,21,23,24</sup> De acuerdo con esto, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1** y **2** aparecen singletes a 155.1 y 153.1 ppm, respectivamente, correspondientes al átomo de carbono metalado del ligando NHC.

Los sustituyentes del areno eclipsan a los ligandos hidruro. En disolución, el areno rota libremente sobre la cara de cuatro miembros que ocupan los ligandos monodentados. Sin embargo, a 173 K, la rotación se para, y de acuerdo con la estructura en estado sólido, los sustituyentes del areno se disponen sobre los ligandos hidruro para minimizar las repulsiones estéricas con los grupos borilo y NHC. Como resultado, los ligandos hidruro son químicamente inequivalentes, dando lugar a dos resonancias a -13.12 y -13.23 ppm (**1**) y -12.05 y -12.53 ppm (**2**) en los respectivos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . A 213 K, tanto para **1** como **2**, las resonancias de los ligandos hidruro coalescen. Así, se observa una

única señal a temperaturas mayores de 223 K como consecuencia de la libre rotación del areno. La figura 1.2 muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto con el ligando Bcat (**2**) en función de la temperatura. Asumiendo una entropía de activación de 0, correspondiente a un proceso intramolecular, se pueden estimar energías libres de activación de alrededor de  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el proceso de rotación.

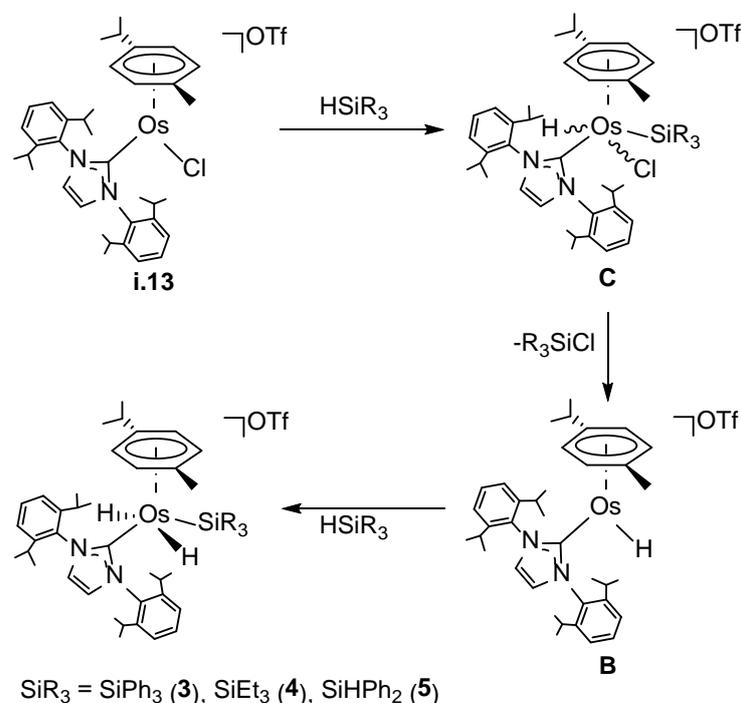


**Figura 1.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{OsH}_2(\text{Bcat})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**2**) en la región de campo alto en función de la temperatura.

### 1.3. Complejos dihidruro-sililo

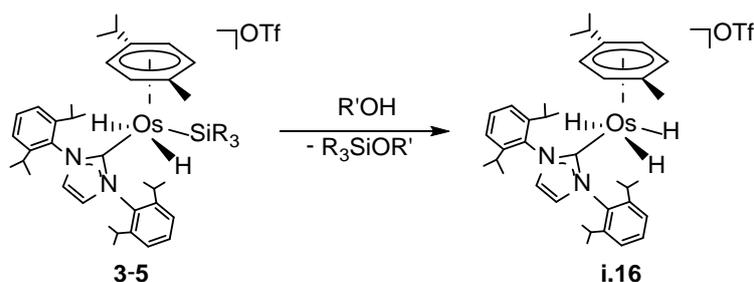
El complejo **i.13** también activa el enlace Si–H de silanos. El tratamiento de disoluciones de **i.13** en diclorometano con 5.2 equivalentes de  $\text{HSiPh}_3$ , a temperatura ambiente, durante 16 h da  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  y el derivado dihidruro-sililo  $[\text{OsH}_2(\text{SiPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**3**), un análogo diagonal de **1** y **2**, que se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 87 %. Los análogos  $[\text{OsH}_2(\text{SiEt}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**4**) y  $[\text{OsH}_2(\text{SiHPh}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**5**) se obtuvieron de forma similar como sólidos

blancos con rendimientos del 82 % y 71 %, respectivamente, mediante la agitación de disoluciones de **i.13**, en diclorometano, que contenían 2.1 equivalentes del correspondiente silano, a temperatura ambiente, durante 10 min. La formación de **3-5** puede explicarse de forma similar a la de los derivados borilo **1** y **2**. Inicialmente, la adición oxidante del enlace Si–H de los silanos a **i.13** debería conducir al derivado hidruro-sililo **C**, el cual sufriría la eliminación reductora del correspondiente clorosilano para dar el intermedio clave monohidruro **B**. La adición oxidante del enlace Si–H de una segunda molécula de silano a **B** proporcionaría finalmente los compuestos **3-5** (Esquema 1.3).



Esquema 1.3

Estas especies dihidruro-silano son también extremadamente sensibles a los grupos OH, como es predecible de la relación diagonal boro-silicio. Así, los complejos **3-5** reaccionan con agua, alcoholes y la superficie del vidrio generando el derivado trihidruro **i.16**, de una forma similar a lo visto para **1** y **2** (Esquema 1.4).



Esquema 1.4

Las similitudes entre ambos tipos de compuestos son también evidentes en sus estructuras. La figura 1.3 muestra una vista de la estructura de rayos X de **3** (a) así como de la correspondiente estructura optimizada del complejo al nivel de cálculo BP86/def2-SVP (b). La geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio recuerda la de **1**, con el grupo sililo ocupando la posición del ligando borilo: es decir, una geometría de taburete de cuatro patas con el areno en el asiento y el grupo sililo y los ligandos NHC e hidruro situados en las cuatro patas. El grupo sililo está dispuesto *transoide* al ligando NHC ( $C(1)-Os-Si = 112.5(3)^\circ$  (a),  $111.1^\circ$  (b)). Las distancias de enlace Os-Si de  $2.431(4)$  (a) y  $2.525$  (b) Å son comparables con las encontradas anteriormente para otros derivados sililo de osmio ( $2.39-2.45$  Å),<sup>58-60</sup> mientras que las distancias Os-C(1) de  $2.078(11)$  (a) y  $2.092$  (b) Å están de acuerdo con las de **1**. De forma similar a éste último, los ligandos hidruro están dispuestos de forma *transoide* bajo los sustituyentes del areno.

Los espectros de RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^1H$  de **3-5** en diclorometano- $d_2$  son consistentes con las estructuras mostradas en la figura 1.3. De acuerdo con la presencia de los grupos sililo en estos complejos, los espectros de RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$  muestran singletes a 9.3 (**3**), -1.8 (**4**) y -26.4 (**5**) ppm. En los espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  las resonancias correspondientes al átomo de carbono metalado del ligando NHC se observan a 151.6 (**3**), 152.9 (**4**) y 150.2 (**5**) ppm. Los espectros de RMN de  $^1H$  confirman

Figura 1.3.a

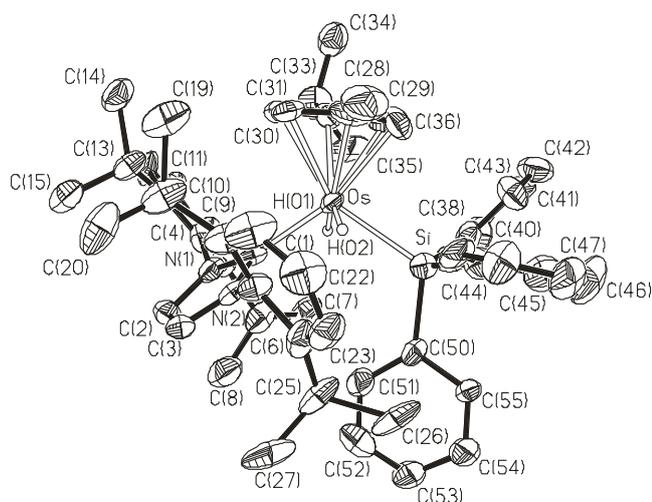
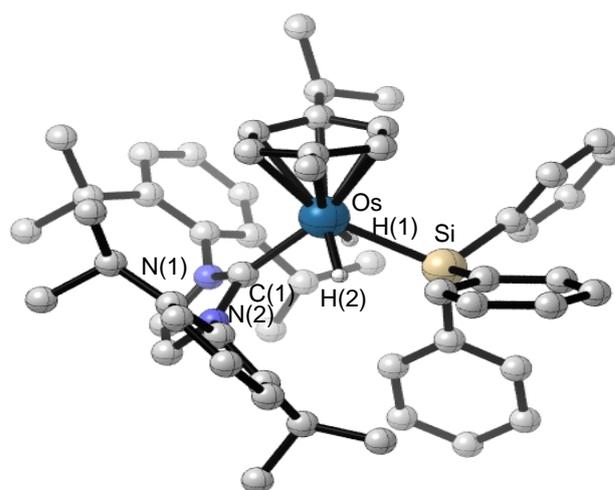


Figura 1.3.b



**Figura 1.3.** Diagrama molecular del catión de  $[\text{OsH}_2(\text{SiPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**3**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados obtenidos mediante: (a) Análisis de difracción de rayos X: Os–C(1) = 2.078(11); Os–Si = 2.431(4); C(1)–Os–Si = 112.5(3); la distancia Os–H se fijó a 1.60(1) Å. (b) Estructura optimizada (BP86/def2-SVP): Os–C(1) = 2.092; Os–Si = 2.525; Os–H(1) = 1.624; Os–H(2) = 1.626; C(1)–Os–Si = 111.1; H(1)–Os–H(2) = 100.6.

la presencia de ligandos hidruro y además revelan que la barrera de rotación del areno sobre la cara de cuatro miembros del complejo aumenta al incrementar el tamaño del grupo sililo. La rotación del ligando areno de **3** está parada a temperaturas inferiores a 353 K. Así, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  aparecen dos señales alrededor de -11.9 y -13.0 ppm para los ligandos hidruro inequivalentes. A diferencia de lo que ocurre para **3**, el areno del derivado de  $\text{SiEt}_3$  **4**, más pequeño, rota a temperaturas mayores de 323 K. De acuerdo con esto, los espectros muestran una señal correspondiente a la resonancia de los ligandos hidruros a -12.95 ppm, entre 323 y 333 K. Entre 323 y 313 K, se produce la decoalescencia y a temperaturas inferiores a 313 K se observan las dos señales esperadas en una relación de intensidad 1:1, a -12.65 y -13.46 ppm. El comportamiento del derivado secundario  $\text{SiHPh}_2$  **5** es similar. El areno rota a temperaturas superiores a 213 K, mientras

que la rotación se para a temperaturas por debajo de 203 K. De acuerdo a esto, los espectros, entre 323 y 213 K, muestran la resonancia de los ligandos hidruro a -12.67 ppm, mientras que se observan dos señales a -12.19 y -13.27 para temperaturas inferiores a 203 K. Asumiendo entropías de activación de 0, sobre la base de estos espectros, se pueden estimar energías libres de activación decrecientes de >16, 15 y 10 kcal·mol<sup>-1</sup> para la rotación de los ligandos areno de **3-5**, respectivamente; esto es: siguiendo la secuencia Ph<sub>3</sub>Si > Et<sub>3</sub>Si > Ph<sub>2</sub>HSi.

#### 1.4. Situación de enlace

La situación de enlace en los compuestos **1** y **3** se analizó mediante cálculos DFT al nivel BP86/def2-SVP. La naturaleza de las interacciones Os–B y Os–Si se investigó con los métodos AIM (Atoms In Molecules)<sup>62</sup> y NBO (Natural Bond Orbitals).<sup>63</sup>

Las distribuciones de Laplaciana de densidad electrónica en los planos C(7)–Os–B y C(1)–Os–Si de **1** y **3** son bastante similares. Así, en las regiones de enlace Os–B y Os–Si, aparecen áreas de concentración de carga en los átomos de boro y silicio ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ , Figura 1.4, líneas continuas) que están orientadas hacia los centro metálicos. Por contra, las regiones de estos últimos soportan áreas de disminución de carga ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ; Figura 1.4, líneas discontinuas). Ambos diagramas revelan de forma clara la aparición de puntos críticos de enlace localizados entre el metal de transición y el átomo de boro o silicio, que están asociados con caminos de enlace entre los dos átomos implicados (Figura 1.4, las líneas continuas que conectan los núcleos de los átomos son los caminos de enlace, mientras que los pequeños puntos rojos indican el correspondiente punto crítico de enlace). Esta situación es similar a la del complejo borilo de osmio d<sup>4</sup> OsH(Bcat)<sub>2</sub>Cl(P<sup>*i*</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>53</sup> que exhibe un enlace covalente Os–B similar a aquellos

encontrados en compuestos  $M-BR_2$  relacionados.<sup>48a,54</sup> Además, las densidades electrónicas ( $\rho$ ) y las elipticidades ( $\varepsilon$ ) calculadas para los puntos críticos de enlace Os–B y Os–Si son también bastante similares ( $\rho = 0.106 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 0.082$  para el enlace Os–B y  $\rho = 0.072 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 0.044$  para el enlace Os–Si), mostrando así el marcado parecido entre ambos enlaces.

Figura 1.4.a

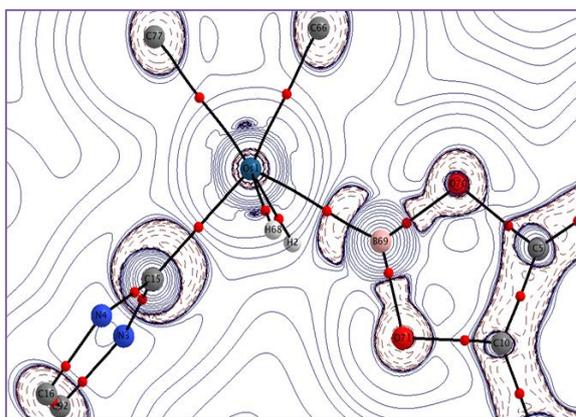
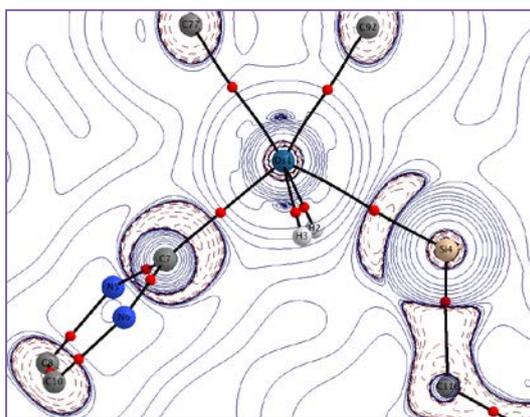


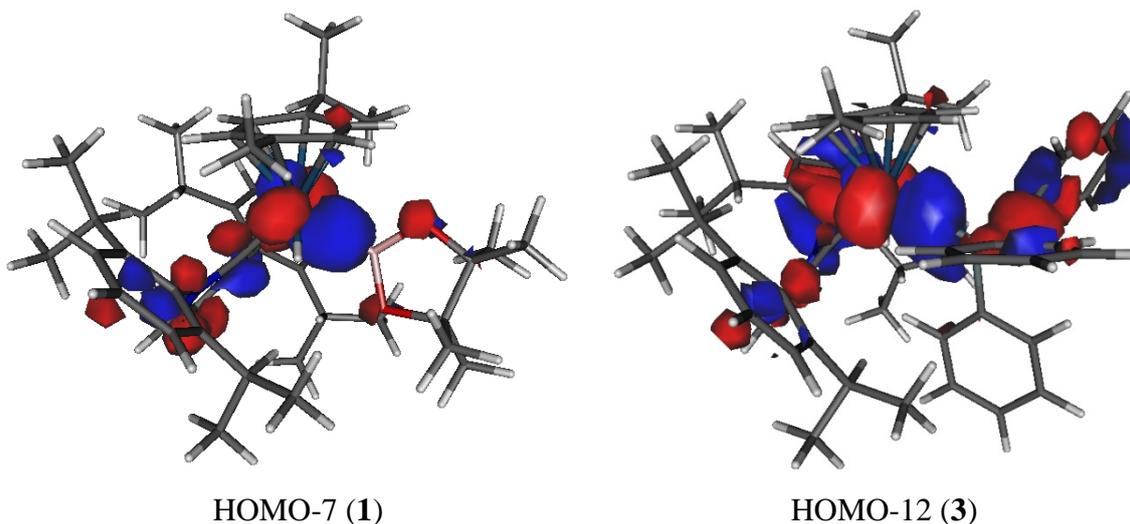
Figura 1.4.b



**Figura 1.4.** Diagramas de líneas de contorno  $\nabla^2\rho(r)$  para (a) complejo **1** en el plano C(7)–Os–B y (b) complejo **3** en el plano C(1)–Os–Si.

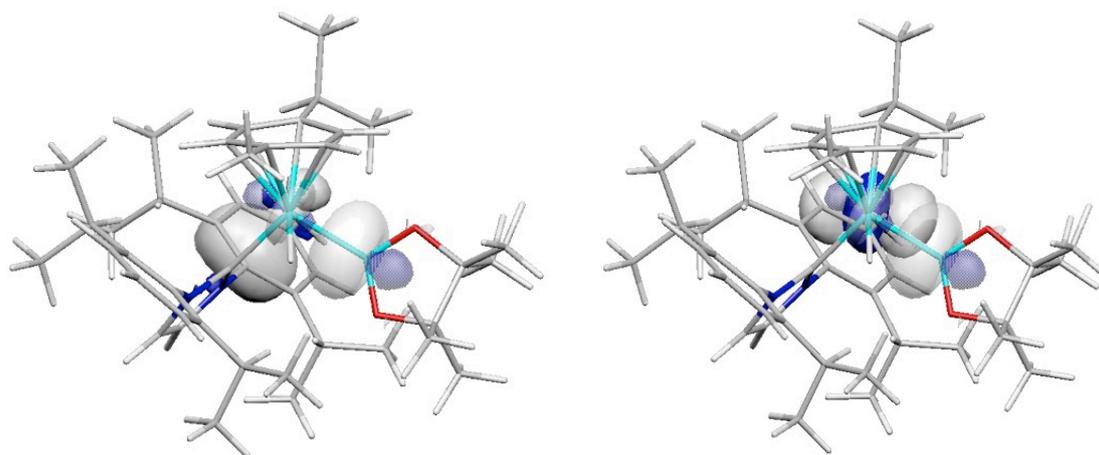
Los índices de enlace Os–B y Os–Si de Wiberg (WBI) calculados mediante NBO de 0.58 y 0.54 son claramente más bajos que los descritos para el enlace Os–B en el compuesto  $\text{OsH}(\text{Bcat})_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  (0.86)<sup>53</sup> y para los enlaces Cr–B en los derivados borileno  $(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiH}_3)_2$  (0.74),  $(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{B}=\text{Si}(\text{SiH}_3)_2$  (0.97) y  $(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{Cr}=\text{B}=\text{N}(\text{SiH}_3)_2$  (0.85),<sup>64</sup> que cuentan con una distintiva componente  $\pi$  al enlace metal–boro. Estos valores sugieren que ambos complejos exhiben enlaces sencillos formales  $\sigma$ -Os–B y  $\sigma$ -Os–Si (los orbitales moleculares correspondientes se representan en la Figura 1.5) con una pequeña o despreciable retrodonación  $\pi$  desde el fragmento metálico a los ligandos Bpin o  $\text{SiPh}_3$ . De hecho, los cálculos SOPT (Second-Order Perturbation Theory) del método NBO indican que la donación electrónica

Os(orbital  $d_{\pi}$ )  $\rightarrow$  B(orbital  $p_z$  vacante) en el complejo **1** es mucho menor ( $\Delta E^{(2)} = -6.2$  kcal·mol $^{-1}$ ) que la calculada para el compuesto OsH(Bcat) $_2$ Cl(P $^i$ Pr $_3$ ) $_2$  ( $\Delta E^{(2)} = -17.9$  kcal·mol $^{-1}$  al mismo nivel de cálculo).<sup>53</sup>



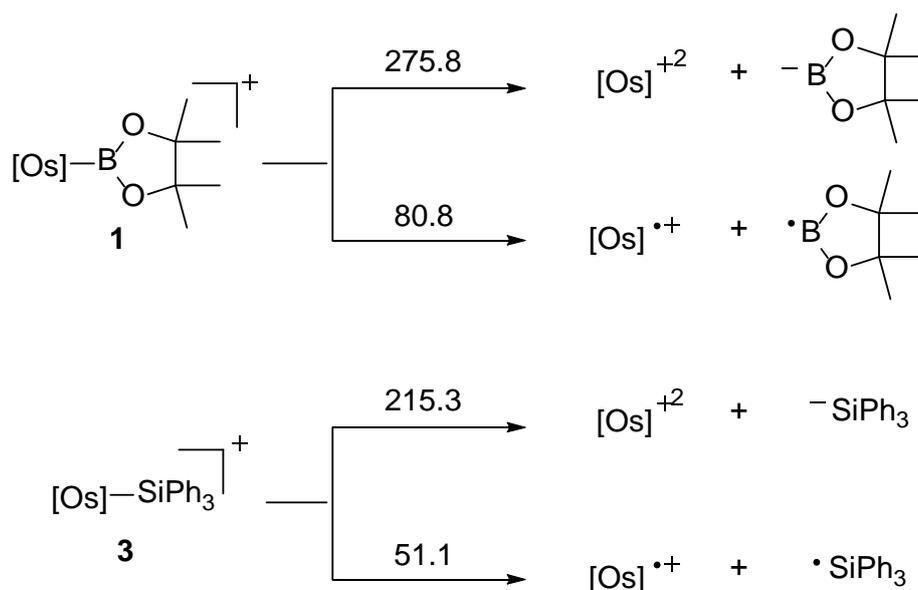
**Figura 1.5.** Orbitales moleculares de los correspondientes enlaces  $\sigma$ -Os-B y  $\sigma$ -Os-Si (isosuperficie de 0.035 au).

Los cálculos también indican que los complejos **1** y **3** están además estabilizados por deslocalizaciones electrónicas adicionales. Para el compuesto **1**, el método NBO-SOPT muestra deslocalizaciones estabilizantes desde el orbital molecular doblemente ocupado  $\sigma$ (Os-C(7)) al orbital molecular antienlazante  $\sigma^*$ (Os-B) ( $\Delta E^{(2)} = -170.2$  kcal·mol $^{-1}$ ) y desde un orbital atómico  $d_{\sigma}$  ocupado del osmio al orbital molecular  $\sigma^*$ (Os-B) ( $\Delta E^{(2)} = -53.1$  kcal·mol $^{-1}$ , Figura 1.6). Para **3**, las energías  $\Delta E^{(2)}$  asociadas correspondientes a las deslocalizaciones estabilizantes  $\sigma$ (Os-C(1))  $\rightarrow$   $\sigma^*$ (Os-Si) y Os( $d_{\sigma}$ )  $\rightarrow$   $\sigma^*$ (Os-Si) son también bastante importantes (-104.2 y -72.8 kcal·mol $^{-1}$ , respectivamente).



**Figura 1.6.** Interacciones estabilizantes dadoras-aceptoras SOPT-NBO en el complejo **1** (isosuperficie de 0.035 au).

Las energías de disociación (BDE) de los enlaces Os–B y Os–Si también fueron calculadas. Nuestros cálculos sugieren que las rupturas homolíticas que permitirían radicales dan las menores BDEs, confirmando así la naturaleza covalente de los enlaces Os–B y Os–Si (Esquema 1.5). Como se esperaba, la BDE para el compuesto **1** es mayor que para el compuesto **3**, de acuerdo con el mayor WBI calculado para el primero.



**Esquema 1.5.** Energías de disociación de enlace (BDE) de los compuestos **1** y **3**.

## 1.5 Conclusiones

Este capítulo muestra la preparación y caracterización de nuevos y originales complejos catiónicos dihidruro-borilo y dihidruro-sililo de osmio(IV) estabilizados por un ligando NHC,  $[\text{OsH}_2(\text{BR}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  y  $[\text{OsH}_2(\text{SiR}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ , y revela una clara relación diagonal entre ellos, que se demuestra en su formación, reactividad hacia los grupos OH, estructura, comportamiento en disolución y tipo de enlace.

Ambos tipos de compuestos han sido eficientemente preparados a través de la adición oxidante del enlace E–H del correspondiente hidruro ( $\text{E} = \text{BR}_2, \text{SiR}_3$ ) al compuesto insaturado de osmio(II)  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ , vía intermedios  $[\text{OsH}(\text{E})\text{Cl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ . De acuerdo con la oxofilia del boro y el silicio, estos compuestos se hidrolizan fácilmente para dar el derivado trihidruro  $[\text{OsH}_3(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ . Sus geometrías de taburete de cuatro patas con los ligandos hidruro en posición *transoide* son similares, mientras que las barreras de activación para la rotación en disolución, del areno sobre la cara de cuatro miembros, dependen del tamaño del grupo E. Ambos enlaces Os–B y Os–Si pueden ser vistos como enlaces  $\sigma$  con pequeña o despreciable retrodonación  $\pi$  desde el metal a los ligandos  $\text{BR}_2$  y  $\text{SiR}_3$ . Es interesante destacar que estos compuestos están estabilizados adicionalmente mediante deslocalizaciones electrónicas desde el orbital molecular doblemente ocupado  $\sigma(\text{OsC}(\text{NHC}))$  y desde un orbital atómico ocupado  $d_\sigma$  del metal a los orbitales moleculares  $\sigma^*(\text{Os–B})$  y  $\sigma^*(\text{Os–Si})$ .

## ***Capítulo 2:***

*Activación C–C en el Ligando NHC de un  
Complejo Amido*



## 2.1. Introducción

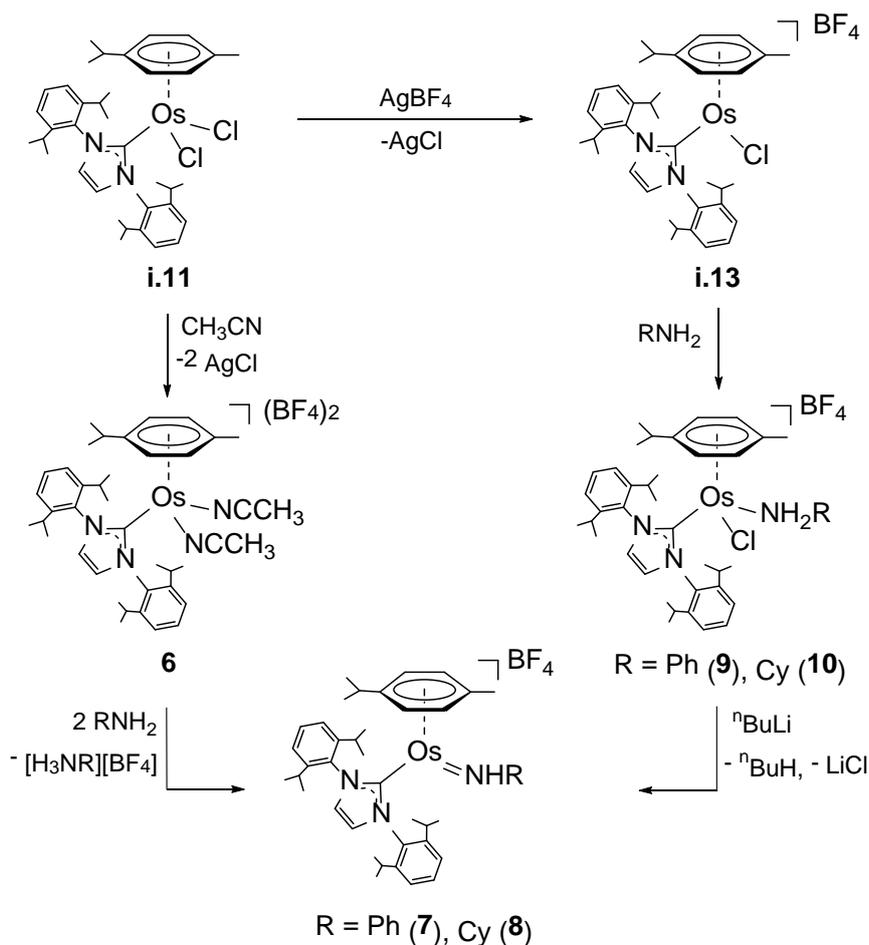
Los complejos metal-amido,  $L_nM(=NRR')$ , se proponen como intermedios clave en las reacciones de hidroaminación de sustratos orgánicos insaturados.<sup>65</sup> La estabilidad del enlace disminuye conforme decrece la electrofilia del centro metálico. Así, mientras que los complejos amido de osmio(IV) son conocidos,<sup>66</sup> los de osmio(II) son muy escasos.<sup>67</sup>

El desarrollo de la química de los complejos carbeno NHC de metales de transición se ha debido en parte a la creencia de que son especies muy robustas. Sin embargo, un número de publicaciones recientes muestran que estos compuestos pueden sufrir distintos tipos de degradaciones,<sup>1c</sup> incluyendo: disociación del ligando carbeno,<sup>68</sup> eliminación reductora de sales de imidazolio,<sup>69</sup> inserción en el enlace metal-carbeno,<sup>70</sup> ruptura de un enlace N-sustituyente,<sup>71</sup> expansión del anillo que conlleva la ruptura del enlace N-C del heterociclo,<sup>72</sup> activación de un enlace C-H de un sustituyente alquilo o arilo de un átomo de nitrógeno,<sup>73</sup> y extracción de un grupo metilo de un sustituyente arilo de un átomo de nitrógeno promovida por rutenio.<sup>74</sup>

Este capítulo describe la preparación y caracterización de los complejos amido de osmio(II)  $[Os(=NHR)(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(IPr)}]BF_4$  ( $R = Ph, Cy$ ), que son N-análogos del carbeno  $[OsCl(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})(=CHPh)\text{(IPr)}]OTf$ , y muestra que el derivado con el sustituyente ciclohexilo sufre la degradación del ligando IPr que implica la eliminación de un grupo isopropilo del sustituyente fenilo de uno de los átomos de nitrógeno.

## 2.2. Preparación de $[Os(=NHR)(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(IPr)}]BF_4$ ( $R = Ph, Cy$ )

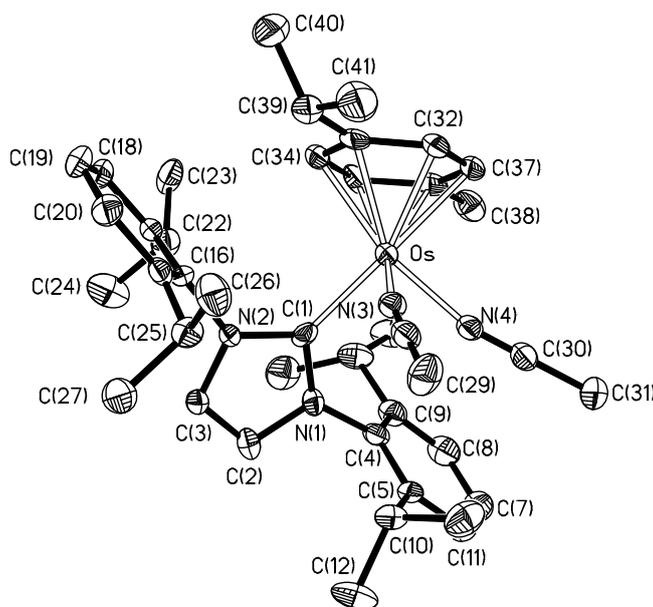
Estos compuestos se han preparado como se muestra en el Esquema 2.1.



Esquema 2.1

El tratamiento de disoluciones del complejo  $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})$  (**i.11**) en acetonitrilo con 2.5 equivalentes de  $\text{AgBF}_4$  a reflujo durante 12 h produce la precipitación de  $\text{AgCl}$  y la formación del compuesto bis(solvato)  $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NCCH}_3)_2(\text{IPr})](\text{BF}_4)_2$  (**6**). Este compuesto, que se aisló como un sólido amarillo con un 74 % de rendimiento, ha sido caracterizado mediante análisis de difracción de rayos X (Figura 2.1). La geometría alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado con el anillo de seis miembros del ligando *p*-cimeno ocupando tres posiciones de una cara. Los ángulos  $\text{N}(3)\text{-Os-N}(4)$ ,  $\text{N}(3)\text{-Os-C}(1)$  y  $\text{N}(4)\text{-Os-C}(1)$  son  $82.0(2)^\circ$ ,  $83.6(2)^\circ$  y  $91.6(2)^\circ$ , respectivamente. La separación entre el metal y el ligando IPr,  $\text{Os-C}(1) = 2.096(7) \text{ \AA}$ , está de acuerdo con las distancias  $\text{Os-C}_{\text{NHC}}$  descritas anteriormente para los complejos  $[\text{OsH}_2(\text{Bpin})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**1**) y

[OsH<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**3**). En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, en diclorometano-*d*<sub>2</sub>, a temperatura ambiente, las resonancias debidas a los ligandos acetonitrilo aparecen a 126.7 (CN) y 5.2 (CH<sub>3</sub>) ppm, mientras que la señal correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando IPr se observa a 145.7 ppm.



