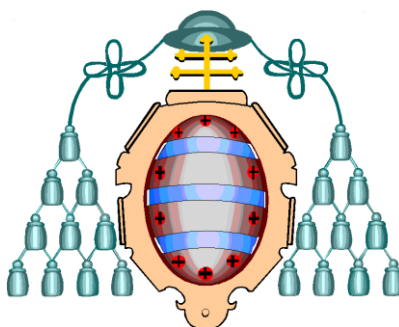


Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Programa de Doctorado Síntesis y Reactividad Química

UNIVERSIDAD DE OVIEDO



**Complejos Metálicos con Ligandos
Tridentados Derivados de Borano y de
Tetrilenos Pesados**

Tesis Doctoral

Javier Brugos Laviana

2018



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Complejos metálicos con ligandos tridentados derivados de borano y de tetrilenos pesados	Inglés: Metal complexes comprising tridentate ligands derived from borane and from heavier tetrylenes
2.- Autor	
Nombre: Javier Brugos Laviana	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química	
Órgano responsable: Universidad de Oviedo	

RESUMEN (en español)

Esta tesis doctoral trata de la síntesis y coordinación a metales de transición de dos tipos de ligandos potencialmente tridentados.

La primera parte del presente trabajo describe la síntesis de cuatro complejos que contienen un nuevo ligando trípede aniónico, 2-(metilamido)piridina-borano, $[\text{mapyBH}_3]^-$. Se trata de compuestos pentacoordinados de rodio (**1.2**) e iridio (**1.3**) y de derivados octaédricos de manganeso (**1.4**) y rutenio (**1.5**). En todos ellos el ligando se coordina de forma tridentada κ^3N,H,H través del átomo de nitrógeno del grupo amido y de dos átomos de hidrógeno del grupo BH_3 . Las interacciones M-H-B se han estudiado mediante DRX y QAIM. Mientras que los compuestos **1.2** y **1.3** son estereoquímicamente no rígidos en disolución a temperatura ambiente (los procesos involucrados en su fluxionalidad se han estudiado por DFT y RMN), los compuestos **1.4** y **1.5** no presentan procesos dinámicos en disolución.

La segunda parte de esta memoria aborda la síntesis, así como su incorporación a complejos de metales de transición, de los tetrilenos pesados tridentados de tipo PEP $\text{E}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{E} = \text{Ge}$ (**2.4**), Sn (**2.5**), que poseen un grupo $\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$ muy básico y voluminoso unido a cada átomo de nitrógeno. Estos compuestos presentan una interacción débil $\text{P}\cdots\text{E}$, confirmada mediante DRX y cálculos DFT, que determina su estructura molecular.

El germileno **2.4** y el estannileno **2.5** se han hecho reaccionar con una variedad de complejos de metales de transición (Mn , Ru , Co , Rh , Ir , Ni , Pd , Pt). Los resultados de estas reacciones han demostrado que el átomo E (Ge o Sn) del tetrileno correspondiente tiene una gran tendencia a insertarse en enlaces M-M y M-Cl , ya que en los productos de estas reacciones se han identificado germilenos puente con coordinación $\mu\text{-}\kappa^3\text{P,Ge,P}$ en complejos binucleares de manganeso (**2.6**) y cobalto (**2.7**) (inserción de Ge en M-M) y ligandos clorogermilo o cloroestannilo (inserción de E en M-Cl) en complejos mononucleares donde el nuevo ligando se une al centro metálico a través de su átomo E y de uno ($\kappa^2\text{P,Ge}$ en **2.8** y **2.11**); ($\kappa^2\text{P,Sn}$ en **2.29-2.31**) o dos ($\kappa^3\text{P,Ge,P}$ en **2.9**, **2.10**, **2.12-2.23**, **2.26** y **2.27**) de sus átomos de fósforo. El complejo de rutenio **2.28**, que contiene el germileno **2.4** coordinado en forma de quelato $\kappa^2\text{P,Ge}$, es el único derivado metálico en el que este germileno no termina insertado en un enlace M-M o M-Cl . En los complejos clorogermilo y cloroestannilo en los que el ligando se coordina $\kappa^2\text{P,E}$ existe una interacción débil $\text{P}\cdots\text{E}$ entre el átomo de fósforo no coordinado a metal y el átomo E que se ha caracterizado por DRX y cálculos DFT.

También se estudiado la reactividad frente a nucleófilos (H_2O , MeOH , MeOLi , MeLi , PhLi) de los complejos clorogermilo $[\text{MCl}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**2.13**), Pd (**2.14**), Pt (**2.15**)). Esta se centra en su átomo de germanio debido a la mayor contribución de éste al LUMO de estos compuestos y a que los átomos de germanio están menos protegidos estéricamente que los átomos metálicos.

**RESUMEN (en Inglés)**

The present work deals with the synthesis and coordination chemistry of two new potentially tridentate ligands.

The first part of this work describes the synthesis of four complexes containing a new anionic tripod ligand, 2-(methylamido)pyridine-borane, [m₂pyBH₃]⁻. They are pentacoordinate compounds of rhodium (**1.2**) and iridium (**1.3**) as well as octahedral complexes of manganese (**1.4**) and ruthenium (**1.5**). All of these complexes comprise a κ^3N,H,H -m₂pyBH₃ ligand coordinated through the amido N atom and through two hydrogen atoms of the BH₃ group. The M–H–B interactions have been studied by XRD and QAIM. While compounds **1.2** and **1.3** are stereochemically not rigid in solution at room temperature (the operating dynamic processes have been established by DFT and NMR studies), compounds **1.4** and **1.5** do not participate in fluxional processes at room temperature.

The second part of this work deals with the synthesis and incorporation to transition metal complexes of the tridentate PEP-type heavier tetrylenes E(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄, E = Ge (**2.4**), Sn (**2.5**), which contain a very basic and bulky CH₂P^tBu₂ group attached to each nitrogen atom. XRD studies and DFT calculations have confirmed the presence of weak intramolecular P...E interactions that determine the molecular structure of these compounds.

The reactivity of germylene **2.4** and stannylene **2.5** with a variety of transition metal complexes (Mn, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) has been investigated. This study has shown that the E atom of the corresponding tetrylene has a great tendency to get inserted into M–M or M–Cl bonds. In fact, bridging germylenes (with a μ - κ^3P,Ge,P coordination) have been identified in binuclear manganese (**2.6**) and cobalt (**2.7**) complexes (insertion of Ge in M–M) and, alternatively, terminal chloridogermyl or chloridostannyl ligands (insertion of E in M–Cl) have been found in mononuclear complexes in which the new ligand is attached to the metal center through the E atom and one (κ^2P,Ge in **2.8** and **2.11**; κ^2P,Sn in **2.29–2.31**) or two (κ^3P,Ge,P in **2.9**, **2.10**, **2.12–2.23**, **2.26** and **2.27**) of its phosphorus atoms. The ruthenium complex **2.28**, in which germylene **2.4** is κ^2P,Ge -chelated to the metal atom, is the only transition-metal derivative of **2.4** that does not arise from an M–M or M–Cl insertion process. XRD studies and DFT calculations have shown that, in the complexes containing a chelating κ^2P,Ge -chloridogermyl or κ^2P,Sn -chloridostannyl ligand, the uncoordinated phosphorus atom participates in a weak P...E donor-acceptor interaction.

