

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

Síntesis de Estannilenos Estabilizados por Amidatos e Iminofosforanos Metalados

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE

LUCÍA ÁLVAREZ RODRÍGUEZ

JULIO 2013

LUCÍA ÁLVAREZ RODRÍGUEZ

Estudiante del Máster “Química y Desarrollo Sostenible”

PRESENTA

La Memoria titulada “**Síntesis de Estannilenos Estabilizados por Amidatos e Iminofosforanos Metalados**”, que ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo la dirección de los doctores Javier A. Cabeza de Marco y Pablo García Álvarez, quienes autorizan su presentación para que sea calificada como Trabajo de Fin de Máster.

Oviedo, Julio 2013

Fdo.: Lucía Álvarez Rodríguez

Fdo.: Javier A. Cabeza de Marco

Tutor

Fdo.: Pablo García Álvarez

Co-Tutor

ABREVIATURAS

CNH	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
d	doblete (RMN)
g	gramo
h	hora
{ ¹ H}	desacoplado de protón
HMDS	hexametildisililamida
Hz	hertzio
ⁱ Pr	isopropilo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
K	grados Kelvin
m	multiplete (RMN)
Me	metilo
MT	metal de transición
Ph	fenilo
ppm	parte por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
s	segundo, singlete (RMN)
s sat	señales satélite
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
THF	tetrahidrofurano
δ	desplazamiento químico

ÍNDICE

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes generales sobre metalenos del grupo 14	2
1.2. Objetivos de este trabajo	5
2. Resultados y discusión	7
2.1. Antecedentes sobre metalenos $[M(RD)X]$ donde $RD = N\sim O$	8
2.2. Síntesis y caracterización de $[Sn_2\{\mu\text{-}^tBuNC(O)^tBu\}_2Cl_2]$ (1) y $[Sn\{^tBuNC(O)^tBu\}X]$ ($X = ^tBuNC(O)^tBu$ (2), HMDS (3))	9
2.3. Antecedentes sobre metalenos $[M(RD)X]$ donde $HRD =$ iminofosforano	15
2.4. Síntesis y caracterización de $[Sn(o\text{-}C_6H_4PPh_2NSiMe_3)(HMDS)]$ (4)	17
2.5. Síntesis y caracterización de $[Sn\{CH_2PPh_2NSiMe_3\}Cl]$ (5) y $[Sn\{CH_2PPh_2NSiMe_3\}_2]$ (6)	21
3. Conclusiones	24
4. Parte Experimental	26
4.1. Consideraciones generales	27
4.2. Estudios de difracción de rayos X	27
4.3. Preparación y caracterización de los compuestos 1–5	28
5. Datos Cristalográficos	36
6. Referencias	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes generales sobre metalenos del grupo-14

Los derivados de tipo carbeno MR_2 ($M = Si, Ge, Sn, Pb$ en EO +2; $R =$ grupo aniónico), también conocidos como metalenos del grupo 14, son especies de gran interés en la química de los elementos representativos.¹ Estas moléculas están equipadas, en su estado fundamental, con un centro nucleófilo (par de electrones) y otro electrófilo (orbital p vacío) en el átomo metaleno, lo que les permite comportarse como ácidos y bases de Lewis (Figura 1.1). Su marcado carácter anfótero, mucho mayor que el existente en derivados de tipo carbeno *N*-heterocíclico (CNH), sumado a la gran versatilidad que ofrece el hecho de que los grupos R pueden ser virtualmente cualquier resto aniónico, confieren a los metalenos del grupo 14 patrones de reactividad muy amplios que actualmente están siendo objeto de una intensa investigación.²

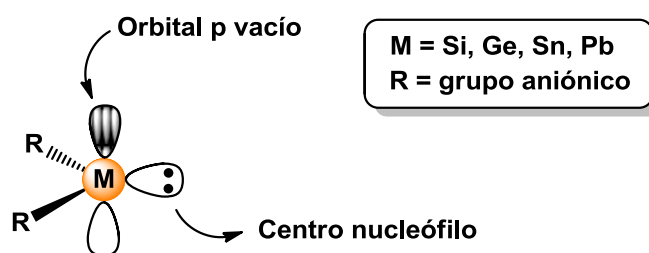
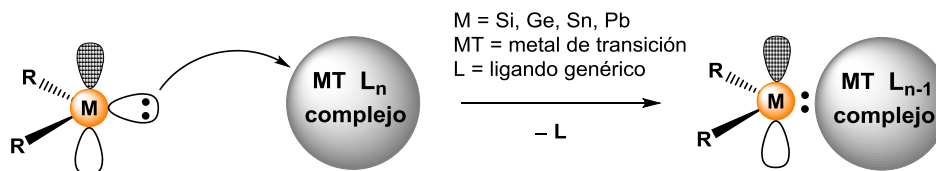


Figura 1.1. Representación esquemática de un metaleno del grupo 14 (MR_2).

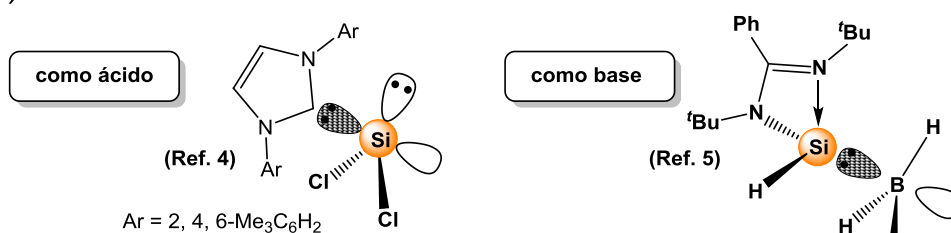
Por ejemplo, MR_2 son capaces de (ver Figura 1.2): (i) actuar como ligandos frente a metales de transición a través del par de electrones del metaleno, conociéndose complejos con casi todos los MT de la tabla periódica, (ii) formar aductos actuando como bases o como ácidos, lo que permite estabilizarse a sililenos tan inestables como $SiCl_2$, (iii) participar en procesos redox, por ejemplo, reduciendo calcógenos, (iv) insertarse en enlaces tipo σ , activando, por ejemplo, enlaces C–F, (v) participar en

procesos de adición, por ejemplo, activando moléculas relevantes como CO_2 , (vi) promover procesos de cicloadición, formando, por ejemplo, silaciclopropenos, etc.

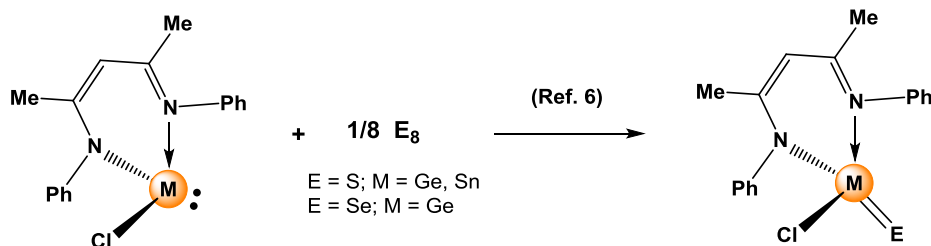
(i) Coordinación a complejos de metales de transición (Refs. 2a, 2d, 2e, 3)



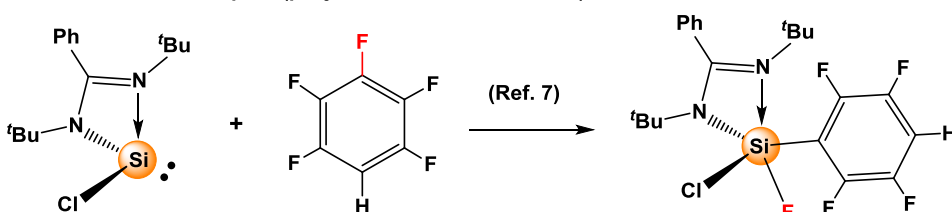
(ii) Formación de aductos ácido-base



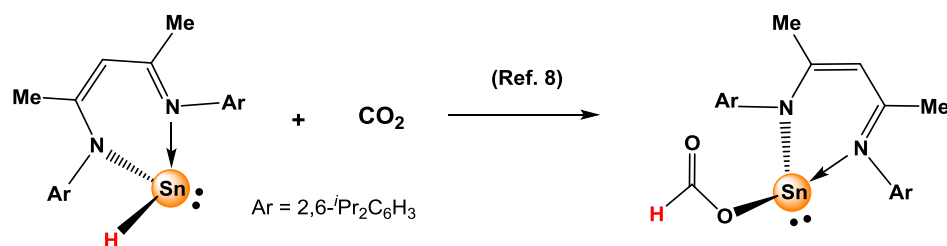
(iii) Participación en procesos REDOX



(iv) Inserción en enlaces tipo σ (p. ej., activación enlaces C-F)



(v) Participación en procesos de adición (p. ej., activación CO_2)



(vi) Participación en procesos de cicloadición (p. ej. formación de silaciclopropenos)

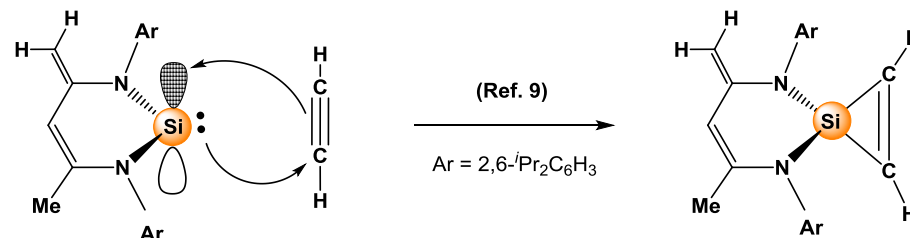


Figura 1.2. Reactividad de MR_2 (algunos ejemplos representativos).

Un grupo particular de la familia de los metalenos del grupo 14 es aquel formado por compuestos con fórmula general $[M(RD)X]$, donde RD es un fragmento aniónico que tiene un grupo dador que estabiliza intramolecularmente al metaleno, y X es un halógeno (Figura 1.3). La química de estas especies ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años, especialmente en comparación con la de moléculas divalentes MR_2 más clásicas (por ejemplo, la de análogos pesados de carbenos *N*-heterocíclicos (MNH)¹⁰ o la de metalenos acíclicos de tipo Lappert¹¹). Este mayor desarrollo de los $[M(RD)X]$ es debido, fundamentalmente, a que: (i) son electrónica y estéricamente más estables ya que el aducto dador-aceptor interno les proporciona menor carácter electrofílico (el orbital p está ocupado) y mayor protección estérica (el átomo metaleno es al menos tricoordinado), y (ii) se pueden usar como precursores para preparar otros metalenos (con diferentes propiedades electrónicas y estéricas) por simple sustitución del átomo X con un organolitado adecuado.¹²

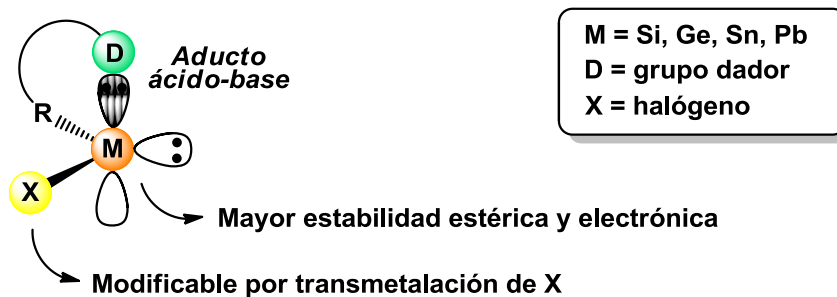


Figura 1.3. Representación esquemática de un metaleno tipo $[M(RD)X]$.

Los metalenos $[M(RD)X]$ se preparan, generalmente, mediante transmetalación de un fragmento orgánico adecuado litiado con un dihalometaleno (en el caso de silicio, no hay precursores de silicio(II) disponibles, por lo que se utilizan fuentes de silicio(IV) y, posteriormente, se lleva a cabo una reducción¹³). Entre el amplio conjunto de metalenos $[M(RD)X]$ descritos en la bibliografía, los más estudiados son aquellos que contienen, como fragmento aniónico RD, quelatos N,N del tipo β -diketiminato y amidinato.² Esto es debido, fundamentalmente, a que estos fragmentos RD se pueden

preparar fácilmente y a que sus rutas sintéticas permiten gran variedad de modificaciones partiendo de precursores muy accesibles (comerciales en muchos casos). Por ejemplo, los β -diketiminatos se pueden obtener mediante condensación de β -dicetonas y aminas, seguida de una desprotonación y los amidinatos mediante la adición de organolitios a carbodiimidas. La Figura 1.4 muestra la gran cantidad de variables que se pueden modificar para este tipo de $[M(RD)X]$.