**Figura 2.1.** Diagrama molecular del catión del compuesto [Os(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(IPr)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados: Os–C(1) 2.096(7), Os–N(3) 2.028(6), Os–N(4) 2.040(6), N(3)–C(28) 1.161(8), N(4)–C(30) 1.149(7), N(3)–Os–N(4) 82.0(2), N(3)–Os–C(1) 83.6(2), N(4)–Os–C(1) 91.6(2).

El complejo **6** reacciona con anilina y ciclohexilamina. La adición de 10 equivalentes de las aminas a disoluciones en diclorometano de este compuesto conduce después de 5 días a 50 °C a los derivados amido [Os(=NHR)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]BF<sub>4</sub> (R = Ph (**7**), Cy (**8**)), que se aislaron como sólidos rojos con rendimientos aproximados del 60 % (44 % desde **i.11**). Ambos compuestos se han caracterizado mediante análisis de difracción de rayos X (Figura 2.2). La geometría alrededor del átomo de osmio puede describirse como un taburete de piano de dos patas, típica para complejos semi-sandwich

Figura 2.2.a

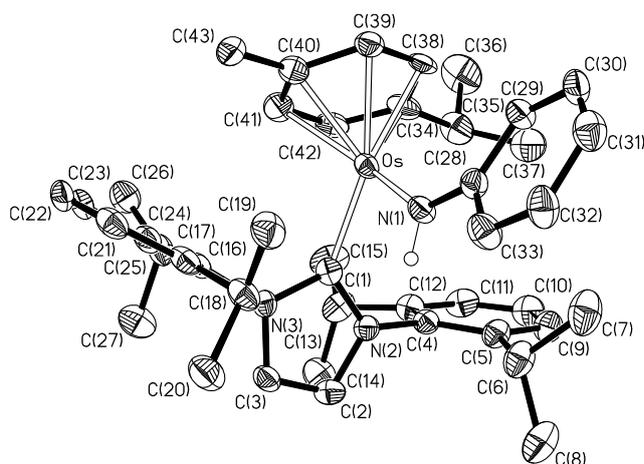
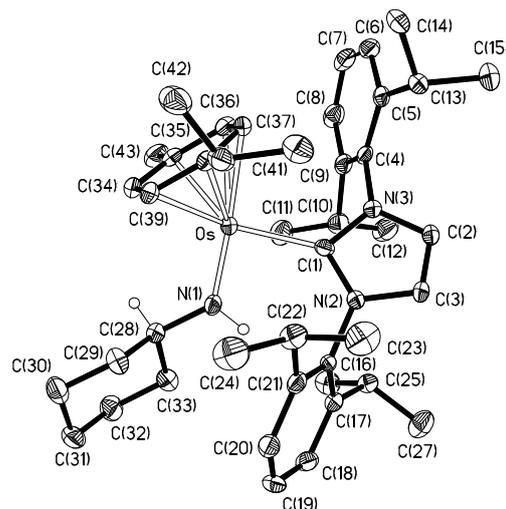


Figura 2.2.b



**Figura 2.2 (a)** Diagrama molecular del catión del compuesto  $[\text{Os}(=\text{NHPH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**7**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados: Os–C(1) 2.078(6), Os–N(1) 1.924(5), N(1)–C(28) 1.416(7); N(1)–Os–C(1) 82.7(2), Os–N(1)–C(28) 137.2(4), C(28)–N(1)–H(1) 106(4), Os–N(1)–H(1) 117(4). **(b)** Diagrama molecular del catión del compuesto  $[\text{Os}(=\text{NHCy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**8**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados: Os–C(1) 2.095(3), Os–N(1) 1.882(3), N(1)–C(28) 1.470(4); C(1)–Os–N(1) 89.67(11), Os–N(1)–C(28) 130.7(2), C(28)–N(1)–H(1) 113(2), Os–N(1)–H(1) 116(2).

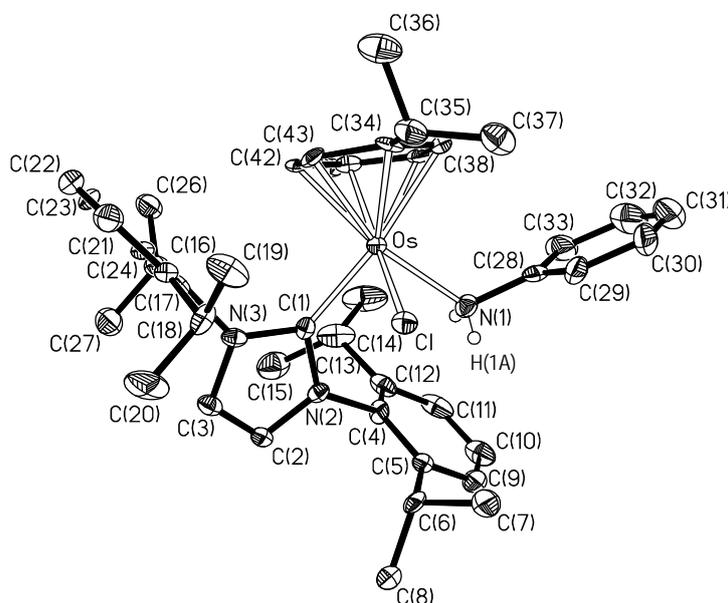
pentacoordinados de este tipo,<sup>59,75</sup> con ángulos N(1)–Os–C(1) de 82.7(2)° (**7**) y 89.67(11)° (**8**). Los átomos de nitrógeno del grupo amido N(1) son trigonales planos con ángulos Os–N(1)–C(28), C(28)–N(1)–H(1) y Os–N(1)–H(1) de 137.2(4)°, 106(4)° y 117(4)°, respectivamente, para **7** y de 130.7(2)°, 113(2)° y 116(2)°, respectivamente, para **8**. Estos ligandos se disponen para optimizar el enlace dativo  $p_\pi(\text{N}) \rightarrow d_\pi(\text{Os})$ , que depende del efecto dador de los grupos fenilo y ciclohexilo. Así, de acuerdo con el menor efecto dador del grupo fenilo que el del ciclohexilo, la distancia Os–N(1) en el derivado fenilamido **7** (1.924(5) Å) es 0.04 Å más larga que en el complejo con el sustituyente ciclohexilo **8** (1.882(3) Å). Sin embargo, las separaciones entre el metal y el ligando IPr (2.078(6) Å (**7**) y 2.095(3) Å (**8**)) son estadísticamente idénticas. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos compuestos, la característica más destacada es la resonancia correspondiente al grupo NH. Ésta aparece a 11.69 ppm como un singlete para **7**,

mientras que para **8** se observa a 11.67 ppm como un doblete con una constante de acoplamiento H–H de 7.8 Hz. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las resonancias correspondientes al átomo de carbono metalado del ligando IPr aparecen a 172.8 (**7**) y 169.7 (**8**) ppm.

Los complejos **7** y **8** también se pueden preparar a través de intermedios amina en un procedimiento de 3 pasos. El complejo **i.11** reacciona con  $\text{AgBF}_4$  en diclorometano para dar el compuesto de 16 electrones  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**i.13**).<sup>11</sup> La adición de 2.0 equivalentes de anilina o ciclohexilamina a disoluciones de **i.13** en diclorometano conducen a los derivados hexacoordinados  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}_2\text{R})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (R = Ph (**9**), Cy (**10**)), que reaccionan con *n*-butillitio para formar los correspondientes complejos amido **7** y **8** con rendimientos entre el 50 y 54 % respecto de **i.11**.

Los complejos **9** y **10** se aislaron como sólidos amarillos con rendimientos del 91 % y 95 %, respectivamente. El complejo **9** fue además caracterizado por análisis de difracción de rayos X (Figura 2.3). La geometría alrededor del átomo de osmio es próxima a la octaédrica, con el areno ocupando las tres posiciones de una cara. Los ángulos C(1)–Os–N(1), C(1)–Os–Cl y N(1)–Os–Cl son 91.5(3)°, 81.7(2)° y 79.3(2)°, respectivamente. La separación entre el ligando anilina y el metal (2.199(6) Å) es aproximadamente 0.27 Å más larga que aquella entre el átomo de osmio y el grupo amido de **7**. Debe destacarse que la separación entre el ligando cloruro y el átomo de hidrógeno H(1A) de la amina (2.506 Å) es más corta que la suma de los radios de van der Waals del hidrógeno y el cloro.<sup>76</sup> Esto sugiere un enlace por puente de hidrógeno entre estos átomos. La longitud de enlace Os–C(1) de 2.112(7) Å está de acuerdo con las separaciones Os–IPr en los compuestos **6-8**. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **9** y **10** en diclorometano a -20 °C, las resonancias más destacables son las debidas a los grupos  $\text{NH}_2$ . En el espectro de **9**, estas señales aparecen a 5.10 y 4.06 ppm, mientras que en el

espectro de **10** se observan a 3.05 y 2.73 ppm. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  las resonancias correspondientes a los átomos de carbono metalados de los ligandos IPr aparecen a 150.2 (**9**) y 169.1 (**10**) ppm.

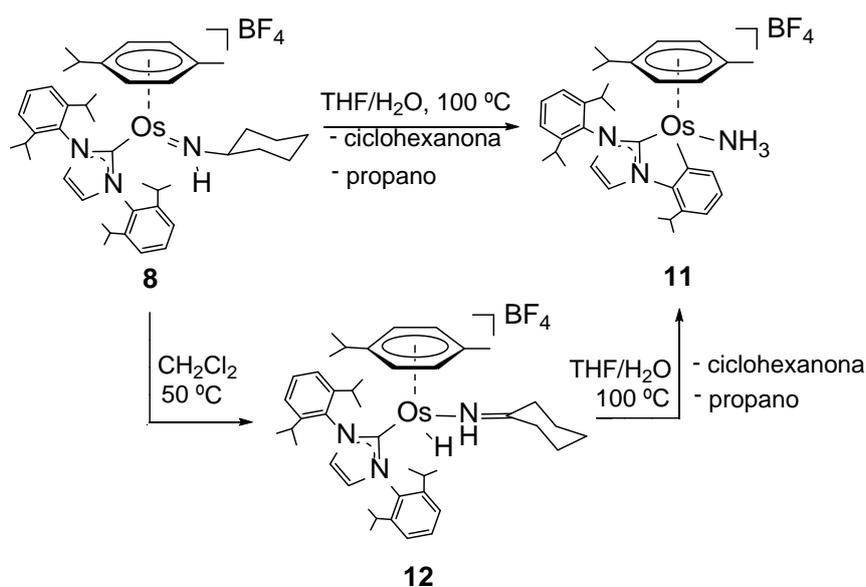


**Figura 2.3.** Diagrama molecular del cation del compuesto  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}_2\text{Ph})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**9**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados: Os–Cl 2.4225(19), Os–C(1) 2.112(7), Os–N(1) 2.199(6), N(1)–C(28) 1.443(10), Cl⋯H(1A) 2.506; C(1)–Os–Cl 81.7(2), N(1)–Os–Cl 79.3(2), C(1)–Os–N(1) 91.5(3), Os–N(1)–C(28) 116.9(5).

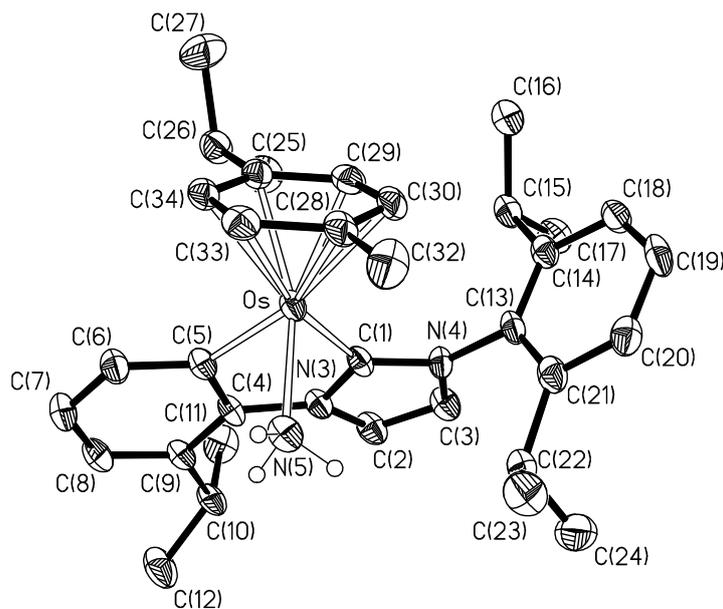
## 2.2. Degradación del compuesto $[\text{Os}(=\text{NHCy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$ (**8**)

El complejo  $[\text{Os}(=\text{NHCy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**8**) descompone en tetrahidrofurano a 100 °C y en presencia de trazas de agua (2.0 equivalentes) para dar ciclohexanona, que se identificó por CG-MS, propano y el compuesto organometálico  $[\text{Os}\{\text{CCHCHCHC}(\text{Pr})\text{CNCHCHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2)\text{C}\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}_3)]\text{BF}_4$  (**11**), que se aisló después de 4 días como un sólido amarillo con un 57 % de rendimiento, de acuerdo con el Esquema 2.2. Este complejo también se ha caracterizado por análisis de difracción de rayos X (Figura 2.4). La estructura prueba la pérdida de un grupo isopropilo de uno de los sustituyentes fenilo del ligando IPr del compuesto **8**, para formar un sistema

policíclico de tres anillos fusionados, y la presencia de una molécula de amoníaco coordinada al centro metálico. La geometría alrededor del átomo de osmio es próxima a la octaédrica, con el ligando areno ocupando tres posiciones de una cara. Los ángulos formados por la molécula de amoníaco y los átomos de carbono metalados son  $89.24(19)^\circ$  (C(1)–Os–N(5)) y  $81.1(2)^\circ$  (C(5)–Os–N(5)), mientras que el ángulo C(1)–Os–C(5) es  $76.1(2)^\circ$ . El esqueleto del metalatriciclo es casi plano (máxima desviación  $0.0762(46)$  Å para C(5)). La metalación del sustituyente aromático produce una disminución de la separación metal–carbeno. Así, la longitud de enlace Os–C(1) de  $2.023(5)$  Å, que es alrededor de  $0.05$  Å más corta que la distancia Os–C(5) de  $2.072(5)$  Å, es también entre  $0.02$  y  $0.09$  Å más corta que la separación Os–carbeno en los compuestos **6**, **7**, **8** y **9**. La longitud de enlace de Os–N(5) de  $2.153(5)$  Å concuerda con la separación entre el átomo de osmio y el ligando anilina en **9**. La resonancia correspondiente al grupo NH<sub>3</sub> en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, en diclorometano-*d*<sub>2</sub>, a temperatura ambiente se observa a 2.59 ppm. En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, las resonancias debidas a los carbonos metalados aparecen a 171.2 (C(1)) y 146.9 (C(5)) ppm.



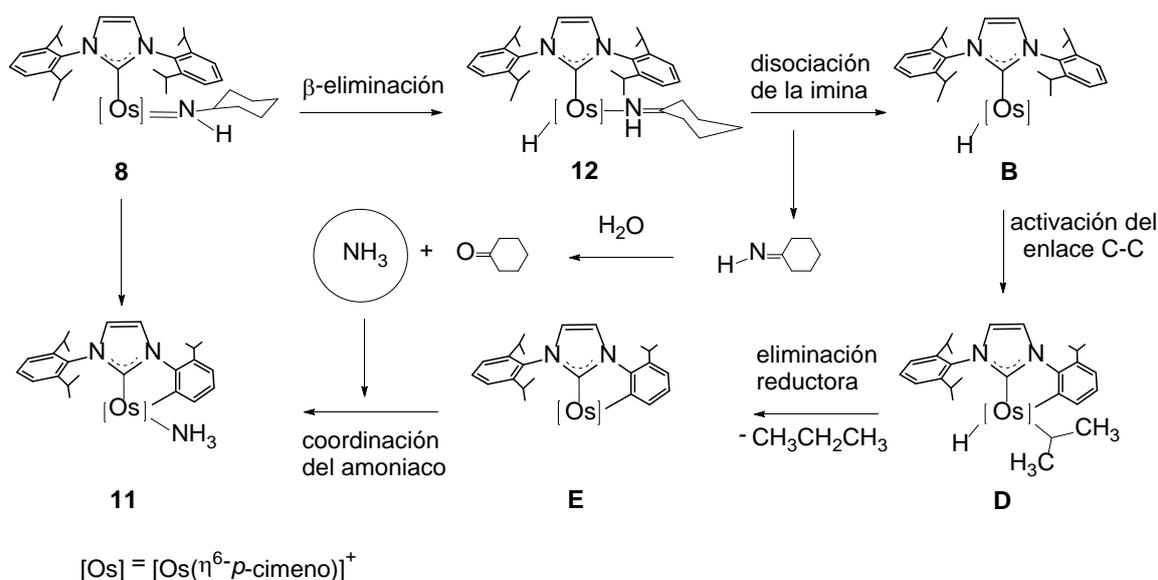
Esquema 2.2



**Figura 2.4.** Diagrama molecular del catión del compuesto  $[\text{Os}\{\text{CCHCHCHC}(\text{iPr})\text{CNCHCHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{iPr}_2)\text{C}\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}_3)]\text{BF}_4$  (**11**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados: Os–C(1) 2.023(5), Os–C(5) 2.072(5), Os–N(5) 2.153(5); C(1)–Os–C(5) 76.1(2), C(1)–Os–N(5) 89.24(19), C(5)–Os–N(5) 81.1(2)

El complejo **8** en diclorometano a 50 °C sufre una reacción de  $\beta$ -eliminación de hidrógeno para dar después de 12 h el derivado hidruro-imina  $[\text{OsH}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{iPr})]\text{BF}_4$  (**12**), que se aisló como un sólido naranja con un 77 % de rendimiento. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , en diclorometano- $d_2$ , a temperatura ambiente prueba la presencia del ligando hidruro. Así, se observa un singlete a -8.75 ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  las señales más destacadas son dos singletes a 169.5 y 79.3 ppm correspondientes al átomo de carbono metalado del ligando IPr y al átomo de carbono NC del grupo imino, respectivamente. El complejo **12** es una especie intermedia en la transformación de **8** en **11**. De acuerdo con esto, hemos observado que **12** da **11** en tetrahidrofurano a 100°C y en presencia de 2 equivalentes de agua. Así, la formación de **11** se puede explicar mediante el Esquema 2.3. La disociación del ligando imina de **12** daría un intermedio hidruro insaturado **B**, que sería capaz de

promover la ruptura C–C de un enlace isopropilo-arilo de uno de los sustituyentes del ligando IPr. La ruptura directa de un enlace C–C ha sido propuesta por Whittlesey para la pérdida de un grupo metilo de un sustituyente arilo del ligando 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolideno (IMes) del complejo  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{IMes})_2(\text{PPh}_3)$ .<sup>74</sup> El proceso daría un intermedio hidruro-isopropilo **D** con un ligando NHC metalado. La eliminación reductora de propano en **D** daría **E**. Se sabe que los compuestos que contienen dobles enlaces carbono-nitrógeno se hidrolizan para dar el correspondiente aldehído o cetona. Para las iminas alquílicas la hidrólisis es sencilla y puede ocurrir con agua. Así pues, la coordinación al átomo de osmio de **E** de una molécula de amoníaco, generada como resultado de la hidrólisis del ligando ciclohexilimina eliminado, daría **11**.



Esquema 2.3

La ruptura de un enlace sencillo C–C de un hidrocarburo es una reacción raramente observada.<sup>77</sup> Normalmente la activación de estos enlaces requiere conseguir la aromaticidad<sup>78</sup> o el uso de un auxiliar de coordinación que acerque el metal de transición al enlace C–C,<sup>79</sup> como ocurre en este caso. Las activaciones específicas C–C también se han llevado a cabo bajo condiciones fotoquímicas.<sup>80</sup> Aunque uno podría esperar que la activación del enlace C–H del grupo isopropilo eliminado sea más accesible en **B** que la

ruptura C–C, debería tenerse en cuenta que el procesos anterior se espera que sea reversible, y así la activación irreversible del enlace C–C es posible a alta temperatura.

### 2.3 Conclusiones

Los complejos fenil y ciclohexilamido de osmio estabilizados con un ligando IPr pueden ser preparados vía intermedios amina y por reacción directa del catión bis(solvato)  $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NCCH}_3)_2(\text{IPr})]^{2+}$  con aminas. A 100 °C en tetrahidrofurano y en presencia de trazas de agua el ligando IPr del derivado ciclohexilamido sufre degradación, mediante la activación C–C de un enlace isopropilo-arilo de uno de sus sustituyentes, para dar un sistema policíclico de tres anillos fusionados con un corazón Os–NHC.

## *Capítulo 3:*

*Complejos Dicationicos Alquilideno,  
Olefina y Alcoxialquenilcarbeno*



### 3.1 Introducción

Los complejos de metales de transición que contienen un doble enlace metal-carbono son herramientas de gran importancia en química orgánica y organometálica, puesto que muchos de ellos han demostrado ser catalizadores versátiles o intermedios de reacción en transformaciones orgánicas relevantes,<sup>3,20</sup> incluyendo reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo.

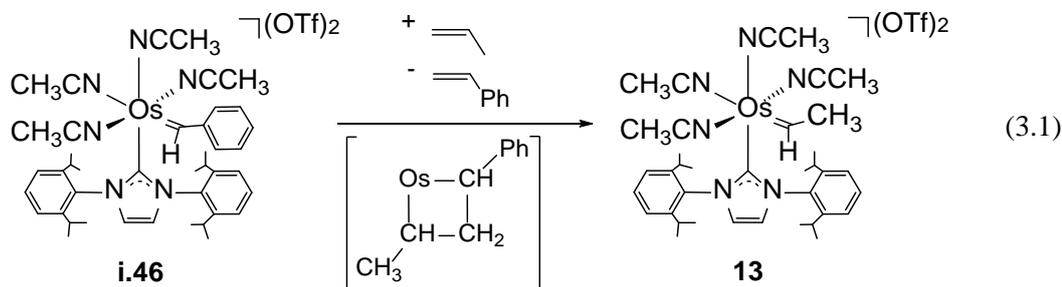
Como ya se ha mencionado en la introducción de este trabajo, nuestro grupo de investigación ha descrito la síntesis del compuesto  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(=\text{CHPh})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.43**) en el que el ligando alquilideno facilita la disociación del areno coordinado. Así, este complejo es un producto de partida útil para preparar los compuestos alquilideno tris- y tetra(solvato) de osmio,  $[\text{OsCl}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_3(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.45**) y  $[\text{Os}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**i.46**).<sup>21</sup> Ahora, hemos estudiado las reacciones del complejo tetra(solvato) **i.46** con propileno y etileno y hemos observado la formación de nuevos compuestos alquilideno- y olefina-tetra(solvato), que posteriormente transformamos en derivados alcoxialquencilcarbeno a través de un nuevo complejo penta(solvato)  $[\text{Os}(\text{NCCH}_3)_5(\text{IPr})](\text{OTf})_2$ .

Este capítulo describe la preparación y caracterización de estos nuevos complejos.

### 3.2 Complejos alquilideno y olefina

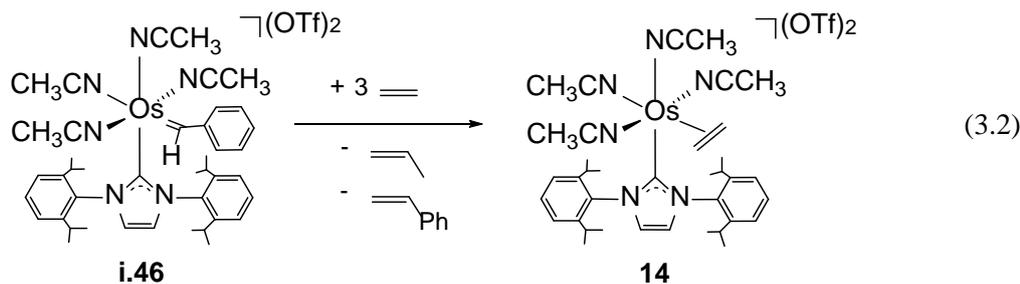
El complejo  $[\text{Os}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**i.46**) sufre un proceso de intercambio de alquilideno con propileno, bajo 2 atm de este gas, en diclorometano y a 40 °C, para dar estireno y el derivado  $[\text{Os}(=\text{CHCH}_3)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**13**). Este

compuesto se aisló como un sólido rosa con un rendimiento del 85 %, después de 2 h, de acuerdo con la ec. 3.1.



Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **13** en diclorometano- $d_2$ , a temperatura ambiente, corroboran la presencia de un grupo etilideno en el compuesto. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , este ligando da lugar a un cuartete a 19.90 ppm y a un doblete a 1.01 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz) correspondientes a los protones de los grupos CH y  $\text{CH}_3$ , respectivamente. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , se observan dos singletes a 303.0 y 49.5 ppm debidos al átomo de carbono carbénico y al grupo  $\text{CH}_3$ , respectivamente. De acuerdo con lo observado para el complejo **i.46**, la resonancia correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando NHC aparece a 159.9 ppm.

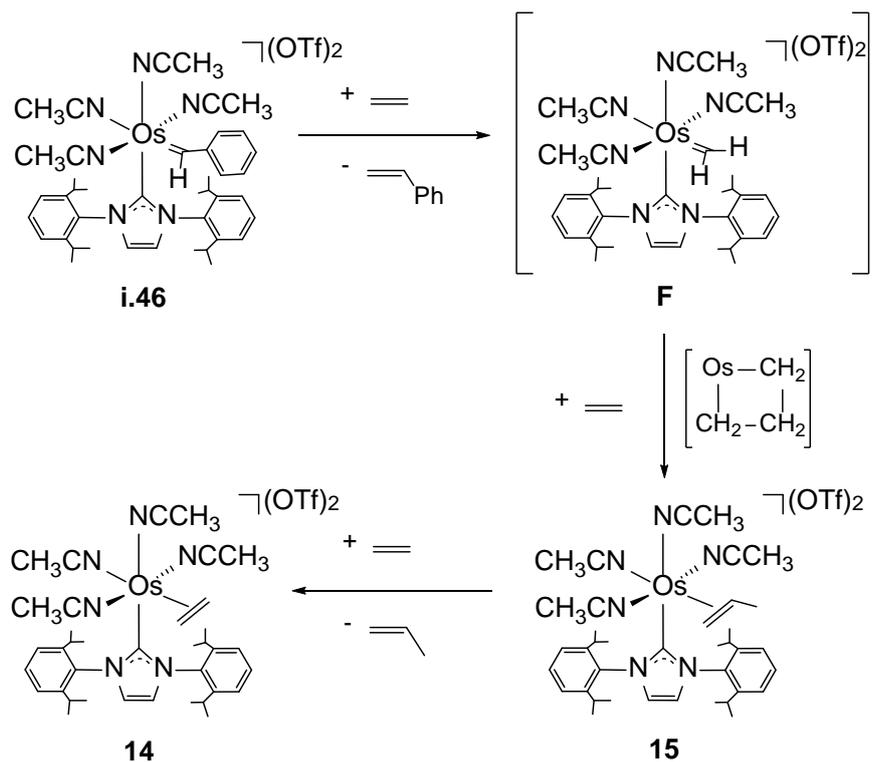
El compuesto **i.46** también reacciona con etileno. Las disoluciones de este complejo, en diclorometano, a 60 °C y bajo 3 atm de etileno, dan estireno, propileno y el complejo  $\pi$ -etileno  $[\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**14**). Esta especie olefina se aisló como un sólido blanco con un rendimiento del 88 %, tras 16 h de reacción, de acuerdo con la ec. 3.2.



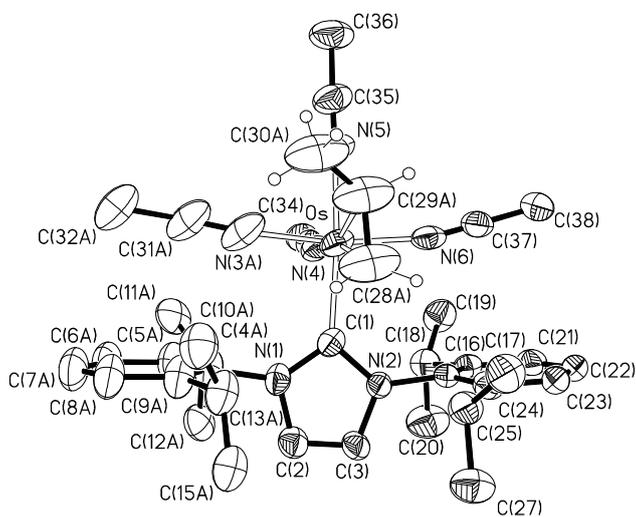
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **14**, en diclorometano- $d_2$ , a 253 K revela la ausencia de cualquier resonancia perteneciente a un grupo alquilideno y muestra un singlete a 3.17 ppm correspondiente a la molécula de etileno coordinada. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , la resonancia debida al ligando olefina aparece como un singlete a 53.3 ppm. La señal correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando NHC se observa a 144.3 ppm.

La formación del complejo **14** se puede explicar mediante el Esquema 3.1. Bajo las condiciones de reacción, el complejo **i.46** sufre un proceso de intercambio de alquilideno con la olefina, similar al que se muestra en la ec. 3.1, para dar estireno y el intermedio metilideno  $[\text{Os}(=\text{CH}_2)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**F**). En ausencia de un sustituyente alquilíco, el grupo alquilideno aumenta su reactividad. Así, a diferencia del complejo **13**, el intermedio metilideno **F** reacciona con una segunda molécula de olefina para dar el derivado  $\pi$ -propileno  $[\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_3)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**15**). Esta especie proviene de un intermedio metalaciclobutano, que sufre  $\beta$ -eliminación de hidrógeno y posterior eliminación reductora, en vez de un proceso de metátesis.<sup>81</sup> El compuesto **15** se puede aislar como un sólido blanco con un rendimiento del 80 %, cuando la disolución del complejo **i.46** se agita bajo 2 atm de etileno, a 40 °C, durante 2h. A 60 °C, bajo 3 atm de etileno, el ligando propileno del compuesto **15** es sustituido por etileno dando lugar al derivado **14** con rendimiento cuantitativo después de 16 h de reacción.

El complejo **15** se caracterizó mediante análisis elemental, IR, espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 3.1 muestra una vista del catión de esta sal. La geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado donde la olefina está



Esquema 3.1



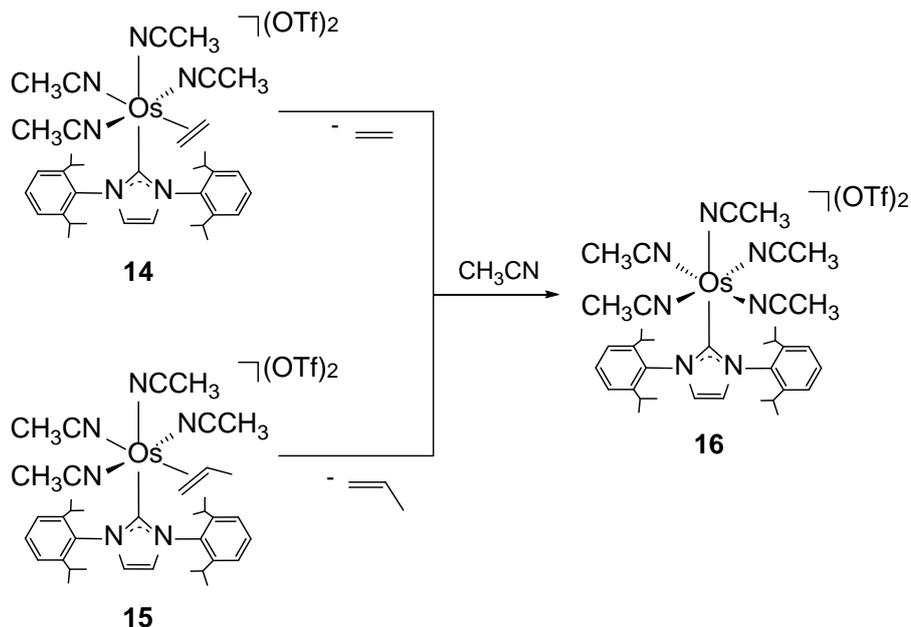
**Figura 3.1.** Diagrama molecular del catión del compuesto  $[\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCH}_3)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**15**). Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ): Os–C(28A) 2.200(9), Os–C(29A) 2.28(3), C(28A)–C(29A) 1.371(15), Os–C(1) 2.115(7); N(5)–Os–C(1) 168.7(3).

dispuesta *cis* al ligando NHC. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en diclorometano- $d_2$ , a 253 K, muestra las resonancias correspondientes al ligando propileno coordinado que aparecen como un doble doblete de cuartetos a 3.81 ( $\text{CHMe}$ ) ppm, con constantes de acoplamiento  $J_{\text{H-HMe}}$ ,  $J_{\text{H-Hcis}}$ , y  $J_{\text{H-Htrans}}$  de 6.0, 8.8 y 12.8 Hz, respectivamente, dos dobletes ( $\text{CH}_2$ ) a 3.13 ( $\text{H}_{\text{cis}}$ ) y 2.99 ( $\text{H}_{\text{trans}}$ ) ppm, y un doblete a 1.48 (Me) ppm. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las señales correspondientes a los átomos de carbono del doble enlace coordinado aparecen a 72.6 y a 52.6 ppm. De acuerdo con el compuesto **14**, la resonancia correspondiente al átomo de carbono metalado del ligando IPr se observa a 145.5 ppm.