Finally, it has been found that the reactivity of the chloridogermyl complexes [MCl{ κ^3P,Ge,P -GeCl(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄}], M = Ni (**2.13**), Pd (**2.14**) and Pt (**2.15**), with nucleophiles (H₂O, MeOH, MeOLi, MeLi, PhLi) is initially centered on the germanium atom. This result has been rationalized by DFT calculations, which have shown that the major atomic contribution to the LUMO of these molecules arises from the germanium atom.

En el camino seguido hasta ahora son muchas las personas que me han mostrado su apoyo para realizar un trabajo como es una tesis doctoral. Por ello quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a todos ellos.

En primer lugar, al profesor Javier Cabeza, por darme la oportunidad de realizar un trabajo como éste en su grupo de investigación, por la confianza depositada en mí, por decirme en todo momento las cosas como son y, como solía decirme, por hacer su trabajo. También, al Dr. Pablo García Álvarez, por guiarme y aconsejarme los primeros días y por ayudarme siempre que lo necesité.

Al profesor José Manuel Fernández Colinas, por tener siempre una palabra amable, un saludo cordial y una sonrisa en la cara.

Al coordinador del Programa de Doctorado, el profesor Francisco Javier Fañanás por no volverse loco con mis incontables dudas.

Al Dr. Pablo García Álvarez, por la resolución de todas las estructuras de esta memoria.

A los profesores Enrique Pérez-Carreño y Francisco van der Maelen, por la realización de los cálculos teóricos.

A Inés e Isabel, por toda la ayuda prestada en cuanto surgía el más mínimo de los problemas y hacer el día a día más llevadero.

A todos los compañeros con los que he tenido la suerte de coincidir, Diego, Luci, Laura, Carlos. Habéis sido un gran apoyo en los momentos en los que os he necesitado, tanto dentro como fuera del laboratorio. Pese a la paciencia que habéis tenido que tener, siempre habéis estado ahí. No lo habría conseguido sin vosotros. En el recuerdo quedan todos los buenos momentos vividos y, por qué no decirlo, las sorpresas que de vez en cuando me encontraba los viernes por la mañana.

A los vecinos con los que he compartido el tiempo que he estado en el laboratorio, a Rebe, Javi, Dani, M.J., Cristian, Isa y a Melodi y Fani, que también hicieron que la labor de escritura en la biblioteca fuese más amena. A Silvia, que pese a estar en otro departamento al final también apareció y, además, por decirme aquello de que había visto un cartel en la puerta de la facultad que ...

A mi madre y a mi padre, por los consejos, por el apoyo, por los ánimos y por no rendirse y no dejar que me rindiese. A mis abuelos, primos y tíos, por estar siempre interesados en lo que hago.

Y por último, a las constantes en vida, Domi, Lucas, Gus, Joey, Pete y Nacho, con vosotros sobran las palabras.

ÍNDICE

ÍNDICE

1. Preámbulo	1
2. Capítulo 1. Complejos derivados de HmapyBH₃	5
2.1. Introducción	7
Amina-boranos, aminoboranos y sus complejos con metales de transición	9
Aductos de boranos con bases de Lewis potencialmente bidentadas o puentes y sus complejos con metales de transición	10
Complejos con ligandos E–E'BH ₃ y EBH ₃ con coordinación κ^3E,H,H	11
Difosfanos	11
Benzotiazol-2-tiolatos	12
Fosforoamidatos	12
Complejos con ligandos E–E'BH ₃ y EBH ₃ con coordinación κ^2E,H	13
Tiolatos, selenolatos y telurolatos	13
Pirazolatos	13
Benzotiazolatos	14
Benzotiazol-2-tiolatos	14
Difosfanos	14
Objetivos	15
2.2. Resultados y discusión	17
Síntesis y caracterización de HmapyBH ₃ (1.1)	19
Síntesis y caracterización de los complejos pentacoordinados [Rh(κ^3N,H,H -mapyBH ₃)(cod)] (1.2) e [Ir(κ^3N,H,H -mapyBH ₃)(cod)] (1.3)	19
Síntesis y caracterización de los compuestos hexacoordinados [Mn(κ^3N,H,H -mapyBH ₃)(CO) ₃] (1.4) y [RuH(κ^3N,H,H -mapyBH ₃)(CO)(PPr ₃)] (1.5)	28
Intentos de preparación de otros complejos de boranos potencialmente hemilábiles	35
Estudio de la posible hemilabililidad de 1.2 y 1.3	35
2.3. Conclusiones	37
3. Capítulo 2. Complejos derivados de tetrilenos pesados PEP	41
3.1. Introducción	43
Características generales de los ligandos pincer	45
Características generales de carbenos y tetrilenos pesados	46
Compuestos y ligandos pincer-TP	48
Pincers GeNGe y GeCGe	49
Pincers NSnN	49
Pincers ECE	50
Pincers ENE	52
Pincers PSiP	53

Objetivos	54
3.2. Resultados y discusión	55
Intentos de síntesis de $\text{Si}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$	57
Síntesis y caracterización de $\text{Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.4) y $\text{Sn}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.5)	58
Reactividad de 2.4 con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	64
Reactividad de 2.4 con complejos de rodio e iridio	66
Reactividad de 2.4 con complejos de níquel, paladio y platino	73
Reactividad de 2.4 con $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$	84
Reactividad de 2.5 con complejos de metales de transición	87
3.3. Conclusiones	91
4. Parte experimental	95
Procedimientos generales	97
Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	97
Análisis elemental	97
Espectroscopía de infrarrojo	97
Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	97
Difracción de rayos X	98
Cálculos DFT, NBO y mecanísticos	98
Cálculos QTAIM	98
Preparación y caracterización de los compuestos 1.1–1.5	100
HmapyBH_3 (1.1)	100
$[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (1.2)	100
$[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (1.3)	101
$\text{fac}\text{-}[\text{Mn}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})_3]$ (1.4)	101
$\text{fac}\text{-}[\text{RuH}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ (1.5)	102
Preparación y caracterización de los compuestos 2.1–2.31	103
$\text{SiCl}_2(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.1)	103
$\text{SiHCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.2)	103
$\text{SiH}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.3)	104
$\text{Ge}\{\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.4)	101
$\text{Sn}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.5)	105
$[\text{Mn}_2\{\mu\text{-}\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}\text{-Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})_8]$ (2.6)	105
$[\text{Co}_2\{\mu\text{-}\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}\text{-Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})_6]$ (2.7)	106
$[\text{Rh}\{\kappa^2\text{P},\text{Ge}\text{-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (2.8)	106
$[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}\text{-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})_2]$ (2.9)	107
$[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}\text{-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})]$ (2.10)	108
$[\text{IrCl}\{\kappa^2\text{P},\text{Ge}\text{-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (2.11)	108