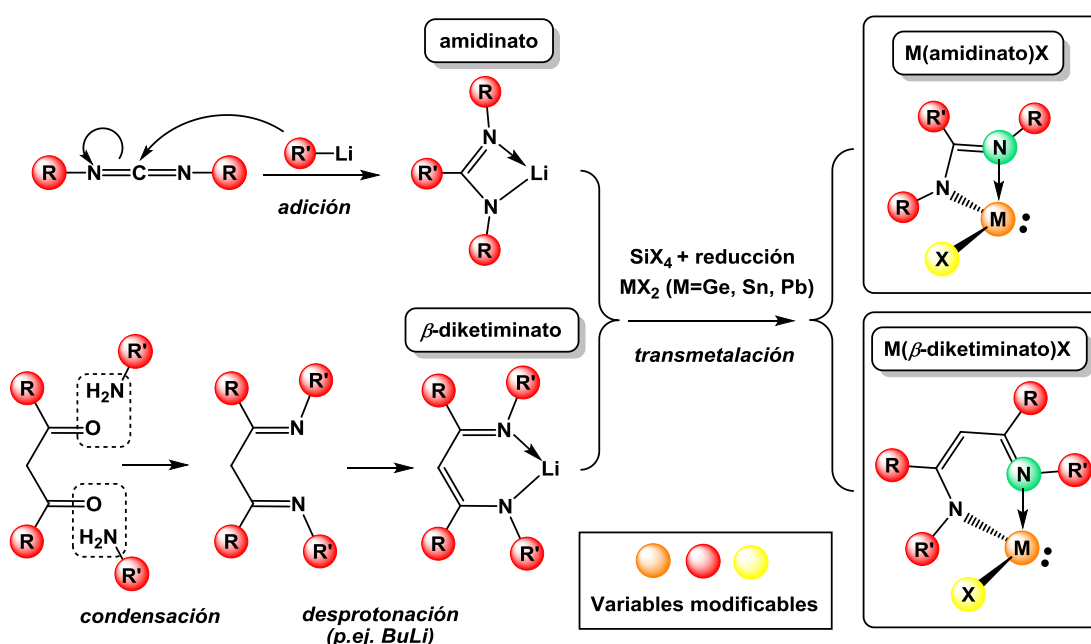


Figura 1.4. Síntesis genérica de metalenos $[M(RD)X]$ donde $RD = \beta$ -diketiminato y amidinato.

1.2. Objetivos de este trabajo

Considerando el gran interés que existe actualmente en la química de metalenos del grupo-14,^{1,2} es evidente que la síntesis y caracterización de nuevos ejemplos, especialmente de aquellos que sean versátiles y se puedan modificar con facilidad para poder afinar su comportamiento químico, es de gran importancia. Teniendo en cuenta los antecedentes descritos, nos planteamos: *(i)* **preparar nuevas moléculas tipo $[M(RD)X]$ que contengan fragmentos RD cuyas rutas sintéticas admitan**

modificaciones (no del tipo N~N-quelato, ya muy estudiados) y (ii) determinar si estas pueden servir como precursores para otros metalenos cambiando el halógeno X por otro grupo aniónico. Particularmente, evaluamos la capacidad de fragmentos orgánicos tipo amida (no explorados) e iminofosforano (apenas estudiados) para la síntesis de $[M(RD)X]$ donde $M = Sn$. Al ser éste un estudio preliminar, escogimos estaño como elemento del grupo-14 de partida, dada la estabilidad, accesibilidad y bajo precio de los precursores de Sn(II) en comparación con los de Ge(II).¹⁴ Se descartó el uso de precursores de plomo, dada su alta toxicidad y la preparación de derivados tipo silileno, dada la complejidad que requiere la reducción de fuentes de silicio(IV),¹³ que se abordará en estudios posteriores.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Antecedentes sobre metalenos $M(RD)X$ donde $RD = N\sim O$

El uso de fragmentos quelato $N\sim O$ para estabilizar metalenos del tipo $[M(RD)X]$ es ya conocido.¹⁵⁻²⁰ Sin embargo, la química de $[M(N\sim O)X]$, especialmente en comparación con la de derivados del tipo $[M(N\sim N)X]$, está apenas desarrollada y se restringe casi exclusivamente a la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades espectroscópicas de los ejemplos mostrados en la Figura 2.1. Además, cabe destacar que entre los derivados $[M(N\sim O)X]$ existentes, no hay ejemplos que contengan anillos MNCO de cuatro miembros.

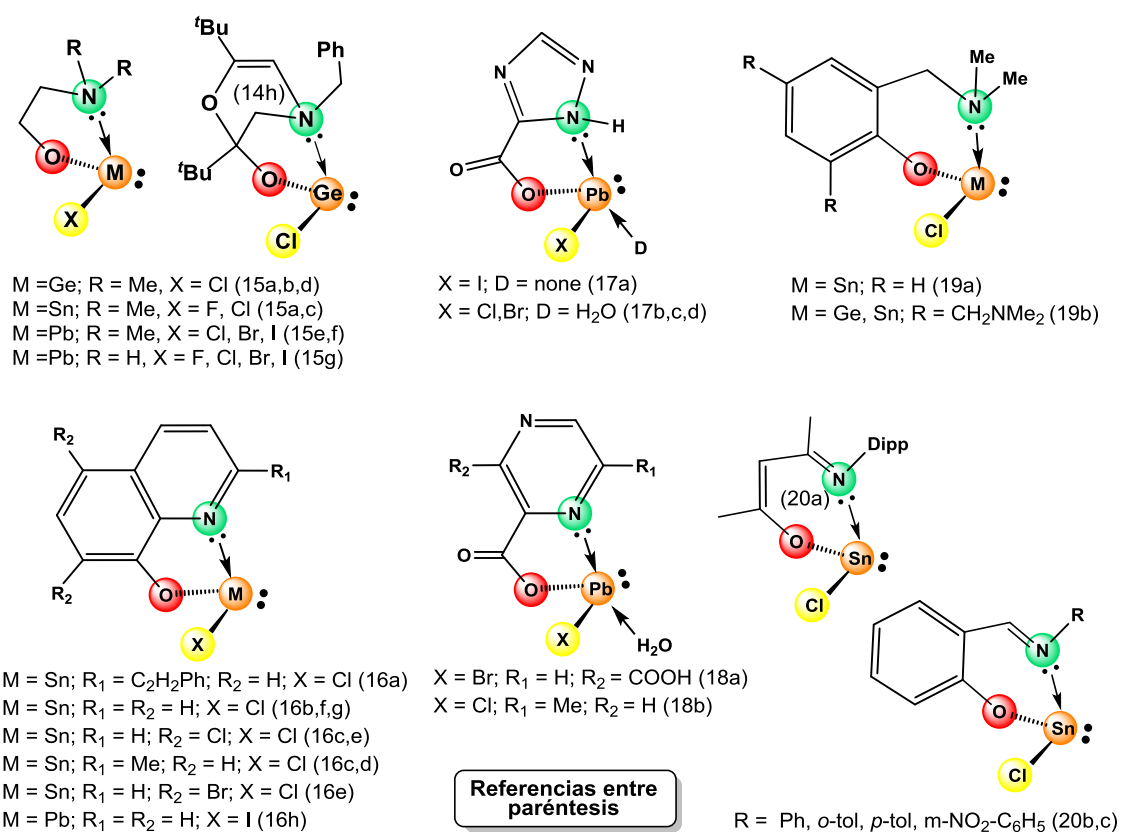


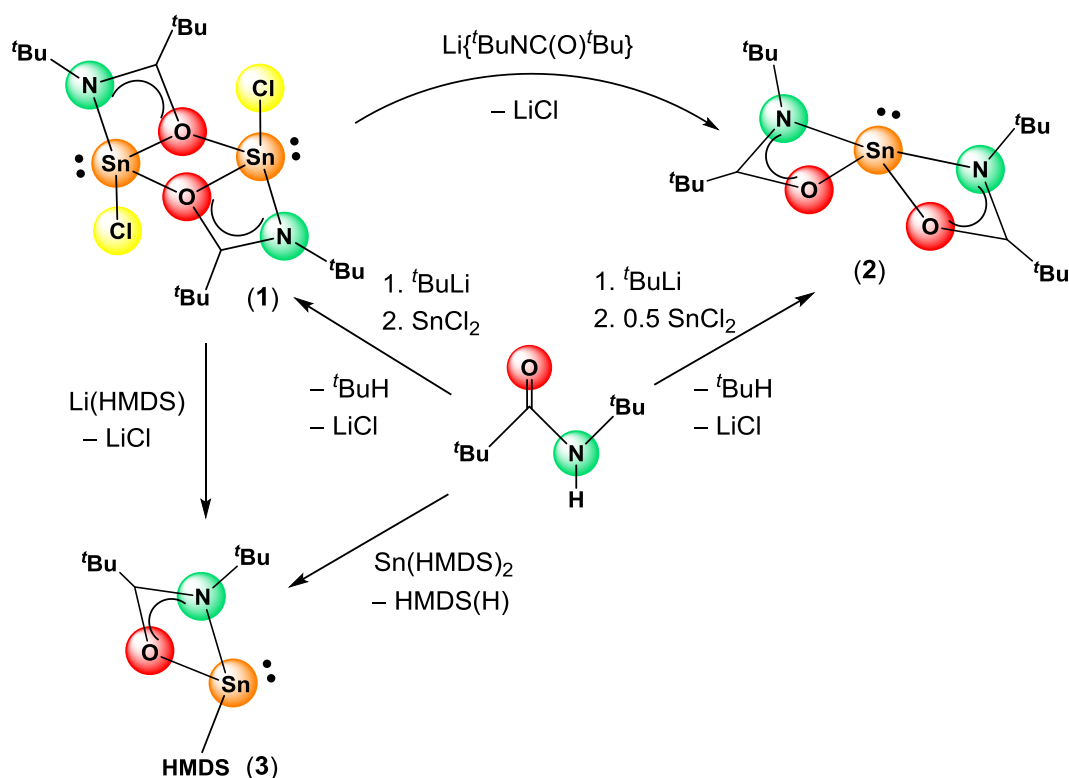
Figura 2.1. Ejemplos de metalenos $[M(RD)X]$ donde $RD = N\sim O$.

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos, nos propusimos utilizar simples amidas como precursores adecuados (ya que pueden ser fácilmente desprotonadas proporcionando amidatos²¹) y versátiles (ya que se pueden obtener fácilmente a partir de precursores asequibles a través de diferentes rutas sintéticas²²) para preparar una nueva

generación de metalenos $[M(RD)X]$ donde $RD = \text{amidato}$. Como estudio preliminar, elegimos *N-tert*butyl-2,2-dimetilpropionamida²³ como amida de partida, ya que los grupos ^tBu son muy voluminosos y podrán estabilizar los metalenos a obtener, en este caso, estannilenos.

2.2. Síntesis y caracterización de $[\text{Sn}_2\{\mu\text{-}^t\text{BuNC(O)}^t\text{Bu}\}_2\text{Cl}_2]$ (1) y $[\text{Sn}\{^t\text{BuNC(O)}^t\text{Bu}\}X]$ (X = ^tBuNC(O)^tBu (2), HMDS (3))

El amidato de litio $\text{Li}\{^t\text{BuNC(O)}^t\text{Bu}\}$ se preparó mediante la desprotonación de *N-tert*butyl-2,2-dimetilpropionamida con ^tBuLi en dietil éter. Su reacción posterior con un equivalente de SnCl_2 , en el mismo disolvente, formó cuantitativamente el compuesto $[\text{Sn}_2\{\mu\text{-}^t\text{BuNC(O)}^t\text{Bu}\}_2\text{Cl}_2]$ (1) y LiCl (Esquema 2.1), como se pudo observar en los espectros de RMN de ¹H y ⁷Li del crudo de reacción. Sin embargo, debido al proceso de purificación necesario para eliminar por completo el LiCl liberado (ver parte experimental), 1 se aisló, como sólido blanco, con un rendimiento de sólo el 24 %.



Esquema 2.1. Síntesis de 1-3.