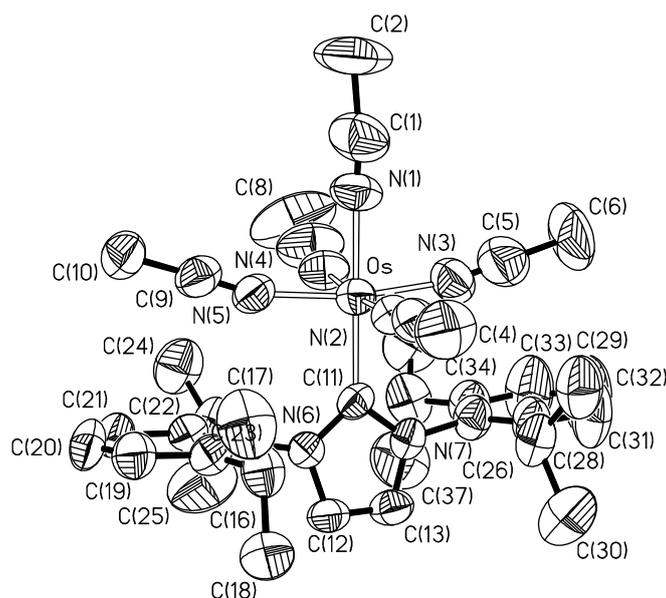
### 3.2 Complejos alcoxialquenilcarbeno

Acetonitrilo desplaza la olefina coordinada de los complejos **14** y **15**. Así, bajo atmósfera de argón, las disoluciones en acetonitrilo de ambos compuestos evolucionan al derivado penta(acetonitrilo)  $[\text{Os}(\text{NCCH}_3)_5(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**16**), como resultado del desplazamiento de las olefinas y la posterior coordinación de una molécula de disolvente. El complejo penta(solvato) se aisló como un sólido blanco con rendimiento prácticamente cuantitativo, tras 16 h a 80 °C (Esquema 3.2). El complejo **16** es el compuesto carbeno NHC de osmio análogo al derivado fosfina de rutenio  $[\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_5(\text{PPh}_3)](\text{OTf})_2$ <sup>82</sup> ya descrito. Este compuesto ha sido caracterizado mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 3.2 muestra una vista de la geometría del catión de esta sal. La geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado. Las cuatro longitudes de enlace Os–N *cis* al ligando NHC (2.004(10)-2.032(9) Å) son ligeramente más cortas que la distancia de enlace Os–N dispuesta *trans* al grupo IPr (2.053(10) Å). La separación entre el centro metálico y el ligando NHC, Os–C(11) = 2.071(9) Å, está de acuerdo con la encontrada para el compuesto **15**

(Os–C(1) = 2.115(7) Å) y los complejos Os–NHC con coordinación normal de la unidad NHC ya descritos a lo largo de esta Memoria (**1**, **3**, **6**, **7**, **8** y **9**). La característica espectroscópica más destacable del complejo **16** es un singlete a 151.3 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , correspondiente al átomo de carbono metalado del grupo NHC.

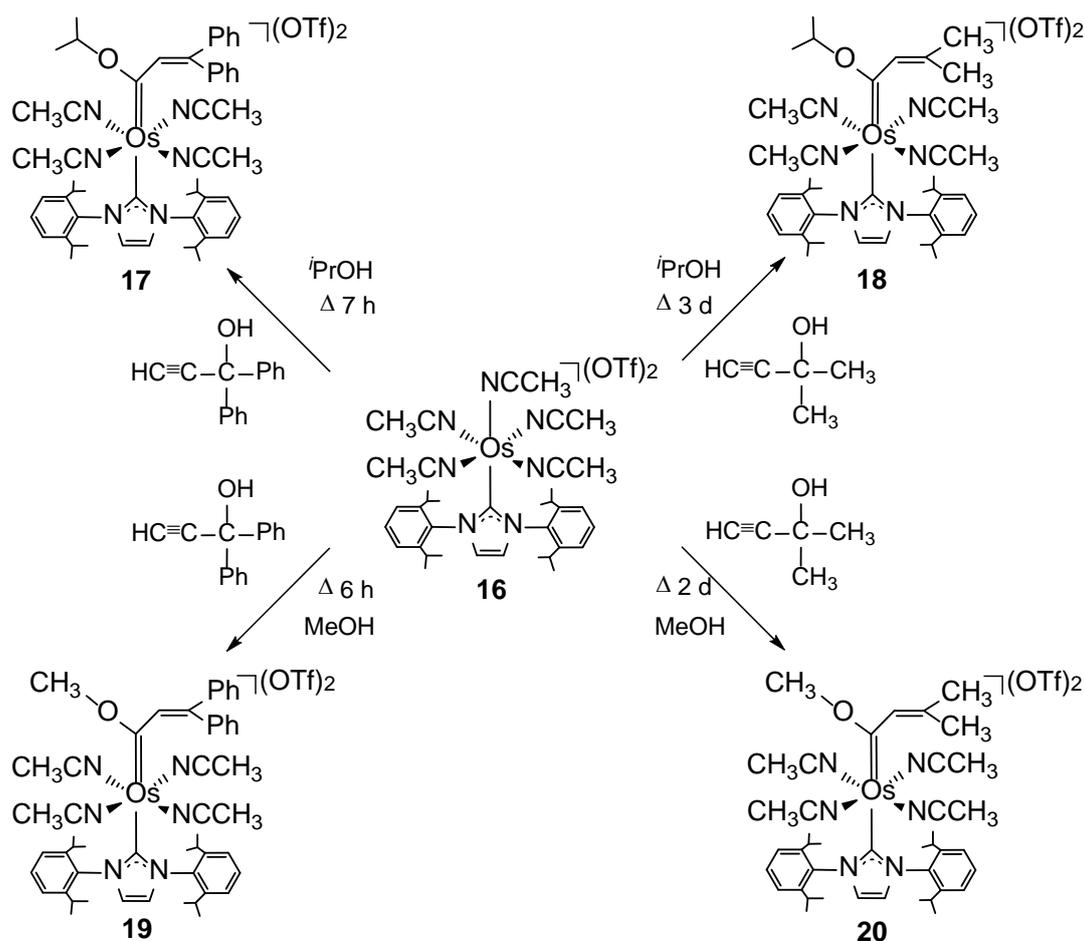


Esquema 3.2



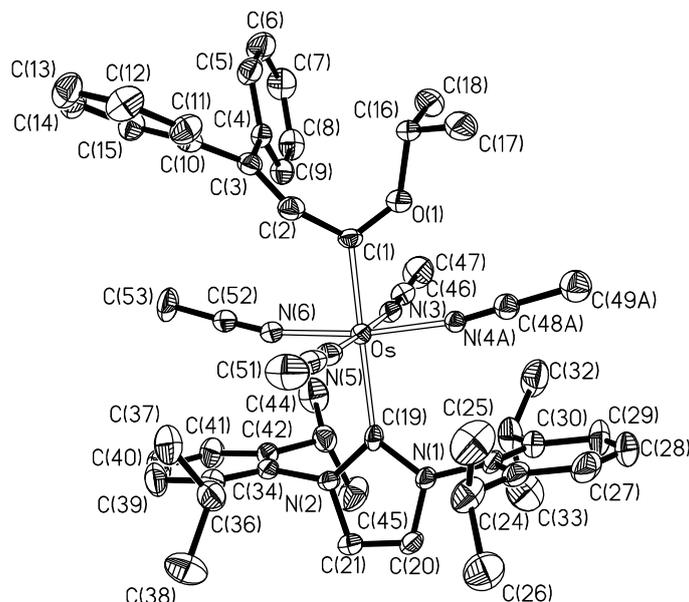
**Figura 3.2.** Diagrama molecular del catión del compuesto  $[\text{Os}(\text{NCCH}_3)_5(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**16**). Distancias (Å) y ángulos de enlace (°): Os–N(1) 2.053(10), Os–N(2) 2.018(8), Os–N(3) 2.004(10), Os–N(4) 2.031(9), Os–N(5) 2.032(9); Os–C(11) 2.071(9), N(1)–Os–C(11) 176.5(3).

El complejo **16** es un material útil para la síntesis, en un solo paso, de derivados alcoxialquencilcarbeno, partiendo de alquinoles y usando alcoholes como disolvente. Así, a reflujo, el tratamiento de disoluciones en 2-propanol y metanol de este compuesto con 3.0 equivalentes de 1,1-difenil-2-propin-1-ol y 2-metil-3-butin-2-ol permite obtener los derivados  $[\text{Os}\{\text{C}(\text{OR})\text{CH}=\text{CR}'_2\}(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{R}' = \text{Ph}$  (**17**),  $\text{CH}_3$  (**18**);  $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{Ph}$  (**19**),  $\text{CH}_3$  (**20**)), que se aislaron como sólidos naranjas (**17** y **19**) y amarillos (**18** y **20**) con rendimientos entre 40-79 %, de acuerdo con el Esquema 3.3. Los tiempos de reacción dependen tanto del disolvente como del alquinoles utilizado. En metanol las reacciones son más rápidas que en 2-propanol, mientras que con 1,1-difenil-2-propin-1-ol son más rápidas que con 2-metil-3-butin-2-ol.



Esquema 3.3

Los complejos **17-20** se han caracterizado por análisis elemental, IR y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El complejo **17** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. En la Figura 3.3 se muestra una vista de la geometría molecular del catión de la sal de  $\text{BF}_4$ .



**Figura 3.3.** Diagrama molecular del catión del complejo  $[\text{Os}\{\text{=C}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}=\text{CPh}_2\}(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**17**). Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) seleccionados: Os–C(19) 2.186(5), Os–C(1) 1.995(5), C(1)–C(2) 1.470(7), C(2)–C(3) 1.353(7); C(1)–Os–C(19) 176.48(18), O(1)–C(1)–C(2) 119.8(4), O(1)–C(1)–Os 117.0(3), C(2)–C(1)–Os 123.2(3), C(3)–C(2)–C(1) 129.9(5), C(3)–C(2)–H(2) 115.1, C(1)–C(2)–H(2) 115.1.

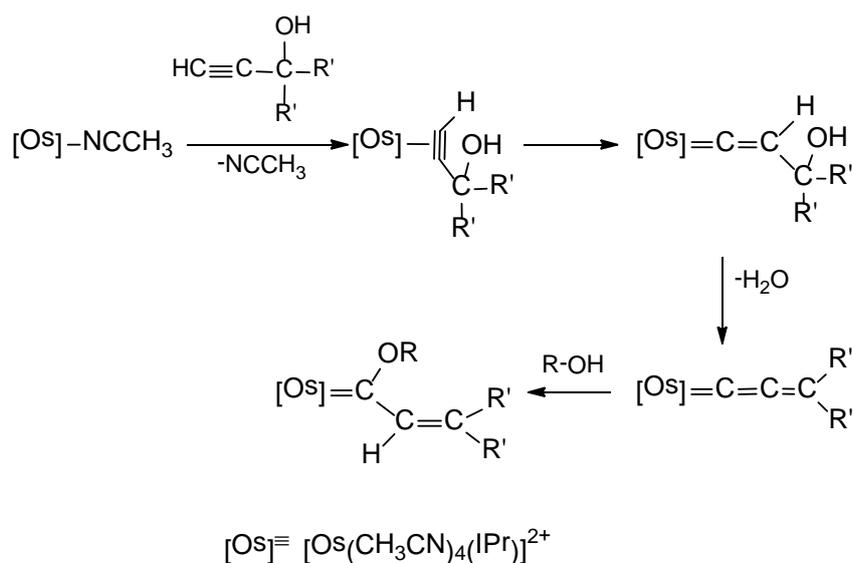
La geometría de coordinación alrededor del átomo de osmio se puede describir como un octaedro distorsionado. A diferencia de los complejos alquilideno **i.46** y **13**, los carbonos dadores de los ligandos carbeno están dispuestos mutuamente *trans* (C(1)–Os–C(19) = 176.48(18) $^\circ$ ). La distinta disposición del ligando alcoxialquencilcarbeno con respecto al grupo alquilideno de los compuestos **i.46** y **13** parece ser consecuencia del mayor requerimiento estérico del primero de éstos, que tendría un mayor impedimento con el ligando NHC si ambos grupos estuvieran dispuestos mutuamente *cis*. Como se esperaba, el sustituyente metoxi en el átomo de carbono del fragmento carbeno produce

una ligera extensión del doble enlace Os–C en el compuesto **17**, como se comprueba al comparar la longitud de enlace Os–C(1) con la distancia de enlace Os–C en un simple derivado alquenilcarbeno. Así, su valor de 1.995(5) Å es similar al encontrado en otros compuestos alcoxialquenilcarbeno de osmio descritos anteriormente (1.921(4)–2.034(7) Å)<sup>83</sup> y alrededor de 0.1 Å más larga que la distancia del doble enlace Os–C en los complejos [OsH(=CHCH=CPh<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (1.892(8) Å),<sup>84</sup> [Os{κ<sup>1</sup>-OC(O)CH<sub>3</sub>}(=CHCH=CPh<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (1.909(3)Å)<sup>85</sup> o [Os(=CHCH=CPh<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (1.890(5) Å).<sup>86</sup> De acuerdo con la hibridación sp<sup>2</sup> de C(1), los ángulos alrededor de este átomo están entre 117.0(3) y 123.2(3)°. Los parámetros estructurales del grupo alquenilo concuerdan con los encontrados en otros complejos alquenilcarbeno.<sup>84-87</sup> La distancia C(1)–C(2) es 1.470(7) Å, mientras que la longitud de enlace C(2)–C(3) es 1.353(7) Å, y los ángulos alrededor de C(2) y C(3) están entre 115-130°. La longitud de enlace Os–C(19) de 2.186(5) Å concuerda bien con la separación Os–NHC en los compuestos **15** y **16**. Además, hay que mencionar que ésta es sobre 0.2 Å más larga que la longitud de enlace Os–C(1), de acuerdo con la presencia de dos heteroátomos con electrones π en el átomo de carbono del ligando NHC.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **17-20**, en diclorometano-*d*<sub>2</sub>, a temperatura ambiente son consistentes con la estructura mostrada en la Figura 3.3. En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H las resonancias más notables son un singlete alrededor de 5.6 ppm para los derivados metilo **18** y **20** y un singlete alrededor de 6.3 ppm para los compuestos con los grupos fenilo **17** y **19**, correspondientes al protón CH–vinílico del fragmento alquenilo del alcoxialquenilcarbeno. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muestran las resonancias correspondientes al átomo de carbono del fragmento carbeno de estos ligandos entre 283 y 291 ppm, mientras que las resonancias olefínicas del fragmento alquenilo se observan en el rango 134-136 (CH) y 137-140 (CR<sub>2</sub>) ppm. Las

resonancias correspondientes al átomo de carbono metalado del ligando NHC aparecen entre 166 y 168 ppm.

Los complejos **17-20** son el resultado de la adición de un enlace O–H del disolvente al doble enlace  $C_{\alpha}$ – $C_{\beta}$  del intermedio alenilideno,<sup>88</sup> que se forma de acuerdo al Esquema 3.4. Cálculos EHT-MO indican que los átomos de carbono de la cadena insaturada son alternativamente pobres y ricos en densidad electrónica, empezando desde el centro metálico.<sup>89</sup> Por lo tanto, los centros electrófilos se localizan en los átomos  $C_{\alpha}$  y  $C_{\gamma}$ , mientras que el átomo  $C_{\beta}$  es nucleófilo. El tipo de adición nucleofílica y su regioselectividad está controlada por las propiedades electrónicas y estéricas de los ligandos auxiliares unidos al metal.<sup>90</sup> Así, los centros metálicos electrófilos con ligandos con poca demanda estérica incrementan la reactividad asociada al fragmento alenilideno y favorecen la adición del enlace O–H del alcohol al doble enlace  $C_{\alpha}$ – $C_{\beta}$ .<sup>91</sup> La coordinación de una fosfina básica y voluminosa como la triisopropilfosfina al átomo de osmio inhibe la adición del enlace O–H y estabiliza el ligando alenilideno como se observa en el derivado  $[\text{Os}(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{NCCH}_3)_3(\text{IPr})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]^{2+}$ .<sup>24</sup>



Esquema 3.4

### 3.4 Conclusiones

Este capítulo muestra la capacidad de la unidad  $[\text{Os}(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})]^{2+}$  para estabilizar nuevos derivados dicatiónicos alquilideno, olefina y alcoxialquenilcarbeno.

El catión  $[\text{Os}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})]^{2+}$  intercambia el grupo alquilideno con propileno y etileno para dar especies etilideno y metilideno, respectivamente. La presencia de un sustituyente alquilo en el alquilideno aumenta su estabilidad. Así, mientras el primero de ellos es estable, el segundo lleva a cabo una cicloadición [2+2] con una nueva molécula de etileno para dar un intermedio metalaciclobutano, que evoluciona mediante  $\beta$ -eliminación de hidrógeno y posterior eliminación reductora a un derivado  $\eta^2$ -propileno. El acetonitrilo desplaza la olefina del complejo anterior, y el compuesto penta(solvato) resultante reacciona con alquinoles en alcoholes, para dar complejos alcoxialquenilcarbeno a través de intermedios alenilideno.

En conclusión, el ligando 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolideno es capaz de estabilizar enlaces Os-olefina y dobles enlaces Os-C en fragmentos metálicos fuertemente electrófilos, incluyendo especies dicatiónicas tetra(solvato) de osmio.



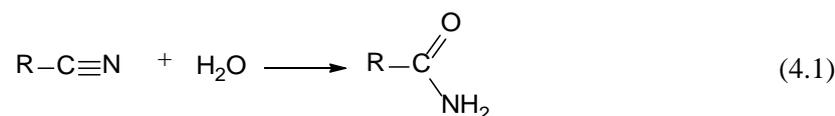
## ***Capítulo 4:***

*Hidratación Selectiva de Nitrilos a Amidas  
vía Intermedios  $\kappa^2$ -Amidato*



## 4.1 Introducción

Como se ha visto en la introducción de esta Memoria, el compuesto  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.15**) es un precursor de catalizador eficiente para las reacciones de transferencia de hidrógeno de 2-propanol a numerosos aldehídos aromáticos y alifáticos.<sup>12</sup> Ahora, mostramos que este hidroxio derivado también promueve la hidratación de un amplio rango de nitrilos a amidas (ec. 4.1).



La conversión de nitrilos en amidas mediante los métodos ácido/base convencionales da rendimientos bajos y precisa condiciones de reacción severas.<sup>92</sup> Además, estos procesos tienen lugar con baja selectividad, ya que la velocidad de hidrólisis de la amida al ácido carboxílico correspondiente es normalmente mayor que la del nitrilo a la amida.<sup>93</sup> A diferencia de los métodos convencionales, la hidratación catalítica de nitrilos es una reacción que transcurre con economía atómica. Se ha conseguido llevar a cabo tanto con enzimas<sup>94</sup> como con una gran variedad de metales de transición,<sup>95</sup> incluyendo unos pocos catalizadores de osmio de modesta actividad ( $\text{TOF} = 0.6\text{-}17 \text{ h}^{-1}$ ) y versatilidad.<sup>96</sup>

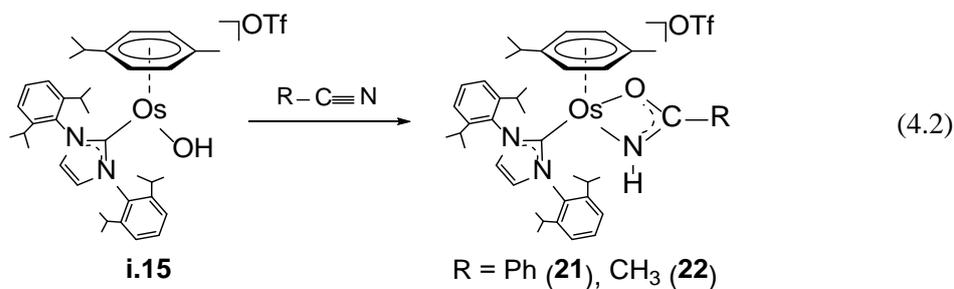
Uno de los mecanismos, generalmente propuestos en la literatura, implica el ataque nucleófilo de un ligando hidroxio al átomo de carbono de un grupo nitrilo coordinado para dar un intermedio  $\kappa^2$ -amidato, que posteriormente adiciona agua para generar la amida correspondiente y regenerar el catalizador.<sup>97</sup> Este tipo de intermedios, heterometalaciclos de cuatro miembros, se han propuesto en las reacciones catalizadas por complejos de Mo,<sup>97c</sup> Ru,<sup>98</sup> Rh,<sup>99</sup> Pd<sup>100</sup> y Pt<sup>101</sup> entre otros. Sin embargo, sólo se ha

conseguido atrapar en las reacciones catalizadas por  $[\text{Co}(\text{cycloen})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (cycloen = 1,4,7,11-tetraazaciclododecano).<sup>102</sup>

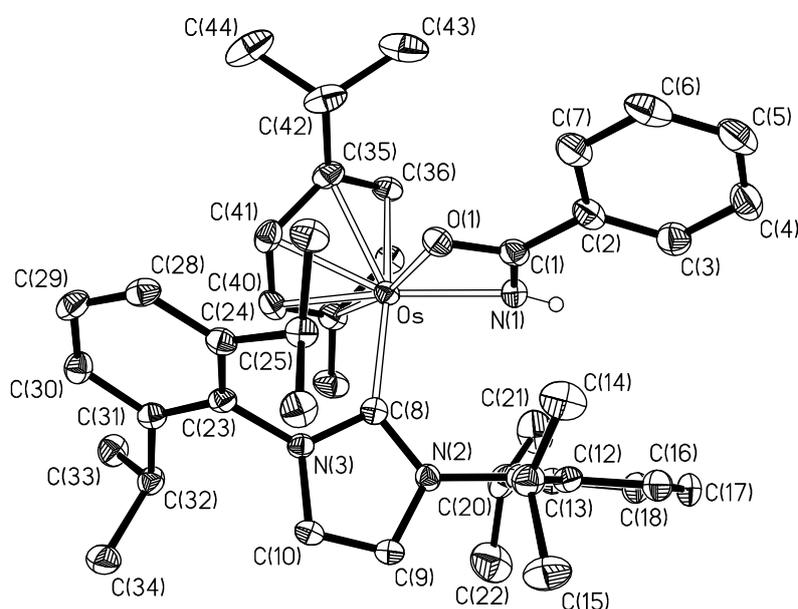
En este capítulo se recoge: (i) la formación y caracterización de intermedios  $\kappa^2$ -amidato; (ii) el papel de estos compuestos en la hidratación catalítica de nitrilos y (iii) el catalizador de osmio más activo y versátil de los descritos hasta la fecha para la hidratación de nitrilos a amidas.

#### 4.2 Formación y caracterización de intermedios $\kappa^2$ -amidato

La agitación del complejo hidroxilo  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.15**) en benzonitrilo o acetonitrilo, a temperatura ambiente, durante 2.5 h da lugar a los correspondientes derivados  $\kappa^2$ -amidato  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-}O,N\text{-NHC}(\text{O})\text{R}\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$  (**21**),  $\text{CH}_3$  (**22**)), como resultado de la inserción formal del triple enlace C–N de los disolventes en el enlace O–H del compuesto organometálico de partida (ec. 4.2). El comportamiento del complejo **i.15** está de acuerdo con lo observado previamente para los compuestos bisfosfina  $\text{OsH}(\text{EH})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{O}$ ,<sup>103</sup>  $\text{S}$ <sup>104</sup>), que reaccionan con dimetil acetilendicarboxilato y heterocumulenos para dar los productos resultantes de la inserción del triple enlace C–C y los dobles enlaces C–N y C–O de los sustratos en los enlaces E–H de los compuestos carbonilo.



Los complejos **21** y **22** se aislaron como sólidos amarillos con rendimientos del 55 % y 72 %, respectivamente, y se caracterizaron por análisis elemental, IR y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El compuesto **21** se caracterizó además por análisis de difracción de rayos X. La Figura 4.1 muestra una vista del catión de la sal. La geometría alrededor del centro metálico está próxima a la octaédrica, con el areno ocupando tres posiciones de una cara. Los ángulos entre el ligando NHC y los átomos N(1) y O(1) del heterometalaciclo de cuatro miembros están próximos a  $91^\circ$ , mientras que el ángulo de mordedura N(1)–Os–O(1) del grupo amidato es  $60.31(9)^\circ$ . La longitud de enlace Os–C(8) de  $2.105(3) \text{ \AA}$  está de acuerdo con las mencionadas en esta Memoria para los compuestos Os–NHC previamente descritos, con coordinación normal de la unidad NHC, mientras que las distancias Os–N(1) y Os–O(1) de  $2.105(3)$  y  $2.1465(19) \text{ \AA}$ , respectivamente, están dentro del rango esperado para enlaces sencillos.

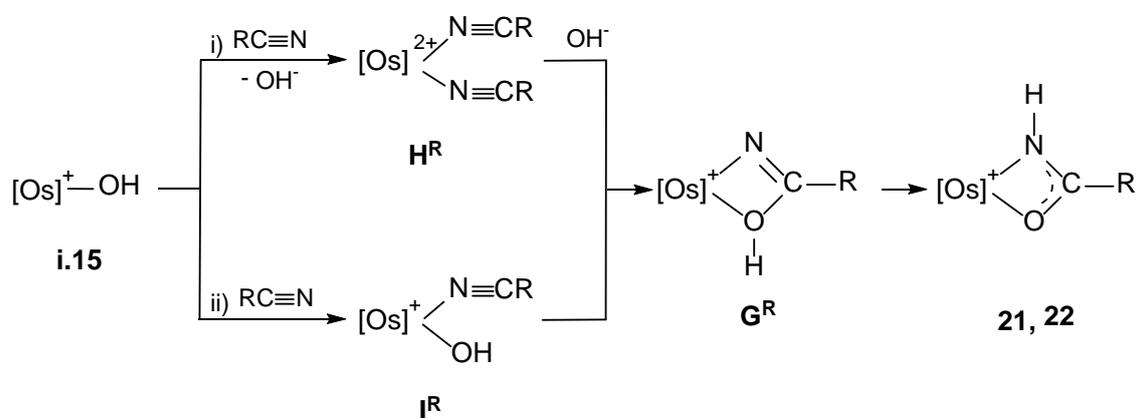


**Figura 4.1.** Diagrama molecular del catión del compuesto  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O,N-NHC(O)Ph}\}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**21**). Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) seleccionados: Os–C(8)  $2.105(3)$ ; Os–N(1)  $2.105(3)$ ; Os–O(1)  $2.1465(19)$ ; O(1)–C(1)  $1.283(4)$ ; N(1)–C(1)  $1.296(4)$ ; N(1)–H(1)  $0.84(4)$ ; C(8)–Os–O(1)  $90.51(9)$ ; C(8)–Os–N(1)  $91.78(10)$ ; N(1)–Os–O(1)  $60.31(9)$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **21** y **22**, en diclorometano- $d_2$ , a temperatura ambiente están de acuerdo con la estructura mostrada en la Figura 4.1. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , las resonancias más notables son las correspondientes al átomo de hidrógeno del grupo NH de los ligandos amidato, que se observan a 6.51 (**21**) y 5.95 (**22**) ppm. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las señales debidas a los átomos de los carbonos metalados de los ligandos IPr aparecen a 164.0 (**21**) y 167.8 (**22**) ppm, mientras que las resonancias correspondientes a los fragmentos carbonilo de los grupos amidato se observan a 182.0 (**21**) y 185.5 ppm (**22**).

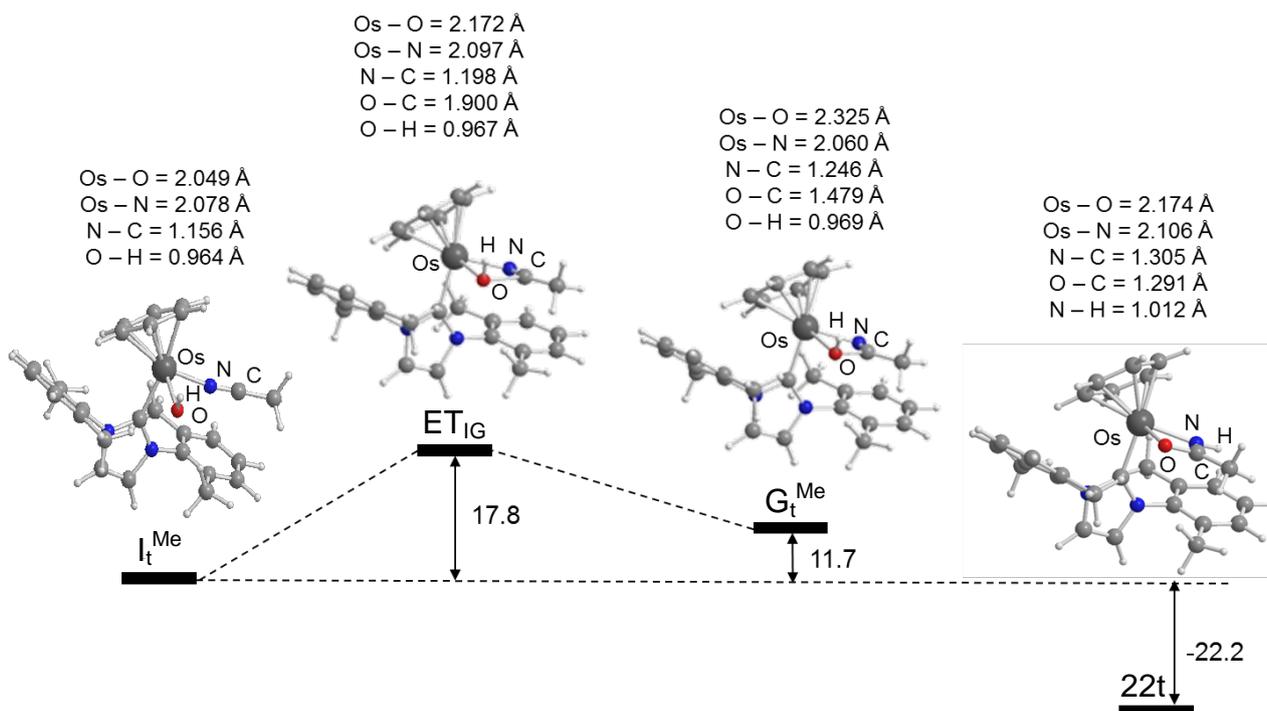
La formación de los derivados **21** y **22** se puede explicar de acuerdo con el Esquema 4.1. La inserción formal del triple enlace C–N de los nitrilos en el enlace O–H del ligando hidroxilo del compuesto **i.15** debería implicar el ataque del átomo de oxígeno al átomo C(sp) del grupo nitrilo de los sustratos para dar intermedios del tipo  $\mathbf{G}^{\text{R}}$ , seguido de la migración de hidrógeno desde el átomo de oxígeno al átomo de nitrógeno. El ataque del ligando hidroxilo a los nitrilos puede ser, a primera vista, un proceso intermolecular (camino i), que se llevaría a cabo a través del desplazamiento inicial del grupo  $\text{OH}^-$  por moléculas de disolvente para dar intermedios bis(nitrilo)  $\mathbf{H}^{\text{R}}$ . Así, el posterior ataque externo del ligando hidroxilo disociado al átomo C(sp) de una de las moléculas de nitrilo coordinado daría  $\mathbf{G}^{\text{R}}$ . Este último, alternativamente, puede generarse mediante un proceso intramolecular (camino ii) a través de un intermedio hidroxilo-nitrilo  $\mathbf{I}^{\text{R}}$ . Con objeto de analizar si el mecanismo intermolecular es factible, se trató el compuesto bis(solvato)  $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(NCCH}_3)_2(\text{IPr})](\text{BF}_4)_2$  (**6** ( $\mathbf{H}^{\text{Me}}$ )), descrito en el capítulo 2 de esta Memoria, con 2.3 equivalentes de KOH, en acetonitrilo como disolvente para prevenir la disociación del nitrilo, a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones, el complejo  $\mathbf{H}^{\text{Me}}$  se recuperó intacto después de 24 h. Esto prueba que la formación de los derivados **21** y **22** no se produce a través de un mecanismo intermolecular que conlleve el ataque externo

del ligando hidroxilo a la molécula de nitrilo coordinado. Para obtener información acerca del proceso intramolecular, se llevaron a cabo cálculos DFT (B3PWP1) de la transformación del intermedio modelo hidroxio-acetonitrilo  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-benceno})(\text{NCCH}_3)(\text{IMe})]\text{OTf}$  ( $\mathbf{I}_t^{\text{Me}}$ ) a la especie  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O,N-NHC}(\text{O})\text{CH}_3\}(\eta^6\text{-benceno})(\text{IMe})]\text{OTf}$  ( $\mathbf{G}_t^{\text{Me}}$ ) (IMe = 1,3-bis(2,6-dimetilfenil)imidazolideno). Los incrementos de energía libre  $\Delta G$  se calcularon a 298.15 K y P = 1 atm. La Figura 4.2 muestra el perfil energético.