[IrCl{ κ^3P, Ge, P -GeCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }(CO) ₂] (2.12)	108
Intento de síntesis de [NiCl{ κ^3P, Ge, P -GeCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.13)	109
[PdCl{ κ^3P, Ge, P -GeCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.14)	109
[PtCl{ κ^3P, Ge, P -GeCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.15)	110
[Ni ₂ Cl ₂ { μ -(κ^3P, Ge, P -Ge(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄) ₂ O}] (2.16)	110
[PdCl{ κ^3P, Ge, P -Ge(OH)(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.17)	110
[PdCl{ κ^3P, Ge, P -Ge(OMe)(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.18)	111
[PtCl{ κ^3P, Ge, P -Ge(OMe)(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.19)	111
[PdCl{ κ^3P, Ge, P -GeMe(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.20)	112
Intento de síntesis de [PtCl{ κ^3P, Ge, P -GeMe(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.21)	112
Intento de síntesis de [PdCl{ κ^3P, Ge, P -GePh(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.22)	112
Intento de síntesis de [PtCl{ κ^3P, Ge, P -GePh(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.23)	113
GeMe ₂ (NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ (2.24)	113
GePh ₂ (NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ (2.25)	113
[PtMe{ κ^3P, Ge, P -GeMe(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.26)	114
[PtPh{ κ^3P, Ge, P -GePh(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }] (2.27)	114
[RuHCl{ κ^2Ge, P -Ge(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }(CO)(^t Pr ₃ P)] (2.28)	115
[Rh{ κ^2Sn, P -SnCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }(cod)] (2.29)	115
[RuCl{ κ^2P, Sn, P -SnCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }(cym)] (2.30)	116
[IrCl{ κ^2Sn, P -SnCl(NCH ₂ P ^t Bu ₂) ₂ C ₆ H ₄ }(C ₅ Me ₅)] (2.31)	116
5. Referencias	119
6. Apéndices	133
Espectros de RMN	135
Estudios de fluxionalidad	175
Datos cristalográficos (DRX)	185
Estudios de DFT	209

1. PREÁMBULO

Justificación de la organización de esta memoria

Esta tesis doctoral se planteó, en su principio, como el comienzo de un nuevo tema de trabajo en nuestro grupo de investigación, *aductos de borano como ligandos polidentados en complejos de metales de transición*, y decidimos empezarlo trabajando con el aducto del borano con la 2-(metilamino)piridina. Sin embargo, teniendo en cuenta el tiempo y el esfuerzo empleados, los resultados que obtuvimos en este tema, aunque relevantes, fueron escasos. Por ello, decidimos incorporar a la tesis un nuevo objetivo, relacionado con un tema de investigación que ya estaba activo en nuestro grupo de trabajo, *química de coordinación de tetrilenos pesados*. Es este campo, decidimos preparar por primera vez tetrilenos pesados tridentados de tipo PEP (E = elemento pesado del grupo 14) y estudiar su química de coordinación. Los resultados obtenidos en este segundo tema, no solo han sido muy satisfactorios para esta tesis doctoral, sino que han abierto una línea de trabajo que está siendo continuada en la actualidad.

Debido a la intrínseca deferencia existente entre los dos temas investigados, los resultados obtenidos en cada tema, junto con su introducción y conclusiones correspondientes, se han agrupado en dos capítulos independientes. Después, la memoria continúa con una *parte experimental* común, que contiene la descripción de los experimentos y las características analíticas y espectroscópicas de los productos preparados, y acaba con varios *apéndices* que, con imágenes, tablas etc., complementan la *parte experimental*.

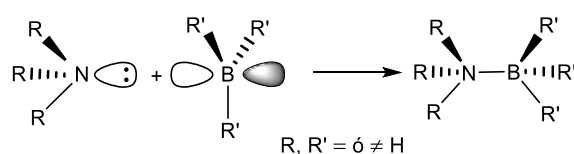
2. CAPÍTULO 1

Complejos derivados de HmapyBH₃

2.1. INTRODUCCIÓN

Amina-boranos, aminoboranos y sus complejos con metales de transición

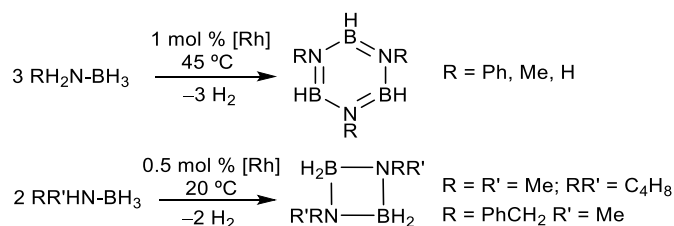
Los amina-boranos ($R_3N-BR'_3$; $R, R' = \text{ó} \neq H$) son aductos ácido-base de Lewis que resultan de la interacción entre aminas (bases de Lewis) y boranos (ácidos de Lewis) (Esquema 1.1). Los valores de electronegatividad de Pauling para los átomos de nitrógeno (3.0) y boro (2.0) sugieren la existencia de una carga parcial negativa en el átomo de nitrógeno y una carga parcial positiva en el átomo de boro en estas moléculas, hecho que se confirma mediante cálculos teóricos de dipolo eléctrico,^{1a} que además verifican que el par de electrones del enlace B–N está más asociado al átomo dador.^{1b} La formación del aducto supone la piramidalización del borano, transformando su geometría de triangular plana a aproximadamente tetraédrica, lo que implica un cambio en la hibridación del átomo de boro de sp^2 a sp^3 .



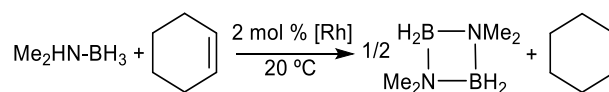
Esquema 1.1. Formación de amina-boranos

Los aminoboranos o borilaminas responden a la fórmula $R_2N-BR'_2$ ($R, R' = \text{ó} \neq H$) y son especies intermedias en la deshidrogenación de amina-boranos. Estos compuestos son muy inestables frente a su oligomerización y solo han podido observarse a muy bajas temperaturas o interactuando con metales de transición.^{2,3b,3c}

La química de coordinación de amina-boranos³⁻⁶ y aminoboranos^{3,7} es en la actualidad un campo de investigación muy activo debido a que algunos complejos de metales de transición facilitan la deshidrogenación catalítica de amina-boranos (con un alto contenido en hidrógeno)⁴⁻⁶ y/o la transferencia de alguno de sus átomos de H a otras moléculas.⁸ En algunos casos, los aminoboranos tienen una gran importancia en los mecanismos de estas reacciones; por ejemplo, el grupo de Baker observó cómo la selectividad de la reacción de deshidropolimerización de H_3N-BH_3 depende de si el aminoborano intermedio permanece asociado al centro metálico.⁷ⁱ Los diferentes esquemas muestran ejemplos representativos de deshidrogenación catalítica de algunos amina-boranos primarios y secundarios (Esquema 1.2) y de hidrogenación de ciclohexeno usando un amina-borano como fuente de hidrógeno (Esquema 1.3). En ambos casos las reacciones están catalizadas por complejos de rodio.^{4d,4e}