La estructura de **1** se determinó por difracción de rayos X de monocristal (Figura 2.2). El complejo es un dímero centrosimétrico en el que cada átomo de Sn está unido a los átomos de N y O del amidato, al átomo de Cl y a la otra subunidad $[\text{Sn}\{\mu\text{-}^t\text{BuNC(O)}^t\text{Bu}\}\text{Cl}]$ mediante un enlace dativo $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$. El anillo Sn_2O_2 formado es

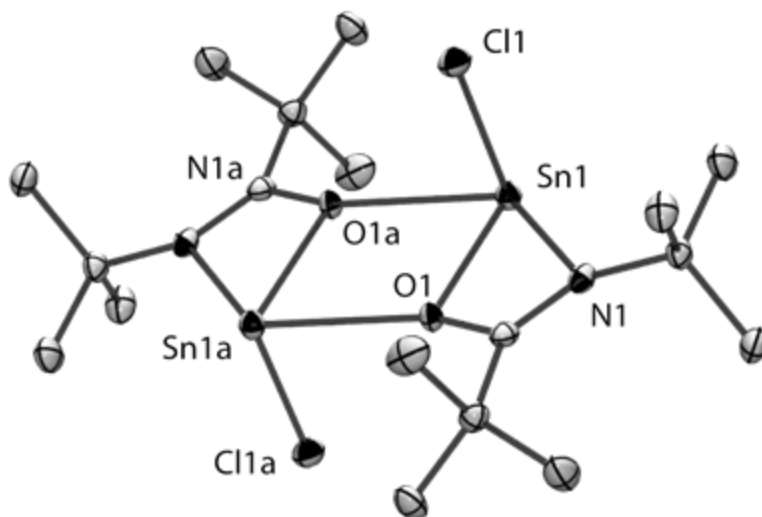


Figura 2.2. Estructura molecular de **1**. Los elipsoides térmicos están representados al 40 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: C1–N1 1.280(7), C1–O1 1.345(7), Sn1–N1 2.281(4), Sn1–O1 2.179(4), Sn1–Cl1 2.436(2), Sn1–O1a 2.524(5), N1–C1–O1 112.2(5), C2–C1–N1 135.2(5), C2–C1–O1 112.5(4), N1–Sn1–O1 58.5(2), N1–Sn1–O1a 126.5(1), N1–Sn1–Cl1 86.5(1), O1–Sn1–Cl1 91.6(1), O1a–Sn1–Cl1 85.5(1), O1–Sn1–O1a 69.0(2), Sn1–O1–Sn1a 111.1(2).

prácticamente plano y en él se distingue como las distancias de los enlaces covalentes O–Sn (Sn1–O1 2.179(4) Å) son significativamente más cortas que las de los enlaces dativos $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ (Sn1–O1a 2.524(5) Å). Este tipo de anillo Sn_2O_2 también se ha descrito en otros metalenos similares del tipo $[\text{Sn}(\text{N}\sim\text{O})\text{Cl}]$, como $[\text{Sn}_2(\mu\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ^{15c} y $[\text{Sn}_2(\mu\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Cl}_2]$.^{19a} Sin embargo, alcoxocompuestos de Sn(II) más clásicos, como por ejemplo, $[\text{Sn}_2(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2\text{X}_2]$ (siendo X = Cl^{24a,b}, HMDS^{24c}, OSiPh₃^{24d}), donde los átomos de estaño no están estabilizados intramolecularmente, presentan puentes alcóxido simétricos. En la red cristalina de **1** no

se observan interacciones intermoleculares $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$, que sí se han descrito en otros cloroestannilenos.²⁵ Dentro del fragmento amidato, las distancias C–N y C–O (C1–N1 1.280(7); C1–O1 1.345(7) Å) se encuentran dentro del rango normal para enlaces $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{N}$ y $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{O}$,²⁶ lo que indica que la carga negativa está localizada mayoritariamente en el átomo de O. Cada uno de los átomos de Sn se encuentra en el centro de una bipirámide trigonal muy distorsionada, donde el par de electrones, el átomo de Cl y el átomo de O unido a Sn covalentemente se encuentran en las posiciones ecuatoriales. Esta distorsión se puede atribuir a que el anillo Sn_2O_2 es plano, pero no a la planaridad y rigidez impuesta por los fragmentos amidato, ya que los complejos $[\text{Sn}_2(\mu\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ^{15c} y $[\text{Sn}_2(\mu\text{-2-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Cl}_2]$ ^{19a}, estructuralmente análogos a **1**, contienen fragmentos N~O flexibles y no planos.

Las reacciones de transmetalación del compuesto **1** con las sales de litio $\text{Li}\{\text{N}^t\text{BuC}(\text{O})^t\text{Bu}\}$ y $\text{Li}(\text{HMDS})$ permitieron aislar los derivados monómeros $[\text{Sn}\{\text{N}^t\text{BuNC}(\text{O})^t\text{Bu}\}_2]$ (**2**) y $[\text{Sn}\{\text{N}^t\text{BuNC}(\text{O})^t\text{Bu}\}(\text{HMDS})]$ (**3**), respectivamente (Esquema 2.1). Alternativamente, el compuesto **2** también se preparó tratando $\text{Li}\{\text{N}^t\text{BuC}(\text{O})^t\text{Bu}\}$ con medio equivalente de SnCl_2 , mientras que la desprotonación directa de la amida con un equivalente del bis(amiduro) de estaño $\text{Sn}(\text{HMDS})_2$ resultó ser el mejor método para preparar **3** (Esquema 2.1). Sin embargo, la reacción de $\text{Sn}(\text{HMDS})_2$ con dos equivalentes de amida no permitió, incluso después de prolongados tiempos de reacción y/o altas temperaturas, la preparación de **2**, observándose en el crudo de reacción una mezcla de **3** y $\text{Sn}(\text{HMDS})_2$ (análisis por RMN de ^1H). Esta última reacción indica que el grupo HMDS de **3** no es suficientemente básico para desprotonar la amida.

La estructura molecular de **2** no se pudo determinar en estado sólido al no obtenerse cristales adecuados para realizar un análisis por difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, teniendo en cuenta la estructura de otros estannilenos

homoléticos del tipo $[\text{Sn}(\text{N}\sim\text{O})_2]$ descritos en la bibliografía (todos ellos monoméricos conteniendo átomos de estaño tetracoordinados²⁷), su estructura en disolución es probablemente la mostrada en el Esquema 2.1, donde cada fragmento amidato se une de forma equivalente al átomo de estaño como quelato. Los RMNs de ^1H y ^{13}C de **2** están de acuerdo con la estructura propuesta, ya que en ellos sólo se observa un paquete de señales para ambos fragmentos amidato (Figura 2.3).

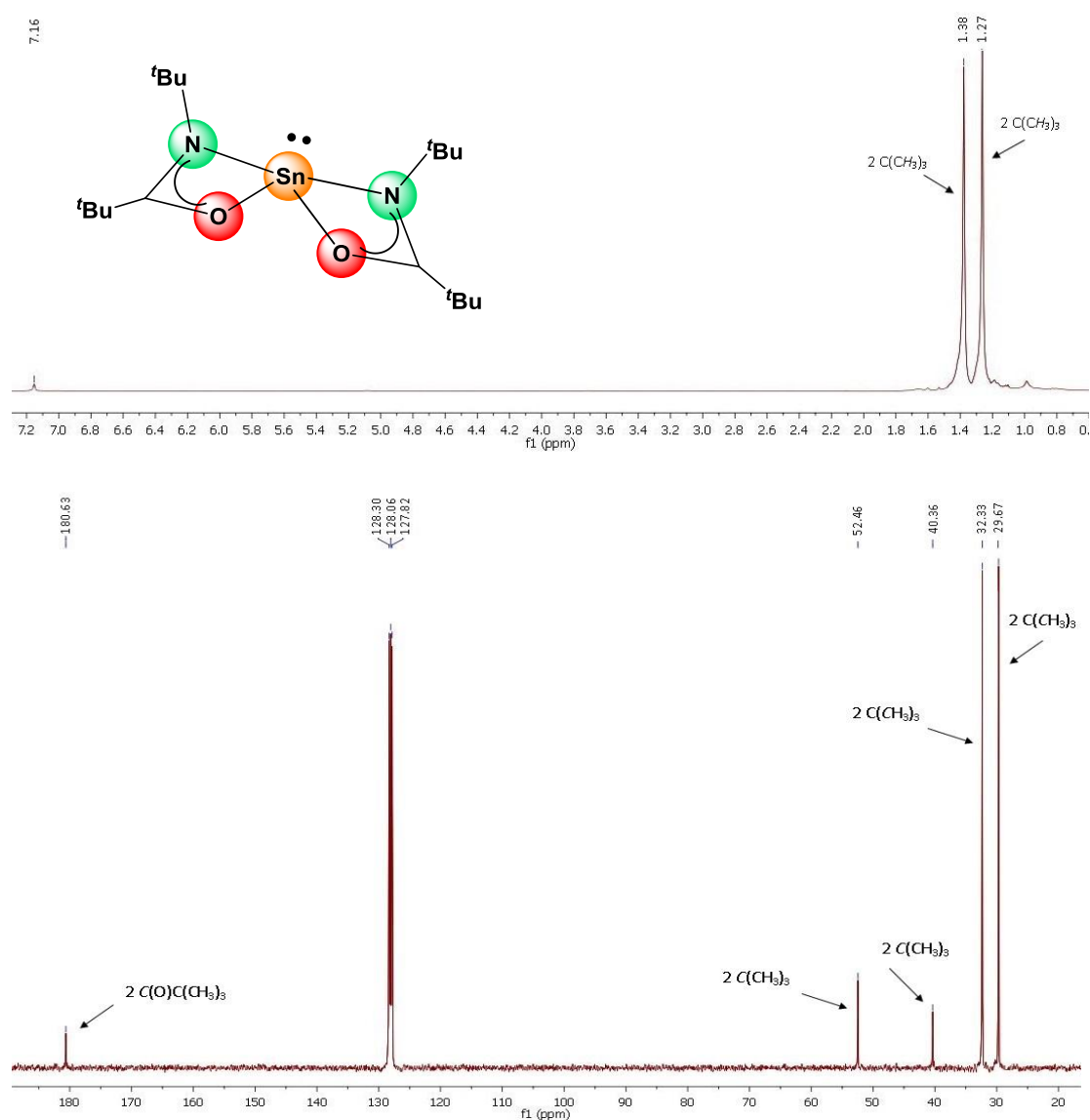


Figura 2.3. RMNs de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2**.

La estructura **3** se determinó por difracción de rayos X de monocristal (Figura 2.4). Se trata de un compuesto monomérico en el que el átomo de Sn se encuentra en el centro de un tetraedro distorsionado, formado por el par de electrones, los átomo de N y de O del fragmento amidato y el átomo de N del resto HMDS. Esta distorsión está causada principalmente por el pequeño ángulo de mordida del amidato, O1–Sn1–N1 58.56(6)°. En la red cristalina, **3** está empaquetado formando dímeros (similares a los observados en **1**) mediante interacciones Sn···O muy largas (~3.11 Å). A pesar de que esta distancia es más corta que la suma de los radios de Van der Waals de Sn y O (3.69 Å),²⁸ es mucho más larga que las observadas en **1** o en los dímeros [Sn₂(μ-Me₂NCH₂CH₂O)₂Cl₂]^{15c} y [Sn₂(μ-2-Me₂NCH₂C₆H₄O)₂Cl₂],^{19a} por lo que describir **3**

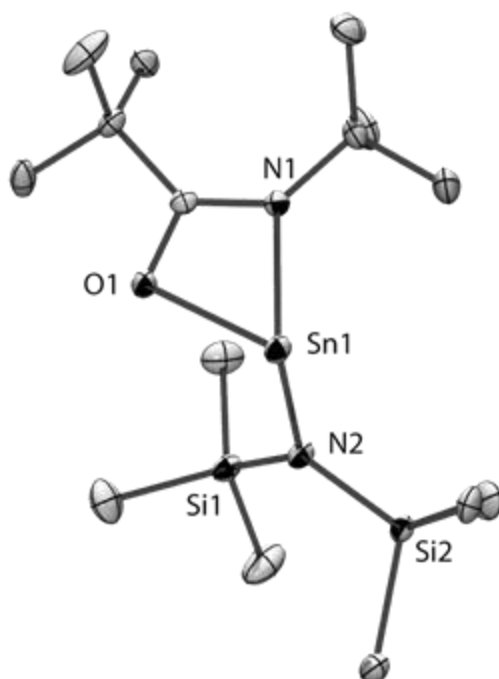


Figura 2.4. Estructura molecular de **3**. Los elipsoides térmicos están representados al 40 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: C1–N1 1.303(3), C1–O1 1.314(3), Sn1–N1 2.277(2), Sn1–O1 2.177(2), Sn1–N2 2.118(2), N1–C1–O1 112.8(2), C2–C1–N1 133.4(2), C2–C1–O1 113.8(2), N1–Sn1–O1 58.56(6), N1–Sn1–N2 99.56(7), O1–Sn1–N2 97.86(6).

como un monómero es más adecuado. La estructura monomérica de **3** se debe atribuir, no sólo al gran volumen del grupo HMDS, sino también al del fragmento amidato, ya que el compuesto $[\text{Sn}_2(\mu\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{HMDS})_2]$,²⁹ que contiene un fragmento 2-(*N,N*-dimetilamino)etanolato, estéricamente menos voluminoso que el amidato de **3**, forma un dímero análogo al de **1**. Dentro del fragmento amidato, los enlaces C–N y C–O son ~ 0.02 Å más largos y ~ 0.04 Å más cortos, respectivamente, que los observados en **1**, lo que revela un mayor grado de deslocalización electrónica. Esto puede ser debido a la ausencia de interacciones cortas O→Sn en **3**.