**Esquema 4.1**

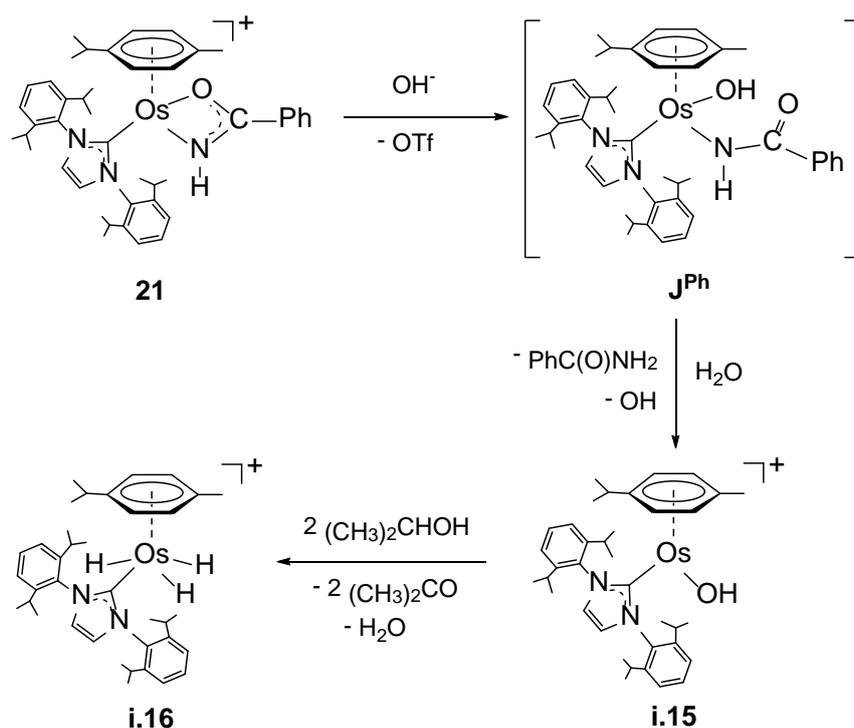
La especie  $\mathbf{G}_t^{\text{Me}}$  es  $11.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  menos estable que el intermedio  $\mathbf{I}_t^{\text{Me}}$ . La transformación se lleva a cabo a través del estado de transición  $\mathbf{ET}_{\text{IG}}$  que se encuentra  $17.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  sobre  $\mathbf{I}_t^{\text{Me}}$ . Su formación es el resultado de la aproximación del átomo de oxígeno a C(sp) del nitrilo ( $\text{O}-\text{C} = 1.900 \text{ \AA}$ ). El proceso provoca la elongación de los enlaces Os-O, Os-N y N-C desde 2.049, 2.078 y 1.156  $\text{\AA}$  en  $\mathbf{I}_t^{\text{Me}}$  hasta 2.172, 2.097 y 1.198  $\text{\AA}$  en  $\mathbf{ET}_{\text{IG}}$ . Como se esperaba, la formación de  $\mathbf{G}_t^{\text{Me}}$  da lugar al acortamiento de las distancias O-C (1.479  $\text{\AA}$ ) y Os-N (2.060  $\text{\AA}$ ), mientras que las longitudes de enlace Os-O (2.325  $\text{\AA}$ ) y C-N (1.246  $\text{\AA}$ ) se alargan. La migración de hidrógeno desde el átomo de oxígeno al nitrógeno es un proceso exotérmico de  $33.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 4.2** Perfil energético ( $\Delta G$  kcal·mol<sup>-1</sup>) para la transformación de  $I_t^{Me}$  en  $G_t^{Me}$  y  $22t$ .

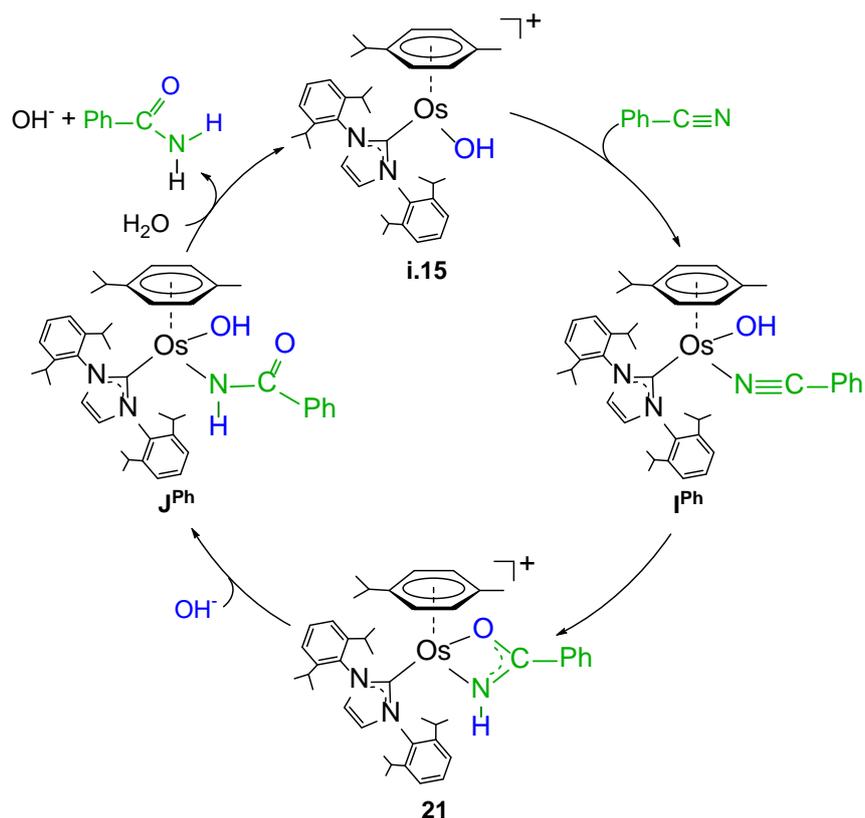
### 4.3 Papel de los complejos $\kappa^2$ -amidato en la hidratación catalítica de nitrilos

El complejo **21** libera benzamida y genera acetona y el derivado trihidruro [OsH<sub>3</sub>( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**i.16**) en una mezcla de disolventes agua/2-propanol 1/1. El grupo OH<sup>-</sup> cataliza la transformación. Así, la adición de un 10 % de KOH a la mezcla produce un incremento significativo en la velocidad de reacción. Estas observaciones se pueden explicar de acuerdo con el Esquema 4.2. La coordinación del grupo hidroxilo al átomo de osmio del compuesto **21** podría promover la transformación del ligando amidato de  $\kappa^2$ -*O,N* a  $\kappa^1$ -*N*, dando lugar a la especie neutra Os(OH){ $\kappa^1$ -*N*-NHC(O)Ph}{( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(IPr)} (**J<sup>Ph</sup>**). Posteriormente, este intermedio podría sufrir hidrólisis para dar la amida y regenerar el grupo OH<sup>-</sup>. Como ya se ha comentado en la introducción de esta Memoria, en ausencia de nitrilo, la reacción del complejo **i.15** con 2-propanol da **i.16** y acetona.<sup>12</sup>



Esquema 4.2

Ambos compuestos, **i.15** y **21**, promueven la formación de la amida a partir del nitrilo, como cabría esperar, dado que la formación del derivado **21**, de acuerdo con la ec. 4.2, y su hidrólisis, de acuerdo con el Esquema 4.2, constituyen un ciclo para la hidratación catalítica de benzonitrilo a benzamida (Esquema 4.3). Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, usando una concentración de nitrilo de 0.33 M y relaciones catalizador/sustrato y KOH/sustrato de 0.03 y 0.1, respectivamente. Bajo estas condiciones se obtuvo benzamida con un rendimiento de 99 % después de 4 h de reacción. Se observaron velocidades de reacción menores con relaciones KOH/sustrato inferiores a 0.05 y superiores a 0.1. Sin embargo, el uso de *terc*-butanol en lugar de 2-propanol no produjo ningún cambio en la velocidad de reacción o en el rendimiento del producto obtenido, indicando que el alcohol no está directamente involucrado en la catálisis. Dado que la velocidad de la reacción cambia con la relación KOH/sustrato y la hidrólisis del intermedio  $\kappa^2$ -amidato está catalizada por el grupo  $\text{OH}^-$ , esta última parece ser el paso determinante de la reacción.



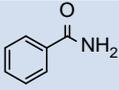
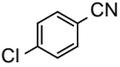
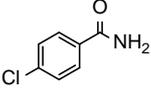
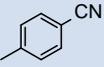
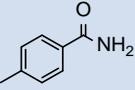
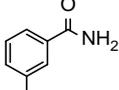
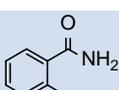
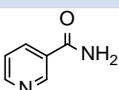
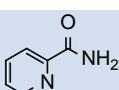
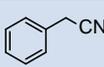
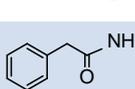
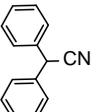
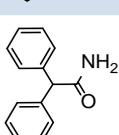
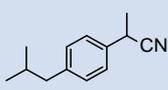
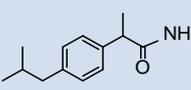
Esquema 4.3

#### 4.4 Alcance de la catalísis

El complejo **i.15** es un catalizador eficiente para la hidratación selectiva de un amplio rango de nitrilos aromáticos y alifáticos a sus correspondientes amidas, que se obtienen en todos los casos con rendimientos altos después de tiempos de reacción cortos (Tabla 4.1).

Los benzonitrilos con sustituyentes atractores y dadores en diferentes posiciones (entradas 2-5) se transforman en las amidas con rendimientos entre el 63 y el 98 % y *turnover frequencies* al 50 % de conversión (TOF<sub>50%</sub>) entre 2 y 22 h<sup>-1</sup> bajo las condiciones experimentales previamente mencionadas para el benzonitrilo (entrada 1). El sustituyente atractor cloruro (entrada 2) aumenta la velocidad de hidratación con respecto

**Tabla 1.** Hidratación de nitrilos a amidas catalizadas por el complejo  $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{OH})(\text{IPr})]\text{OTf}$ .<sup>a</sup>

| Entrada | Sustrato  | Producto  | TOF <sub>50%</sub><br>(h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> | t (h) | Rdto<br>(%) <sup>c</sup> |
|---------|---|---|---|-------|--------------------------|
| 1       |    |    | 16  | 4     | 99 (91)                  |
| 2       |    |    | 22  | 3     | 95                       |
| 3       |    |    | 14  | 4     | 98                       |
| 4       |    |    | 12  | 5     | 98                       |
| 5       |    |    | 2   | 24    | 63                       |
| 6       |  |   | 186   | 0.75  | 99 (91)                  |
| 7       |  |  | 196   | 0.5   | 99 (87)                  |
| 8       | CH <sub>3</sub> -CN   | CH <sub>3</sub> -C(=O)NH <sub>2</sub>   | 15  | 6     | 97 (96)                  |
| 9       |  |  | 18  | 4     | 96                       |
| 10      |  |  | 8   | 9     | 91                       |
| 11      |  |  | 7   | 6     | 67                       |
| 12      |  |  | 4   | 16    | 97 (83)                  |

<sup>a</sup>Las reacciones se llevaron a cabo a 120 °C, bajo atmósfera de Ar, usando 1 mmol del correspondiente nitrilo (0.33 M en 1/1 agua/2-propanol). Relación Os/Sustrato: 0.03. Relación KOH/Sustrato: 0.1. <sup>b</sup>Turnover frequency o TOF [(mol producto/mol Os)/tiempo] se calculó al 50 % de conversión. <sup>c</sup>Los rendimientos se determinaron por HPLC o CG. Los rendimientos aislados se dan entre paréntesis.

al benzonitrilo, mientras que sustituyentes dadores como el grupo metilo disminuyen la velocidad de reacción, como era de esperar para la marcada dependencia de la electrofilia del carbono  $sp$  del nitrilo que sufre la reacción. Así, los valores de  $TOF_{50\%}$  disminuyen siguiendo la secuencia  $4\text{-Cl} > \text{H} > 4\text{-Me}$  (entradas  $2 > 1 > 3$ ). La posición del sustituyente también tiene una clara influencia sobre la velocidad de reacción, aumentando al alejarse el sustituyente del grupo funcional nitrilo. De acuerdo con esto, los valores de  $TOF_{50\%}$  de los benzonitrilos sustituidos con un grupo metilo disminuyen en la secuencia *para* > *meta* > *orto* (entradas  $3 > 4 > 5$ ). Es interesante destacar que se obtienen velocidades de reacción diez veces más rápidas para la hidratación de las cianopiridinas (entradas 6 y 7), mostrando que la coordinación competitiva del átomo de nitrógeno de la piridina no impide la catálisis. La nicotinamida,<sup>105</sup> un miembro hidrosoluble de la familia de la vitamina B con amplio uso en medicina, se forma con un rendimiento del 99 % y se aísla con un rendimiento del 91 %, con un valor de  $TOF_{50\%}$  de  $186 \text{ h}^{-1}$ . A diferencia de los benzonitrilos sustituidos con grupos metilo, la velocidad de reacción parece aumentar al estar el átomo de nitrógeno piridínico más próximo al grupo nitrilo. Así, la hidratación de 2-cianopiridina es más rápida que la de 3-cianopiridina. La presencia de un átomo de nitrógeno piridínico básico en la posición 2 del heterociclo parece favorecer la hidrólisis del grupo amidato, lo que puede estar relacionado con la formación de puentes de hidrógeno entre ambos átomos de nitrógeno y moléculas de agua.

Los nitrilos alifáticos, menos reactivos, también se convierten eficientemente a las correspondientes amidas (entradas 8-12). La acetamida se forma con un rendimiento de 97 % y se aísla con un rendimiento del 96 %, con un valor de  $TOF_{50\%}$  de  $15 \text{ h}^{-1}$  (entrada 8). La sustitución de un átomo de hidrógeno del acetonitrilo por un grupo fenilo produce un aumento en la velocidad de reacción. El fenilacetónitrilo (entrada 9) se hidrata con un valor de  $TOF_{50\%}$  de  $18 \text{ h}^{-1}$ , más rápidamente que el del acetonitrilo. No obstante, debido

al impedimento estérico, un segundo grupo fenilo produce una reducción significativa de la velocidad de reacción. El difenilacetnitrilo (entrada 10) se hidrata con un valor de  $\text{TOF}_{50\%}$  de  $8 \text{ h}^{-1}$ , más lento que los obtenidos para acetonitrilo y benzonitrilo. Otros nitrilos secundarios también se hidratan eficientemente con velocidades similares. La ibuprofenamida, que es ampliamente utilizada como un intermedio avanzado en la preparación de varios fármacos como el ibuprofeno así como otros compuestos farmacológicamente activos,<sup>106</sup> se obtiene con un valor de  $\text{TOF}_{50\%}$  de  $7 \text{ h}^{-1}$  a partir del nitrilo 2-(4-isobutilfenil)propionitrilo (entrada 11) comercialmente disponible, mientras que la hidratación de isopropilnitrilo (entrada 12) tiene lugar con un valor de  $\text{TOF}_{50\%}$  de  $4 \text{ h}^{-1}$ .

En resumen, el complejo hidroxido **i.15** es el catalizador de osmio más eficiente descrito hasta la fecha para la hidratación selectiva de un amplísimo rango de nitrilos a amidas, incluyendo especies que contienen sustituyentes heteroaromáticos nitrogenados y la formación de drogas antiinflamatorias no esteroideas.

## 4.5 Conclusiones

Este estudio ha revelado que el catión pentacoordinado  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})(\text{IPr})]^+$  reacciona con nitrilos para dar derivados  $\kappa^2$ -amidato a través de intermedios hexacoordinados hidroxido-nitrilo. La formación del heterometalaciclo de cuatro miembros se produce en dos pasos: (i) el ataque intramolecular del grupo OH al átomo electrófilo C(sp) del nitrilo coordinado y (ii) la posterior migración de hidrógeno desde el átomo de oxígeno al del nitrógeno. Las especies  $\kappa^2$ -amidato son sensibles al agua. Así, en presencia de ésta, dan las amidas y regeneran el compuesto pentacoordinado hidroxido de partida. De acuerdo con esto, el complejo  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-}$

cimeno)(IPr)]<sup>+</sup> ha demostrado ser un catalizador eficiente para la hidratación selectiva de nitrilos aromáticos y alifáticos a amidas, incluyendo nitrilos heteroaromáticos que contienen nitrógeno y la formación de fármacos antiinflamatorios no esteroideos como la ibuprofenamida.

En conclusión, en este capítulo describimos el catalizador de osmio más activo y versátil descrito hasta la fecha para la hidratación selectiva de nitrilos a amidas y el aislamiento y caracterización, mediante análisis de difracción de rayos X, de intermedios catalíticos llave Os( $\kappa^2$ -amidato).

## ***Capítulo 5:***

*$\alpha$ -Alquilación de Fenilacetonitrilos y Metil  
Cetonas mediante la Metodología de Préstamo  
de Hidrógeno*

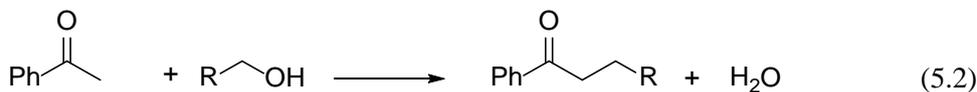
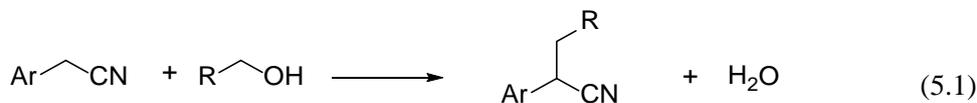


## 5.1 Introducción

El desarrollo de la *metodología de préstamo de hidrógeno*,<sup>107</sup> también llamada autotransferencia de hidrógeno,<sup>108</sup> es un reto para la química moderna desde los puntos de vista económico y medioambiental, puesto que ofrece una alternativa útil a las reacciones de alquilación convencionales para la formación de enlaces C–C y en las que el único residuo generado en el proceso global es agua. El catalizador temporalmente retira una molécula de hidrógeno de un sustrato alcohol, para generar un intermedio cetona o aldehído, que rápidamente se transforma en un alqueno. La reincorporación del hidrógeno conduce a un proceso redox globalmente neutro.

Las reacciones que implican la formación de enlaces C–C a través de la *metodología de préstamo de hidrógeno* incluyen la  $\alpha$ -alquilación de nitrilos y cetonas, siendo la reacción de  $\alpha$ -alquilación de nitrilos la menos estudiada. Uno de los primeros ejemplos en catálisis homogénea fue la  $\alpha$ -alquilación de aril acetonitrilos, promovida por el complejo de rutenio  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ , que fue descrita por Grigg y colaboradores en 1981.<sup>109</sup> Posteriormente, este mismo grupo<sup>110</sup> y Obora<sup>111</sup> describieron el uso de catalizadores de iridio. Complejos dialquilamino ciclopentadienilo de rutenio(II),<sup>112</sup> rutenio soportado sobre hidrotalcita,<sup>113</sup> y nanopartículas de paladio soportadas sobre hidrotalcita,<sup>113b</sup> también han demostrado ser catalizadores eficientes. Aunque la reacción de  $\alpha$ -alquilación de cetonas se ha estudiado en mayor extensión que la alquilación de nitrilos, los catalizadores utilizados se basan en unos pocos metales de transición: Ru,<sup>114</sup> Ir<sup>115</sup> y Pd,<sup>116</sup> como en el caso de los nitrilos. Durante el desarrollo de esta Tesis hemos descubierto el primer catalizador de osmio, que es más eficiente que los estudiados anteriormente, en particular para la reacción de  $\alpha$ -alquilación de fenilacetnitrilos. En este capítulo se muestra que el complejo  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.15**) puede

utilizarse en la metodología de préstamo de hidrógeno para promover la  $\alpha$ -alquilación de fenilacetoneitrilos (ec. 5.1) y metil cetonas, principalmente acetofenona (ec. 5.2).

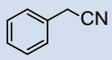
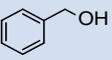
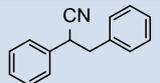
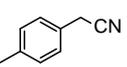
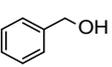
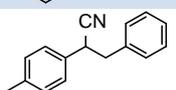
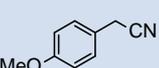
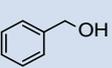
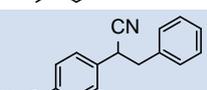
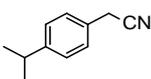
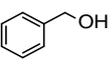
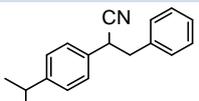
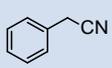
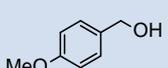
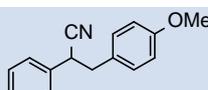
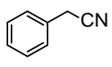
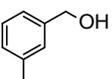
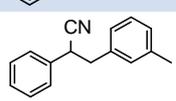
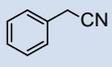
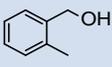
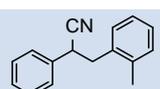
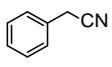
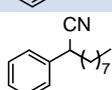
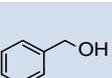
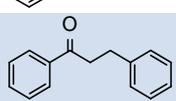
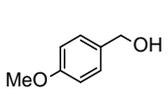
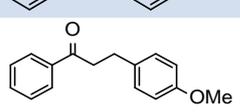
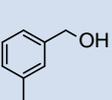
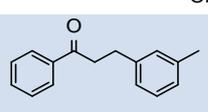
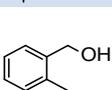
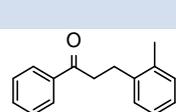
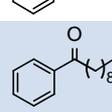
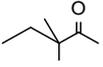
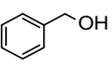
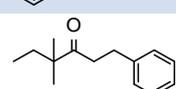


## 5.2 Alcance de la catálisis

Las reacciones de  $\alpha$ -alquilación de fenilacetoneitrilo se llevaron a cabo en tolueno a reflujo, usando una concentración de nitrilo y alcohol de 0.3 M y relaciones molares catalizador/sustrato y KOH/sustrato de 0.01 y 0.2, respectivamente. Debido a que el complejo **i.15** es también un catalizador eficiente para la reacción de hidratación de nitrilos a amidas, como se ha mostrado en el capítulo anterior, el agua generada durante el proceso se eliminó del medio de reacción utilizando un Dean-Stark. Bajo estas condiciones, los productos de alquilación se obtuvieron en todos los casos con rendimientos altos después de tiempos de reacción cortos, con un rango de valores de  $\text{TOF}_{50\%}$  entre 675 y 176  $\text{h}^{-1}$  (Tabla 5.1).

La alquilación de fenilacetoneitrilo con alcohol bencílico en presencia del complejo **i.15** es significativamente más rápida que en presencia del dímero de iridio  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ , incluso cuando el último se usa bajo condiciones de irradiación de microondas.<sup>110</sup> Mientras que nuestro catalizador trabaja con un valor de  $\text{TOF}_{50\%}$  de 514  $\text{h}^{-1}$  (entrada 1), el sistema de iridio proporciona menos de 2  $\text{h}^{-1}$  mediante calentamiento térmico tradicional

Tabla 5.1.  $\alpha$ -Alquilación de fenilacetnitrilos y metil cetonas.<sup>a</sup>

| Entrada | Sustrato  | Alcohol   | Producto   | TOF <sub>50%</sub><br>(h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> | t (h) | Rdto<br>(%) <sup>c</sup> |
|---------|---|---|--|---|-------|--------------------------|
| 1       |    |    |     | 514   | 0.5   | 98                       |
| 2       |    |    |     | 219   | 0.75  | 93                       |
| 3       |    |    |     | 188   | 1     | 91                       |
| 4       |    |    |     | 374   | 0.75  | 98                       |
| 5       |    |    |    | 675   | 0.5   | 95                       |
| 6       |    |    |     | 493   | 0.5   | 97                       |
| 7       |   |   |    | 176   | 0.75  | 90                       |
| 8       |  |  |   | 274   | 1.5   | 79                       |
| 9       |  |  |   | 194   | 1.5   | 99                       |
| 10      |  |  |  | 144   | 2.25  | 94                       |
| 11      |  |  |  | 106   | 3     | 92                       |
| 12      |  |  |   | 71  | 6     | 91                       |
| 13      |  |  |   | 36  | 3     | 62                       |
| 14      |  |  |   | 28  | 4     | 78                       |

<sup>a</sup>Las reacciones se llevaron a cabo en 10 mL de tolueno bajo atmósfera de Ar a 110 °C usando 3 mmol del sustrato correspondiente (0.3 M). Relación Os/Sustrato: 0.01. Relación KOH/Substrato: 0.2, usando pentadecano como patrón interno. <sup>b</sup>Turnover frequency o TOF [(mol producto/mol Os)/tiempo] se calculó al 50 % conversión. <sup>c</sup>Los rendimientos se determinaron mediante integración en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H.

y alrededor de  $100 \text{ h}^{-1}$  bajo irradiación de microondas. Sustituyentes dadores en la posición *para* del anillo aromático del nitrilo ralentizan la reacción (entradas 2-4). De acuerdo con esto, los valores de  $\text{TOF}_{50\%}$  para la reacción de alquilación de los fenilacetoneitrilos sustituidos en la posición 4 decrecen en la secuencia  $\text{H} > \text{Me} > \text{MeO}$ ; sin embargo, sustituyentes dadores en la posición *para* del grupo fenilo del alcohol bencílico incrementan la velocidad de alquilación. Así, con (*p*-metoxi)bencil alcohol se alcanzó un valor de  $\text{TOF}_{50\%}$  de  $675 \text{ h}^{-1}$  (entrada 5). La posición del sustituyente del grupo aromático del alcohol bencílico también tiene una clara influencia en la velocidad de reacción, aumentando conforme el sustituyente se aleja del grupo funcional  $\text{CH}_2\text{OH}$  (entradas 6 y 7). De acuerdo con esto, el valor de  $\text{TOF}_{50\%}$  para la alquilación de fenilacetoneitrilo con *m*-tolilmetanol es mayor que el de la reacción con *o*-tolilmetanol ( $493$  vs  $176 \text{ h}^{-1}$ ). Los alcoholes alifáticos, menos reactivos, también son eficientes agentes alquilantes. Así, la alquilación de fenilacetoneitrilo con 1-octanol tiene lugar con un valor alto de  $\text{TOF}_{50\%}$  de  $274 \text{ h}^{-1}$  (entrada 8).

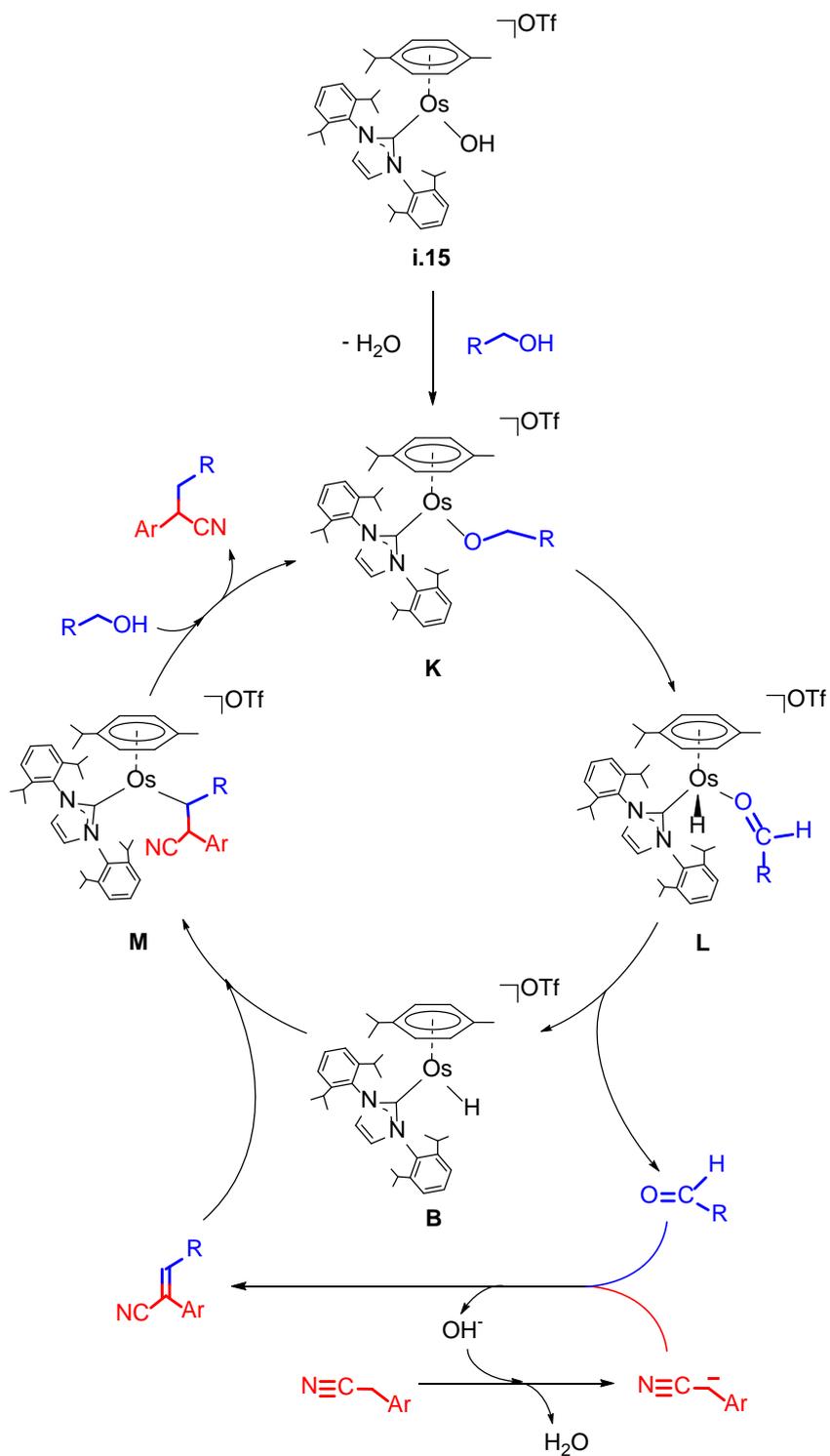
El complejo **i.15** también es el catalizador homogéneo más eficiente descrito hasta la fecha para la alquilación de acetofenona, aunque los valores de  $\text{TOF}_{50\%}$  obtenidos, que están en un rango de  $194$  a  $36 \text{ h}^{-1}$ , son significativamente más bajos que los encontrados para las reacciones con los nitrilos (Tabla 5.1). Bajo las mismas condiciones de reacción usadas para estos últimos, las cetonas obtenidas se formaron con buenos rendimientos después de unas pocas horas, mientras que con catalizadores de Ru, Ir y Pd<sup>114-116</sup> se necesitan más de 20 h para alcanzar rendimientos similares. A diferencia de lo que ocurre con la  $\alpha$ -alquilación de fenilacetoneitrilo, los sustituyentes dadores en la posición *para* del anillo aromático del alcohol bencílico disminuyen la velocidad de reacción (entradas 9-10). Así, la reacción con alcohol bencílico ( $\text{TOF}_{50\%} = 194 \text{ h}^{-1}$ ) es más rápida que con (*p*-metoxi)bencil alcohol ( $\text{TOF}_{50\%} = 144 \text{ h}^{-1}$ ). La posición del sustituyente también tiene

una marcada influencia sobre la velocidad. De la misma forma que en la alquilación del fenilacetnitrilo, ésta aumenta al alejarse del grupo CH<sub>2</sub>OH (entradas 11 y 12). Así, el valor de TOF<sub>50%</sub> para la alquilación con *m*-tolilmetanol (106 h<sup>-1</sup>) es mayor que para la reacción con *o*-tolilmetanol (71 h<sup>-1</sup>). La alquilación con el alcohol alifático 1-octanol es también eficiente (entrada 13), aunque el valor de TOF<sub>50%</sub> de 36 h<sup>-1</sup> es significativamente más bajo. El complejo **i.15** alquila no sólo acetofenona sino que también es capaz de alquilar cetonas alifáticas. Así, la alquilación de 3,3-dimetilpentan-2-ona con alcohol bencílico tiene lugar con un rendimiento alto alcanzándose un valor de TOF<sub>50%</sub> de 28 h<sup>-1</sup>.