Esquema 1.2. Ejemplos de deshidrogenación catalítica de amina-boranos primarios y secundarios



Esquema 1.3. Ejemplo de hidrogenación de ciclohexeno por transferencia de hidrógeno desde un amina-borano

En la actualidad se conocen muchos complejos de metales de transición que incorporan amina-boranos y aminoboranos en su esfera de coordinación.³⁻⁷ En sus complejos, los amina-boranos y aminoboranos están casi exclusivamente unidos al metal (M) a través de uno o dos grupos B–H (complejos sigma).⁹ Estas interacciones B–H–M, de 3-centros-2-electrones (3c-2e), son generalmente débiles y pueden ser de dos tipos (Figura 1.1): (a) κ^2H,B (interacción de tipo agóstica), donde tanto el átomo de boro como el átomo de H del enlace sigma B–H interactúan con el metal, y (b) κ^1H (interacción terminal del enlace sigma B–H), donde solo el átomo H se une al metal.

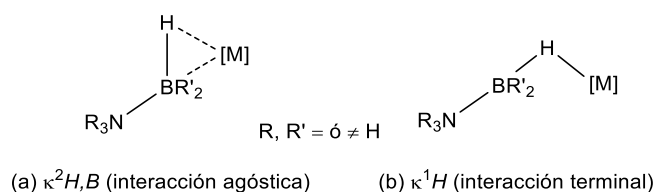


Figura 1.1. Modos de coordinación de enlaces B–H de amina-boranos a metales de transición

Aductos de boranos con bases de Lewis potencialmente bidentadas o puentes y sus complejos con metales de transición

La química de coordinación de aductos formados por boranos y bases de Lewis potencialmente bidentadas ($:E-E'$) o puentes ($:E$) ha empezado a estudiarse recientemente. En sus complejos, estos ligandos ($E-E'BH_3$ y EBH_3), además de unirse al metal a través del átomo E, pueden también unirse a través de uno (κ^2E,H)¹⁰⁻¹⁵ o dos (κ^3E,H,H)^{10c,13,14j,15,16} de los átomos de H del borano (Figura 1.2).

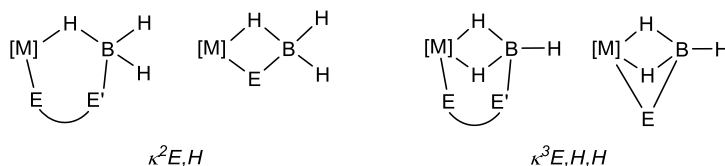


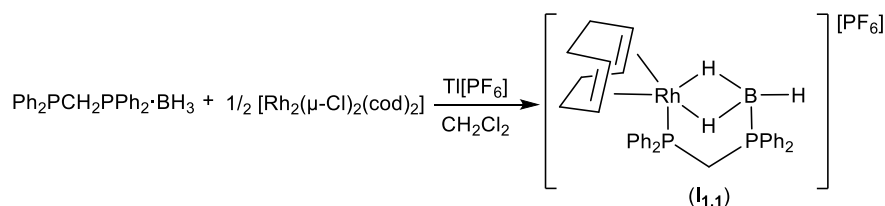
Figura 1.2. Modos de coordinación de aductos $E-E'BH_3$ y EBH_3

A continuación, por su estrecha relación con el trabajo recogido en esta memoria, se presenta una revisión de los complejos conocidos hasta el momento que contienen aductos $E-E'BH_3$ y EBH_3 como ligandos.

Complejos con ligandos E–E'BH₃ y EBH₃ con coordinación κ^3E,H,H

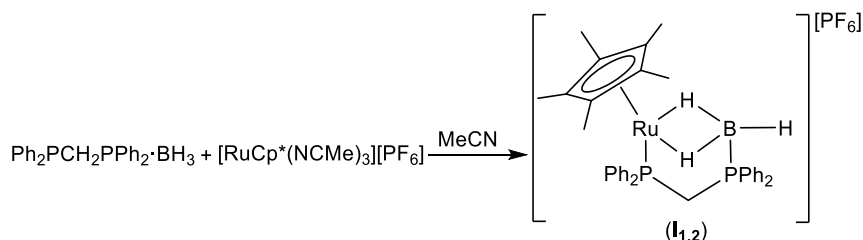
Actualmente, los únicos complejos de metales de transición que contienen aductos de borano como ligandos de tipo κ^3E,H,H son algunos derivados de:

Difosfanos. El grupo de Weller publicó en 2001 la reacción del aducto H₃B-dppm (dppm = bis(difenilfosfanil)metano) con [Rh₂(μ-Cl)₂(cod)₂] (cod = 1,5-ciclooctadieno) en presencia de TI[PF₆], que conduce a [Rh{ κ^3P,H,H -PPh₂CH₂P(BH₃)Ph₂}(cod)][PF₆] (**I_{1.1}**; Esquema 1.4).^{13e}



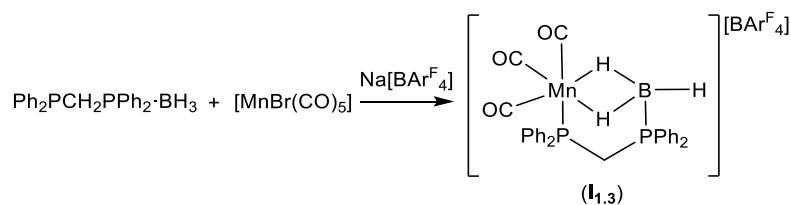
Esquema 1.4. Síntesis del compuesto **I_{1.1}**

En 2004, continuando con el estudio de la reactividad de H₃B-dppm, Weller publicó su reacción con [RuCp*(NCMe)₃][PF₆] (Cp* = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo), que condujo a [RuCp*{ κ^3P,H,H -Ph₂PCH₂P(BH₃)Ph₂)][PF₆] (**I_{1.2}**; Esquema 1.5).^{13c} Este compuesto adiciona bases de Lewis (PMe₃ y CO) cambiando el modo de coordinación del grupo BH₃ de κ^2H_2B a κ^1HB . Estos procesos no resultaron ser reversibles.