Los RMNs de ^1H y ^{13}C de los compuestos **1–3** son muy parecidos (especialmente los datos de ^{13}C), reflejando que los fragmentos amidato no se ven prácticamente afectados por las diferencias estructurales de cada complejo. Sin embargo, los desplazamientos químicos de ^{119}Sn (-281.1 ppm para el compuesto **1**, -147.8 ppm para el compuesto **2** y 41.8 ppm para el compuesto **3**) son claramente dependientes del entorno químico de cada átomo de Sn. Cabe destacar que la serie de complejos análogos $[\text{Sn}_2(\mu\text{-2-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Sn}(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ y $[\text{Sn}(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{HMDS})]$, donde el fragmento N~O es un aminofenolato, muestra desplazamientos químicos de ^{119}Sn considerablemente más apantallados que los de los compuestos **1–3** (~ 200 ppm),^{19a} lo cual se puede atribuir a una menor capacidad dadora del amidato.

2.3. Antecedentes sobre metalenos $M(RD)X$ donde $HRD =$ iminofosforano

La química de iminofosforanos (imino compuestos de fósforo(V) de fórmula general $RN=PR_3$) y sus derivados ha sido y es objeto de una intensa investigación.³⁰⁻³² Por ejemplo, en el área de la química orgánica, los iminofosforanos se utilizan para la formación de enlaces carbono-nitrógeno dobles (aza-Wittig), lo que tiene aplicaciones en la preparación de productos naturales nitrogenados.³⁰ En lo que a su química de coordinación se refiere, estos han demostrado ser capaces de formar aductos a través del par de electrones del nitrógeno (formando complejos con metales de los grupos 11, 12 y de los bloques s y p)³¹ y sus derivados tipo iminofosforano-fosfina pueden coordinarse a MT en modo P,N bidentado, dando lugar a complejos con potencial en catálisis homogénea.³² Además, son especies muy versátiles, ya que sus principales rutas de síntesis [la reacción de Staudinger³³ de fosfinas terciarias (PR_3) con azidas orgánicas (RN_3) y la de Kirsanov³⁴ de dihalofosforanos (PR_3X_2) con aminas primarias (RNH_2)], permiten acceder a gran variedad de modificaciones (muchos grupos R son posibles) en su estructura. Cabe destacar que los grupos unidos a fósforo en iminofosforanos se pueden desprotonar (por ejemplo, utilizando organolitados), lo que permite que estos iminofosforanos metalados, potencialmente, se puedan transferir a cualquier metal menos electropositivo que el litio por transmetalación con su haluro correspondiente. De hecho, siguiendo esta metodología, se han preparado muchos complejos metálicos conteniendo iminofosforanos desprotonados como ligandos aniónicos.³¹ Por lo tanto, las capacidades conocidas de los iminofosforanos les hacen ser precursores viables (se pueden desprotonar dando lugar a un fragmento aniónico con un grupo dador) y versátiles para la estabilización de metalenos del grupo 14.

En la literatura, la inmensa mayoría de los metalenos estabilizados por iminofosforanos (o derivados) metalados se corresponden con especies homolépticas del tipo $[M(RD)_2]$,³⁵ que no son susceptibles de ser modificadas posteriormente. Sin embargo, los derivados $[M(RD)X]$, objetivo de este trabajo, son mucho menos abundantes, restringiéndose casi exclusivamente a los compuestos representados en la Figura 2.5.^{35d,36-38} Esto se explica atendiendo a su menor estabilidad, habiéndose descrito la tendencia que estas especies tienen a desproporcionarse en los correspondientes derivados homolépticos y MX_2 .^{35c,f} Por lo tanto, nos planteamos abordar la síntesis de nuevos $[M(RD)X]$ (en este caso, estannilenos) derivados de iminofosforanos metalados, para evaluar su estabilidad y potencial como precursores en la formación de nuevos metalenos por transmetalación de X. Como estudio preliminar, elegimos los iminofosforanos $Me_3SiN=PPh_3$ y $Me_3SiN=PMePh_2$, derivados de la azida de Me_3SiN_3 y de trifenilfosfina y difenilmetilfosfina, respectivamente, por su fácil preparación y porque sus derivados litiados $[Li\{o-C_6H_4PPh_2NSiMe_3\}]_2 \cdot Et_2O$ ³⁹ y $[Li\{CH_2PPh_2NSiMe_3\}]$ ⁴⁰ son conocidos.

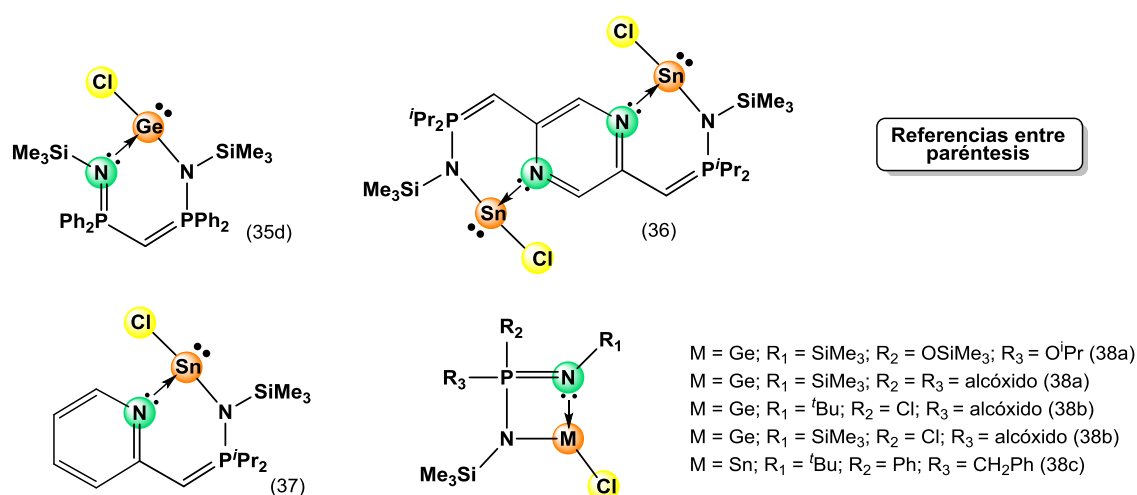
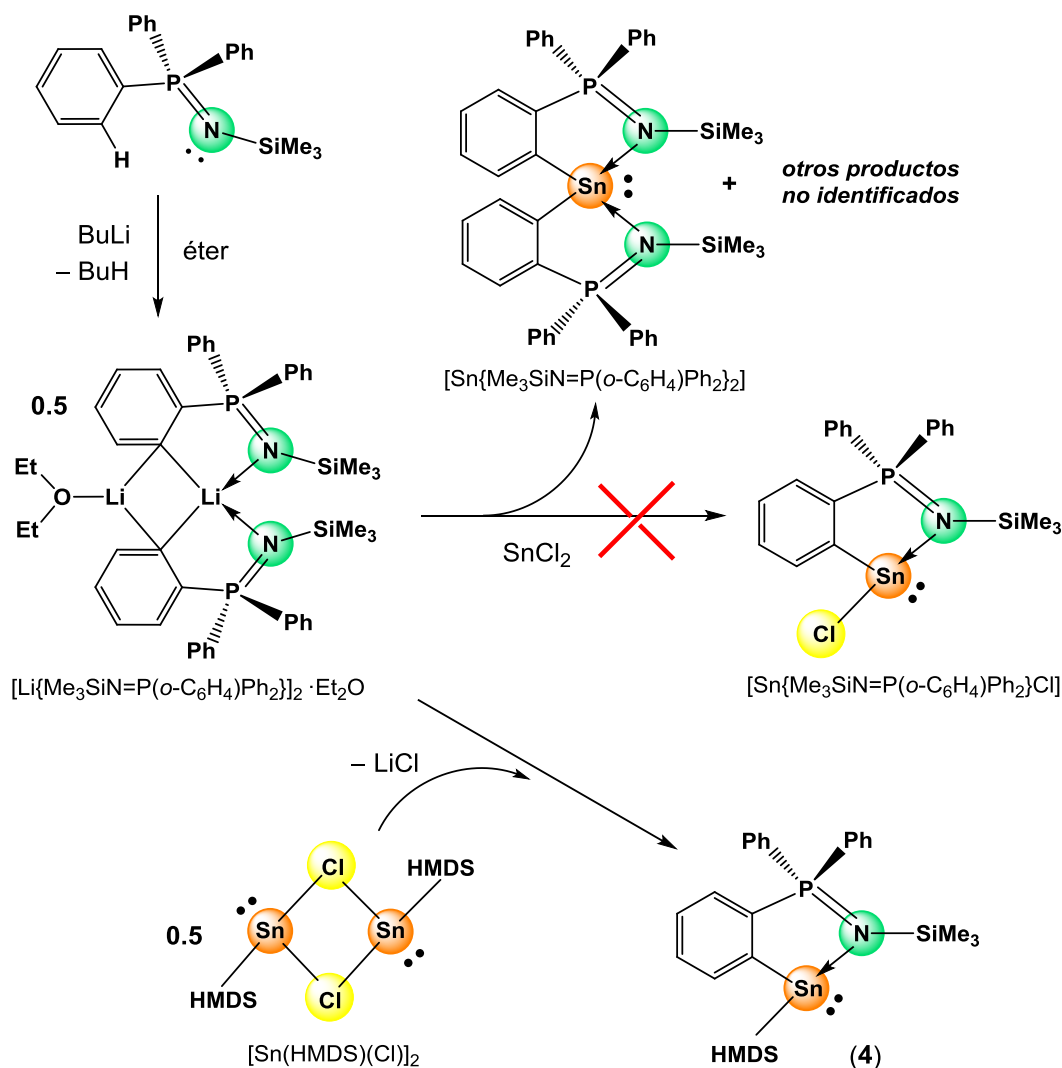


Figura 2.5. Ejemplos de metalenos $[M(RD)X]$ conocidos donde RD = iminofosforano metalado.