### 5.3 Mecanismo de la catálisis

El ligando hidroxilo del compuesto **i.15** se reemplaza fácilmente por un grupo alcóxido, como se ha comentado en la introducción de esta Memoria. En metanol a -30 °C, el complejo **i.15** evoluciona para dar el derivado metóxido [Os(OCH<sub>3</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**i.18**), que se ha aislado como un sólido marrón con un rendimiento alto. El correspondiente derivado isopropóxido es mucho menos estable y evoluciona rápidamente al derivado hidruro-acetona [OsH{κ<sup>1</sup>-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**i.20**) a través de una reacción de β-eliminación de hidrógeno.<sup>12</sup> De acuerdo con esto, la reacción de α-alquilación de fenilacetnitrilos se puede racionalizar a través del Esquema 5.1. Bajo las condiciones catalíticas, el intercambio hidroxilo-alcóxido debería dar **K**, que es la especie clave del proceso. Así, una reacción de β-eliminación de hidrógeno sobre el grupo alcóxido generaría el derivado hidruro-aldehído **L**. La posterior disociación del ligando oxígeno dador nos conduciría al monohidruro insaturado **B**. Entonces, el aldehído libre podría sufrir una condensación de Knoevenagel<sup>117</sup> con fenilacetnitrilo para dar agua y un nitrilo α,β-insaturado, que debería insertarse en el enlace Os-H de **B** para

formar **M**. Así, la adición del enlace O–H de una nueva molécula de alcohol al enlace Os–C de **M** podría finalmente proporcionar el producto de la alquilación y regenerar la especie **K**.



**Esquema 5.1.** Mecanismo propuesto para la catálisis.

La condensación de Knoevenagel, catalizada por la base, implica la desprotonación inicial del grupo metileno del nitrilo y el posterior ataque nucleófilo del carbanión  $\alpha$ -ciano generado al átomo de carbono del aldehído. La desprotonación parece ser el paso determinante del proceso global. Así, debería destacarse que los sustituyentes dados en la posición *para* del anillo aromático del nitrilo ralentizan la reacción, mientras que los sustituyentes dados en la posición *para* del grupo fenilo del alcohol bencílico, que deberían disminuir la electrofilia del aldehído, aumentan la velocidad de alquilación. Esto difiere de lo observado por Lin y Lau para la  $\alpha$ -alquilación de fenilacetoneitrilos con alcoholes primarios catalizada por complejos dialquilamino ciclopentadienilo de rutenio(II).<sup>112</sup> Los complejos hidruro de rutenio e iridio han demostrado que catalizan la condensación de Knoevenagel;<sup>118</sup> sin embargo, este no es el caso de **B**. Aunque este último y el aldehído se generan por reacción del complejo **i.15** con el alcohol, la alquilación no se produce en ausencia de base.

La  $\alpha$ -alquilación de metil cetonas se puede explicar de forma similar, con la particularidad de que la reducción de la cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada generada en la condensación de Knoevenagel, debería tener lugar a través de un intermedio hidroxialilo, como ya se ha demostrado previamente en nuestro grupo.<sup>119</sup> En este caso, el ataque nucleofílico del enolato al átomo de carbono del aldehído durante la condensación de Knoevenagel parece tener una contribución importante a la velocidad del proceso global. Así, los sustituyentes dados en la posición *para* del anillo aromático del alcohol bencílico ralentizan la reacción.

## 5.4 Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo, indican que el osmio es un elemento que debe tenerse en cuenta para el desarrollo de la *metodología de préstamo de hidrógeno*, dado que puede dar lugar a catalizadores más eficientes que aquellos basados en los metales tradicionales, en particular para algunas reacciones como las  $\alpha$ -alquilaciones de fenilacetoneitrilos y metil cetonas.

## *Conclusiones generales*



El trabajo descrito en esta Memoria sobre la unidad osmio-1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (Os-IPr) muestra la generación de nuevo conocimiento en el ámbito de la química de los complejos de osmio con ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC). De acuerdo con los objetivos inicialmente planteados: Hemos incrementado el rango de procesos estequiométricos estudiados mediante la investigación de nuevas reacciones de activación de enlaces H–B e H–Si, metátesis de alquilideno y formación de enlaces osmio–alcoxialquenilcarbeno y osmio–amido. Hemos comprobado que existe una marcada analogía estructural, de reactividad y de enlace entre los cationes de osmio(IV)  $[\text{OsH}_2(\text{BR}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]^+$  y  $[\text{OsH}_2(\text{SiR}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]^+$ , como consecuencia de la relación diagonal existente entre boro y silicio. Hemos demostrado que uno de los sustituyentes fenilo del ligando 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno puede sufrir degradación mediante la pérdida de un grupo isopropilo, cuando coexiste en la esfera de coordinación del átomo de osmio con un grupo ciclohexilamido. Hemos descubierto el catalizador de osmio más activo y versátil, de los descritos hasta la fecha, para la hidratación selectiva de nitrilos a amidas y hemos establecido el mecanismo de la catálisis. Finalmente, hemos probado que osmio es un elemento que debe tenerse en cuenta en el desarrollo de la *metodología de préstamo de hidrógeno*, dado que es capaz de formar catalizadores más eficientes que los metales tradicionalmente usados (Ru, Ir o Pd) en reacciones de acoplamiento C–C, como las  $\alpha$ -alquilaciones de nitrilos y cetonas con alcoholes.

En conclusión, hemos generado nuevo conocimiento mediante el estudio de reacciones estequiométricas elementales de interés en catálisis homogénea, la caracterización de compuestos nuevos y originales y el descubrimiento de catalizadores, más eficientes que los ya conocidos, para transformaciones orgánicas respetuosas con el medio ambiente.



## *Parte Experimental*



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

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un aparato Fison EA-1108, para los compuestos **16-20**, y el resto en un microanalizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O.

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1730 en suspensiones en Nujol entre láminas de polietileno o en estado sólido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflection). Todos los valores se expresan en  $\text{cm}^{-1}$ .

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,  $J$ , se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en ppm y están referenciados respecto a la señal residual del disolvente deuterado en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , a la señal de  $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$  en los espectros de  $^{11}\text{B}$  y a la señal de TMS en los espectros de  $^{29}\text{Si}$ . La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de  $^{13}\text{C}$  APT,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC.

Los productos orgánicos obtenidos en algunas de las reacciones se identificaron por su patrón de fragmentación a través de cromatografía de gases-masas (CG-MS). Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector de masas Agilent 5973. La columna utilizada fue de 30 m x 250  $\mu\text{m}$  HP-5MS 5 % fenilmetilsiloxano con película de espesor 0.25  $\mu\text{m}$  (Agilent). Se utilizó helio, con un flujo de 1 mL/min, como gas portador.

Para el seguimiento de las reacciones catalíticas se utilizó, además de RMN, cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC), mediante un aparato Agilent 1200 HPLC con una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 mm ×150 mm, con un espesor de 5 μm) que opera en fase reversa, y cromatografía de gases (CG), utilizando los siguientes aparatos: HP5890 serie II con detector de ionizador de llama que emplea una columna de goma de metilsilicona reticulada 100 % (25 m × 0.32 mm, con un espesor de película de 0.17 μm), Agilent 4890D con detector de ionizador de llama que utiliza una columna HP INNOWAX de polietilen glicol soportado (25 m × 0.2 mm, con un espesor de película de 0.4 μm) y un cromatógrafo HP6890 con detector de ionizador de llama con una columna Supelco Beta-Dex™ 120 (30 m × 0.25 mm, con un espesor de película 0.25 μm).

## **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. Para las reacciones llevadas a cabo con boranos y silanos, que requieren condiciones anhidras, se procedió a un secado posterior de los disolventes (mediante CaH<sub>2</sub> para el diclorometano, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para el pentano o Na en el caso del éter dietílico).

Previamente al estudio de la reactividad de boranos y silanos, el material de vidrio fue sililado con una disolución al 5 % de Me<sub>3</sub>SiCl en diclorometano.

Los reactivos se obtuvieron de fuentes comerciales. El catecolborano se sublimó en un horno de bolas a presión reducida. Los alquinoles, las aminas y los sustratos de las catálisis fueron destilados o recristalizados bajo atmósfera de argón. Los demás reactivos se usaron sin purificación posterior.

Los productos de partida,  $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})^{11}$  (**i.11**),  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}^{11}$  (**i.13**),  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}^{12}$  (**i.15**) y  $[\text{Os}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2^{21}$  (**i.46**) se sintetizaron siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.

### **E.3. Determinación de la barrera de rotación de los complejos 1-5.**

Los datos para el cálculo del valor de la energía libre de Gibbs debida al intercambio de posición de los átomos de hidrógeno coordinados al centro metálico de estos compuestos se obtuvieron mediante los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  a distintas temperaturas en la región de campo alto, de donde se obtuvo la temperatura de coalescencia de los hidruros,  $T_c$  (en K), y la diferencia máxima entre los picos,  $\delta\nu$  (en Hz), ambas necesarias en la ecuación de Gutowsky:

B3PWP1 o M06. El conjunto de bases 6-31G(d,p) se utilizó para todos los átomos excepto para el Os, en cuyo lugar se utilizó la base Lanl2dz empleando pseudopotenciales. La naturaleza de los puntos estacionarios encontrados se determinó con cálculos de frecuencias. Se verificó que los mínimos no tienen frecuencias negativas y los estados de transición tienen una frecuencia negativa. Los cálculos se llevaron a cabo en vacío. La conexión entre los compuestos inicial y final se confirmó mediante ligeras modificaciones de la geometría de los estados de transición hacia geometrías mínimas y reoptimizándolos. Los incrementos de energía libre  $\Delta G$  se calcularon a 298.15 K y P = 1 atm.

Las interacciones donor – aceptor se calcularon mediante el método NBO (natural bond orbital).<sup>121</sup> Las energías asociadas a estas interacciones de dos electrones se obtuvieron de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\phi\phi^*}^{(2)} = -n_{\phi} \frac{\langle \phi^* | \hat{F} | \phi \rangle^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}}$$

Donde  $F$  es el equivalente en los cálculos teóricos DFT del operador de Fock y  $\varphi$  y  $\varphi^*$  son los orbitales de enlace (ocupado y vacío) que tienen energías  $\varepsilon_{\varphi}$  y  $\varepsilon_{\varphi^*}$ , respectivamente;  $n_{\varphi}$  representa el número de ocupación de los orbitales llenos.

Los resultados obtenidos por el método AIM corresponden a cálculos llevados a cabo al nivel BP86/6-31+G(d)/WTBS sobre las geometrías optimizadas a nivel BP86/def2-SVP. Los sets de bases WTBS (well-tempered basis sets)<sup>122</sup> se recomiendan para los cálculos AIM que involucran metales de transición.<sup>123</sup> La topología de densidad electrónica se obtuvo usando el paquete de programas AIMAll.<sup>124</sup>

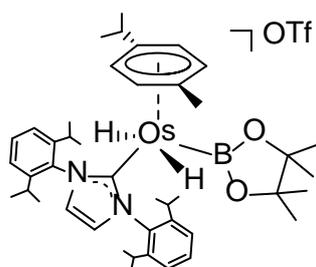
### E.5. Análisis de rayos-X

Los cristales de los distintos compuestos se montaron a baja temperatura en difractómetros Bruker Smart Apex CCD, Apex DUO u Oxford Xcalibur Sapphire CCD. Los equipos están equipados con un foco normal (colimador de 0.5 mm) y emplean radiación de molibdeno ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las tomas de datos se extendieron, en general, sobre toda la esfera de Ewald. Los datos se corrigieron para eliminar los efectos de Lorentz y de polarización y, también, para corregir la absorción empleando un método multiscan aplicado con los programas SADABS<sup>125</sup> o Abspack.<sup>126</sup> Las estructuras se resolvieron por Patterson, o métodos directos, seguidos de procedimientos de Fourier y fueron refinadas por mínimos cuadrados empleando la matriz completa usando el paquete de programas SHELXTL.<sup>127</sup> Para los átomos no desordenados diferentes al hidrógeno se emplearon parámetros de desplazamiento térmico anisótropos. Los átomos de hidrógeno no enlazados directamente al centro 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 ligandos hidruro se localizaron en los mapas de diferencia de Fourier y se refinaron libremente o con la longitud de enlace Os–H restringida ( $1.59(1) \text{ \AA}$  CCDC). 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 para cada cristal se pueden consultar en la web [pubs.acs.org](http://pubs.acs.org) (Capítulo 1: 10.1021/om400188z; Capítulo 2: 10.1021/om100684a; Capítulo 3: 10.1021/om900949j; Capítulo 4: 10.1021/om3006799).

## E.6. Síntesis y caracterización de los nuevos compuestos

### ❖ Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{Bpin})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ (**1**)

Una disolución verde de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.13**, 100 mg, 0.111 mmol) en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se trata con pinacolborano (35  $\mu\text{L}$ , 0.234 mmol). La mezcla se agita durante 2 h a temperatura ambiente en un schlenk provisto con borboteador. Transcurrido este tiempo, la disolución amarilla obtenida se lleva a sequedad. La adición de éter dietílico al residuo resultante provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con éter dietílico (3 x 1 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 94 mg (85 %).



### Análisis Elemental para $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{OsS}$ :

Calculado: C, 53.32; H, 6.51; N, 2.83; S, 3.24.

Encontrado: C, 52.86; H, 6.33; N, 3.00; S, 3.24.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{OsH})$  2098 (d);  $\nu(\text{SO}_3)$  1267 (f);  $\nu(\text{CF}_3)$  1224 (m);  $\nu(\text{CF}_3)$  1149 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  1032 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  634 (f).

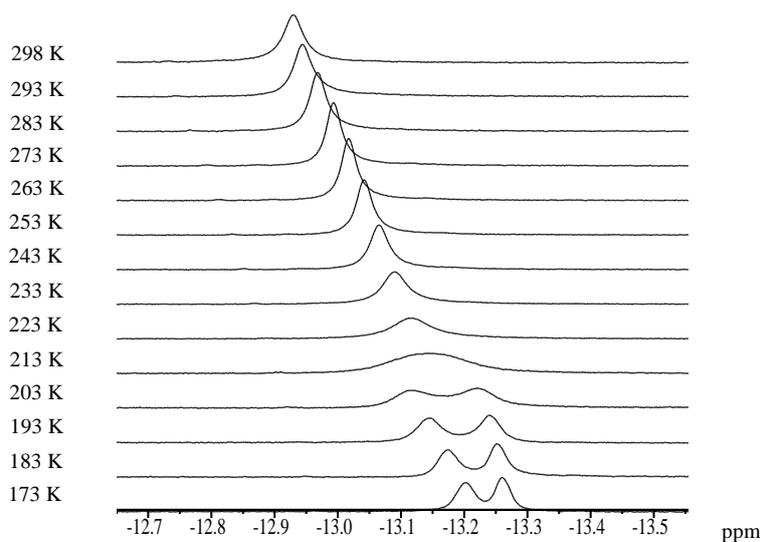
**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.55 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{H}_{p\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 7.42 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 4H,  $\text{H}_{m\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 7.19 (s, 2H, NCH), 5.54 y 5.44 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 5.6$ , 2H cada una, Ph-*p*-cimeno), 2.63 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$ , 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 1.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 1.65 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 1.45 y 1.12 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$ , 12H cada una,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 1.14 (s, 12H;  $\text{CH}_3\text{-Bpin}$ ), 0.87 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), -12.95 (s ancho, 2H, OsH).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 173 K, zona de campo alto):  $\delta$  -13.12 y -13.23 (ambas s, 1H cada una, OsH).

**RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$**  (96.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  36 (s, Bpin).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT más HSQC y HMBC** (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  155.1 (s, NCN), 146.3 (s,  $\text{C}_o$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 137.2 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 131.2 (s,  $\text{C}_p$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 128.8 (s,  $\text{C}_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 126.2 (s, NCH), 125.1 (s,  $\text{C}_m$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 117.6 (s,  $\text{C}_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 89.4 y 86.1 (ambas s, Ph- $p$ -cimeno), 83.8 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -Bpin), 32.3 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno), 29.1 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 26.8 y 23.1 (ambas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 25.4 (s,  $\text{CH}_3$ -Bpin), 23.8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno), 19.6 (s,  $\text{CH}_3$ - $p$ -cimeno).

$\Delta G$  ( $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 10.2, siendo  $T_c = 213$  K y  $\delta\nu = 32$  Hz.

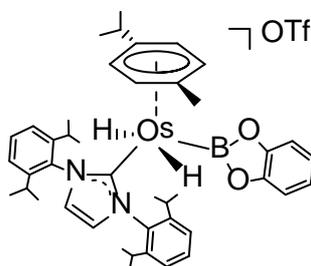


Colección de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable del complejo **1**

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de pentano en una disolución saturada de  $[\text{OsH}_2(\text{Bpin})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**1**) en diclorometano, a baja temperatura, en la caja seca.

❖ **Preparación de  $[\text{OsH}_2(\text{Bcat})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (2)**

Una disolución verde de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.13**, 100 mg, 0.111 mmol) en 4 mL de una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :éter dietílico (1:3) se trata con catecolborano (25  $\mu\text{L}$ , 0.234 mmol). La mezcla se agita durante una noche a temperatura ambiente en un schlenk provisto con borboteador. La suspensión resultante se separa por decantación y se obtiene un precipitado blanco que se lava con éter dietílico (3 x 1 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 76 mg (70 %).



**Análisis Elemental para  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{OsS}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :**

Calculado: C, 50.61; H, 5.47; N, 2.62; S, 3.00.

Encontrado: C, 50.86; H, 5.75; N, 2.77; S, 2.90.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{OsH})$  2130 (d);  $\nu(\text{SO}_3)$  1270 (f);  $\nu(\text{CF}_3)$  1222 (m);  $\nu(\text{CF}_3)$  1142 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  1030 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  635 (f).

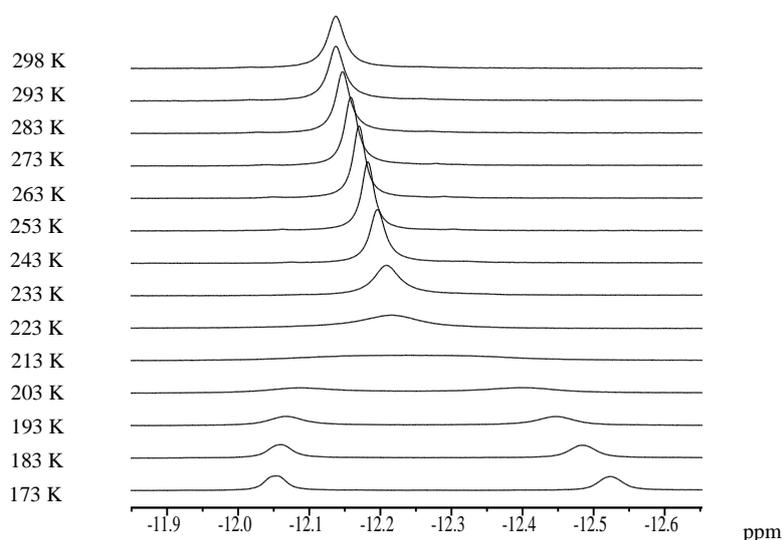
**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.53 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H,  $\text{H}_p\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.37 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 4H,  $\text{H}_m\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.27 (s, 2H, NCH), 7.01 (m, 4H, Bcat), 5.83 (s, 4H, Ph-*p*-cimeno), 2.75 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 1.69 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 1.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 1.18 y 1.14 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 12H cada una,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 0.82 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ) y -12.14 (s ancho, 2H, OsH).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 173 K, zona de campo alto):  $\delta$  -12.05 y -12.53 (s, 1H cada una, OsH).

RMN de  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (96.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  41 (s, Bcat).

RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  153.1 (s, NCN), 150.7 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -Bcat), 146.6 (s,  $\text{C}_o$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 136.8 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 131.4 (s,  $\text{C}_p$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 130.3 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -*p*-cimeno), 126.2 (s, NCH), 125.3 (s,  $\text{C}_m$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 122.3 (s,  $\text{C}_o$ -Bcat), 118.9 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -*p*-cimeno), 111.3 (s,  $\text{C}_m$ -Bcat), 89.4 y 86.8 (ambas s, Ph-*p*-cimeno), 32.7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -*p*-cimeno), 29.1 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 26.7 y 22.4 (ambas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 23.8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -*p*-cimeno), 19.8 (s,  $\text{CH}_3$ -*p*-cimeno).

$\Delta G$  ( $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 9.9, siendo  $T_c = 213$  K y  $\delta\nu = 142$  Hz.

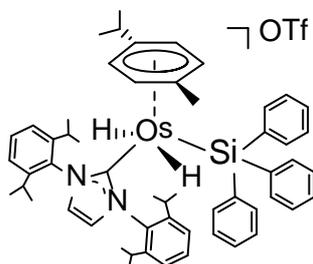


Colección de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable del complejo **2**

### ❖ Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{SiPh}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ (**3**)

Una disolución verde de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.13**, 100 mg, 0.111 mmol) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se trata con  $\text{HSiPh}_3$  (150 mg, 0.576 mmol). La mezcla se agita durante 16 h a temperatura ambiente en un schlenk provisto con borboteador. La disolución marrón obtenida se seca a vacío. La adición de éter dietílico al residuo

resultante provoca la aparición de un sólido blanco que se lava con éter (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 107 mg (87 %).



**Análisis Elemental para C<sub>56</sub>H<sub>67</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>OsSSi:**

Calculado: C, 59.87; H, 6.01; N, 2.49; S, 2.85.

Encontrado: C, 59.96; H, 5.88; N, 2.55; S, 2.71.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{OsH})$  2162 (d) y 2110 (d);  $\nu(\text{SO}_3)$  1276 (f) y 1261 (f);  $\nu(\text{CF}_3)$  1222 (m);  $\nu(\text{CF}_3)$  1144 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  1030 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  632 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  7.71-7.10 (m, 23H, H<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph + H<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph + SiPh<sub>3</sub> + NCH), 6.03, 5.70, 4.98 y 4.24 (todas d, J<sub>H-H</sub> = 5.7, 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 3.45, 2.76, 2.61 y 2.27 (todas sept, J<sub>H-H</sub> = 6.8, 1H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno), 1.67, 1.59, 1.23, 1.14, 1.13, 1.03, 0.86 y -0.20 (todas d, J<sub>H-H</sub> = 6.8, 3H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 0.81 (sept, J<sub>H-H</sub> = 6.3, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 0.73 y 0.23 (ambas d, J<sub>H-H</sub> = 6.3, 3H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), -11.76 y -12.74 (ambas s, 1H cada una, OsH).

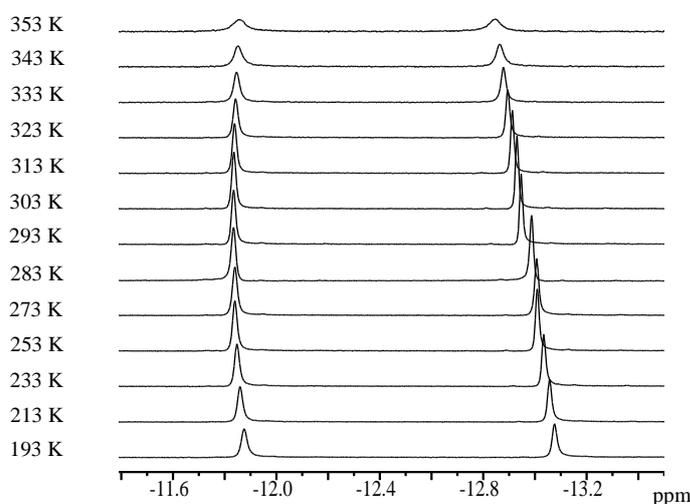
**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 183 K, zona de campo alto):  $\delta$  -11.88 y -13.08 (ambas s, 1H cada una, OsH).

**RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (59.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  9.3 (s, SiPh<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  151.6 (s, NCN), 147.3, 147.0, 146.9 y 145.6 (todas s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 145.4, 132.6, 129.5 y 127.7 (todas anchas, SiPh<sub>3</sub>), 137.5 y 136.8 (ambas s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 131.8 y 131.4

(ambas s,  $C_p$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 136.6 (s ancho, NCH), 130.0 (s,  $C_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 126.8, 126.0, 125.2 y 124.8 (todas s,  $C_m$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 118.5 (s,  $C_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 89.6, 88.6 y 88.2 (todas s, Ph- $p$ -cimeno), 30.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- $p$ -cimeno), 30.3, 29.5, 29.4 y 29.2 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 28.2, 27.4, 26.5, 25.8, 22.6, 22.5, 21.9 y 20.0 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 25.4 y 20.3 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- $p$ -cimeno), 19.4 (s, CH<sub>3</sub>- $p$ -cimeno).

$\Delta G$  (Kcal·mol<sup>-1</sup>) > 16.1, siendo  $T_c > 353$  K y  $\delta\nu = 360$  Hz.



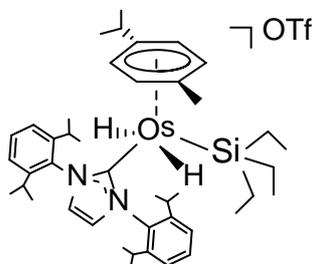
Colección de espectros de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable del complejo **3**

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de pentano en una disolución saturada de [OsH<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)( $\eta^6$ - $p$ -cimeno)(IPr)]OTf (**3**) en diclorometano en la nevera de la caja seca.

#### ❖ Preparación de [OsH<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)( $\eta^6$ - $p$ -cimeno)(IPr)]OTf (**4**)

Una disolución verde de [OsCl( $\eta^6$ - $p$ -cimeno)(IPr)]OTf (**i.13**, 100 mg, 0.111 mmol) en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se trata con HSiEt<sub>3</sub> (39  $\mu$ L, 0.234 mmol). La mezcla se agita durante 10 min a temperatura ambiente en un schlenk provisto con borboteador. La

disolución amarilla resultante se seca a vacío. La adición de éter dietílico al residuo obtenido provoca la aparición de un precipitado blanco que se lava con éter (3 x 1 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 89 mg (82 %).



**Análisis Elemental para  $C_{44}H_{67}F_3N_2O_3OsSSi \cdot CH_2Cl_2$ :**

Calculado: C, 50.78; H, 6.53; N, 2.63; S, 3.01.

Encontrado: C, 50.28; H, 6.31; N, 2.76; S, 3.29.

**IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu(OsH)$  2137 (d);  $\nu(SO_3)$  1259 (f);  $\nu(CF_3)$  1222 (m);  $\nu(CF_3)$  1155 (f);  $\nu(SO_3)$  1028 (f);  $\nu(SO_3)$  639 (f).

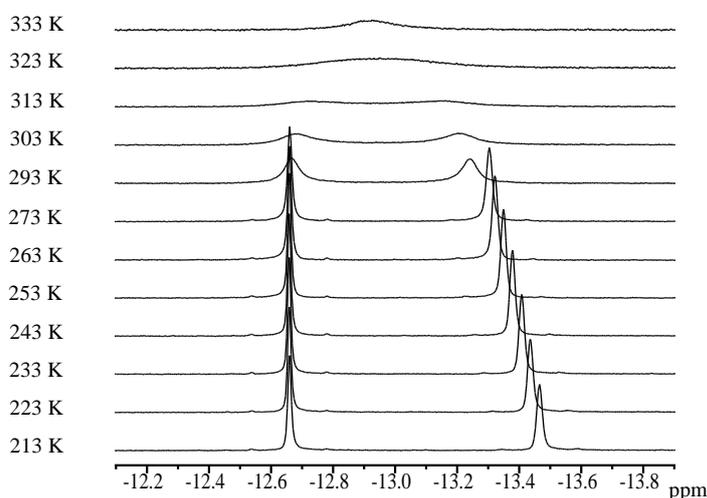
**RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 273 K):  $\delta$  7.57 (t ancho,  $J_{H-H} = 7.2$ , 2H,  $H_p$ -2,6- $iPr_2Ph$ ), 7.43 (m, 4H,  $H_m$ -2,6- $iPr_2Ph$ ), 7.21 (s, 2H, NCH), 5.63, 5.54, 5.41 y 5.31 (todas d,  $J_{H-H} = 5.2$ , 1H cada una, Ph- $p$ -cimeno), 2.94 y 2.27 (ambas anchas, 2H cada una,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $iPr_2Ph$ ), 1.70 (ancha, 1H,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 1.69 (s, 3H,  $CH_3$ - $p$ -cimeno), 1.52 (ancha, 6H,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $iPr_2Ph$ ), 1.45 (d,  $J_{H-H} = 5.2$ , 6H,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $iPr_2Ph$ ), 1.11 (d,  $J_{H-H} = 6.4$ , 12H,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $iPr_2Ph$ ), 0.96 (m, 12H, Si- $CH_2CH_3$  +  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 0.79 (deca,  $J_{H-H} = 7.6$ , 6H, Si- $CH_2$ ), 0.65 (d,  $J_{H-H} = 6.4$ , 3H,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), -12.66 y -13.28 (ambas s, 1H cada una, OsH).

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 213 K, zona de campo alto):  $\delta$  -12.65 y -13.46 (ambas s, 1H cada una, OsH).

**RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (59.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  -1.8 (s, SiEt<sub>3</sub>).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT más HSQC y HMBC (100.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 273 K):**  $\delta$  152.9 (s, NCN), 146.2 (s ancho,  $\text{C}_o$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 136.9 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 131.3 (s ancho,  $\text{C}_p$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 126.5 (s, NCH), 126.1 (s ancho,  $\text{C}_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 125.5 y 124.6 (s ancho,  $\text{C}_m$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 115.2 (s,  $\text{C}_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 89.5, 86.4, 86.3 y 79.5 (todas s, Ph- $p$ -cimeno), 31.8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno), 29.5 y 29.3 (ambas anchas,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 27.5, 26.5 y 22.6 (todas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 24.9 y 22.9 (ambas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno), 19.2 (s,  $\text{CH}_3$ - $p$ -cimeno), 15.8 (s,  $\text{SiCH}_2$ ), 10.7 (s,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ).

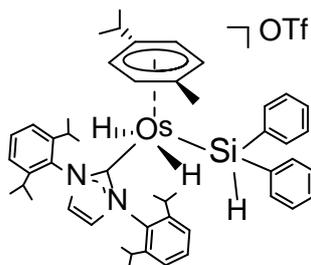
$\Delta G$  ( $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 15.4, siendo  $T_c = 333$  K y  $\delta\nu = 242$  Hz.



Colección de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable del complejo **4**

#### ❖ Preparación de $[\text{OsH}_2(\text{SiHPh}_2)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$ (**5**)

Este complejo se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para **4**, a partir de 100 mg (0.111 mmol) de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.13**) y 46  $\mu\text{L}$  (0.234 mmol) de  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtiene un sólido blanco. Rendimiento: 82 mg (71 %).



**Análisis Elemental para  $C_{50}H_{61}F_3N_2O_3OsSSi$ :**

Calculado: C, 57.45; H, 5.88; N, 2.68; S, 3.07.

Encontrado: C, 57.95; H, 6.33; N, 2.45; S, 2.67.

**IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu(OsH)$  2120 (d);  $\nu(SiH)$  2080 (d);  $\nu(SO_3)$  1277 (f) y 1259 (f);  $\nu(CF_3)$  1221 (m);  $\nu(CF_3)$  1142 (f);  $\nu(SO_3)$  1028 (f);  $\nu(SO_3)$  634 (f).

**RMN de  $^1H$**  (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 273 K):  $\delta$  7.58 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $H_{p-2,6-iPr_2Ph}$ ), 7.37 (d,  $J_{H-H} = 7.6$ , 4H,  $H_{m-2,6-iPr_2Ph}$ ), 7.27 (s, 2H, NCH), 7.30-7.03 (m, 10H, Ph), 6.23 (t,  $J_{H-H} = 2.6$ , 1H, SiH), 5.49 (d,  $J_{H-H} = 5.2$ , 2H, Ph-*p*-cimeno), 5.21 (ancha, 2H, Ph-*p*-cimeno), 2.61 (sept,  $J_{H-H} = 6.8$ , 4H,  $CH(CH_3)_2-2,6-iPr_2Ph$ ), 2.37 (sept,  $J_{H-H} = 6.6$ , 1H,  $CH(CH_3)_2-p$ -cimeno), 2.15 (s, 3H,  $CH_3-p$ -cimeno), 1.33 y 1.10 (d,  $J_{H-H} = 6.8$ , 12H cada una,  $CH(CH_3)_2-2,6-iPr_2Ph$ ), 0.52 (d,  $J_{H-H} = 6.6$ , 6H,  $CH(CH_3)_2-p$ -cimeno), -12.59 (d ancho,  $J_{H-H} = 2.6$ , 2H, OsH).

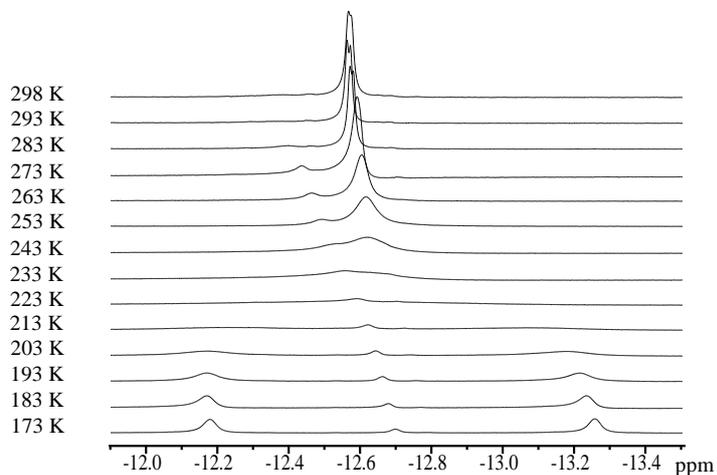
**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 173 K, zona de campo alto):  $\delta$  -12.19 y -13.27 (anchas, 1H cada una, OsH).

**RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$**  (59.6 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K):  $\delta$  -26.4 (s, SiHPh<sub>2</sub>).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -APT más HSQC y HMBC** (100.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 273 K):  $\delta$  150.2 (s, NCN), 145.7 (s,  $C_o-2,6-iPr_2Ph$ ), 140.1 (s ancho,  $C_{ipso-SiPh_2}$ ), 136.9 (s,  $C_{ipso-2,6-iPr_2Ph}$ ), 135.3 (s, SiPh<sub>2</sub>), 131.3 (s,  $C_p-2,6-iPr_2Ph$ ), 129.2 y 127.8 (ambas s, SiPh<sub>2</sub>), 128.8 (s,  $C_{ipso-p}$ -cimeno), 126.4 (s, NCH), 125.1 (s,  $C_m-2,6-iPr_2Ph$ ), 117.9 (s,  $C_{ipso-p}$ -cimeno), 88.3 (s ancho, Ph-*p*-cimeno), 87.8 (s, Ph-*p*-cimeno), 29.3 (s,  $CH(CH_3)_2-2,6-iPr_2Ph$ ), 29.2

(s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -*p*-cimeno), 26.6 y 22.1 (ambas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>Ph), 22.7 (s ancho,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -*p*-cimeno), 20.0 (s,  $\text{CH}_3$ -*p*-cimeno).

$\Delta G$  ( $\text{Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) = 10.5, siendo  $T_c = 233$  K y  $\delta\nu = 324$  Hz.



Colección de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable del complejo **5**

❖ **Preparación de  $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NCCH}_3)_2(\text{IPr})](\text{BF}_4)_2$  (**6**)**

Una mezcla de  $\text{OsCl}_2$ (

**Análisis Elemental para C<sub>41</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Os:**

Calculado: C, 50.83; H, 5.82; N, 5.78.

Encontrado: C, 50.78; H, 5.68; N, 5.69.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{CH}_3\text{CN})$  2323 (d) y 2294 (d);  $\nu(\text{BF}_4)$  1055 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):  $\delta$  7.63 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H, H<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.48 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 4H, H<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.24 (s, 2H, NCH), 5.65 (d,  $J_{\text{H-H}} = 5.4$ , 2H, Ph-*p*-cimeno), 5.49 (d,  $J_{\text{H-H}} = 5.4$ , 2H, Ph-*p*-cimeno), 2.56 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 2.51 (s ancho, 6H, CH<sub>3</sub>CN), 1.19 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno), 1.44 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 1.14 (m, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph + CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K): 146.2 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 145.7 (s, NCN), 137.1 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 132.7 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 128.7 (s, NCH), 126.7 (s, CH<sub>3</sub>CN), 125.5 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 105.6 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 97.5 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 84.2 y 82.4 (ambas s, Ph-*p*-cimeno), 31.4 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 29.7 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 26.4 y 23.0 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 22.9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 19.1 (s, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno), 5.2 (s, CH<sub>3</sub>CN).

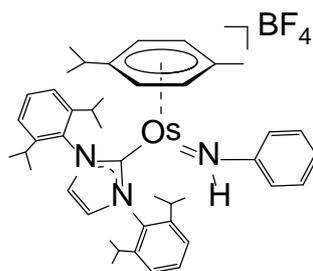
Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de [Os( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(IPr)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**) en diclorometano a temperatura ambiente.

❖ **Preparación de [Os(=NH-Ph)( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(IPr)]BF<sub>4</sub> (**7**):**

Método a: Una disolución amarilla de [Os( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(IPr)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**, 100 mg, 0.103 mmol) en 10 mL diclorometano se trata con anilina (143  $\mu$ L, 1.030 mmol). La mezcla se calienta a 50° C durante 5 días. Transcurrido este tiempo, la suspensión

obtenida se filtra a través de tierra de diatomeas y se seca a vacío. La adición de éter dietílico provoca la aparición de un sólido rojo oscuro que se lava con éter dietílico (4 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 55 mg (60 %).

**Método b:** Una suspensión amarilla de  $[\text{OsCl}(\text{NH}_2\text{-Ph})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**9**, 150 mg, 0.162 mmol) en 8 mL de THF se trata con  ${}^n\text{BuLi}$  (71  $\mu\text{L}$ , 0.178 mmol). La mezcla se agita en baño de hielo durante 30 minutos y se deja alcanzar la temperatura ambiente lentamente. Después, se filtra a través de tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. Se extrae con 10 mL de diclorometano y se lleva a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la aparición de un sólido rojo oscuro que se lava con éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 95 mg (66 %)



#### Análisis Elemental para $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Os}$ :

Calculado: C, 57.90; H, 6.33; N, 4.71.

Encontrado: C, 57.97; H, 6.47; N, 4.40.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH})$  3317 (d);  $\nu(\text{BF}_4)$  1049 (f).

**RMN de  ${}^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 K):  $\delta$  11.69 (s, 1H, NH), 7.55 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H,  $\text{H}_{p\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 7.39 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 4H,  $\text{H}_{m\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 7.31 (s, 2H, NCH), 7.26-7.06 (m, 5H, NH-Ph), 6.0 (d,  $J_{\text{H-H}} = 4.2$ , 2H, Ph-*p*-cimeno), 5.78 (d,  $J_{\text{H-H}} = 5.1$ , 2H, Ph-*p*-cimeno), 2.61 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 2.13 (ancha, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 1.27 y 1.20 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 12H cada una,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 1.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 0.84 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ )

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT más HSQC y HMBC (75.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):** 172.8 (s, NCN), 161.0 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-NH-Ph}}$ ), 146.4 (s,  $\text{C}_{\text{o-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 135.6 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 132.7 (s,  $\text{C}_{\text{p-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 131.0 (s,  $\text{C}_{\text{m-NH-Ph}}$ ), 127.5 (s, NCH), 125.5 (s,  $\text{C}_{\text{m-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}}$ ), 125.2 (s,  $\text{C}_{\text{p-NH-Ph}}$ ), 121.7 (s,  $\text{C}_{\text{o-NH-Ph}}$ ), 91.3 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-}p\text{-cimeno}}$ ), 80.1 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-}p\text{-cimeno}}$ ), 79.8 (s, Ph- $p$ -cimeno), 77.0 (s, Ph- $p$ -cimeno), 32.7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 30.3 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 27.1 y 22.9 (ambas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 23.6 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 19.5 (s,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-cimeno}$ ).

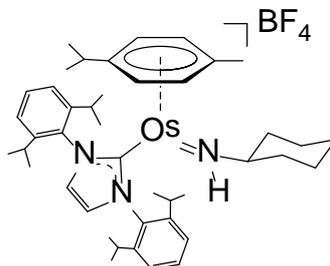
Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de  $[\text{Os}(=\text{NH-Ph})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**7**) en diclorometano a temperatura ambiente.

#### ❖ Preparación de $[\text{Os}(=\text{NH-Cy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$ (**8**)

Método a: Una disolución amarilla de  $[\text{Os}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{NCCH}_3)_2(\text{IPr})](\text{BF}_4)_2$  (**6**, 380 mg, 0.392 mmol) en 10 mL diclorometano se trata con ciclohexilamina (224  $\mu\text{L}$ , 1.960 mmol). La mezcla se calienta a 50 °C durante 5 horas. Transcurrido este tiempo, la suspensión obtenida se filtra a través de tierra de diatomeas y se seca a vacío. La adición de éter dietílico provoca la aparición de un sólido rojo que se lava con éter dietílico (4 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 220 mg (63 %).

Método b: Una suspensión amarilla de  $[\text{OsCl}(\text{NH}_2\text{-Cy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**10**, 200 mg, 0.214 mmol) en 8 mL de THF se trata con  $^n\text{BuLi}$  (95  $\mu\text{L}$ , 0.237 mmol). La mezcla se agita en baño de hielo durante 30 minutos y se deja alcanzar la temperatura ambiente lentamente. Después, se filtra a través de tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. Se extrae con 10 mL de diclorometano y se lleva a sequedad. La adición de

éter dietílico provoca la aparición de un sólido rojo que se lava con éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 111 mg (58 %).



**Análisis Elemental para  $C_{43}H_{62}BF_4N_3Os \cdot 0.5CH_2Cl_2$ :**

Calculado: C, 55.55; H, 6.75; N, 4.47.

Encontrado: C, 56.03; H, 6.24; N, 4.01.

**IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu(NH)$  3323 (d);  $\nu(BF_4)$  1049 (f).

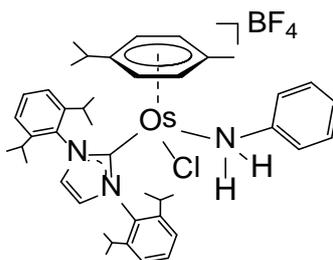
**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 243 K):  $\delta$  11.67 (d,  $J_{H-H} = 7.8$ , 1H, NH), 7.59 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $H_p$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 7.41 (d,  $J_{H-H} = 7.6$ , 4H,  $H_m$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 7.21 (s, 2H, NCH), 5.45-5.35 (m, 4H, Ph- $p$ -cimeno), 2.80-2.64 (m, 1H, NH- $CH_\alpha$ -Cy), 2.60 (sept,  $J_{H-H} = 6.8$ , 4H,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 1.99 (sept,  $J_{H-H} = 6.9$ , 1H,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 1.80 (s, 3H,  $CH_3$ - $p$ -cimeno), 1.66-1.49 (m, 5H, Cy), 1.40 y 1.15 (ambas d,  $J_{H-H} = 6.8$ , 12H cada una,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 1.04 (d,  $J_{H-H} = 6.9$ , 6H,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 0.76-0.61 (m, 5H, Cy).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 293 K): 169.7 (s, NCN), 146.5 (s,  $C_o$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 136.3 (s,  $C_{ipso}$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 131.8 (s,  $C_p$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 126.7 (s, NCH), 125.4 (s,  $C_m$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 98.2 (s,  $C_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 85.7 (s,  $C_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 79.6 (s,  $C_\alpha$ -NH $_2$ -Cy), 77.2 (s, Ph- $p$ -cimeno), 74.6 (s, Ph- $p$ -cimeno), 35.6 (s, NH-Cy), 32.5 (s,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 29.7 (s,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 26.7 y 23.0 (ambas s,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 25.8 y 25.7 (s, NH-Cy), 23.8 (s,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 20.0 (s,  $CH_3$ - $p$ -cimeno).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de  $[\text{Os}(=\text{NH-Cy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**8**) en diclorometano a temperatura ambiente.

❖ **Preparación de  $[\text{OsCl}(\text{NH}_2\text{-Ph})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**9**):**

Una disolución verde de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**i.13**, 300 mg, 0.336 mmol) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se trata con anilina (77  $\mu\text{L}$ , 0.672 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. La disolución roja obtenida se seca a vacío. La adición de éter dietílico provoca la aparición de un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (3 x 2 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 283 mg (91 %).



**Análisis Elemental para  $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{BClF}_4\text{N}_3\text{Os}\cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :**

Calculado: C, 53.81; H, 6.02; N, 4.33.

Encontrado: C, 53.77; H, 6.01; N, 3.83.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{NH}_2)$  3319 y 3249 (d);  $\nu(\text{BF}_4)$  1060 (f).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K):  $\delta$  7.62 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{H}_p\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.50 y 7.42 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H cada una,  $\text{H}_m\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.28 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{H}_m\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ), 7.17 (s, 2H, NCH), 7.16 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H,  $\text{H}_p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ), 6.78 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H,  $\text{H}_o\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ), 5.58, 5.11, 4.05 y 3.95 (todas anchas, 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 5.10 y 4.06 (ambas anchas, 1H cada una,  $\text{NH}_2\text{-Ph}$ ), 3.21 y 2.79 (ambas anchas, 2H cada una,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 2.36 (ancha, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}p\text{-cimeno}$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-}$

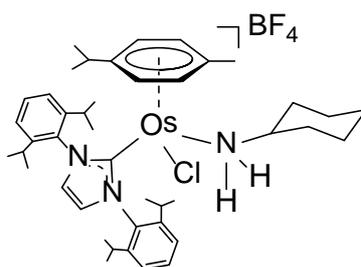
cimeno), 1.44 (ancha, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 1.21 y 1.06 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 6H cada una,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 1.00 y 0.93 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 3H cada una,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT más HSQC y HMBC (125.7 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K):**  $\delta$  150.2 (s, NCN), 145.9 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-NH}_2\text{-Ph}}$ ), 145.8 (s,  $\text{C}_o$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 144.9 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-2,6-}i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 132.1 (s,  $\text{C}_p$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 129.5 (s,  $\text{C}_m$ -NH<sub>2</sub>-Ph), 126.9 (s, NCH), 126.5 (s,  $\text{C}_p$ -NH<sub>2</sub>-Ph), 125.1 y 124.8 (s,  $\text{C}_m$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 119.7 (s,  $\text{C}_o$ -NH<sub>2</sub>-Ph), 115.6 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-}p}$ -cimeno), 82.2 (s,  $\text{C}_{\text{ipso-}p}$ -cimeno), 86.2, 77.2, 73.9 y 59.5 (todas s, Ph- $p$ -cimeno), 30.5 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno), 29.1 y 28.7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 27.3, 26.5 y 22.8 (todas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 24.3 y 18.0 (ambas s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - $p$ -cimeno), 19.8 (s,  $\text{CH}_3$ - $p$ -cimeno).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de  $[\text{OsCl}(\text{NH}_2\text{-Ph})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**9**) en diclorometano a temperatura ambiente.

#### ❖ Preparación de $[\text{OsCl}(\text{NH}_2\text{-Cy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$ (**10**):

Este complejo se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para **9** a partir de 250 mg (0.280 mmol) de  $[\text{OsCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**i.13**) y 64  $\mu\text{L}$  (0.560 mmol) de ciclohexilamina en 8 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtiene un sólido amarillo. Rendimiento: 248 mg (95 %).



**Análisis Elemental para  $C_{43}H_{63}BClF_4N_3Os \cdot 1CH_2Cl_2$ :**

Calculado: C, 51.84; H, 6.43; N, 4.12.

Encontrado: C, 51.57; H, 6.48; N, 3.97.

**IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu(NH_2)$  3316 y 3252 (d);  $\nu(BF_4)$  1059 (f).

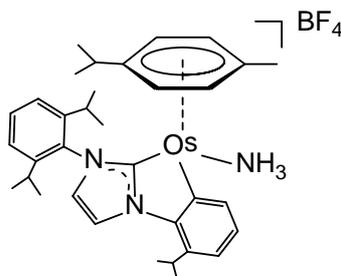
**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 233 K):  $\delta$  7.65 (t,  $J_{H-H} = 7.5$ , 2H,  $H_p$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 7.48 y 7.44 (ambas d,  $J_{H-H} = 7.5$ , 2H cada una,  $H_m$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 7.14 y 6.93 (ambas s, 1H cada una, NCH), 5.85 y 5.16 (ambas d,  $J_{H-H} = 5.4$ , 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 5.57 y 3.92 (ambas d,  $J_{H-H} = 5.0$ , 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 3.24 (m, 1H,  $NH_2-CH_\alpha-Cy$ ), 3.22, 2.99, 2.72 y 2.61 (todas m, 1H cada una,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 3.05 y 2.73 (ambas anchas, 1H cada una,  $NH_2-Cy$ ), 2.39 (m, 1H,  $CH(CH_3)_2$ -*p*-cimeno), 2.27 (s, 3H,  $CH_3$ -*p*-cimeno), 1.95, 1.54, 1.51, 1.44, 1.20, 1.13, 1.05, 0.95, 0.46 y 0.27 (m, 10H, Cy), 1.26, 1.17, 1.10 y 0.95 (d,  $J_{H-H} = 6.8$ , 6H cada una,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 1.35-0.94 (m, 30H,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$  +  $CH(CH_3)_2$ -*p*-cimeno).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 243 K):  $\delta$  169.1 (s, NCN), 147.3, 145.9, 145.0 y 143.1 (todas s,  $C_o$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 135.2 y 129.2 (ambas s,  $C_{ipso}$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 132.0 y 131.9 (s,  $C_p$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 127.5 y 126.9 (ambas s, NCH), 126.8, 124.9, 124.8 y 124.0 (todas s,  $C_m$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 114.7 y 81.1 (ambas s,  $C_{ipso}$ -*p*-cimeno), 84.2, 78.4, 70.6 y 61.4 (todas s, Ph-*p*-cimeno), 64.9 (s,  $C_\alpha$ - $NH_2$ -Cy), 35.8 y 33.1 (ambas s,  $NH_2$ -Cy), 30.2 (s,  $CH(CH_3)_2$ -*p*-cimeno), 29.2, 28.5, 28.1 y 27.8 (todas s,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 29.4, 28.9, 28.0, 26.7, 26.1, 25.8, 25.6 y 24.2 (todas s,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 24.7, 24.4 y 24.3 (s,  $NH_2$ -Cy), 19.2 (s,  $CH_3$ -*p*-cimeno), 18.0 y 15.1 (ambas s,  $CH(CH_3)_2$ -*p*-cimeno),

## ❖ Preparación del compuesto con el ligando IPr metalado



Una suspensión de  $[\text{Os}(=\text{NH-Cy})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{BF}_4$  (**8**, 350 mg, 0.392 mmol) en 10 mL de THF se trata con  $\text{H}_2\text{O}$  (14  $\mu\text{L}$ , 0.783 mmol). La mezcla se calienta a 100 °C durante 4 días en un schlenk equipado con cierre de teflón. Transcurrido este tiempo, se filtra a través de tierra de diatomeas y la disolución obtenida se concentra hasta 0.1 mL. La adición de éter dietílico provoca la formación de un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (4 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 170 mg (57 %).

Análisis Elemental para  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Os}$ :

Calculado: C, 52.77; H, 5.99; N, 5.43.

Encontrado: C, 52.32; H, 5.59; N, 5.13.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{NH}_3)$  3258 (d);  $\nu(\text{BF}_4)$  1048 (f).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):  $\delta$  7.95 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2.2$ , 1H, NCH), 7.79 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H,  $\text{H}_m\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.66 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H,  $\text{H}_p\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.48 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H,  $\text{H}_m\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.46 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H,  $\text{H}_m\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 7.15 (d,  $J_{\text{H-H}} = 2.2$ , 1H, NCH), 7.11 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H,  $\text{H}_m\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 6.98 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H,  $\text{H}_p\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 5.73 y 5.30 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.0$ , 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 4.48 y 4.26 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 5.2$ , 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 2.60 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 2.59 (ancha, 3H,  $\text{NH}_3$ ), 2.25 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.3$ , 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$ ), 2.07 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}2,6\text{-}$

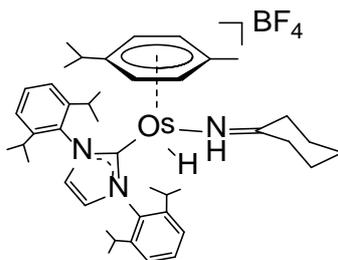
<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 2.05 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno), 1.47, 1.42, 1.38 y 1.04 (todas d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.6, 3H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 1.26 y 1.24 (ambas d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.3, 3H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 0.94 y 0.43 (ambas d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.9, 3H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):** 171.2 (s, OsC<sub>NHC</sub>), 146.9 (s, OsC<sub>Ph</sub>), 146.8, 146.6 y 145.4 (todas s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 139.9 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 131.2 y 126.7 (ambas s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 124.6, 124.3 y 122.3 (todas s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 124.2 y 119.4 (ambas s, NCH), 98.4 y 90.6 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 89.7, 82.9, 82.1 y 68.4 (todas s, Ph-*p*-cimeno), 30.9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 28.9, 28.8 y 28.7 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 26.5, 24.6, 23.9, 23.7, 23.2 y 22.4 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 24.5 y 20.4 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 18.4 (s, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de pentano en una disolución saturada de  $[\text{Os}\{\text{CCHCHCHC}(\text{Pr})\text{CNCHCHN}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2)\text{C}\}(\text{NH}_3)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]\text{BF}_4$  (11) en diclorometano a temperatura ambiente.

❖ **Preparación de [OsH(NH=C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]BF<sub>4</sub> (12):**

Una disolución de [Os(=NH-Cy)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]BF<sub>4</sub> (8, 260 mg, 0.289 mmol) en 10 mL diclorometano se calienta a 50 °C durante una noche. Se filtra a través de tierra de diatomeas y se lleva a sequedad. La adición de éter dietílico causa la formación de un sólido naranja que se lava con éter dietílico (4 x 5 mL). Rendimiento: 201 mg (77 %).



**Análisis Elemental para C<sub>43</sub>H<sub>62</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Os:**

Calculado: C, 57.51; H, 6.96; N, 4.68.

Encontrado: C, 57.85; H, 6.67; N, 4.41.

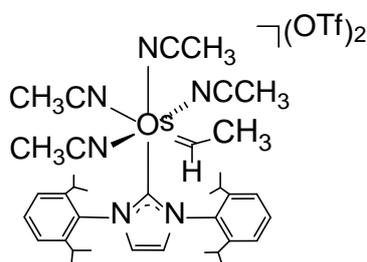
**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ (NH) 3319 (d);  $\nu$ (OsH) 2159 (d);  $\nu$ (BF<sub>4</sub>) 1048 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):  $\delta$  11.65 (s ancho, 1H, NH), 7.59 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H, H<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.40 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 4H, H<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.22 (s, 2H, NCH), 5.42 y 5.39 (ambas anchas, 4H, Ph-*p*-cimeno), 2.60 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 1.99 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno), 2.05, 2.03, 1.79, 1.61 y 1.59 (anchas, 5H, NH-Cy), 1.39 y 1.14 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 12H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 1.03 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 1.36, 1.30, 1.15, 0.92 y 0.68 (anchas, 5H, NH-Cy), -8.75 (s, 1H, OsH).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K): 169.5 (s, NCN), 145.8 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 136.0 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 131.5 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 126.5 (s, NCH), 125.2 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 97.8 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 85.5 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 79.3 (s, C<sub>α</sub>-NH-Cy), 76.8 (s, Ph-*p*-cimeno), 74.3 (s, Ph-*p*-cimeno), 35.3, 30.9, 25.5, 24.9 y 24.6 (s, NH-Cy), 32.3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 29.4 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 26.5 y 22.8 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 23.5 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 19.9 (s, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno).

❖ **Preparación de  $[\text{Os}(=\text{CHCH}_3)(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (13):**

Un Fisher-Porter se carga con una disolución azul de  $[\text{Os}(=\text{CHPh})(\text{NCCH}_3)_4(\text{IPr})](\text{OTf})_2$  (**i.46**, 300 mg, 0.265 mmol) en 20 ml de diclorometano. El sistema se presuriza a 2 atm de propileno y se calienta a 40 °C durante 2 h. La disolución rosa resultante se filtra sobre tierra de diatomeas y se lleva a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido rosa que se lava con éter dietílico (3 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 240 mg (85 %).



**Análisis Elemental para  $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{OsS}_2$ :**

Calculado: C, 43.81; H, 4.90; N, 7.86; S, 6.00.

Encontrado: C, 43.73; H, 5.15; N, 7.69; S, 6.29.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{CH}_3\text{CN})$  2303 y 2283 (d);  $\nu(\text{SO}_3)$  1261 (f);  $\nu(\text{CF}_3)$  1224 (m);  $\nu(\text{CF}_3)$  1150 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  1029 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  637 (f).

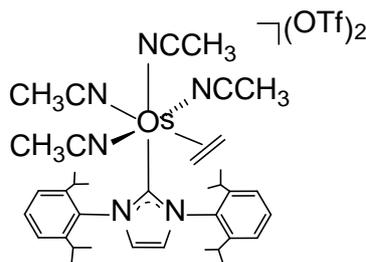
**RMN de  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):  $\delta$  19.90 (c,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 1H,  $\text{Os}=\text{CH}$ ), 7.6-7.4 (6H, Ph), 7.12 (s, 2H, NCH), 2.91, 2.49 y 2.24 (todas s, 12H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2.52 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.43 y 1.15 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.01 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.9$ , 3H,  $\text{Os}=\text{CHCH}_3$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):  $\delta$  303.0 (s,  $\text{Os}=\text{CH}$ ), 159.9 (s, NCN), 146.6 y 146.4 (ambas s,  $\text{C}_o$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 137.2 (s,  $\text{C}_{ipso}$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 132.4 (s,  $\text{C}_p$ -2,6- $i$ -Pr $_2$ Ph), 130.9, 123.3 y 120.9 (todas s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 124.8

(s,  $C_m$ -2,6- $i$ Pr<sub>2</sub>Ph), 124.6 (s, NCH), 120.6 (c,  $J_{C-F} = 320.2$ , CF<sub>3</sub>), 49.5 (s, Os=CHCH<sub>3</sub>), 29.2 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 y 22.7 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.8, 3.9 y 3.7 (todas s, CH<sub>3</sub>CN).

❖ **Preparación de [Os( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (14):**

En un Fisher-Porter se introduce una disolución azul de [Os(=CHPh)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**i.46**, 300 mg, 0.277 mmol) en 20 mL de diclorometano. El sistema se presuriza a 3 atm de etileno y se calienta a 60 °C durante 16 h. La disolución incolora que se obtiene se filtra sobre tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico causa la precipitación de un sólido blanco que se lava con éter dietílico (3 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 260 mg (88 %).



**Análisis Elemental para C<sub>39</sub>H<sub>52</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>OsS<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 43.81; H, 4.90; N, 7.86; S, 6.00.

Encontrado: C, 44.02; H, 4.56; N, 8.08; S, 6.23.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ (CH<sub>3</sub>CN) 2280 (d);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1262 (f);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1223 (m);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1151 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1030 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 639 (f).

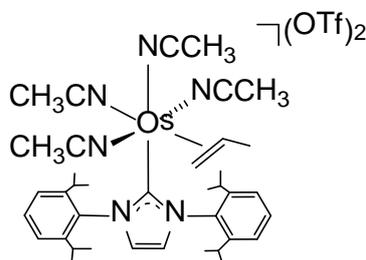
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $\delta$  7.5-7.3 (6H, Ph), 7.33 (s, 2H, NCH), 3.17 (s, 4H, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 2.90 y 2.56 (ambas m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72, 2.46 y 1.98 (todas s, 12H, CH<sub>3</sub>CN), 1.38, 1.28, 1.12 y 1.09 (todas d,  $J_{H-H} = 6.8$ , 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $\delta$  146.4 y 145.6 (ambas s, C<sub>o</sub>-2,6- $i$ Pr<sub>2</sub>Ph), 144.3 (s, NCN), 136.1 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6- $i$ Pr<sub>2</sub>Ph), 131.8

(s,  $C_p$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 127.5 (s, NCH), 124.8 y 124.0 (ambas s,  $C_m$ -2,6- $i$ -Pr<sub>2</sub>Ph), 122.7, 122.1 y 119.2 (todas s, CH<sub>3</sub>CN), 120.5 (q,  $J_{C-F}$  = 320.2, CF<sub>3</sub>), 53.3 (s, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 28.9 y 28.7 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5, 25.3, 21.9 y 21.5 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.6, 3.8 y 3.5 (todas s, CH<sub>3</sub>CN).

❖ **Preparación de [Os( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (15):**

Un Fisher-Porter se carga con una disolución azul de [Os(=CHPh)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**i.46**, 300 mg, 0.265 mmol) en 20 mL de diclorometano. El sistema se presuriza a 2 atm de etileno y se calienta a 40 °C durante 2 h. La disolución incolora resultante se filtra sobre tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido blanco que se lava con éter dietílico (3 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 230 mg (80 %).



**Análisis Elemental para C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>OsS<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 44.35; H, 5.02; N, 7.76; S, 5.92.

Encontrado: C, 43.97; H, 5.25; N, 7.91; S, 6.03.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ (CH<sub>3</sub>CN) 2279 (d);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1260 (f);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1222 (m);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1145 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1029 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 636 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $\delta$  7.5-7.3 (6H, Ph), 7.03 (s, 2H, NCH), 3.81 (ddc,  $J_{H-H}$  = 12.8, 8.8 y 6.0, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.13 (d,  $J_{H-H}$  = 8.8, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.99 (d,  $J_{H-H}$  = 12.8, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.88 y 2.58 (ambas m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.83, 2.64, 2.09 y

2.07 (todas s, 12H, CH<sub>3</sub>CN), 1.48 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.0$ , 3H, =CHCH<sub>3</sub>), 1.42, 1.41, 1.32, 1.27, 1.19, 1.18, 1.05 y 1.03 (todas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

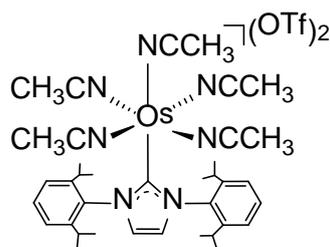
**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $\delta$  146.3, 146.2, 145.4 y 145.2 (todas s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 145.5 (s, NCN), 136.4 y 136.2 (ambas s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 131.8 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 127.4 y 127.3 (ambas s, NCH), 125.2, 125.1, 124.1 y 124.0 (todas s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 122.8, 121.4, 120.1 y 119.7 (todas s, CH<sub>3</sub>CN), 120.4 (c,  $J_{\text{C-F}} = 320.2$ , CF<sub>3</sub>), 72.6 (s, CHCH<sub>2</sub>), 52.6 (s, CHCH<sub>2</sub>), 29.4, 29.3, 29.0 y 28.7 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.3, 26.2, 26.0, 25.9, 23.1, 22.9, 22.3 y 22.2 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (s, CHCH<sub>3</sub>), 5.6, 4.7, 4.6 y 4.4 (todas s, CH<sub>3</sub>CN).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de [Os( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**15**) en diclorometano.

#### ❖ Preparación de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**16**):

Método a: Una disolución incolora de [Os( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**14**, 300 mg, 0.277 mmol) en 10 mL de CH<sub>3</sub>CN se calienta a 80 °C durante 16 h. La disolución resultante se filtra a través de tierra de diatomeas y se lleva a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la aparición de un precipitado blanco que se lava con éter dietílico (3 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 280 mg (93 %).

Método b: Una disolución incolora de [Os( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**15**, 250 mg, 0.231 mmol) en 10 mL de CH<sub>3</sub>CN se calienta a 80 °C durante 16 h. La disolución incolora resultante se filtra sobre tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido blanco que se lava con éter dietílico (3 x 4 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 225 mg (90 %).



**Análisis Elemental para C<sub>39</sub>H<sub>51</sub>F<sub>6</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>OsS<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 43.28; H, 4.75; N, 9.06; S, 5.92.

Encontrado: C, 42.89; H, 4.58; N, 9.23; S, 6.19.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(\text{CH}_3\text{CN})$  2280 (d);  $\nu(\text{SO}_3)$  1262 (f);  $\nu(\text{CF}_3)$  1223 (m);  $\nu(\text{CF}_3)$  1148 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  1029 (f);  $\nu(\text{SO}_3)$  637 (f).

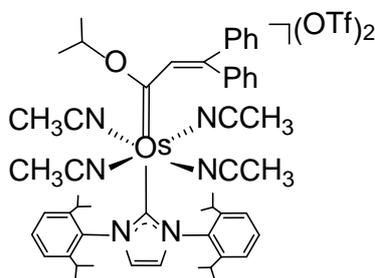
**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $\delta$  7.5-7.3 (6H, Ph), 6.94 (s, 2H, NCH), 2.74 (s, 6H, CH<sub>3</sub>CN), 2.72 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN), 2.14 (s, 6H, CH<sub>3</sub>CN), 1.37 y 1.18 (ambas d,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$ , 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):  $\delta$  151.3 (s, NCN), 146.1 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 137.2 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 131.3 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 126.3 (s, NCH), 124.1 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 120.4 (c,  $J_{\text{C-F}} = 320.1$ , CF<sub>3</sub>), 119.3, 118.5 y 118.4 (todas s, CH<sub>3</sub>CN), 28.9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 y 22.7 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.6, 4.3 y 3.4 (todas s, CH<sub>3</sub>CN).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de la sal de BF<sub>4</sub> de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**16**) en diclorometano. La sal de BF<sub>4</sub> de este compuesto se prepara siguiendo el procedimiento descrito para la sal de OTf a partir de la sal de BF<sub>4</sub> de [Os( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**14**).

❖ **Preparación de [Os{=C(O<sup>i</sup>Pr)CH=CPh<sub>2</sub>}(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (17):**

Una disolución de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (16, 100 mg, 0.093 mmol) y 1,1-difenil-2-propin-1-ol (43 mg, 0.208 mmol) en 8 mL de isopropanol se calienta a reflujo durante 7 h. La disolución naranja-rojiza resultante se filtra a través de tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido naranja brillante que se lava con éter dietílico (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 88 mg (73 %).