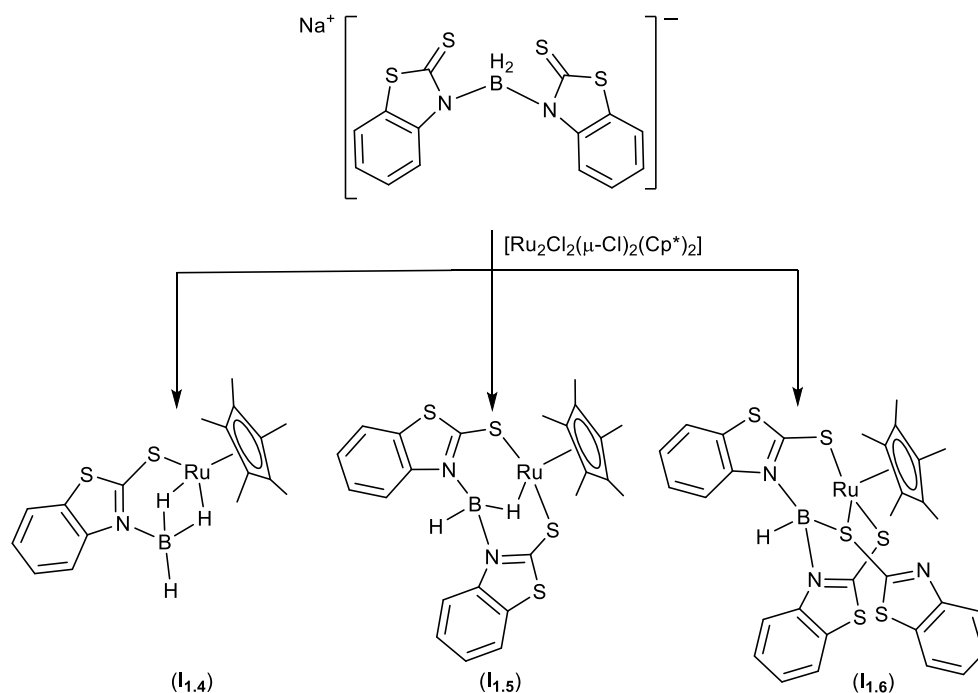
Esquema 1.5. Síntesis del compuesto **I_{1.2}**

En 2006, este mismo grupo de investigación publicó la reacción de H₃B-dppm con [MnBr(CO)₅], usando Na[BAr^F₄] (BAr^F₄ = tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato) como abstractor del bromuro. Dicha reacción dio lugar al compuesto [Mn{ κ^3P,H,H -Ph₂PCH₂P(BH₃)Ph₂}(CO)₃][BAr^F₄] (**I_{1.3}**; Esquema 1.6).^{13b}



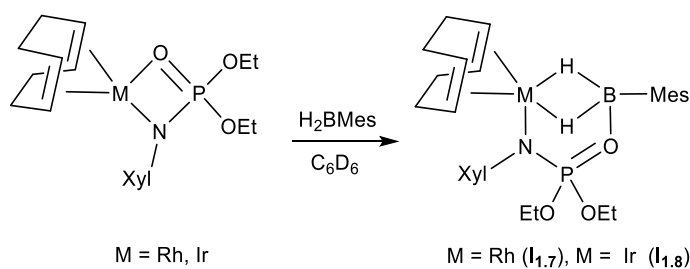
Esquema 1.6. Síntesis del compuesto **I_{1.3}**

Benzotiazol-2-tiolatos. En 2015, Ghosh publicó la reacción de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cp}^*)_2]$ con NaBt (Bt = bis(2-mercaptobenzotiazolil)dihidruoborato). Dicha reacción condujo a una mezcla de los compuestos $[\text{RuCp}^*(\kappa^3\text{S},\text{H},\text{H}\text{-LBH}_3)]$ (**I**_{1.4}), $[\text{RuCp}^*(\kappa^3\text{S},\text{H},\text{S}\text{-L}_2\text{BH}_2)]$ (**I**_{1.5}) y $[\text{RuCp}^*(\kappa^3\text{S},\text{S},\text{S}\text{-L}_3\text{BH})]$ (L = 2-mercaptobenzotiazolilo) (**I**_{1.6}) (Esquema 1.7). En **I**_{1.4}, el grupo LBH₃ se coordina al átomo de rutenio de forma $\kappa^3\text{S},\text{H},\text{H}$.^{10d}



Esquema 1.7. Síntesis de los compuestos **I**_{1.4}, **I**_{1.5} e **I**_{1.6}

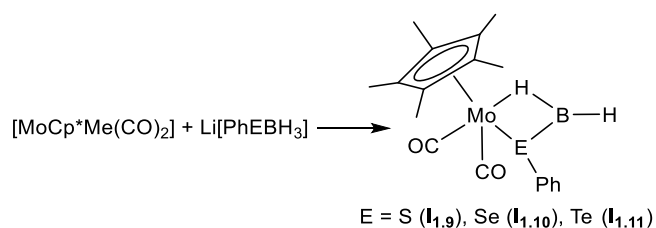
Fosforoamidatos. Schafer publicó la síntesis de los complejos pentacoordinados $[\text{M}\{\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-N}(\text{Xyl})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\text{H}_2\text{BMes}\}(\text{cod})]$ (Mes = mesitilo; Xyl = 2,6-dimetilfenilo) (**I**_{1.7} e **I**_{1.8}; Esquema 1.8), obtenidos al tratar $[\text{M}\{\kappa^2\text{-N},\text{O}\text{-N}(\text{Xyl})\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}(\text{cod})]$ (M = Rh, Ir) con el dihidruoborano H₂BMes.¹⁵



Esquema 1.8. Síntesis de los compuestos **I**_{1.7} e **I**_{1.8}

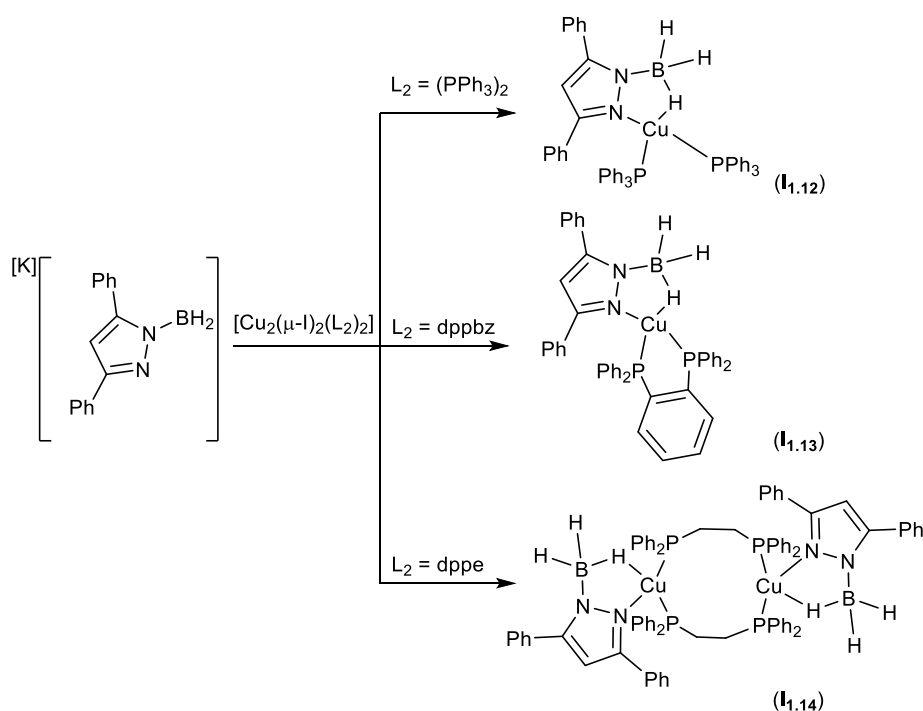
Complejos con ligandos E–E'BH₃ y EBH₃ con coordinación κ^2E,H