2.4. Síntesis y caracterización de $[\text{Sn}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)(\text{HMDS})]$ (4)

El iminofosforano litiado $[\text{Li}\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ se preparó mediante la desprotonación de $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_3$ con BuLi en dietil éter.³⁹ Éste tuvo que ser aislado y no se pudo utilizar *in situ*, a diferencia de lo realizado con el amidato de litio, puesto que la litiación resultó no ser completamente efectiva (análisis por RMN de ^1H y ^{31}P del crudo de reacción). Tras su purificación, se llevó a cabo la reacción de medio equivalente de $[\text{Li}\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ con un equivalente de SnCl_2 . Sin embargo, tras varios intentos en distintas condiciones, no se pudo obtener el derivado heteroléptico objetivo $[\text{Sn}\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}\text{Cl}]$. En todos los intentos, además de



Esquema 2.2. Reactividad de $[\text{Li}\{o\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ con SnCl_2 y $[\text{Sn}(\text{HMDS})\text{Cl}]_2$.

otras especies que no se pudieron identificar, se aisló el compuesto homoléptico $[\text{Sn}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]$ (Esquema 2.2), que fue preparado por Stalke y colaboradores por reacción del iminofosforano litiado con 0.5 equivalentes de SnCl_2 .^{35a} Puesto que el hipotético compuesto $[\text{Sn}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}\text{Cl}]$ parece no ser estable, nos planteamos una vía alternativa con la intención de prepararestannilenos heterolépticos derivados de $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_3$. Para ello, como prueba conceptual, se hizo reaccionar $[\text{Li}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ con un equivalente de $[\text{Sn}(\text{HMDS})(\text{Cl})]_2$,⁴⁰ lo que permitió aislar el compuesto $[\text{Sn}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}(\text{HMDS})]$ (**4**) con un 52 % de rendimiento (Esquema 2.2). Ha de tenerse en cuenta que esta metodología no resultó efectiva en otros casos: por ejemplo, la reacción del iminofosforano litiado $[\text{Li}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}\{\text{P}(\text{Ph})(\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph})\}\text{Me}_2\}]\cdot\text{THF}$ con $[\text{Sn}(\text{HMDS})(\text{Cl})]_2$, descrita por Wang y colaboradores, dio lugar al derivado homoléptico $[\text{Sn}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}\{\text{P}(\text{Ph})(\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{Ph})\}\text{Me}_2\}]_2$.^{35f}

La estructura de **4** se determinó por difracción de rayos X de monocristal (Figura 2.6). Se trata de un compuesto monomérico en el que el átomo de Sn se encuentra en el centro de un tetraedro distorsionado, formado por el par de electrones, el átomo de C en posición orto de uno de los grupos fenilo (C1), el átomo de N del grupo imino (N1) y el átomo de N del resto HMDS (N2). La distorsión es mucho menor que la observada en el compuesto también monómero **3**, ya que el ángulo de mordida del ligando iminofosforano metalado, N1-Sn1-C1 $80.3(2)^\circ$, que forma un ciclo de cinco miembros con el átomo de estaño, es mucho mayor que el del grupo amidato en **3**, O1-Sn1-N1 $58.56(6)^\circ$, que forma un ciclo de cuatro miembros con el átomo de estaño. Las distancias Sn-C (Sn1-C1 $2.229(6)$ Å) y P-N (P1-N1 $1.600(5)$ Å) son muy similares a las observadas en el derivado homoléptico^{35a} y están dentro del rango normal para enlaces Sn-C y P=N en otros arilestannilenos⁴² e iminofosforanos,⁴³ respectivamente.

Sin embargo, reflejando la menor saturación del átomo de estaño, la distancia Sn–N(imínico) en **3** (Sn1–N1 2.322(5) Å) es aproximadamente 0.21 Å más corta que la media de las observadas en $[\text{Sn}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]$,^{35a} dónde el átomo de estaño es tetracoordinado.

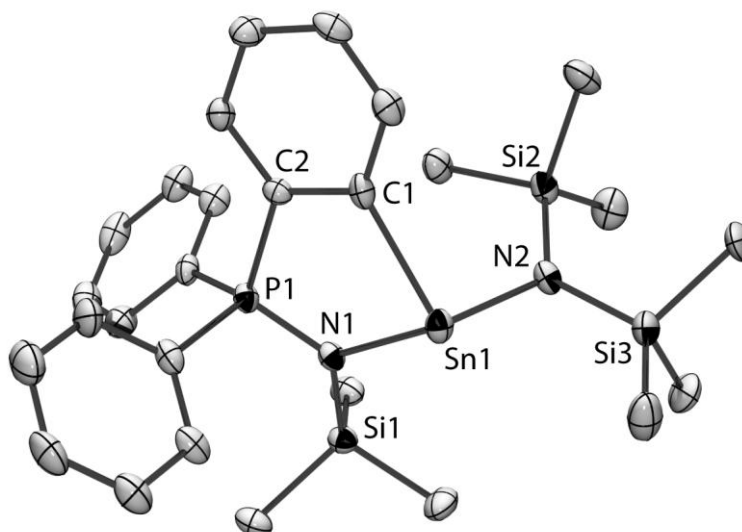


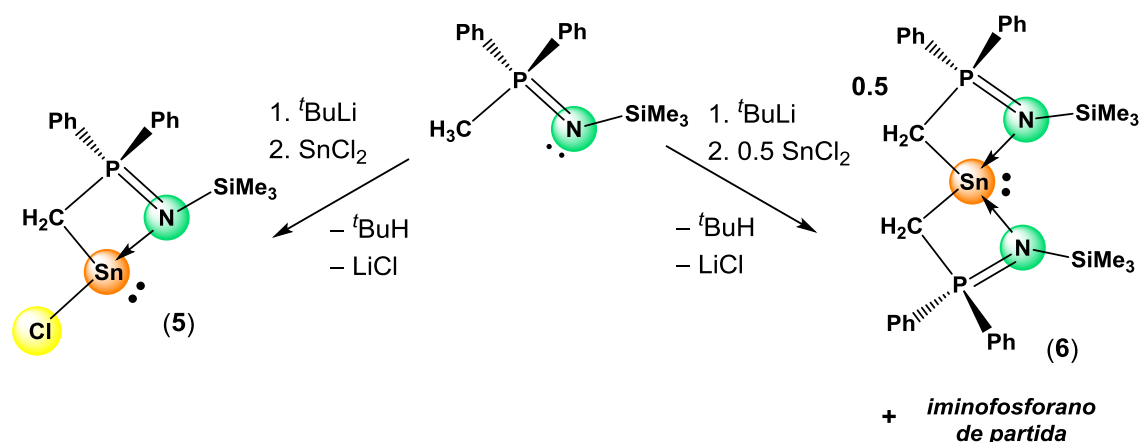
Figura 2.6. Estructura molecular de **4**. Los elipsoides térmicos están representados al 40 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Sn1–N1 2.322(5), Sn1–N2 2.159(4), Sn1–C1 2.229(6), C1–C2 1.402(8), C2–P1 1.803(6), P1–N1 1.600(5), C1–Sn1–N2 99.2(2), Sn1–C1–C2 118.0(5), C1–C2–P1 115.6(4), C2–P1–N1 107.6(3), P1–N1–Sn1 110.3(2), N1–Sn1–N2 105.00(2), N1–Sn1–C1 80.3(2).

El compuesto **4** fue además caracterizado por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$. En el caso del RMN de ^1H , además de las señales correspondientes a los grupos fenilos, se distinguen dos singletes a 0.24 y 0.48 ppm, correspondientes a los grupos SiMe_3 y HMDS, respectivamente. En el RMN de ^{31}P se observa una única señal a 31.3 ppm, muy diferente de la correspondiente al iminofosforano libre (≈ 0 ppm). En lo que se refiere al RMN de ^{119}Sn de **4**, se ha de destacar que se observa una señal que está a campos mucho más bajos que la correspondiente al derivado homoléptico (210.6 ppm para **4**, frente a 47.7 ppm para $[\text{Sn}\{\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ph}_2\}_2]$ ^{35a}), reflejando, al

igual que lo observado en la serie de compuestos **1–3**, que un aumento en el índice de coordinación entorno al átomo de estaño, provoca en una disminución en su desplazamiento químico.

2.5. Síntesis y caracterización de $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}\text{Cl}]$ (**5**) y $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}_2]$ (**6**)

El iminofosforano litiado $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}]$ se preparó mediante la desprotonación del iminofosforano $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PMePh}_2$ con ${}^t\text{BuLi}$ en dietil éter.⁴⁰ La reacción posterior con un equivalente de SnCl_2 , en el mismo disolvente, condujo cuantitativamente el compuesto $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}\text{Cl}]$ (**5**) y LiCl (Esquema 2.3), como se pudo observar en los espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ y ${}^7\text{Li}$ del crudo de reacción. El compuesto **5**, tras eliminar el LiCl liberado, se aisló como un aceite marrón con un rendimiento del 65 %. La misma reacción utilizando 0.5 equivalentes de SnCl_2 resultó en la formación del derivado homoléptico $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}_2]$ (**6**) (Esquema 2.3). El compuesto **6** no ha podido ser aislado, hasta el momento, en forma pura, ya que siempre aparece contaminado con el iminofosforano de partida. Este hecho se atribuye a una mayor tendencia de **6**, en comparación con **5**, a sufrir procesos de hidrólisis.



Esquema 2.3. Reactividad de $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}]$ con SnCl_2 .

La asignación de **5** y **6** como los derivados heteroléptico y homoléptico de fórmulas $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}\text{Cl}]$ y $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}_2]$, respectivamente, se realizó atendiendo a: (i) las diferencias existentes en sus espectros de RMN, (ii) la estequiometría utilizada, (iii) la total ausencia de las señales correspondientes al compuesto **5** cuando la reacción se lleva a cabo con 0.5 equivalentes de SnCl_2 en el RMN del crudo de reacción, y (iv) la multiplicidad de la señal de ^{119}Sn de cada compuesto (Figuras 2.7 y 2.8). Las diferencias en sus respectivos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{119}Sn se manifiestan fundamentalmente en las señales asociadas a los grupos CH_2 [^1H : 1.35 ppm (d, $J = 6$ Hz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 20.3 ppm (d, $J_{\text{C-P}} = 66$ Hz) para **5** y ^1H : 1.89 ppm (d, $J = 6$ Hz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 17.5 ppm (d, $J_{\text{C-P}} = 74$ Hz) para **6**], TMS [^1H : 0.01 ppm (s), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 2.5 ppm (s) para **5** y ^1H : 0.15 ppm (s), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 3.3 ppm (s) para **6**], átomo de P [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 44.0 ppm (s sat, $J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}} = 175$ Hz; $J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}} = 81$ Hz) para **5** y 21.7 ppm (s sat, $J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}} = 146$ Hz; $J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}} = 81$ Hz) para **6**] y átomo de Sn [$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$: 191.1 ppm (d, $J_{^{119}\text{Sn-P}} = 175$ Hz) para **5** y 61.2 ppm (t, $J_{^{119}\text{Sn-P}} = 146$ Hz) para **6**]. De todos estos datos, los RMNs de ^{119}Sn son los más decisivos, ya que, mientras que para el compuesto **5** se observa un doblete (acoplamiento del átomo de Sn con un átomo de P), para el compuesto **6** se observa un triplete (acoplamiento del átomo de Sn con dos átomos de P).

A nivel estructural, teniendo en cuenta las estructuras de la mayoría de los estannilenos cloro-heterolépticos^{35d,36-38} y homolépticos³⁵ estabilizados por iminofosforanos descritos en la bibliografía, se propone que los compuestos **5** y **6** son monoméricos conteniendo fragmentos iminofosforano metalados coordinados en modo quelato a los átomo de estaño (Esquema 2.3). Estas estructuras, que implican índices de coordinación tres y cuatro para **5** y **6**, respectivamente, están en concordancia con los desplazamientos químicos de ^{119}Sn observados en cada caso. Además, en el caso de **6**,

análogamente al compuesto **2**, el hecho de que sólo se observe un paquete de señales para ambos fragmentos $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3$ en su RMN de ^1H y ^{13}C , implica que ambos están unidos equivalentemente al átomo de estaño.

Se debe tener en cuenta que los estudios referentes a los compuestos **5** y **6** todavía no han sido completados.