**Análisis Elemental para C<sub>55</sub>H<sub>66</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>OsS<sub>2</sub>•3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 45.05; H, 4.69; N, 5.4; S, 4.15.

Encontrado: C, 45.49; H, 4.67; N, 5.4; S, 4.17.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ (CH<sub>3</sub>CN) 2330 (d);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1272 (f);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1225 (m);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1152 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1017 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 638 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):  $\delta$  7.55 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, H<sub>p-2,6</sub>-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.46 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 4H, H<sub>m-2,6</sub>-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.42-7.35 (4H, H<sub>m</sub>-Ph), 7.32 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H, H<sub>p</sub>-Ph), 7.06 (s, 2H, NCH), 6.92 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 4H, H<sub>o</sub>-Ph), 6.30 (s, 1H, CH=CPh<sub>2</sub>), 5.16 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.0$ , 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.79 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.7$ , 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72 y 2.08 (ambas anchas, 6H cada una, CH<sub>3</sub>CN), 1.39 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.7$ , 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y 1.20-1.13 (m, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

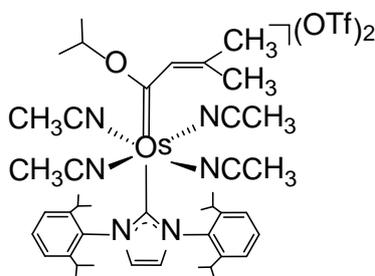
**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K): 283.8 (s, Os=C), 166.7 (s, NCN), 146.7 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 141.2 (s, C<sub>ipso</sub>-Ph), 139.2 (s, C<sub>ipso</sub>-

Ph), 139.0 (s, CH=CPh<sub>2</sub>), 137.7 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 135.3 (s, CH=CPh<sub>2</sub>), 132.1 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 130.5 (s, C<sub>m</sub>-Ph), 129.9 (s, C<sub>p</sub>-Ph), 129.5 (s, C<sub>o</sub>-Ph), 129.4 (s, C<sub>m</sub>-Ph), 129.1 (s, C<sub>p</sub>-Ph), 129.0 (s, C<sub>o</sub>-Ph), 127.7 (s, NCH), 125.0 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 120.7 (ancha s, CH<sub>3</sub>CN), 85.6 (s, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.2 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (s, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.7 (s, CH<sub>3</sub>CN).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de la sal de BF<sub>4</sub> de [Os{=C(O<sup>i</sup>Pr)CH=CPh<sub>2</sub>}(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**17**) en diclorometano. La sal de BF<sub>4</sub> de este compuesto se prepara siguiendo el procedimiento descrito para la sal de OTf a partir de la sal de BF<sub>4</sub> de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**16**).

❖ **Preparación de [Os{=C(O<sup>i</sup>Pr)CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**18**):**

Una disolución de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**16**, 100 mg, 0.093 mmol) y 2-metil-3-butin-2-ol (27.3 mg, 0.325 mmol) en 8 mL de isopropanol se calienta a reflujo durante 3 días. La disolución amarilla resultante se filtra a través de tierra de diatomeas y se lleva a sequedad. La adición de éter dietílico causa la precipitación de un sólido amarillo-marrón que se lava con éter dietílico (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 44 mg (40 %).



**Análisis Elemental para  $C_{45}H_{62}F_6N_6O_7OsS_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ :**

Calculado: C, 42.21; H, 4.97; N, 6.28; S, 4.80.

Encontrado: C, 42.71; H, 5.00; N, 6.58; S, 5.30.

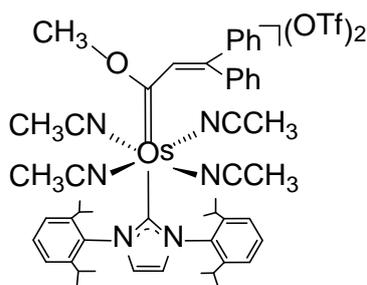
**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu(CH_3CN)$  2333 (d);  $\nu(SO_3)$  1270 (f);  $\nu(CF_3)$  1219 (m);  $\nu(CF_3)$  1151 (f);  $\nu(SO_3)$  1030 (f);  $\nu(SO_3)$  638 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):  $\delta$  7.59-7.40 (6H, H<sub>m</sub>+H<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 6.92 (s, 2H, NCH), 5.72 (s, 1H, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.27 (sept, J<sub>H-H</sub> = 6.0, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.79 (sept, J<sub>H-H</sub> = 7.0, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.68 y 2.19 (ambas anchas, 6H cada una, CH<sub>3</sub>CN), 1.85 (s, 3H, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42-1.16 (m, 30H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K): 289.3 (s, Os=C), 167.2 (s, NCN), 146.6 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 137.8 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 134.4 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 133.7 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 132.1 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 127.5 (s, NCH), 125.0 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 120.4 (s ancho, CH<sub>3</sub>CN), 83.7 (s, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.9 y 23.3 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.9 (s, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.6 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.5 (s, CH<sub>3</sub>CN).

❖ **Preparación de [Os{=C(OMe)CH=CPh<sub>2</sub>}(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (19):**

Una disolución de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**16**, 100 mg, 0.093 mmol) y 1,1-difenil-2-propin-1-ol (75 mg, 0.326 mmol) en 8 mL de metanol se calienta a reflujo durante 6 h. La disolución naranja rojiza se filtra a través de tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido naranja-rojizo que se lava con éter dietílico (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 73 mg (62 %).



**Análisis Elemental para  $C_{53}H_{62}F_6N_6O_7OsS_2 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ :**

Calculado: C, 49.20; H, 4.86; N, 6.43; S, 4.91.

Encontrado: C, 48.74; H, 4.86; N, 6.48; S, 4.96.

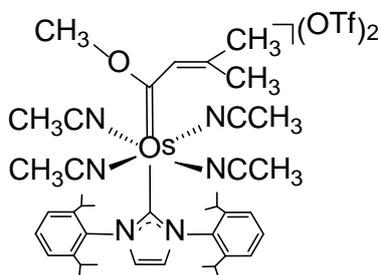
**IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu(CH_3CN)$  2330 (d);  $\nu(SO_3)$  1270 (f);  $\nu(CF_3)$  1223 (m);  $\nu(CF_3)$  1153 (f);  $\nu(SO_3)$  1018 (f);  $\nu(SO_3)$  636 (f).

**RMN de  $^1H$**  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 293 K):  $\delta$  7.53 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $H_p$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 7.44 (d,  $J_{H-H} = 7.6$ , 4H,  $H_m$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 7.43-7.40 (m, 6H, Ph), 7.29 (t,  $J_{H-H} = 7.8$ , 2H, Ph), 7.07 (s, 2H, NCH), 6.86 (d,  $J_{H-H} = 7.8$ , 2H, Ph), 6.29 (s, 1H,  $CH=CPh_2$ ), 3.82 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.78 (sept,  $J_{H-H} = 6.8$ , 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.70 y 2.06 (ambas anchas, 6H cada una,  $CH_3CN$ ), 1.36 y 1.19 (d,  $J_{H-H} = 6.8$ , 12H cada una,  $CH(CH_3)_2$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 293 K): 285.1 (s, Os=C), 166.9 (s, NCN), 146.3 (s,  $C_o$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 141.1 (s,  $C_{ipso}$ -Ph), 140.5 (s,  $C_{ipso}$ -Ph), 139.3 (s,  $CH=CPh_2$ ), 137.3 (s,  $C_{ipso}$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 135.7 (s,  $CH=CPh_2$ ), 131.8 (s,  $C_p$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 130.4 (s,  $C_m$ -Ph), 129.7 (s,  $C_p$ -Ph), 129.4 (s,  $C_o$ -Ph), 129.3 (s,  $C_m$ -Ph), 129.1 (s,  $C_p$ -Ph), 128.4 (s,  $C_o$ -Ph), 127.3 (s, NCH), 124.6 (s,  $C_m$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 120.4 (s ancho,  $CH_3CN$ ), 67.8 (s,  $OCH_3$ ), 29.1 (s,  $CH(CH_3)_2$ ), 25.6 y 23.1 (ambas s,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.7 (s,  $CH_3CN$ ).

❖ **Preparación de [Os{=C(OMe)CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(NCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**20**):**

Una disolución de [Os(NCCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(IPr)](OTf)<sub>2</sub> (**16**, 100 mg, 0.093 mmol) y 2-metil-3-butin-2-ol (23.5 mg, 0.279 mmol) en 8 mL de metanol se calienta a reflujo durante 2 días. La disolución amarilla-naranja obtenida se filtra a través de tierra de diatomeas y se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la precipitación de un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (3 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 84 mg (79 %).



**Análisis Elemental para C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>OsS<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 45.33; H, 5.13; N, 7.37; S, 5.63.

Encontrado: C, 45.58; H, 5.63; N, 7.43; S, 5.20.

**IR (cm<sup>-1</sup>):**  $\nu$ (CH<sub>3</sub>CN) 2330 (d);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1273 (f);  $\nu$ (CF<sub>3</sub>) 1223 (m);  $\nu_a$ (CF<sub>3</sub>) 1148 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 1032 (f);  $\nu$ (SO<sub>3</sub>) 638 (f).

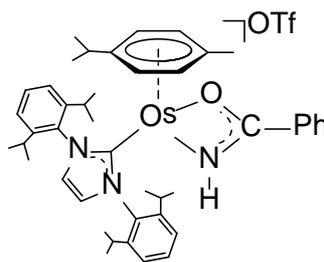
**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):  $\delta$  7.54 (t,  $J_{H-H} = 7.2$ , 2H, H<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.43 (d,  $J_{H-H} = 7.2$ , 4H, H<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 7.03 (s, 2H, NCH), 5.67 (s, 1H, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.37 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.75 (sept,  $J_{H-H} = 6.8$ , 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.72 y 2.12 (ambas anchas, 6H cada una, CH<sub>3</sub>CN), 1.85 (s, 3H, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.46 (s, 3H, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.36 y 1.16 (ambas d,  $J_{H-H} = 6.8$ , 12H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC** (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K): 290.9 (s, Os=C), 167.4 (s, NCN), 146.5 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 137.9 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 134.6 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 134.1 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 132.0 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 127.6 (s, NCH), 124.9

(s,  $C_m$ -2,6- $i$ Pr<sub>2</sub>Ph), 120.5 (ancha s, CH<sub>3</sub>CN), 66.4 (s, OCH<sub>3</sub>), 29.3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.0 y 23.3 (ambas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.4 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.5 (s, CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.5 (s, CH<sub>3</sub>CN).

❖ **Preparación de [Os{κ<sup>2</sup>-O,N-NHC(O)Ph}(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (21)**

Una disolución de [Os(OH)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**i.15**, 100 mg, 0.114 mmol) en 0.5 mL de benzonitrilo se agita durante 2.5 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la adición de pentano sobre la disolución naranja obtenida, causa la formación de un aceite marrón que se lava varias veces con pentano hasta obtener un sólido amarillo. Rendimiento: 61 mg (55 %).



**Análisis Elemental para C<sub>45</sub>H<sub>56</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>OsS·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:**

Calculado: C, 51.77; H, 5.99; N, 3.99; S, 3.00.

Encontrado: C, 52.02; H, 5.51; N, 4.03; S, 2.84.

**IR (cm<sup>-1</sup>):** ν(NH) 3429 (d); ν(CO) 1711 y 1674 (d); ν(N-C=O) 1548 (m); ν(NH) 1454 (m); ν(SO<sub>3</sub>) 1267 (f); ν(CF<sub>3</sub>) 1224 (m); ν(CF<sub>3</sub>) 1150 (f); ν(SO<sub>3</sub>) 1031 (f); ν(SO<sub>3</sub>) 636 (f).

**RMN de <sup>1</sup>H** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K): 7.59 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H, H<sub>p</sub>-2,6- $i$ Pr<sub>2</sub>Ph), 7.50-7.30 (m, 7H, H<sub>m</sub>-2,6- $i$ Pr<sub>2</sub>Ph + H<sub>m</sub>-Ph + H<sub>p</sub>-Ph), 7.26 (s, 2H, NCH), 7.23 (d,  $J_{H-H} = 7.2$ , 2H, H<sub>o</sub>-Ph), 6.51 (ancha, 1H, NH), 5.49 (ancha, 2H, Ph-*p*-cimeno), 5.28 y 5.17 (anchas, 1H cada una, Ph-*p*-cimeno), 2.96 y 2.55 (anchas, 2H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-

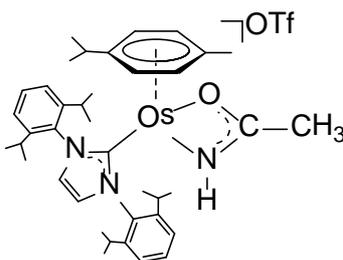
<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 2.04 (ancha, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 1.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno), 1.43 y 1.05 (anchas, 6H cada una, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 1.13 (ancha, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 0.97 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 6.6, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-APT más HSQC y HMBC (75.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K):** 182.0 (s, OsNH=CPh), 164.0 (s, NCN), 146.2 (s, C<sub>o</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 137.1 (s, C<sub>ipso</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 133.2 (s, C<sub>ipso</sub>-Ph), 132.3 (s, C<sub>p</sub>-Ph), 131.1 (s, C<sub>p</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 128.2 (s, C<sub>m</sub>-Ph), 126.9 (s, C<sub>m</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 126.5 (s, C<sub>o</sub>-Ph), 125.0 (ancha s, NCH), 101.0 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 84.8 (s, C<sub>ipso</sub>-*p*-cimeno), 78.4, 77.0, 76.2 y 74.9 (todas anchas s, Ph-*p*-cimeno), 32.0 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 29.1 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 26.4, 22.6 y 22.5 (todas s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>Ph), 23.7 y 21.4 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*-cimeno), 18.5 (s, CH<sub>3</sub>-*p*-cimeno).

Los cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X se obtienen por difusión lenta de éter dietílico en una disolución saturada de [Os{κ<sup>2</sup>-*O,N*-NHC(O)Ph}(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**21**) en diclorometano.

#### ❖ Preparación de [Os{κ<sup>2</sup>-*O,N*-NHC(O)Me}(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**22**):

Una disolución de [Os(OH)(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(IPr)]OTf (**i.15**, 100 mg, 0.114 mmol) en 5 mL de acetonitrilo se agita durante 2.5 h a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante se evapora a sequedad. La adición de éter dietílico provoca la aparición de un sólido amarillo claro que se lava con éter dietílico (2 x 2mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 75 mg (72 %).



**Análisis Elemental para  $C_{40}H_{54}F_3N_3O_4OsS \cdot 0.5CH_2Cl_2$ :**

Calculado: C, 50.53; H, 5.76; N, 4.37; S, 3.33.

Encontrado: C, 50.81; H, 6.10; N, 4.33; S, 3.05.

**IR ( $cm^{-1}$ ):**  $\nu(NH)$  3327 (m);  $\nu(N-C=O)$  1577 (m);  $\nu(NH)$  1454 (m);  $\nu(SO_3)$  1277 y 1254 (f);  $\nu(CF_3)$  1223 (m);  $\nu(CF_3)$  1151 (f);  $\nu(SO_3)$  1029 (f);  $\nu(SO_3)$  629 (f).

**RMN de  $^1H$**  (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 293 K): 7.55 (t,  $J_{H-H} = 7.6$ , 2H,  $H_p$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 7.40 (d,  $J_{H-H} = 7.6$ , 4H,  $H_m$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 7.24 (s, 2H, NCH), 5.95 (ancha, 1H, NH), 5.56, 5.41, 5.28 y 5.22 (anchas s, 1H cada una, Ph- $p$ -cimeno), 2.80 (sept,  $J_{H-H} = 6.5$ , 1H,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 2.68 (sept,  $J_{H-H} = 7.0$ , 4H,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 1.64 (s, 3H,  $HN=CCH_3$ ), 1.49 y 1.13 (d,  $J_{H-H} = 7.0$ , 12H cada una,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 1.28 (s, 3H,  $CH_3$ - $p$ -cimeno), 0.91 y 0.62 (ambas d,  $J_{H-H} = 6.5$ , 3H cada una,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ -APT más HSQC y HMBC** (125.7 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 293 K): 185.5 (s,  $OsNH=CMe$ ), 167.8 (s, NCN), 147.2 y 146.2 (s,  $C_o$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 136.2 (s,  $C_{ipso}$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 131.4 (s,  $C_p$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 126.6 (ancha s, NCH), 125.0 y 124.3 (ambas s,  $C_m$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 91.5 (s,  $C_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 86.9 (s,  $C_{ipso}$ - $p$ -cimeno), 79.1, 77.2, 76.0 y 75.1 (todas anchas, Ph- $p$ -cimeno), 31.9 (s,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 29.7 y 29.6 (s,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 27.7, 27.4, 22.8 y 22.5 (todas s,  $CH(CH_3)_2$ -2,6- $^iPr_2Ph$ ), 24.3 (s,  $N=CCH_3$ ), 23.4 y 22.9 (s,  $CH(CH_3)_2$ - $p$ -cimeno), 17.6 (s,  $CH_3$ - $p$ -cimeno).

❖ **Reacción de  $[Os(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(NCCH_3)_2(IPr)](BF_4)_2$  con KOH**

Una disolución de  $[Os(NCCH_3)_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(IPr)](BF_4)_2$  (**6**, 150 mg, 0.155 mmol) en 6 mL de acetonitrilo se trata con 2.3 equivalentes de KOH (20 mg, 0.856 mmol). La mezcla se agita durante 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se toma una alícuota de la mezcla de reacción y se analiza mediante

espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ , mostrando las señales correspondientes al compuesto de partida **6**.

**❖ Reacción de  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O,N-NHC(O)Ph}\}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  en 1:1 agua:isopropanol.**

Una disolución de  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O,N-NHC(O)Ph}\}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**21**, 53 mg, 0.054 mmol) en 1 mL de una mezcla 1:1 agua:isopropanol se calienta a 120 °C durante 7.5 h. Transcurrido este tiempo, se toma una alícuota de la mezcla de reacción y se analiza mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ , mostrando las señales correspondientes a  $[\text{OsH}_3(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.16**), benzamida y acetona. La presencia de benzamida se corrobora mediante CG-MS.

**❖ Reacción de  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O,N-NHC(O)Ph}\}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  con KOH en 1:1 agua:isopropanol.**

Una disolución de  $[\text{Os}\{\kappa^2\text{-O,N-NHC(O)Ph}\}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**21**, 53 mg, 0.054 mmol) en 1 mL de una mezcla 1:1 agua:isopropanol se trata con KOH (0.5 mg, 0.009 mmol). La mezcla se calienta a 120 °C durante 4 h. Transcurrido este tiempo, se toma una alícuota de la mezcla de reacción y se analiza mediante espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ , mostrando las señales correspondientes a  $[\text{OsH}_3(\eta^6\text{-p-cimeno})\text{IPr}]\text{OTf}$  (**i.16**), benzamida, y acetona. La presencia de benzamida se corrobora mediante CG-MS.

### E.7. Procedimiento General para las Reacciones de Hidratación de Nitrilos

Bajo atmósfera de argón, se introducen en un schlenk con cierre de teflón el nitrilo correspondiente (1 mmol), el catalizador  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.15**, 26.4 mg, 0.03 mmol), KOH (5.7 mg, 0.1 mmol), *p*-xileno (120  $\mu\text{l}$ , 1 mmol) y 3 mL de una mezcla 1:1 isopropanol:agua. La mezcla de reacción se calienta a 120 °C durante el tiempo indicado en la Tabla 4.1. El curso de la reacción se siguió mediante HPLC o CG dependiendo del sustrato utilizado.

Para los sustratos aromáticos, regularmente se toman muestras de 15  $\mu\text{L}$  de la mezcla de reacción que se analizaron por HPLC, como disoluciones 5 mM de la mezcla de elución, cuantificando la desaparición del correspondiente nitrilo. Una vez que la reacción ha terminado, la mezcla de reacción se lleva a sequedad. El residuo obtenido se disuelve en 250 mL de metanol para dar una disolución 4 mM de la amida correspondiente. Una muestra de 15  $\mu\text{L}$  de esta disolución se analiza mediante HPLC para cuantificar la formación de la amida. Para ello se utiliza un aparato Agilent 1200 HPLC que opera en fase reversa con un flujo de 0.5 mL/min de una mezcla 80:20 metanol:agua como eluyente.

Para los nitrilos alifáticos y las cianopiridinas, se cogen muestras de la mezcla de reacción que se analizan por CG. Después de eliminar el disolvente bajo presión reducida, el crudo de la mezcla de reacción se purifica por columna cromatográfica sobre sílice usando éter dietílico como eluyente.

Las cianopiridinas se analizan mediante un cromatografo de gases HP6890 con detector de ionizador de llama equipado con una columna Supelco Beta-Dex 120 (30 m  $\times$  0.25 mm, con un espesor de 0.25  $\mu\text{m}$ ). La temperatura del horno se programa de la siguiente forma: 3 min, 160 °C; 3 min, 20 °C/min; 20 min, 220 °C.

Para el acetonitrilo, el curso de la reacción se sigue mediante un cromatógrafo de gases HP5890 serie II con detector de ionizador de llama que emplea una columna de goma de metilsilicona reticulada 100 % (25 m × 0.32 mm, con un espesor de película de 0.17 µm). La temperatura del horno se programa a 100 °C durante 6 minutos.

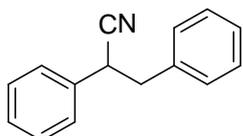
En el caso del isopropilnitrilo, el curso de la reacción se sigue mediante un cromatógrafo de gases Agilent 4890D con detector de ionizador de llama que utiliza una columna HP INNOWAX de polietilen glicol soportado (25 m × 0.2 mm, con un espesor de película de 0.4 µm). La temperatura del horno se programa de la siguiente forma: 3 min, 60 °C; 3 min, 10 °C/min; 7 min, 20 °C/min; 2 min, 230 °C.

La identidad de las amidas resultantes se comprueba mediante comparación de sus datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  con los publicados en la bibliografía, por comparación de los tiempos de retención observados para las muestras puras y su fragmentación en un cromatógrafo CG-MS (se utiliza un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector de masas Agilent 5973, con una columna HP-5MS de 30 m x 250 µm 5 % fenilmetilsiloxano con película de espesor 0.25 µm (Agilent) y helio como gas portador, con un flujo de 1 mL/min).

#### **E.8. Procedimiento General para las Reacciones Catalíticas de Acoplamiento de Nitrilos y Metil Cetonas con Alcoholes**

Bajo atmósfera de argón, se introducen en un matraz de transferencia: el nitrilo o la metil cetona (3 mmol), el alcohol (3 mmol), el catalizador  $[\text{Os}(\text{OH})(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{IPr})]\text{OTf}$  (**i.15**, 26.4 mg, 0.03 mmol), KOH (33.7 mg, 0.6 mmol), 10 mL de tolueno y pentadecano (140 µl, 0.5 mmol) como patrón interno (en el caso del octanol, este reactivo también se utiliza como patrón interno, usando como referencia la señal

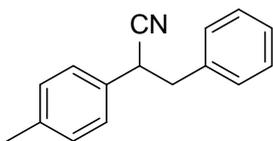
correspondiente al grupo metilo terminal). El matraz se acopla a un Dean-Stark lleno de tolueno. La mezcla de reacción se deja agitando a 110 °C durante el tiempo indicado en cada caso (ver Tabla 5.1). El transcurso de la reacción se sigue mediante RMN de  $^1\text{H}$ , tomando muestras de 0.5 mL de la mezcla, donde se cuantifica la aparición del producto de acoplamiento correspondiente. Una vez que la reacción ha terminado, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido de la mezcla de reacción se purifica a través de columna rápida de tierra de diatomeas usando éter dietílico como eluyente. La disolución obtenida se evapora a sequedad y el crudo se lava con etanol en un baño de hielo. Posteriormente, se seca a vacío.



**2,3-difenilpropionitrilo (entrada 1):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 98 %, después de 0.5 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.36-7.24 (m, 8H), 7.12 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.2$ , 2H), 3.98 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 8.2, 1H), 3.19 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$  y 13.6, 1H), 3.11 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 13.6, 1H).

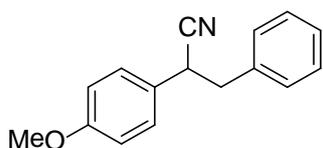
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  136.4 (s, C), 135.4 (s, C), 129.3 (s, CH), 129.1 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.3 (s, CH), 127.6 (s, CH), 127.5 (s, CH), 120.5 (s, C), 42.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.9 (s, CH).



**3-fenil-2-(*p*-tolil)propionitrilo (entrada 2):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 93 %, después de 0.75 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.30-7.21 (m, 3H), 7.17-7.10 (m, 6H), 3.94 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$  y 8.4, 1H), 3.15 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$  y 13.6, 1H), 3.09 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$  y 13.6, 1H), 2.33 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  138.1 (s, C), 136.6 (s, C), 132.4 (s, C), 129.8 (s, CH), 129.3 (s, CH), 128.7 (s, CH), 127.5 (s, CH), 127.4 (s, CH), 120.6 (s, C), 42.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.6 (s, CH), 21.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).

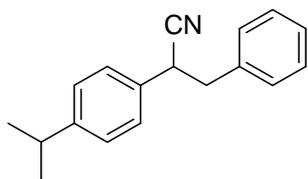


**2-(4-metoxifenil)-3-fenilpropionitrilo (entrada 3):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento

del 91 %, después de 1 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.32-7.21 (m, 3H), 7.19-7.09 (m, 4H), 6.86 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.8$ , 2H), 3.94 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 8.0, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.16 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.0$  y 13.6, 1H), 3.08 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 13.6, 1H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  159.5 (s, C), 136.5 (s, C), 129.4 (s, CH), 128.8 (s, CH), 128.7 (s, CH), 127.4 (s, CH), 127.3 (s, C), 120.7 (s, C), 114.5 (s, CH), 55.5 (s,  $\text{CH}_3$ ), 42.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.1 (s, CH).

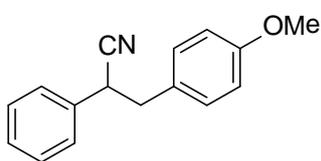


**2-(4-isopropilfenil)-3-fenilpropionitrilo (entrada 4):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento

del 98 %, después de 0.75 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.33-7.23 (m, 3H), 7.22-7.19 (m, 4H), 7.19-7.13 (m, 2H), 3.95 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$  y 8.8, 1H), 3.16 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.8$  y 13.6, 1H), 3.10 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$  y 13.6, 1H), 2.90 (sept,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 1H), 1.24 (d,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 6H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  149.1 (s, C), 136.7 (s, C), 132.8 (s, C), 129.3 (s, CH), 128.8 (s, CH), 127.5 (s, CH), 127.4 (s, C), 127.2 (s, CH), 120.7 (s, C), 42.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.7 (s, CH), 33.9 (s, CH), 24.0 (s,  $\text{CH}_3$ ).



**3-(4-metoxifenil)-2-fenilpropionitrilo (entrada 5):** La

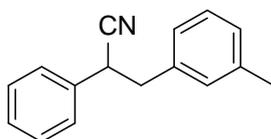
reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general

antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento

del 95 %, después de 0.5 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.35-7.24 (m, 3H), 7.21 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 1.2$  y 7.6, 2H), 7.01 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.6$ , 2H), 6.79 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.6$ , 2H), 3.92 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 8.0, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.09 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.0$  y 13.6, 1H), 3.04 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 13.6, 1H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  158.9 (s, C), 135.3 (s, C), 130.3 (s, CH), 129.0 (s, CH), 128.4 (s, C), 128.2 (s, CH), 127.6 (s, CH), 120.5 (s, C), 114.0 (s, CH), 55.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 41.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 40.1 (s, CH).



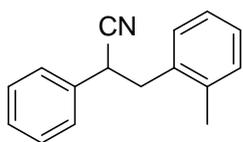
**2-fenil-3-(m-tolil)propionitrilo (entrada 6):** La reacción se lleva

a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este

compuesto se obtiene con un rendimiento del 97 %, después de 0.5 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.37-7.27 (m, 3H), 7.27-7.21 (m, 2H), 7.16 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H), 7.05 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 1H), 6.92 (m, 2H), 3.95 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 8.4, 1H), 3.11 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$  y 13.6, 1H), 3.05 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 13.6, 1H), 2.29 (s, 3H).

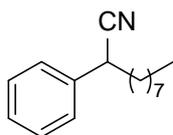
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  138.3 (s, C), 136.3 (s, C), 135.5 (s, C), 130.0 (s, CH), 129.1 (s, CH), 128.6 (s, CH), 128.2 (s, CH), 128.1 (s, CH), 127.5 (s, CH), 126.3 (s, CH), 120.5 (s, C), 42.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 39.9 (s, CH), 21.4 (s,  $\text{CH}_3$ ).



**2-fenil-3-(o-tolil)propionitrilo (entrada 7):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 90 %, después de 0.75 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.37-7.27 (m, 3H), 7.27-7.19 (m, 2H), 7.15-7.05 (m, 4H), 3.91 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 8.6, 1H), 3.18 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.6$  y 13.6, 1H), 3.08 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.6$  y 13.6, 1H), 2.18 (s, 3H).

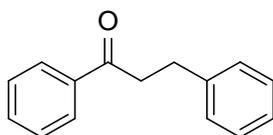
**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  136.3 (s, C), 135.5 (s, C), 134.7 (s, C), 130.6 (s, CH), 130.1 (s, CH), 129.1 (s, CH), 128.3 (s, CH), 127.6 (s, CH), 127.4 (s, CH), 126.3 (s, CH), 120.5 (s, C), 39.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 38.8 (s, CH), 19.3 (s,  $\text{CH}_3$ ).



**2-fenildecanonitrilo (entrada 8):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 79 %, después de 1.5 h de reacción, donde el octanol utilizado como reactivo también actúa como patrón interno (la señal correspondiente al grupo metilo).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.38 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 2H), 7.32 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$ , 3H), 3.76 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 6.4$  y 8.4, 1H), 1.99-1.79 (m, 2H), 1.55-1.39 (m, 2H), 1.37-1.21 (m, 10H), 0.87 (t,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  136.2 (s, C), 129.2 (s, CH), 128.1 (s, CH), 127.4 (s, CH), 121.1 (s, C), 37.6 (s, CH), 36.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 31.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 27.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 14.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).

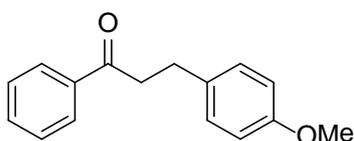


**1,3-difenilpropan-1-ona (entrada 9):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto

se obtiene con un rendimiento del 99 %, después de 1.5 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.99-7.93 (m, 2H), 7.58-7.51 (m, 1H), 7.48-7.41 (m, 2H), 7.32-7.16 (m, 5H), 3.30 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H), 3.07 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  199.3 (s, C), 141.4 (s, C), 137.0 (s, C), 133.2 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.6 (s, CH), 128.5 (s, CH), 128.2 (s, CH), 126.3 (s, CH), 40.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.3 (s,  $\text{CH}_2$ ).



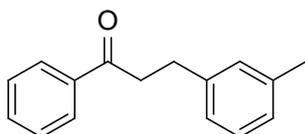
**3-(4-metoxifenil)-1-fenilpropan-1-ona (entrada 10):** La

reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un

rendimiento del 94 %, después de 2.25 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.92 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.51 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H), 7.41 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.14 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$ , 2H), 6.81 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$ , 2H), 3.74 (s, 3H), 3.23 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H), 2.98 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  199.4 (s, C), 158.1 (s, C), 137.0 (s, C), 133.4 (s, C), 133.1 (s, CH), 129.4 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.1 (s, CH), 114.0 (s, CH), 55.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 40.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (s,  $\text{CH}_2$ ).



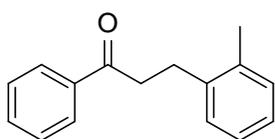
**1-fenil-3-(m-tolil)propan-1-ona (entrada 11):** La reacción se

lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito.

Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 92 %, después de 3 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.93 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.52 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H), 7.41 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.21-7.13 (m, 1H), 7.08-6.96 (m, 3H), 3.26 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H), 3.00 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 2H), 2.31 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  199.3 (s, C), 141.3 (s, C), 138.2 (s, C), 137.0 (s, C), 133.1 (s, CH), 129.3 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.5 (s, CH), 128.1 (s, CH), 127.0 (s, CH), 125.5 (s, CH), 40.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 21.5 (s,  $\text{CH}_3$ ).

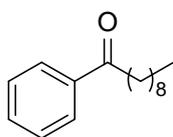


**1-fenil-3-(*o*-tolil)propan-1-ona (entrada 12):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito.

Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 91 %, después de 6 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.95 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.55 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H), 7.44 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.22-7.10 (m, 4H), 3.24 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H), 3.05 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.8$ , 2H), 2.34 (s, 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  199.5 (s, C), 139.5 (s, C), 137.0 (s, C), 136.1 (s, C), 133.2 (s, CH), 130.5 (s, CH), 128.9 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.2 (s, CH), 126.4 (s, CH), 126.3 (s, CH), 39.2 (s,  $\text{CH}_2$ ), 27.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 19.5 (s,  $\text{CH}_3$ ).