Tiolatos, selenolatos y telurolatos. En 2015, el grupo de Ghosh publicó la síntesis de una serie de complejos con fenilcalcogenoboratos como ligandos. Los complejos [MoCp*(κ^2E,H -PhEBH₂)(CO)₂] (**I**_{1.9}, **I**_{1.10} e **I**_{1.11}; Esquema 1.9) se obtuvieron al tratar [MoCp*Me(CO)₂] con Li[PhEBH₃] (E = S, Se, Te). Estos ligandos interactúan con el centro metálico a través de un fragmento B–H y el átomo E.^{10c}



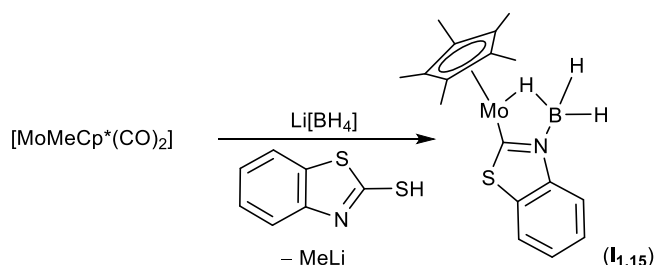
Esquema 1.9. Síntesis de los compuestos **I**_{1.9}, **I**_{1.10} e **I**_{1.11}

Pirazolatos. En 2015, Bouwman publicó la síntesis de los complejos de cobre [Cu(κ^2N,H -Mp)(PPh₃)₂] (**I**_{1.12}), [Cu(κ^2N,H -Mp)(dppbz)] (**I**_{1.13}) y [Cu₂(κ^2N,H -Mp)₂(μ -dppe)] (**I**_{1.14}) (Mp = trihidrido(3,5-difenilpirazol-1-il)borato; dppbz = 1,2-bis(difenilfosfanil)benzeno; dppe = 1,2-bis(difenilfosfanil)etano) haciendo reaccionar la sal potasio del anión Mp con una disolución de [Cu₂(μ -I)₂(L₂)₂] (L₂ = (PPh₃)₂, dppe y dppbz) (Esquema 1.10).^{12a}



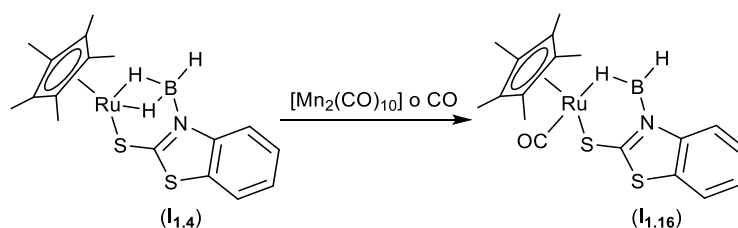
Esquema 1.10. Síntesis de los compuestos **I**_{1.12}, **I**_{1.13} e **I**_{1.14}

Benzotiazolatos. En 2015, Ghosh completó su trabajo con fenilcalcogenoboratos con la publicación de un complejo de molibdeno obtenido mediante la reacción de $[\text{MoCp}^*\text{Me}(\text{CO})_2]$ con $\text{Li}[\text{BH}_4]$ en presencia de 2-mercaptobenzotiazol. Este complejo resultó contener un aducto de borano con un benzotiazol-2-ilo (**I**_{1.15}; Esquema 1.11), por lo que, en la reacción, el heterociclo pierde el átomo de azufre hexocíclico.^{10c}



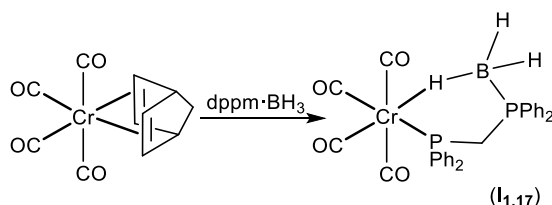
Esquema 1.11. Síntesis del compuesto **I**_{1.15}

Benzotiazol-2-tiolatos. El grupo de Ghosh, intentando una transmetalación, hizo reaccionar el compuesto **I**_{1.4} con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (Esquema 1.12). Sin embargo, el dímero de manganeso únicamente actuó como fuente de CO, dando $[\text{RuCp}^*(\kappa^2\text{S},H\text{-LBH}_3)(\text{CO})]$ (**L** = 2-mercaptobenzotiazolato) (**I**_{1.16}), cambiando el modo de coordinación del grupo BH_3 de $\kappa^2\text{H}_2$ a $\kappa^1\text{H}$ tras la coordinación del CO al centro metálico. El tratamiento de **I**_{1.4} con CO condujo al mismo resultado.^{10c}



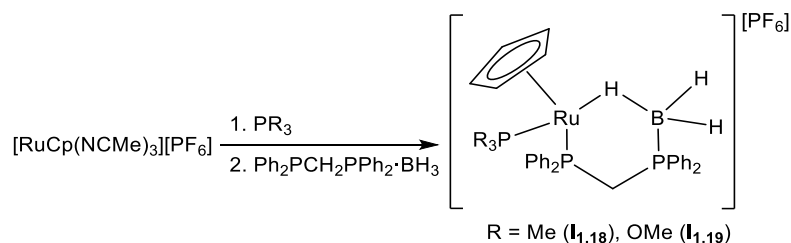
Esquema 1.12. Síntesis del compuesto **I**_{1.16}

Difosfanos. El grupo de Weller ha contribuido con numerosos trabajos a la química de coordinación del aducto $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{dppm}$. En 2004, publicó la síntesis del complejo de cromo $[\text{Cr}\{\kappa^2\text{P},H\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2\}(\text{CO})_4]$ ^{13c} (**I**_{1.17}; Esquema 1.13) tratando $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (**nbd** = norbornadieno) con $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{dppm}$.