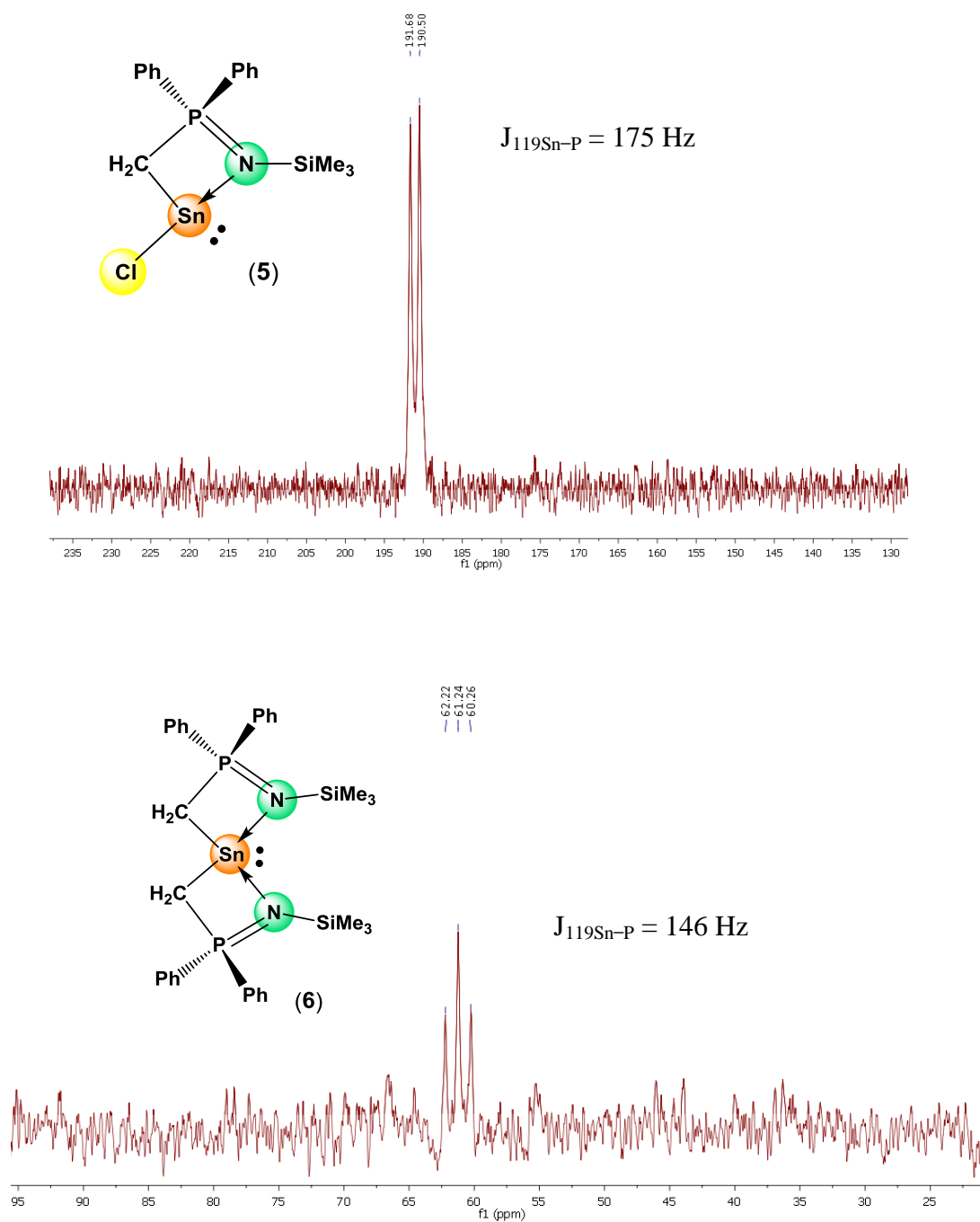


Figura 2.8. Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6**.

3. CONCLUSIONES

Del trabajo descrito en esta memoria pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. *N-tert*butyl-2,2-dimetilpropionamida y el iminofosforano $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PMePh}_2$ han sido identificados como buenos ligandos (RD) para la estabilización de estannilenos tipo $[\text{Sn}(\text{RD})\text{Cl}]$ (compuestos **1** y **5**). Sin embargo, el iminofosforano $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_3$ no da lugar a un $[\text{Sn}(\text{RD})\text{Cl}]$ estable, sino que posiblemente desproporciona hacia la formación de un estannileno tipo $[\text{Sn}(\text{RD})_2]$.
2. Los átomos de cloro de los compuesto **1** y **5** se pueden reemplazar por otros fragmentos monoaniónicos, como se demuestra en la síntesis de los compuestos heterolépticos **2**, **3** y **6**. La obtención de derivados heterolépticos usando el iminofosforano $\text{PPh}_3=\text{NSiMe}_3$ requiere el uso de una vía alternativa.
3. Los compuestos **1–3** representan los primeros metalenos del grupo 14 en que simples amidas orgánicas se utilizan como precursores para estabilizarlos. Las reacciones con iminofosforanos han permitido adquirir mayor información sobre la estabilidad de los derivados $[\text{M}(\text{RD})\text{X}]$.
4. Considerando: (a) el gran interés en la química moderna de los compuestos de metales pesados en bajo estado de oxidación, (b) la fácil preparación y desprotonación de simples amidas e iminofosforanos, y (c) la gran variedad de modificaciones electrónicas y estéricas permitidas, tanto por amidas e iminofosforanos, como por los grupos X terminales, estos resultados representan el punto de partida para la preparación de una nuevas generación de metalenos del grupo 14, usando otras amidas e iminofosforanos, y otros átomos del grupo 14.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Consideraciones generales

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón seco, empleando técnicas de caja seca, Schlenk y líneas de vacío convencionales. Los disolventes utilizados (hexano, tolueno, éter) fueron secados y destilados bajo atmósfera de argón antes de ser utilizados, empleando sodio como agente deshidratante.⁴⁴ El término hexano corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados de punto de ebullición comprendido entre 50 y 65 °C. *N-tert*butil-2,2-dimetilpropionamida²³, Sn(HMDS)₂,^{11a,c} Me₃SiN=PPh₃,⁴⁵ Me₃SiN=PMePh₂,⁴⁰ [Li{o-C₆H₄PPh₂NSiMe₃}]₂·Et₂O³⁹ y [Sn(HMDS)(Cl)]₂⁴¹ se prepararon siguiendo procedimientos descritos en la bibliografía. El resto de reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales. Todos los productos de reacción fueron secados a vacío varias horas antes de ser pesados y analizados. Los espectros de RMN se registraron a 293 K en espectrómetros BRUKER DPX-300, AV-300, BRUKER AV-400 Y BRUKER NAV-400. Se emplearon tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno. Como referencias, se utilizaron la señal residual prótica del disolvente utilizado para RMN de ¹H [$\delta(\text{C}_6\text{HD}_5) = 7.16$ ppm], la propia del disolvente para RMN de ¹³C{¹H} [$\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.1$ ppm] y una referencia externa de SnMe₄ para RMN de ¹¹⁹Sn [$\delta = 0.0$ ppm]. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). Las constantes de acoplamiento entre los diferentes núcleos aparecen indicadas como *J* y sus valores vienen dados en hertzios (Hz). Los análisis de C, H y N (%) se llevaron a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

4.2. Estudios de difracción de rayos X

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos **1**, **3** y **4** se realizó en un difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova, usando radiación de Cu(K α). Una selección de datos cristalográficos y de refinamiento se recoge en la sección 5 de esta memoria. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando XABS2⁴⁶ (compuestos **1** y **4**) y SCALE3 ABSPACK-CrysAlisPro RED⁴⁷ (compuesto **3**). Las estructuras se resolvieron utilizando el programa SIR-97.⁴⁸ Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL.⁴⁹ Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente y todos los átomos de hidrógeno se fijaron en posiciones calculadas sobre los átomos correspondientes antes del refinamiento. Las estructuras fueron dibujadas mediante el paquete de programas PLATON.⁵⁰ El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.⁵¹

4.3. Preparación y caracterización de los compuestos 1–5

4.3.1. [Sn₂{ μ -^tBuNC(O)^tBu}₂Cl₂] (1)

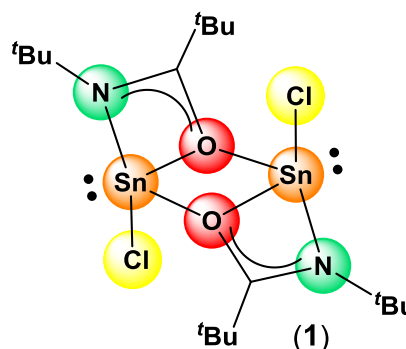
^tBuLi (2.6 mL, 4.4 mmol, 1.7 M en hexano) se adicionó lentamente sobre una disolución de *N-tert*butil-2,2-dimetilpropionamida (630 mg, 4.0 mmol) en dietil éter (10 mL) a 0° C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La disolución incolora inicial se transformó en una suspensión blanca gelatinosa (que contenía Li{^tBuNC(O)^tBu}) sobre la que se añadió SnCl₂ (758 mg, 4.0 mmol). La suspensión gelatinosa se transformó en una suspensión amarillenta y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (2 x 10 mL) para eliminar el LiCl liberado. Los disolventes del extracto se eliminaron a vacío

obteniéndose un sólido blanco que se correspondía con el compuesto **1** (298 mg, 24%). El bajo rendimiento con el que se aisló **1** es debido a la baja solubilidad del compuesto en hexano. La extracción con disolventes más polares, por ejemplo, con tolueno, no permitió eliminar por completo el LiCl liberado en la reacción (análisis por RMN de ^7Li). Los cristales para el análisis de difracción de rayos X fueron obtenidos a partir de una disolución concentrada de **1** en tolueno a -20°C .

Análisis elemental $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}_2$ (620.82):

Calculado: C, 34.82; H, 5.85; N, 4.51.

Encontrado: C, 35.02; H, 5.99; N, 4.39.



^1H -RMN (400.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 1.34 (s, 18 H, CMe_3), 1.23 (s, 18 H, CMe_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -RMN (149.2 MHz, 298K, C_6D_6 , ppm): -281.1 .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 180.6 (2 $\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3$), 52.4 (2 CMe_3), 40.4 (2 CMe_3), 32.4 (2 CMe_3), 29.7 (2 CMe_3).

4.3.2. $[\text{Sn}\{\text{tBuNC}(\text{O})\text{tBu}\}_2]$ (**2**)

Método A: tBuLi (2.6 mL, 4.4 mmol, 1.7 M en hexano) se adicionó lentamente sobre una disolución de *N*-tertbutil-2,2-dimetilpropionamida (630 mg, 4.0 mmol) en dietil éter (10 mL) a 0°C . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La disolución incolora inicial se transformó en una suspensión blanca gelatinosa (que contenía $\text{Li}\{\text{tBuNC}(\text{O})\text{tBu}\}$) sobre la que se añadió SnCl_2 (758 mg, 4.0 mmol). La suspensión gelatinosa se transformó en una suspensión amarillenta y la mezcla se agitó

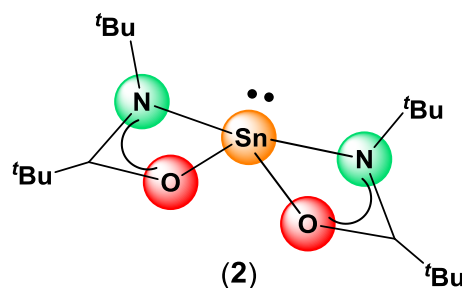
a temperatura ambiente durante toda la noche. Una disolución recién preparada de $\text{Li}\{\text{tBuNC}(\text{O})\text{tBu}\}$ se adicionó a la anterior (que contenía **1** y LiCl) y el conjunto se agitó a temperatura ambiente toda la noche. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano/tolueno 1:1 (2 x 20 mL) para eliminar el LiCl liberado. Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío obteniéndose un sólido blanco que se correspondía con el compuesto **2** (1.052 g, 61%).

Método B: tBuLi (3.9 mL, 6.6 mmol, 1.7 M en hexano) se adicionó lentamente sobre una disolución de *N-tertbutil-2,2-dimetilpropionamida* (945 mg, 6.0 mmol) en dietil éter (10 mL) a 0°C . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La disolución incolora inicial se transformó en una suspensión blanca gelatinosa (que contenía $\text{Li}\{\text{tBuNC}(\text{O})\text{tBu}\}$) sobre la que se añadió SnCl_2 (569 mg, 3.0 mmol). La suspensión gelatinosa se transformó en una suspensión amarillenta y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano/tolueno 1:1 (2 x 20 mL) para eliminar el LiCl liberado. Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío obteniéndose un sólido blanco que se correspondía con el compuesto **2** (0.882 mg, 68%).

Análisis elemental $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ (431.20):

Calculado: C, 50.14; H, 8.42; N, 6.50.

Encontrado: C, 50.36; H, 8.53; N, 6.37.



^1H -RMN (400.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 1.38 (s, 18 H, 2 CMe_3), 1.27 (s, 18 H, 2 CMe_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -RMN (149.2 MHz, 298K, C_6D_6 , ppm): -147.8.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 180.6 (2 $\text{C}(\text{O})\text{CMe}_3$), 52.5 (2 CMe_3), 40.3 (2 CMe_3), 32.3 (2 CMe_3), 29.7 (2 CMe_3).