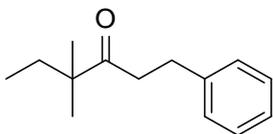


**1-fenildecan-1-ona (entrada 13):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito. Este compuesto se obtiene con un

rendimiento del 62 %, después de 3 h de reacción, donde el octanol utilizado como reactivo también actúa como patrón interno (la señal correspondiente al grupo metilo).

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.95 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 7.54 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 1H), 7.45 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.2$ , 2H), 2.95 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H), 1.78-1.66 (m, 2H), 1.48-1.16 (m, 16H), 0.87 (t,  $J_{\text{H-H}} = 6.8$ , 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  200.8 (s, C), 137.2 (s, C), 133.0 (s, CH), 128.7 (s, CH), 128.2 (s, CH), 38.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 32.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (s,  $\text{CH}_2$ ), 24.5 (s,  $\text{CH}_2$ ), 22.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 14.2 (s,  $\text{CH}_3$ ).



**4,4-dimetil-1-fenilhexan-3-ona (entrada 14):** La reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general antes descrito.

Este compuesto se obtiene con un rendimiento del 78 %, después de 4 h de reacción, usando pentadecano como patrón interno.

**RMN de  $^1\text{H}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.28-7.21 (m, 2H), 7.19-7.13 (m, 3H), 2.86 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H), 2.74 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.4$ , 2H), 1.51 (c,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 2H), 1.05 (s, 6H), 0.72 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.6$ , 3H).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  214.7 (s, C), 141.7 (s, C), 128.5 (s, CH), 128.5 (s, CH), 126.1 (s, CH), 47.9 (s, C), 38.9 (s,  $\text{CH}_2$ ), 32.6 (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.1 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.9 (s,  $\text{CH}_3$ ), 9.1 (s,  $\text{CH}_3$ ).

## *Referencias*



<sup>1</sup> (a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (b) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862. (c) Crudden, M. C.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. (d) Glorius, F. *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1. (e) Hahn, F. E.; Janke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (f) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687.

<sup>2</sup> Véase por ejemplo: (a) Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587. (b) Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576. (c) Marynick, D. S.; Kirkpatrick, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1993. (d) Musaev, D. G.; Morokuma, K.; Koga, N. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7859. (e) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428. (f) Schrock, R. R. *Dalton Trans.* **2001**, 2541. (g) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 414.

<sup>3</sup> Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 237.

<sup>4</sup> (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239. (c) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768. (d) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841. (e) Corberán, R.; Mas-Marzá, E.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1700. (f) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (g) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677. (h) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708.

<sup>5</sup> Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859.

<sup>6</sup> (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638. (b) Mercsa, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903.

<sup>7</sup> (a) Frenking, G.; Solà, M.; Vyboishchikov, S. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6178. (b) Tonner, R.; Heydenrych, G.; Frenking, G. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555.

<sup>8</sup> (a) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596. (b) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (c) Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.

<sup>9</sup> (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 826. (b) Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 837.

<sup>10</sup> Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Kocher, C.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, No. 7, 772.

<sup>11</sup> Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 4343.

<sup>12</sup> Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3240.

<sup>13</sup> Aktas, H.; Slootweg, J. C.; Ehlers, A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Lammerstma, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 5166.

<sup>14</sup> O, W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics* **2011**, *30*, 1236.

<sup>15</sup> Jantke, D.; Cokoja, M.; Pöthig, A.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Organometallics* **2013**, *32*, 741.

<sup>16</sup> Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Puerta, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 445.

<sup>17</sup> Baya, M.; Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 6556.

<sup>18</sup> (a) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274. (b) Kovacevic, A.; Gründemann, S.; Miecznikowski, J. R.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2002**, 2580. (c) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473. (d) 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.

- <sup>19</sup> Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Garcia-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Pastor, I.; Peñafiel, I.; Yus, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1658.
- <sup>20</sup> Veáse por ejemplo: (a) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145. Para los complejos de osmio y rutenio: (b) Che, C.-M.; Huang, J.-S. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 151. (c) Guerchais, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 783. (d) Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117. (e) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1627. (f) Werner, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 1036. (g) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795. (h) Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4714.
- <sup>21</sup> Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2129.
- <sup>22</sup> (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. (b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. (c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837. (d) *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D.; Jensen, C. M.; Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 2007. (e) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201. (f) Whited, M. T.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1607. (g) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761. (h) Haibach, M. C.; Kundu, S.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 947.
- <sup>23</sup> Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 3082.
- <sup>24</sup> Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lalrempuia, R.; Oliván, M. Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 795.
- <sup>25</sup> (a) Lavorato, D.; Terlouw, J. K.; Dargel, T. K.; Koch, W.; McGibbon, G. A.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898. (b) Raczyńska, E. D.; Kosinska, W.; Osmiałowski, B.; Gawinecki, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3561. (c) Kuntz, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3405.
- <sup>26</sup> Esteruelas, M. A.; Fernández-Álvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044
- <sup>27</sup> Esteruelas, M. A.; Fernández-Álvarez, F. J.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5239.
- <sup>28</sup> Esteruelas, M. A.; Fernández-Álvarez, F. J.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 6236
- <sup>29</sup> Bajo, S.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 8618
- <sup>30</sup> Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610.
- <sup>31</sup> (a) Chou, P.-T.; Chi, Y. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 380; (b) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1421; (c) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. *Dalton Trans.* **2008**, 2081.
- <sup>32</sup> Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 7970.
- <sup>33</sup> (a) Wong, C.-Y.; Lai, L.-M.; Pat, P.-K.; Chung, L.-H. *Organometallics* **2010**, *29*, 2533. (b) Chung, L.-H.; Cho, K.-S.; England, J.; Chan, S.-C.; Wieghardt, K.; Wong, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9885.
- <sup>34</sup> Chung, L.-H.; Chan, S.-C.; Lee, W.-C.; Wong, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8693.
- <sup>35</sup> Chen, F.; Wang, G.-F.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Inorg. Chem. Comm.* **2012**, *21*, 88.
- <sup>36</sup> Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5389.
- <sup>37</sup> Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Pérez-Carreño, E.; Sánchez-Vega, M. G. *Organometallics* **2008**, *27*, 211.
- <sup>38</sup> Critall, M. R.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Saker, O.; Whittlessey, M. K. *Dalton Trans.* **2008**, 4209.
- <sup>39</sup> (a) Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Pérez-Carreño, E.; Sánchez-Vega, M. G. *Dalton Trans.* **2008**, 1937. (b) Cabeza, J. A.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 4697, donde aparecen los estudios teóricos de esta reacción.

- <sup>40</sup> Cabeza, J. A.; del Río, I.; Fernández-Colinas, J. M.; Pérez-Carreño, E.; Sánchez-Vega, M. G.; Vázquez-García, D. *Organometallics* **2010**, *29*, 3828.
- <sup>41</sup> Cooke, C. E.; Rammial, T.; Jennings, M. C.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C. *Dalton Trans.* **2007**, 1755.
- <sup>42</sup> Cooke, C. E.; Jennings, M. C.; Katz, M. J.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C. *Organometallics* **2008**, *27*, 5777.
- <sup>43</sup> Cooke, C. E.; Jennings, M. C.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 6059.
- <sup>44</sup> Cabeza, J. A.; da Silva, I.; del Rio, I.; Sanchez-Vega, M. G. *Dalton Trans.* **2006**, 3966.
- <sup>45</sup> Veáse por ejemplo: (a) Housecroft, C.E.; Sharpe, A.G.: *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. Pearson Education Limited: Harlow, 2007. (b) Atkins, P.W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A.: *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: Oxford 2010
- <sup>46</sup> (a) Irvine, G. J.; Lesley, M. J. G.; Marder, T. B.; Norman, N. C.; Rice, C. R.; Robins, E. G.; Roper, W. R.; Whittell, G. R.; Wright, L. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685. (b) Braunschweig, H.; Colling, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1. (c) Albridge, S.; Coombs, D. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535. (d) Braunschweig, H.; Kollann, C.; Rais, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254. (e) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Schneider, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924.
- <sup>47</sup> Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863.
- <sup>48</sup> (a) Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717. (b) Lam, K. C.; Lam, W. H.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Norman, N. C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2541. (c) Nagaraja, C. M.; Parameswaran, P.; Jemmis, E. D.; Jagirdar, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5587.
- <sup>49</sup> (a) Miyaura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535. (b) Dang, L.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Chem. Commun.* **2009**, 3987.
- <sup>50</sup> (a) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2250. (b) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 2965.
- <sup>51</sup> Crudden, C. M.; Glasspoole, B.W.; Lata, C. J. *Chem. Commun.* **2009**, 6704.
- <sup>52</sup> (a) Irvine, G. J.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 2291. (b) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *Organometallics* **1998**, *17*, 4869. (c) Irvine, G. J.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948. (d) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 4344. (e) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1714. (f) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 4862. (g) Clark, G. R.; Irvine, G. J.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 81. (h) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Williamson, A.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1609.
- <sup>53</sup> Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; López, A. M.; Mora, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2012**, *31*, 4646.
- <sup>54</sup> (a) Giju, K. T.; Bickelhaupt, F. M.; Frenking, G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4776. (b) Dickinson, A. A.; Willock, D. J.; Calder, R. J.; Aldridge, S. *Organometallics* **2002**, *21*, 1146.
- <sup>55</sup> (a) Roy, A. F. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1. (b) Normand, A. T.; Cavell, K. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781. (c) Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440.
- <sup>56</sup> Veáse por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; López, F. M.; Martin, M.; Oro, L. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 1110. (b) Díaz, J.; Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Moralejo, L.; Oliván, M. J. *Catal.* **2000**, *195*, 187. (c) Esteruelas, M. A.; Herrero, J.; Oliván, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3891. (d) Yang, J.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12656. (e) Yang, J.; Brookhart, M. *Ad. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 175.

<sup>57</sup> Veáse por ejemplo: (a) Goikhman, R.; Aizenberg, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10894. (b) Field, L. D.; Messevle, B. A.; Rehr, M.; Soler, L. P.; Hambley, T. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 2387. (c) Chandrasekhar, V.; Boomishankar, R.; Nagendran, S. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847. (d) Muraoka, T.; Abe, K.; Haga, Y.; Nakamura, T., Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15365.

<sup>58</sup> (a) Wanandi, P. W.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4299. (b) Glaser, P. B.; Tilley, T. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2747. (c) Glaser, P. B.; Wanandi, P. W.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 693. (d) Glaser, P. B.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 5799.

<sup>59</sup> (a) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E; Ruiz, N. *Organometallics* **1999**, *18*, 5034. (b) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 4875. (d) Esteruelas, M. A.; López, A. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 3584.

<sup>60</sup> (a) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 462. (b) Buil, M. L.; Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Lledós, A.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Maseras, F.; Modrego, J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Sola, E.; Valero, C. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1250. (c) Hübler, K.; Hübler, U.; Roper, W. R.; Schwerdtfeger, P.; Wright, L. J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1608. (d) Möhlen, M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Saltes, D. M.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 458. (e) Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Woodgate, S. D.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 177. (f) Esteruelas, M. A.; Oro, L. A. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *47*, 1. (g) Kwok, W.-H.; Lu, G.-L.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2511. (h) Renkema, K. B.; Werner-Zwanziger, U.; Pagel, M. D.; Caulton, K. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 125. (i) Clark, G. R.; Lu, G.-L.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3309.

<sup>61</sup> Hübler, K.; Hunt, P. A.; Maddock, S. M.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R.; Sarlter, D. M.; Schwerdtfeger, P.; Wright, L. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5076.

<sup>62</sup> Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

<sup>63</sup> (a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211. (b) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

<sup>64</sup> Blank, B.; Colling-Hendelkens, M.; Kollann, C.; Radacki, K.; Rais, D.; Uttinger, K.; Whittell, G. R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770.

<sup>65</sup> (a) Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675. (b) Pohlki, F.; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104. (c) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673. (d) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079. (e) Severin, R.; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1407. (f) Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795. (g) Roesky, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *49*, 4892.

<sup>66</sup> Veáse por ejemplo: (a) Crevier, T. J.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5595. (b) Soper, J. D.; Kaminsky, W.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5594. (c) Crevier, T. J.; Bennett, B. K.; Soper, J. D.; Bowman, J. A.; Dehestani, A.; Hrovat, D. A.; Lovell, S.; Kaminsky, W.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1059. (d) Soper, J. D.; Bennet, B. K.; Lovell, S.; Mayer, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1888. (e) Soper, J. D.; Mayer, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12217. (f) Soper, J. D.; Rhile, I. J.; DiPascuale, A. G.; Mayer, J. M. *Polyhedron* **2004**, *23*, 323. (g) Soper, J. D.; Saganic, E.; Weinberg, D.; Hrovat, D. A.; Benedict, J. B.; Kaminsky, W.; Mayer, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5804.

<sup>67</sup> (a) Daniel, T.; Mahr, N.; Werner, H. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1403. (b) Clapham, S. E.; Morris, R. H. *Organometallics*, **2005**, *24*, 479.

<sup>68</sup> Veáse por ejemplo: (a) Titcomb, L. R.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Wilson, D. J.; McKerrecher, D. *Chem. Commun* **2001**, 1388. (b) Simms, R. W.; Drewitt, M. J.; Baird, M. C. *Organometallics* **2002**, *21*, 2958. (c) Lewis, A. K. de K.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Billingham, N. C.; Hitchcock., P. B.; Leonard, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10066. (d) Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.;

Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546. (e) Allen, D. P.; Crudden, C. M.; Calhoun, L. A.; Wang, R. Y. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3203. (f) Przyojski, J. A.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Organometallics* **2013**, *32*, 723.

<sup>69</sup> Veáse por ejemplo: (a) Nielsen, D. J.; Magill, A. M.; Yates, B. F.; Cavell, K. J., Skelton, B. W., White, A. H. *Chem. Commun.* **2002**, 2500. (b) Clement, N. D.; Cavell, K. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3845. (c) Bacciu, D.; Cavell, K. J.; Fallis, I. A.; Ooi, L.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5282. (d) Graham, D. C.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *Dalton Trans.* **2005**, 1093. (e) Graham, D. C.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *Dalton Trans.* **2006**, 1768. (f) Cavell, K. *Dalton Trans.* **2008**, 6676. (g) Zell, T.; Fischer, P.; Schmidt, D.; Radius, U. *Organometallics* **2012**, *31*, 5065.

<sup>70</sup> (a) Danopoulos, A. A., Tsoureas, N.; Green, J. C.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2003**, 756. (b) Hu, X.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 16322. (c) Galan, B. R.; Gembicky, M.; Dominiak, P. M.; Keister, J. B.; Diver, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *126*, 15702. (d) Becker, E.; Stingl, V.; Daringer, G.; Puchberger, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6572. (e) Becker, E.; Stingl, V.; Dazinger, G.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 1531. (f) Fantasia, F.; Jacobsen H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 3286. (g) Steinke, T.; Shaw, B. K.; Jong, H.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D.; Green, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10464.

<sup>71</sup> (a) Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Lewis, A. K. de K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5824. (b) Burling, S.; Mahon, M. F.; Powell, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702. (c) Liu, L.-J.; Wang, F.; Shi, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1723. (d) Arnold, P. L.; Turner, Z. R.; Bellabarba, R.; Tooze, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11744.

<sup>72</sup> Waltman, A. W. W.; Ritter, T.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2006**, *25*, 4238.

<sup>73</sup> Veáse por ejemplo: (a) Burling, S.; Mahon, M. F.; Paine, B. M.; Whittlesey M. K.; Williams, J. M. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4537. (b) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5054. (c) Abdur-Rashid, K.; Fedorkiw, T.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 86. (d) Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Sánchez-Vega, M. G. *Chem. Commun* **2005**, 3956. (e) Scott, N. M.; Pons, V.; Stevens, E. D.; Heinekey, D. M.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2512. (f) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 4002. (g) Hanasaka, F.; Tanabe, Y.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 826. (h) Spencer, L. P.; Beddie, C.; Hall, M. B.; Fryzuk, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12531. (i) Corberán, R.; Sanaú, M.; Peris, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3974. (j) Cariou, R.; Fischmeister, C.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **2006**, *25*, 2126. (k) Tanabe, Y.; Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2007**, *26*, 4618. (l) Hong, S. H.; Chlenov, A.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5148. (m) Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Saker, O.; Whittlesey, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6343. (n) Wolf, R.; Plois, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4419. (o) Bramanathan, N.; Mas-Marzá, E.; Fernandez, F. E.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2213. (p) Segarra, C.; Mas-Marzá, E; Mata, J. A.; Peris E. *Organometallics* **2012**, *31*, 5169.

<sup>74</sup> (a) Jazzar, R. F. R.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Richards, S. P. ; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4944. (b) Diggle, R. A.; Macgregor, S. A.; Whittlesey, M. K. *Organometallics*, **2008**, *27*, 617.

<sup>75</sup> Veáse por ejemplo: (a) Jiménez-Tenorio, M.; Mereiter, K.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11230. (b) Carbó, J. J.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Jean, Y.; Lledós, A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 305. (c) Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Nagashima, H. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 363.

<sup>76</sup> (a) Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Oñate, E. *Organometallics* **2001**, *20*, 1545. (b) Barrio, P.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Oñate, E.; Tomàs, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 3008.

<sup>77</sup> (a) Tipper, C. F. H. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2045. (b) Adams, D. M.; Chatt, J.; Guy, R. G.; Shepperd, N. *J. Chem. Soc.* **1961**, 738. (c) Yang, X.; Jia, L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3392. (d) Jones, W. D. *Nature* **1993**, *364*, 676. (e) Yang, X.; Seyam, A. M.; Fu, P.-F.; Marks, T. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4625. (f) Jennings, P. W.; Johnson, L. L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2241. (g) Jia, L.; Yang, X.; Yang, S.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1547. (h) Perthuisot, C.; Edelbach, B. L.; Zubris, D. L.; Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2016. (i) Wick, D. D.; Northcutt, T. O.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 4484. (j) Edelbach, B.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843. (k) Murakami, M.; Ito, Y. *Top. Organomet. Chem.* **1999**, vol. 3, pg 97-129. (l) Rybtchinski, B.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870. (m) Jun, C.-H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 610. (n) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; López, F.; Mascareñas, J. L.; Oliván, M.; Oñate, E.; Saya, L.; Villariño, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 454.

<sup>78</sup> (a) Benfield, F. W. S.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1324. (b) Crabtree, R. H.; Dion, R. P.; Gibboni, D. J.; McGrath, D. V.; Holt, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7222.

<sup>79</sup> (a) Suggs, J. W.; Jun, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054. (b) Nishimura, T.; Uemura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11010. (c) Rybtchinski, B.; Oevers, S.; Montag, M.; Vigalok, A.; Rozenberg, H.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064. (d) Jun, C.-H.; Moon, C. W.; Lee, H.; Lee, D.-Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189*, 145. (e) Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4295.

<sup>80</sup> (a) Müller, C.; Iverson, C. N.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9718. (b) Gunay, A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8729.

<sup>81</sup> (a) Wolf, J.; Brandt, L.; Fries, A.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 510. (b) Werner, H.; Möhring, U. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 277. (c) Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331. (d) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6175. (e) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1141. (f) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 1011. (g) Baratta, W.; Herrmann, W. A.; Kratzer, R. M.; Rigo, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 3664. (h) Priya, S.; Balakrishna, M. S.; Mobin, S. M.; McDonald, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 227. (i) Esteruelas, M. A.; González, A. I.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4858.

<sup>82</sup> Lackner, W.; Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2721.

<sup>83</sup> (a) Jensen, C. M.; Knobler, C. B.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5926. (b) Yeh, W.-Y.; Wilson, S. R.; Shapley, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 257. (c) Werner, H.; Knaup, W.; Schulz, M. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1121. (d) Weberndörfer, B.; Werner, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1479. (e) Hung, W.-Y.; Zhu, J.; Wen, T. B.; Yu, K. P.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13742.

<sup>84</sup> Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8850.

<sup>85</sup> Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2037.

<sup>86</sup> Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Modrego, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1184.

<sup>87</sup> (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4596. (b) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 3547.

<sup>88</sup> Cadierno, V.; Gimeno, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3512.

<sup>89</sup> (a) Berke, H.; Huttner, G.; Von Seyerl, J. *Naturforsch. B.* **1981**, *36*, 1277. (b) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Borge, J.; García-Granda, S.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 2137. (c) Edwards, A. J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Modrego, J.; Oro, L.

A.; Schrickel, J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3556. (d) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E. *Organometallics* **1997**, *16*, 5826. (e) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E. *Organometallics* **1998**, *17*, 5434. (f) Baya, M.; Crochet, P.; Esteruelas, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E.; Vela, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 2585.

<sup>90</sup> Véase por ejemplo: (a) Bernard, D. J.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Modrego, J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4995. (b) Bernard, D. J.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván M., Oñate, E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 4327. (c) Mantovani, N.; Marvelli, L.; Rossi, R.; Bertolasi, V.; Bianchini, C.; de los Ríos, I.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2382. (d) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 162. (e) Peruzzini, M.; Barbaro, P.; Bertolasi, V.; Bianchini, C.; de los Ríos, I.; Mantovani, N.; Marvelli, L.; Rossi, R. *Dalton Trans.* **2003**, 4121. (f) Bertolasi, V.; Mantovani, N.; Marvelli, L.; Rossi, R.; Bianchini, C.; de los Ríos, I.; Peruzzini, M.; Akbayeva, D. N. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *344*, 207. (g) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 5274. (h) Mantovani, N.; Bergamini, P.; Marchi, A.; Marvelli, L.; Rossi, R.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; de los Ríos, I.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 416. (i) Bolaño, T.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3965. (j) Bolaño, T.; Collado, A.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics*, **2009**, *28*, 2107. (k) Bolaño, S.; Rodríguez-Rocha, M. M.; Bravo, J.; Castro, J.; Oñate, E.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 6020.

<sup>91</sup> Véase por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423. (b) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 2297. (c) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 4. (d) Asensio, A.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 5787.

<sup>92</sup> (a) Zabicky, J. *The Chemistry of Amides*; Wiley Interscience: New York, 1970. (b) Greenberg, A.; Breneman, C. M.; Liebman, J. F. *The Amide Linkage: Structural Significance in Chemistry, Biochemistry, and Material Science*; Wiley: New York, 2000.

<sup>93</sup> Chin, J. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 145.

<sup>94</sup> Kovacs, J. A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 825.

<sup>95</sup> (a) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1. (b) Oshiki, T.; Yamashita, H.; Sawada, K.; Utsunomiya, M.; Takahashi, K.; Takai, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 6287. (c) Ahmed, T. J.; Zakharov, L. N.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2007**, *26*, 5179. (d) Šmejkal, T.; Breit, B. *Organometallics* **2007**, *26*, 2461. (e) Leung, C. W.; Zheng, W.; Wang, D.; Ng, S. M.; Yeung, C. H.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 1924. (f) Zinn, P. J.; Sorrell, T. N.; Powell, D. R.; Day, V. W.; Borovik, A. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10120. (g) Cadierno, V.; Francos, J.; Gimeno, J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6601. (h) Yi, C. S.; Zeczycki, T. N.; Lindeman, S. V. *Organometallics* **2008**, *27*, 2030. (i) Leung, C. W.; Zheng, W.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 4957. (j) Ahmed, T. J.; Fox, B. R.; Knapp, S. M. M.; Yelle, R. B.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7828. (k) Crestani, M. G.; Steffen, A.; Kenwright, A. M.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B. *Organometallics* **2009**, *28*, 2904. (l) Ramón, R. S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8695. (m) Martín, M.; Horváth, H.; Sola, E.; Kathó, Á.; Joó, F. *Organometallics* **2009**, *28*, 561. (n) Cavarzan, A.; Scarso, A.; Strukul, G. *Green Chem.* **2010**, *12*, 790. (o) Cadierno, V.; Díez, J.; Francos, J.; Gimeno, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9808. (p) García-Álvarez, R.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Organometallics* **2010**, *29*, 3955. (q) García-Álvarez, R.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Organometallics* **2011**, *30*, 5442. (r) García-Álvarez, R.; Francos, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4218. (s) Muranaka, M.; Hyodo, I.; Okumura, W.; Oshiki, T. *Catal. Today* **2011**, *164*, 552. (t) Ahmed, T. J.; Knapp, S. M. M.; Tyler, D. R. *Coord. Chem. Coord.* **2011**, *255*, 949. (u) Knapp, S. M. M.; Sherbow, T. J.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2012**, *31*, 2941. (v) Daw, P.; Sinha, A.; Rahaman, S. M. W.; Dinda, S.; Bera, J. K. *Organometallics* **2012**, *31*, 3790. (w) Lee, W.-C.; Frost, B. J. *Green Chem.* **2012**, *14*, 62. (x) Li, Z.; Wang, L.; Zhuo, X. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 584. (y) García-Álvarez, R.; García-Garrido, S. E.; Díez, J.;

Crochet, P.; Cadierno, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4218. (z) García-Álvarez, R.; Díaz-Álvarez, A. E.; Borge, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Organometallics* **2012**, *31*, 6482. (aa) García-Álvarez, R.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Green Chem.* **2013**, *15*, 46. (ab) Kumar, D.; Masitas, C. A.; Nguyen, T. N.; Grapperhaus, C. A. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 294. (ac) Xiang, S.-K.; Zhang, D.-X.; Hu, H.; Shi, J.-L.; Liao, L.-G.; Feng, C.; Wang, B.-Q.; Zhao, K.-Q.; Hu, P.; Yang, H.; Yua, W.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1495. (ad) Tílvez, E.; Menéndez, M. I.; López, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7541. (ae) Lee, W.-C.; Sears, J. M.; Enow, R. A.; Eads, K.; Krogstad, D. A.; Frost, B. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1737. (af) Knapp, S. M. M.; Sherbow, T. J.; Yelle, R. B.; Zakharov, L. N.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2013**, *32*, 824. (ag) Knapp, S. M. M.; Sherbow, T. J.; Yelle, R. B.; Juliette, J. J.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2013**, *32*, 3744. (ah) Gómez-Suárez, A.; Oonishi, Y.; Meiries, S.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2013**, *32*, 1106.

<sup>96</sup> (a) Cariati, E.; Dragonetti, C.; Manassero, L.; Roberto, D.; Tessore, F.; Lucenti, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204-205*, 279. (b) Stepanenko, I. N.; Cebrián-Losantos, B.; Arion, V. B.; Krokhin, A. A.; Nazarov, A. A.; Keppler, B. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 400. (c) Ashraf, S. M.; Kandoller, W.; Mendoza-Ferri, M.-G.; Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K. *Chem. Biodivers.* **2008**, *5*, 2060.

<sup>97</sup> (a) Jensen, C. M.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 723. (b) Breno, K. L.; Pluth, M. D.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2003**, *22*, 1203. (c) Tílvez, E.; Menéndez, M. I.; López, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 1618.

<sup>98</sup> Yamaguchi, K.; Matsushita, M.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1576.

<sup>99</sup> Lee, J.; Kim, M.; Chang, S.; Lee, H.-Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5598.

<sup>100</sup> Kaminskaia, N. V.; Kostić, N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3677.

<sup>101</sup> Ghaffar, T.; Parkins, A. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 249.

<sup>102</sup> (a) Kim, J. H.; Britten, J.; Chin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3618. (b) Swartz, R. D.; Coggins, M. K.; Kaminsky, W.; Kovacs, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3954.

<sup>103</sup> Edwards, J. A.; Elipe, S.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 3828.

<sup>104</sup> Buil, M. L.; Elipe, S.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Peinado, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **1997**, *16*, 5748.

<sup>105</sup> (a) Roy, S. C.; Dutta, P.; Nandy, L. N.; Roy, S. K.; Samuel, P.; Pillai, S. M.; Kaushik, V. K.; Ravindranathan, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *290*, 175. (b) Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1092. (c) Hirano, T.; Uehara, K.; Kamata, K.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6425.

<sup>106</sup> Véase por ejemplo: (a) Rajasekaran, A.; Sivakumur, P.; Jayakar, B. *Indian J. Pharm. Sci.* **1999**, *61*, 158. (b) Bertini, R.; Bizzarri, C.; Sabbatini, V.; Porzio, S.; Caselli, G.; Allegretti, M.; Cesta, M. C.; Gandolfi, C. A.; Mantovanini, M.; Colotta, F. *PTC International Patent Application* WO2000024710, 2000. (c) Nakatsuka, M.; Nakatani, S.; Okada, S.-I.; Tsuboi, K.; Nishikaku, F. *PTC International Patent Application* WO2001005774, 2001. (d) Doshi, A.; Samant, S. D.; Deshpande, S. G. *Indian J. Pharm. Sci.* **2002**, *64*, 440. (e) Doshi, A.; Deshpande, S. G. *Indian J. Pharm. Sci.* **2002**, *64*, 445. (f) Bertini, R.; Allegretti, M.; Bizzarri, C.; Moriconi, A.; Locati, M.; Zampella, G.; Cervellera, M. N.; Di Cioccio, V.; Cesta, M. C.; Galliera, E.; Martinez, F. O.; Di Bitondo, R.; Troiani, G.; Sabbatini, V.; D'Anniballe, G.; Anacardio, R.; Cutrín, J. C.; Cavalieri, B.; Mainiero, F.; Strippoli, R.; Villa, P.; Di Girolamo, M.; Martin, F.; Gentile, M.; Santoni, A.; Corda, D.; Poli, G.; Mantovani, A.; Ghezzi, P.; Colotta, F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 11791. (g) Allegretti, M.; Cesta, M. C.; Nano, G.; Bertini, R.; Bizzarri, C.; Colotta, F. *PCT International Patent Application* WO2005028425, 2005. (h) Guo, C. B.; Cai, Z. F.; Guo, Z. R.; Feng, Z. Q.; Chu, F. M.; Cheng, G. F. *Chin. Chem. Lett.* **2006**, *17*, 325. (i) Doshi, A.; Deshpande, S. G. *Indian J. Pharm. Sci.* **2007**, *69*, 824. (j) Marjanović, M.; Zorc, B.; Pejnović, L.; Zovko, M.; Kralj, M. *Chem. Biol. Drug Des.* **2007**, *69*, 222.

- <sup>107</sup> Nixon, T. D.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Dalton Trans.* **2009**, 753.
- <sup>108</sup> Guillena, G.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2358.
- <sup>109</sup> Grigg, R.; Mitchell, T. R. B.; Sutthivaiyakit, S.; Tongpenyai, N. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4107.
- <sup>110</sup> Löfberg, C.; Grigg, R.; Whittaker, M. A.; Keep, A.; Derrick, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8023.
- <sup>111</sup> Sawaguchi, T.; Obora, Y. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1055.
- <sup>112</sup> Cheung, H. W.; Li, J.; Zheng, W.; Zhou, Z.; Chiu, Y. H.; Lin, Z.; Lau, C. P. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 265.
- <sup>113</sup> (a) Motokura, K.; Nishimura, D.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5662. (b) Motokura, K.; Fujita, N.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8228.
- <sup>114</sup> (a) Cho, C. S.; Kim, B. T.; Kim, T.-J.; Shim, S. C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020. (b) Cho, C. S.; Kim, B. T.; Kim, T.-J.; Shim, S. C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7987. (c) Martínez, R.; Brand, G. J.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3683. (d) Martínez, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8988. (e) Kuwahara, T.; Fukuyama, T.; Ryu, I. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4703.
- <sup>115</sup> (a) Taguchi, K.; Nakagawa, H.; Hirabayashi, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 72. (b) Onodera, G.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3819. (c) Morita, M.; Obora, Y.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* **2007**, 2850.
- <sup>116</sup> (a) Cho, C. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 55. (b) Kwon, M. S.; Kim, N.; Seo, S. H.; Park, I. S.; Cheedra, R. K.; Park, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6913. (c) Yamada, Y. M. A.; Uozumi, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1375.
- <sup>117</sup> (a) Simon, C.; Constantieux, T.; Rodríguez, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4957. (b) Sabitha, G.; Fatima, N.; Reddy, E. V.; Yadav, J. S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1353.
- <sup>118</sup> Lin, Y.; Zhu, X.; Xiang, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 215.
- <sup>119</sup> Esteruelas, M. A.; Hernández, Y. A.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2005**, *24*, 5989.
- <sup>120</sup> Gaussian 09 software: Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- <sup>121</sup> (a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211. (b) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- <sup>122</sup> (a) Huzinaga, S.; Miguel, B. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *175*, 289; (b) Huzinaga, S.; Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 260.
- <sup>123</sup> Cabeza, J. A.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 3666 y las referencias allí incluidas.
- <sup>124</sup> Keith, T. A. AIMAll, 2010, <http://tkgristmill.com>.
- <sup>125</sup> Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. SADABS: Area-Detector Absorption Correction; Bruker-AXS: Madison, WI, 1996.
- <sup>126</sup> *CrysAlis; RED. A program for Xcalibur CCD System X-ray diffraction data reduction*; Oxford Diffraction Ltd.: Oxford, UK, 2008.
- <sup>127</sup> SHELXLT Package v. 6.10; Bruker-AXS: Madison, WI, 2000. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112. (21) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