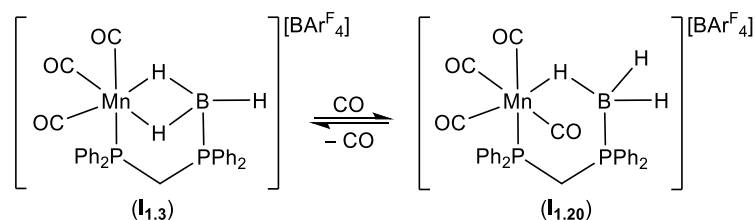
Esquema 1.13. Síntesis del compuesto **I**_{1.17}

Junto al ejemplo anterior, Weller publicó la síntesis de los complejos de rutenio $[\text{RuCp}\{\kappa^2\text{P},\text{H}-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2\}(\text{PR}_3)][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**1.18**), OMe (**1.19**); Esquema 1.14), que se obtuvieron al tratar una mezcla de $[\text{RuCp}(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]$ y PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}$) con $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{dppm}$.^{13c} La diferencia entre los ligandos PMe_3 (poco π -aceptor) y $\text{P}(\text{OMe})_3$ (muy π -aceptor) afecta solo muy ligeramente a las distancias y ángulos implicados en la interacción $\text{Ru}-\text{H}-\text{B}$.



Esquema 1.14. Síntesis de los compuestos **1.18** e **1.19**

En la misma publicación que recoge la síntesis del compuesto **1.4**, también se describió su posterior tratamiento con CO , que propició la rápida formación del compuesto $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{P},\text{H}-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{Ph}_2\}(\text{CO})_4][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (**1.20**; Esquema 1.15).^{13b} Este proceso resultó ser reversible ya que, sometiendo el complejo a vacío, fue posible invertir la reacción descrita, demostrando así la hemilabilidad del ligando $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{dppm}$.



Esquema 1.15. Síntesis del compuesto **1.20**

Objetivos

Teniendo en cuenta los antecedentes mostrados en la revisión, y con la pretensión de preparar nuevos complejos de metales de transición con ligandos hemilábiles que les habiliten para su uso posterior como precursores catalíticos, se decidió utilizar el aducto 2-(metilamino)piridina-borano (HmapyBH_3) como ligando o como precursor de ligando. Esta decisión estuvo basada en: (a) se ha descrito que el grupo BH_3 del 2-aminopiridina-borano está unido al nitrógeno piridínico¹⁷ y, por lo tanto, la deshidrogenación que ocurre fácilmente en amina-boranos está desfavorecida en este caso; (b) la desprotonación del grupo $\text{N}-\text{H}$ le convertiría en un ligando aniónico sin precedentes, $[\text{mapyBH}_3]^-$, y (c) su grupo N -metilo permitiría una fácil monitorización de las reacciones por RMN de ^1H .

2.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de HmapyBH₃ (1.1)

El aducto 2-(metilamino)piridina-borano, HmapyBH₃ (1.1) (Hmapy = 2-(metilamino)piridina), se sintetizó cuantitativamente tratando 2-(metilamino)piridina con BH₃·THF. Su espectro de RMN de ¹H (Figura 2.1) muestra con claridad que los protones de sus grupos NH y NMe no están acoplados al átomo de boro, lo que confirma que el grupo BH₃ está unido al átomo de nitrógeno de la piridina, algo que ya se había propuesto con anterioridad para otros aductos de aminopiridinas y borano.¹⁷ La satisfactoria síntesis de 1.1 permitió el posterior estudio de su reactividad con complejos metálicos, buscando complejos hemilábiles.

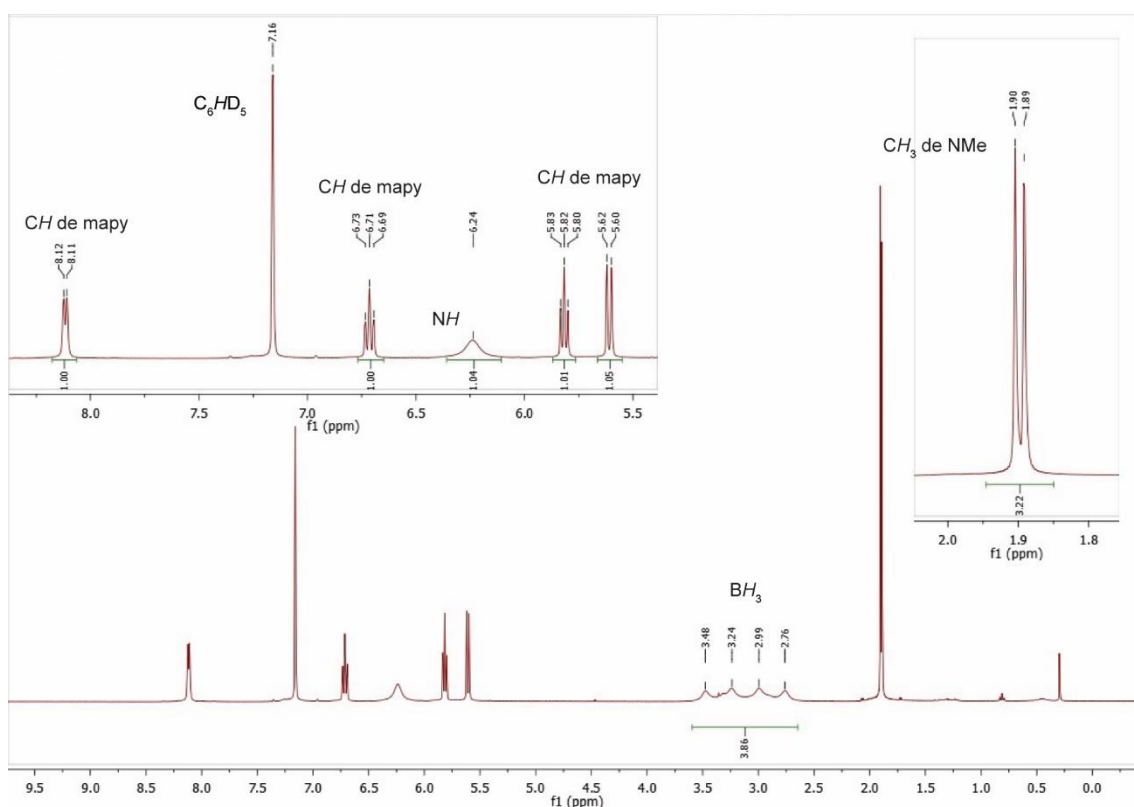
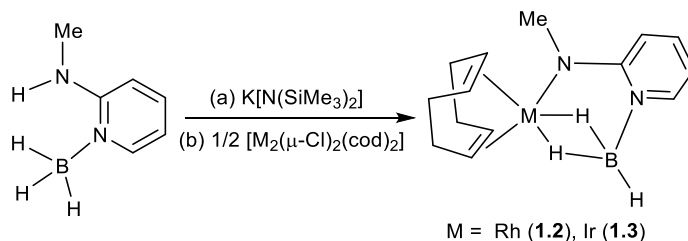


Figura 2.1. Espectro de ¹H de 1.1

Síntesis y caracterización de los complejos pentacoordinados [Rh(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (1.2) e [Ir(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (1.3)

La desprotonación de 1.1 con K[N(SiMe₃)₂] y el posterior tratamiento del anión resultante con [M₂(μ -Cl)₂(cod)₂] (M = Rh, Ir), en relación molar 1:0.5, condujo a los derivados mononucleares pentacoordinados [M(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (M = Rh (1.2), Ir (1.3); Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Síntesis de los complejos **1.2** y **1.3**