4.3.3. $[\text{Sn}\{^t\text{BuNC}(\text{O})^t\text{Bu}\}(\text{HMDS})](\mathbf{3})$

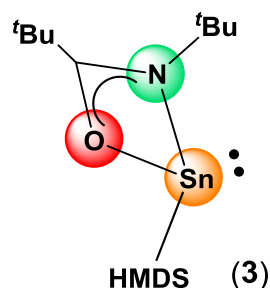
Método A: $^t\text{BuLi}$ (2.6 mL, 4.4 mmol, 1.7 M en hexano) se adicionó lentamente sobre una disolución de *N-ter*butil-2,2-dimetilpropionamida (630 mg, 4.0 mmol) en dietil éter (10 mL) a 0° C. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La disolución incolora inicial se transformó en una suspensión blanca gelatinosa (que contenía $\text{Li}\{^t\text{BuNC}(\text{O})^t\text{Bu}\}$) sobre la que se añadió SnCl_2 (758 mg, 4.0 mmol). La suspensión gelatinosa se transformó en una suspensión amarillenta y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Una disolución recién preparada de $\text{Li}(\text{HMDS})$ (4.0 mL, 4.0 mmol, 1.0 M en hexano) se adicionó a la anterior (que contenía **1** y LiCl) y el conjunto se agitó a temperatura ambiente toda la noche. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano/tolueno 1:1 (2 x 20 mL) para eliminar el LiCl liberado. Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío obteniéndose un sólido blanco que se correspondía con el compuesto **3** (922 mg, 53%).

Método B: $\text{Sn}(\text{HDMS})_2$ (2.8 mL, 2.6 mmol, 0.94 M en tolueno) se añadió a una disolución *N-ter*butyl-2,2-dimetilpropionamida (409 mg, 2.6 mmol) en dietil éter (10 mL) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente toda la noche. La suspensión inicial, de color naranja, se transformó en una disolución prácticamente incolora. Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío obteniéndose un sólido blanco que se correspondía con el compuesto **3** (1.06 g, 94%).

Análisis elemental $C_{15}H_{36}N_2OSi_2Sn$ (435.34):

Calculado: C, 41.38; H, 8.34; N, 6.44.

Encontrado: C, 41.50; H, 8.52; N, 6.58.



1H -RMN (400.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 1.19 (s, 18 H, 2 CMe_3), 0.38 (s, 18 H, HMDS).

$^{119}Sn\{^1H\}$ -RMN (149.2 MHz, 298K, C_6D_6 , ppm): 41.8.

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 182.5 ($C(O)CMe_3$), 53.0 (CMe_3), 41.3 (CMe_3), 33.0 (CMe_3), 29.1 (CMe_3), 6.2 (CH_3 , HMDS).

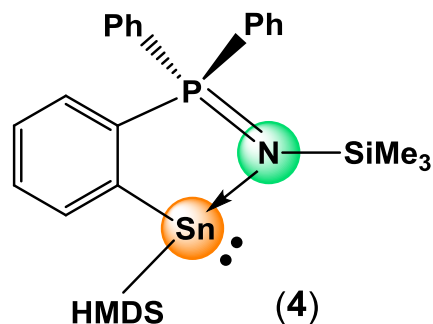
4.3.4. $[Sn(o-C_6H_4PPh_2NSiMe_3)(HMDS)]$ (4)

$[Li(o-C_6H_4PPh_2NSiMe_3)]_2 \cdot Et_2O$ (3.69 g, 4.70 mmol) se adicionó lentamente sobre una suspensión de color blanco de $[Sn(HMDS)Cl]_2$ (2.96 g, 4.70 mmol) en dietil éter a 0 °C. Se formó una suspensión anaranjada que se agitó a temperatura ambiente toda la noche. La suspensión resultante se filtró, desechando el sólido (LiCl), y el disolvente del filtrado se eliminó a presión reducida obteniéndose un sólido anaranjado. Con el fin de eliminar todos los restos de LiCl, se añadieron 30 mL de hexano y se hizo una segunda filtración. El disolvente del segundo filtrado se eliminó bajo presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en 5 mL de tolueno y la disolución resultante se enfrió a -20 °C durante un día, obteniéndose cristales incoloros que correspondientes al compuesto 4 (1.50 g, 52%).

Análisis elemental $C_{27}H_{41}N_2PSi_3Sn$ (627.55):

Calculado: C, 51.67; H, 6.59; N, 4.46.

Encontrado: C, 51.90; H, 6.48; N, 4.71.



^1H -RMN (300.2 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.88 (d, $J = 9$ Hz, 1 H Ph), 7.72–7.58 (m, 4 H Ph), 7.20–6.81 (m, 9 H de Ph), 0.48 (s, 18 H, HMDS), 0.24 (s, 9 H, TMS).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -RMN (149.2 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 210.6

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 31.3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): δ 120–186 (3 x Ph), 7.5 (CH_3 , HMDS), 4.7 (CH_3 , SiMe_3).

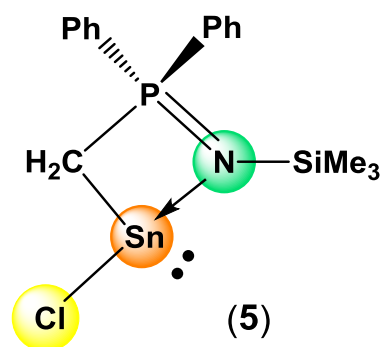
4.3.5. $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}\text{Cl}]$ (**5**)

$t\text{BuLi}$ (5.0 mL, 8.6 mmol, 1.7 M en hexano) se adicionó lentamente sobre una disolución de $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PMePh}_2$ (8.5 mL, 7.8 mmol, 0.92 M en THF) en dietil éter (22 mL) a 0°C . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. La suspensión blanca inicial se transformó en una disolución amarilla (que contenía $\text{Li}[\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3]$) sobre la que se añadió SnCl_2 (1.482 g, 7.8 mmoles). La disolución amarilla se transformó en una suspensión marrón anaranjada y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (2 x 30 mL) para eliminar el LiCl liberado. Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío, obteniéndose un aceite marrón que se correspondía con el compuesto **5** (2.268 g, 65%).

^1H -RMN (300.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.65–7.56 (m, 4 H, Ph), 7.15–6.98 (m, 6 H, Ph), 1.35 (d, $J = 6$ Hz, 2 H, CH_2), 0.01 (s, 9 H, TMS).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -RMN (149.2 MHz, 298K, C_6D_6 , ppm):

191.1 (d, $J_{119\text{Sn-P}} = 175$ Hz).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 44.0 (s sat, $J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}} = 175$ Hz, $J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}} = 81$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 135.8 y 135.0 (2 C_{ipso} , Ph), 132.2 (2 C_{para} , Ph), 131.2, 131.3, 129.0 y 128.9 (4 C_{orto} y 4 C_{meta} , Ph), 20.3 (d, CH_2 , $J_{\text{C-P}} = 66$ Hz), 2.5 (CH_3 , SiMe_3).

4.3.6. $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3\}]_2$ (6)

$t\text{BuLi}$ (5.0 mL, 8.6 mmol, 1.7 M en hexano) se adicionó lentamente sobre una disolución de $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PMePh}_2$ (8.5 mL, 7.8 mmol, 0.92 M en THF) en dietil éter (22 mL) a 0°C . La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. La suspensión blanca inicial se transformó en una disolución amarilla (que contenía $\text{Li}[\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3]$) sobre la que se añadió SnCl_2 (741 mg, 3.9 mmoles). La disolución amarilla se transformó en una suspensión marrón anaranjada y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (2 x 30 mL) para eliminar el LiCl liberado. Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío, obteniéndose un aceite amarillento que se trata de una mezcla del iminofosforano de partida y el compuesto deseado **6**.

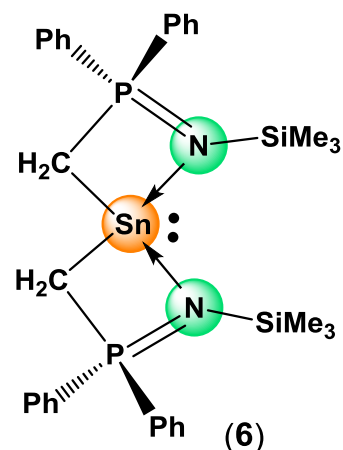
^1H -RMN (300.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): δ 7.65 – 7.30 (m, 8 H, Ph), 7.15 – 6.98 (m, 12 H, Ph), 1.89 (d, 4 H, CH_2 , $J = 6$ Hz), 0.15 (s, 18 H, SiMe_3).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -RMN (149.2 MHz, 298K, C_6D_6 , ppm):

δ 61.2 (t, $J_{^{119}\text{Sn-P}} = 146$ Hz) .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm):

δ 21.7 (s sat, $J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}} = 146$ Hz; $J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}} = 81$ Hz)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 135.83 y 135.04 (2 C_{ipso} de Ph), 132.17 (2 C_{para} de los Ph), 131.17, 131.26, 129.00 y 128.89 (4 C_{orto} y 4 C_{meta} de Ph), 17.5 (d, CH_2 , $J_{\text{C-P}} = 74$ Hz), 3.3 (CH_3 , SiMe_3).

5. DATOS CRISTALOGRÁFICOS

5.1. Datos cristalográficos del compuesto 1

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro, obtenido por enfriamiento de una disolución concentrada de **1** en tolueno a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 1

Fórmula	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}_2$
Peso molecular	620.77
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
a, b, c [\AA]	13.7979(2), 10.8846 (1), 16.5218(2)
α , β , γ [$^{\circ}$]	90.00, 90.00, 90.00
V [\AA^3]	2481.32(5)
Z	4
$F(000)$	1232
D_{calcd} (g/cm^3)	1.662
Radiación (λ , \AA)	$\text{CuK}\alpha$ (1.54180)
μ , mm^{-1}	18.099
Tamaño cristal (mm)	0.60 x 0.35 x 0.28
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ ($^{\circ}$)	5.83-69.40
Mín/máx h , k , l	0/16, 0/13, 0/19
Reflexiones medidas	2268
Reflexiones únicas	2268
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	1980
Parámetros/restricciones	126/0
GOF sobre F^2	1.096
R_1 (sobre F, $I > 2\sigma(I)$)	0.079
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.218
Mín/máx residuos ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	-3.434/3.457

5.2. Datos cristalográficos del compuesto 3

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro, obtenido por enfriamiento de una disolución concentrada de **3** en tolueno a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 5.2. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 3

Fórmula	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Sn}$
Peso molecular	435.33
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a, b, c [\AA]	8.9906(1), 14.6286(2), 16.6861(2)
α, β, γ [$^{\circ}$]	90.00, 96.069(1), 90.00
V [\AA^3]	2182.25(5)
Z	4
$F(000)$	904
D_{calcd} (g/cm^3)	1.325
Radiación (λ , \AA)	$\text{CuK}\alpha$ (1.54180)
μ , mm^{-1}	10.368
Tamaño cristal (mm)	0.28 x 0.14 x 0.11
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ ($^{\circ}$)	4.03-67.25
Mín/máx h, k, l	-10/10, -17/17, -19/19
Reflexiones medidas	13359
Reflexiones únicas	3911
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3695
Parámetros/restricciones	202/0
GOF sobre F^2	1.038
R_1 (sobre F, $I > 2\sigma(I)$)	0.022
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.058
Mín/máx residuos ($e/\text{\AA}^3$)	-0.651/0.485

5.3. Datos cristalográficos del compuesto 4

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro, obtenido por enfriamiento de una disolución concentrada de **4** en éter a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 4

Fórmula	$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{PSi}_3\text{Sn}$
Peso molecular	627.55
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$P2_1 2_1 2_1$
a, b, c [\AA]	10.591(5), 14.345(5), 20.521(5)
α, β, γ [$^{\circ}$]	90.00, 90.00, 90.00
V [\AA^3]	3118(2)
Z	4
$F(000)$	1296
D_{calcd} (g/cm^3)	1.337
Radiación (λ , \AA)	$\text{CuK}\alpha$ (1.54180)
μ , mm^{-1}	8.236
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.11 x 0.07
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ ($^{\circ}$)	3.76-69.95
Mín/máx h, k, l	-12/12, 0/17, 0/24
Reflexiones medidas	5821
Reflexiones únicas	5821
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	4628
Parámetros/restricciones	347/0
GOF sobre F^2	0.980
R_1 (sobre F, $I > 2\sigma(I)$)	0.044
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.089
Mín/máx residuos ($e/\text{\AA}^3$)	-0.505/0.565

6. REFERENCIAS

1. (a) Lee, V. Ya.; Sekiguchi, A. *Organometallic Compounds of Low Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From phantom species to stable compounds*, Wiley-VCH: Chichester, U.K., 2010. (b) Lappert, M. F.; Protchenko, A.; Power, P.; Seeber, A. *Metal Amide Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008, Chapter 9: Subvalent Amides of Silicon and the Group-14 Metals.
2. Para revisiones recientes sobre la química de MR_2 , ver, por ejemplo: (a) Blom, B.; Stoelzel, M.; Driess, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40. (b) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 298. (c) Yao, S.; Xiong, Y.; Driess, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1748. (d) Asay, M.; Jones, C.; Driess, M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354. (e) Kira, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2893. (f) Mandal, S. K.; Roesky, H. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6016. (g) Mizuhata, Y.; Sasamori, T.; Tokitoh, N. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479. (h) Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 457.
3. Para revisiones sobre la química coordinación de MR_2 , ver, por ejemplo: (a) Avent, A. G.; Gehrus, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maciejewski, H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321. (b) Lappert, M. F.; Rowe, R. S. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 267.
4. Ghadwal, R. S.; Roesky, H. W.; Merkel, S.; Henn, J.; Stalke, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683.
5. Jana, A.; Leusser, D.; Objartel, I.; Roesky, H. W.; Stalke, D. *Dalton Trans.* **2011**, 5458.
6. Akkari, A.; Byrne, J. J.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190.
7. Jana, A.; Samuel, P. P.; Tavčar, G.; Roesky, H. W.; Schulzke, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10164.

8. Jana, A.; Roesky, H. W.; Schulzke, C.; Döring, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1106.
9. Yao, S.; van Wuelen, C.; Sun, X.-Y.; Driess, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3250.
- 10 Para ejemplos representativos de moléculas divalentes MR_2 clásicas del tipo análogos pesados de carbenos *N*-heterocíclicos (MNH), ver: (a) Schuefler, C. D.; Zuckerman, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7160. (b) Veith, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 263. (c) Pfeiffer, J.; Maringgele, W.; Noltemeyer, M.; Meller, A. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245. (d) Herrmann, W. A.; Denk, M.; Behm, J.; Scherer, W.; Klingan, F.-R.; Bock, H.; Solouki, B.; Wagner, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485. (e) Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691. (f) Gans-Eichler, T.; Gudat, D.; Nieger, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888. (g) Charmant, J. P. H.; Haddow, M. F.; Hahn, F. E. Heitmann, D.; Fröhlich, R.; Mansell, S. M.; Russell, C. A.; Wass D. F. *Dalton Trans.* **2008**, 6055.
- 11 Para ejemplos representativos de moléculas divalentes MR_2 clásicas del tipo metalenos acíclicos de Lappert, ver: (a) Harris, D. H.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 895. (b) Davidson, P. J.; Harris, D. H.; Lappert, M. F.; *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1976**, 2268. (c) Lappert, M. F.; Power, P. P.; Slade, M. J.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Schomaker, V. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 369. (d) Ref. 1b.
- 12 Ver, por ejemplo: (a) Ref. 2f. (b) Sen, S. S.; Kritzler-Kosch, M. P.; Nagendran, S.; Roesky, H. W.; Beck, T.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5304. (c) Akkari, A.; Byrne, J. J.; Saur, I. Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau, J. J.

- Organomet. Chem.* **2001**, 622, 190. (d) Dias, H. V. R.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4650.
- 13 Para ejemplos de síntesis de Si(RD)X, ver: (a) Sen, S. S.; Roesky, H. W.; Stern, D.; Henn, J. Stalke, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1123. (b) So, C.-W.; Roesky, H. W.; Magull, J.; Oswald, R. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3948.
14. Por ejemplo: SnCl₂ (0.396 €/g), GeCl₂-dioxano (27.5 €/g).
- 15 (a) Aysin, R. R.; Leites, L. A.; Bukalov, S. S.; Khrustalev, V. N.; Borisova, I. V.; Zemlyanskii, N. N.; Smirnov, A. Yu.; Nechaev, M. S. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 69. (b) Khrustalev, V. N.; Portnyagin, I. A.; Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Ustynyuk, Y. A.; Antipin, M. Yu. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1056. (c) Khrustalev, V. N.; Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Kuznetsova, M. G.; Krut'ko, E. B.; Antipin, M. Yu. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 267. (d) Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Yu.; Ustynyuk, Y.A.; Nechaev, M. S.; Lunin, V. V. *Organometallics*, **2003**, 22, 5441. (e) Sienkiewicz, A. V.; Kokozay, V. N. *Polyhedron*, **1994**, 13, 1439. (f) Kokozay, V.; Sienkiewicz, A. *J. Coord. Chem.* **1994**, 31, 1. (g) Kokozei, V. N.; Polyakov, V. R.; Simonov, Yu. A. *Zh. Neorg. Khim.* **1992**, 37, 1810. (h) Driess, M.; Dona, N.; Merza, K. *Dalton Trans.* **2004**, 3176.
- 16 (a) Yoneda, A.; Ohfuchi, S.; Hoshimoto, A.; Kitamura, C. *Kenkyu Hokoku Himeji Kogyo Daigaku Kogakubu (Jap.)*, **2002**, 54, 60. (b) Uddin, M. J.; Islam, S.; Islam, M. A.; Begum, F.; Haider, S. Z. *Journal of the Bangladesh Chemical Society*, **1995**, 8, 7. (c) Umapathy, P.; Badrinarayanan, S.; Sinha, A. P. B. *J. Electron Spectrosc.* **1983**, 28, 261. (d) Bhide, S. N.; Umapathy, P.; Gupta, M. P.; Sen, D. N. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1003. (e) Bhide, S. N.; Umapathy, P.; Sen, D. N. *J. Indian Chem. Soc.* **1977**, 54, 851. (f) Doskey, M. A.; Curran, C.; *Inorg.*

- Chim. Acta.* **1969**, 3, 169. (g) Morrison, J. S.; Haendler, H. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 393. (h) Wang, Y. J.; Li, H. H.; Chen, Z. R.; Huang, C. C.; Huang, X. H.; Feng, M.; Lin, Y. *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, 10, 770.
- 17 (a) Safarifard, V.; Morsali, A. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 398, 151. (b) Safarifard, V.; Morsali, A. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, 14, 5130. (c) Safarifard, V.; Morsali, A. *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, 13, 4817. (d) Ding, B.; Yang, E-C.; Guo, J-H.; Zhao, X-J.; Wang, X-G. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1481.
- 18 (a) Fard, M. J. S.; Morsali, A. *J. Inorg. Organomet. P.* **2010**, 20, 727. (b) Ding, B.; Yang, E-C.; Guo, J-H.; Zhao, X-J.; Wang, X-G. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 509.
- 19 (a) Novotný, M.; Padělková, Z.; Holeček, J.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 733, 71. (b) Barrau, J.; Rima, G.; El-Amraoui, T. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 167.
- 20 (a) Kao, H-M.; Ho, S-M.; Chen, I-C.; Kuo, P-C.; Lin, C-Y.; Tu, C-Yi.; Hu, C-H.; Huang, J-H.; Lee, G-H. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2792. (b) Dubey, R. K.; Pathak, S. *J. Indian Chem. Soc.* **2008**, 85, 53. (c) Dubey, R. K.; Pathak, S.; Baranwal, P. *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **2007**, 50, 119.
- 21 Ver, por ejemplo: (a) Yang, J.; Verkade, John G. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 651, 15. (b) Maetzke, T.; Hidber, C. P.; Seebach, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8248.
- 22 Ver, por ejemplo: Mahajan, Y. R.; Weinreb, S. M. *Science of Synthesis*, **2005**, 21, 17.
23. Winter, C. H.; Knisley, T. J.; Karunarathne, P. K. D. M. C. PCT Int. Appl. 2010132871.

24. (a) Veith, M.; Hobein, P.; Rosler, R. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1067. (b) Zybill, C.; Muller, G. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, *43*, 45. (c) McGearry, M. J.; Foltling, K.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4051. (d) Veith, M.; Mathur, C.; Huch, V. J. *Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1997**, 995.
25. Dias, H. V. R.; Jin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9123.
26. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.
27. Ver, por ejemplo: (a) Giebelhaus, I.; Muller, R.; Tyrra, W.; Pantenburg, I.; Fischer, T.; Mathur, S. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *372*, 340. (b) Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Kuznetsova, M. G.; Khrustalev, V. N.; Ustynyuk, Y. A.; Nechaev, M. S.; Lunin, V. V.; Barrau, J.; Rima, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 1675. (c) Kitamura, C.; Maeda, M.; Kamada, N.; Ouchi, M.; Yoneda, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 781. (d) Referencia 20a.
28. Wardell, J. L. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; King, R. B.; Ed.; Wiley: New York, 1994; Vol. 8, p 4159.
29. Khrustalev, V. N.; Portnyagin, I. A.; Zemlyansky, N. N.; Borisova, I. V.; Nechaev, M. S.; Ustynyuk, Y. A.; Antipin, M. Y.; Lunin, V. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1172.
30. Fresneda, P. M.; Pedro, M. *Synlett*, **2004**, 1.
31. Steiner, A.; Zacchini, S.; Richards, P. I. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 193.
32. Cadierno, V.; García-Álvarez, J. en *Ruthenium: Properties, Production and Applications* (Editor Watson, D. B.), Nova Science Publishers: U.S., **2011**, pp. 189-220.
33. Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta*, **1919**, *2*, 635.
34. Johnson, A. W. *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley-VCH: New York, **1993**.

35. Ver, por ejemplo: (a) Wingereter, S.; Gornitzka, H.; Bertermann, R.; Pandey, S. K.; Rocha J.; Stalke, D. *Organometallics*, **2000**, *19*, 3890. (b) Leung, W. P.; Wang, Z. X.; Li, H. W.; Mak, T. C. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2501. (c) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Wang, Z. X. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2748. (d) Leung W. P.; So, C. W.; Wang, Z. X.; Wang, J. Z.; Mak, T. C. W. *Organometallics*, **2003**, *22*, 4305. (e) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Linnolahti M.; Severn, J. R.; Uiterweerd P. G. H.; Wang, Z. X. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3487. (f) Wang, Z-X.; Li, Y-X. *Organometallics* **2002**, *21*, 4641.
36. Leung, W. P.; Chan, K-P.; Kan, K-W.; Mak, T. C. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 2767.
37. Leung, W. P.; Wang, Z. X.; Li H. W.; Yang, Q. C.; Mak, T. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8123.
38. (a) Brusilovets, O. A.; Vinichenko, O. V.; Brusilovets A. I.; Lis, T.; Bonnefille, E.; Mazières, S.; Couret, C.; *Polyhedron*, **2010**, *29*, 3269. (b) Brusilovets, O. A.; Klishin, M. O.; Lampeka, R. D.; Brusilovets, A. I. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, **2010**, *73*. (c) Qi, C-Y.; W, Z-X.; *Journal of Polymer Science*, **2006**, 4621.
39. Steiner, A.; Stalke, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1752.
40. Cárdenas, C. V.; Hernández, M. A. M.; Grévy, J. M.; *Dalton Trans.* **2010**, 6441.
41. Chorley, R. W.; Hitchcock, P. B.; Jolly, B.S.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1302.
42. (a) Simons, R. S., Pu, L.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 1920. (b) Drost, C.; Hitchcock, R. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L., J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1141. (c) Angermund, K.; Jonas, K.; Krüger, C.; Latten, J. L.; Tsay, Y.-H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 17. (d)

- Weidenbruch, M.; Schlaefke, J.; Schäfer, A.; Peters, K.; von Schnering, H. G.; Marsmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1846. (e) Grützmacher, H.; Pritzkow, H.; Edelmann, F. T. *Organometallics*, **1991**, *10*, 23.
43. Niecke, E.; Gudat, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 217.
44. Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, U.K., 1988.
45. Stephan, D. W.; Stewart, J. C.; Guérin, F.; Courtenay, S.; Kickham, J.; Hollink, E.; Beddie, C.; Hoskin, A.; Graham, T.; Wei, P.; Spence, R. E. v. H.; Xu, W.; Koch, L.; Gao, X.; Harrison, D. G.; *Organometallics*, **2003**, 1937.
46. Parkin, S.; Moezzi, B.; Hope, H. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.
47. *CrysAlisPro RED*, version 1.171.34.36; Oxford Diffraction Ltd.: Oxford, UK, 2010.
48. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, Guagliardi, A., Moliterni, A. G. C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
49. Sheldrick, G. M. *SHELXL*, version 2008; *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
50. Spek, A. L. *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*, version 1.15; University of Utrecht: Utrecht, The Netherlands, 2008.
51. Farrugia, L. J. *WinGX*, version 1.80.05 (2009); *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.