Las estructuras en estado sólido de **1.2** y **1.3** (Figura 2.2, Tabla 2.1) se determinaron mediante DRX. La alta calidad de los cristales y la adquisición de datos a baja temperatura permitieron localizar y refinar todos los átomos de hidrógeno asociados a los grupos BH₃. Ambos compuestos son estructuralmente muy similares. En los dos casos, el átomo metálico (M1) está unido al átomo de nitrógeno exocíclico (N2) de la 2-(metilamido)piridina, a los átomos de carbono alquénicos del cod (C1, C2, C5 y C6) y a dos átomos de hidrógeno (H200 y H300) del grupo BH₃, que a su vez está unido al átomo de nitrógeno piridínico (N1) a través del átomo de boro (B1). La geometría alrededor de los átomos metálicos puede describirse como una bipirámide trigonal muy distorsionada, con M1, H200, H300 y el fragmento olefínico C5–C6 en el plano ecuatorial. La distorsión está causada por el pequeño ángulo H200–M1–H300, 62(2)° en **1.2** y 70(3)° en **1.3** (el ideal es 120°).

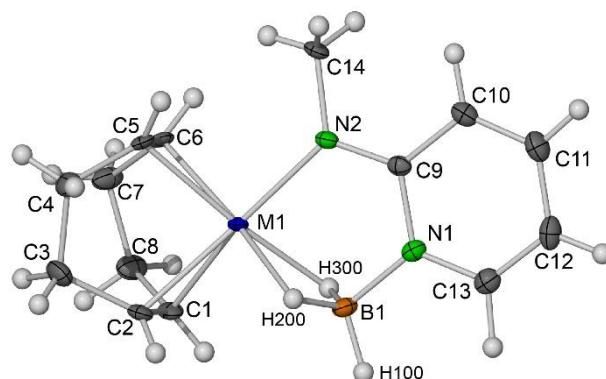


Figura 2.2. Estructura molecular (DRX) de **1.2** (M1 = Rh; elipsoides térmicos al 50 %). La estructura molecular de **1.3** (M1 = Ir) es análoga y se le ha asignado la misma numeración atómica

En ambos complejos, las distancias M1–C1 y M1–C2 son aproximadamente 0.05 Å más largas que las distancias M1–C5 y M1–C6 (Tabla 2.1). Este hecho puede ser consecuencia de la diferente influencia *trans* de los fragmentos amido y BH₃,^{13a} pero también debe estar relacionado con la coordinación axial y ecuatorial de los grupos olefínicos del ligando cod, porque la distancia A–B_{ax} es siempre mayor que la distancia A–B_{ec} en especies AB₅ con estructura de bipirámide trigonal.¹⁸

Tabla 2.1. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos en **1.2** y **1.3**

Átomos	M = Rh (1.2)	M = Ir (1.3)
M1...B1	2.257(4)	2.218(4)
M1-C1	2.152(3)	2.141(4)
M1-C2	2.161(3)	2.138(4)
M1-C5	2.104(3)	2.105(4)
M1-C6	2.113(3)	2.116(4)
M1-N2	2.069(3)	2.054(4)
M1-H200	1.95(4)	1.93(6)
M1-H300	1.94(3)	1.89(5)
B1-N1	1.525(5)	1.519(6)
B1-H100	1.09(4)	1.08(5)
B1-H200	1.18(4)	1.33(6)
B1-H300	1.17(4)	1.26(6)
C1-C2	1.392(5)	1.406(7)
C5-C6	1.428(6)	1.435(7)
H200-M1-H300	62(2)	70(3)
M1-H200-B1	89(3)	84(3)
M1-H300-B1	90(2)	87(3)
H200-B1-H300	116(3)	116(4)

Un estudio detallado de las distancias interatómicas y los ángulos de enlace implicados en la coordinación del grupo BH₃ al centro metálico revela que los datos correspondientes a los fragmentos M1-H200-B1 y M1-H300-B1 son similares en **1.2**, pero apreciablemente distintos en **1.3**. Así, mientras que las distancias Rh1-H200 y Rh1-H300 son, respectivamente, 1.95(4) y 1.94(3) Å, las Ir1-H200 y Ir1-H300 son, respectivamente, 1.93(6) y 1.89(5) Å y, mientras que los ángulos Rh1-H200-B1 y Rh1-H300-B1 son 89(3)° y 90(2)° Å, respectivamente, los ángulos Ir1-H200-B1 y Ir1-H300-B1 son 84(3)° y 87(3)°, respectivamente. Además, la distancia M1...B1 es mayor en **1.2**, 2.257(4) Å, que en **1.3**, 2.218(4) Å, y el ángulo H200-M1-H300 es más agudo en **1.2**, 62(2)°, que en **1.3**, 70(3)°. Se han descrito previamente tres complejos catiónicos de rodio(I) cuyas estructuras están relacionadas con las de **1.2** y **1.3**. Se trata de compuestos con grupos bis(amina-borano), [Rh(κ^3 C,C,P-P(cyp)₃)(κ^1 H-BH₃-NHMe₂)(κ^2 H-BH₃-NHMe₂)] [BAR^F₄] (cyp = ciclopent-3-en-1-il),^{6h} o difosfano-borano, [Rh(κ^3 P,H,H-(C₆H₄)₂PCH₂P(BH₃)Ph₂)(cod)] [PF₄]^{13a} y [Rh(κ^3 P,H,H-PPH₂CH₂P(BH₃)Ph₂)(cod)] [PF₆]^{13e} como ligandos que tienen una geometría de coordinación de bipirámide trigonal. En estos casos, debido a la falta de estudios teóricos, no se ha podido establecer o descartar la coordinación asimétrica de los grupos BH₃ a los átomos de rodio pese a que por DRX se han observado ligeras diferencias en las distancias y ángulos asociados a las interacciones Rh-HB, siendo comparables con las descritas para el complejo de rodio **1.2**.

Teniendo en cuenta que las diferencias entre los ángulos y distancias de enlace asociados a las interacciones M1-H200-B1 y M1-H300-B1 en **1.2** y **1.3** están próximas a lo aceptado como error experimental en medidas de DRX (desviación estándar estimada) y, además, que estas pequeñas diferencias podrían estar causadas por efectos de empaquetamiento de las moléculas en estado sólido, decidimos optimizar las estructuras moleculares de estos complejos mediante cálculos DFT, ya que estos cálculos permitirían saber si las pequeñas diferencias observadas entre ellos en estado sólido se mantienen en fase gas.

El resultado de estos cálculos (Tablas A4.1 y A4.2 del Apéndice 6.4) coincidió con los datos de DRX. Por lo tanto, las diferencias entre las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 en las moléculas **1.2** y **1.3** tienen un origen termodinámico (conducen a la estructura más estable) y no se deben a efectos de empaquetamiento ni a errores experimentales.

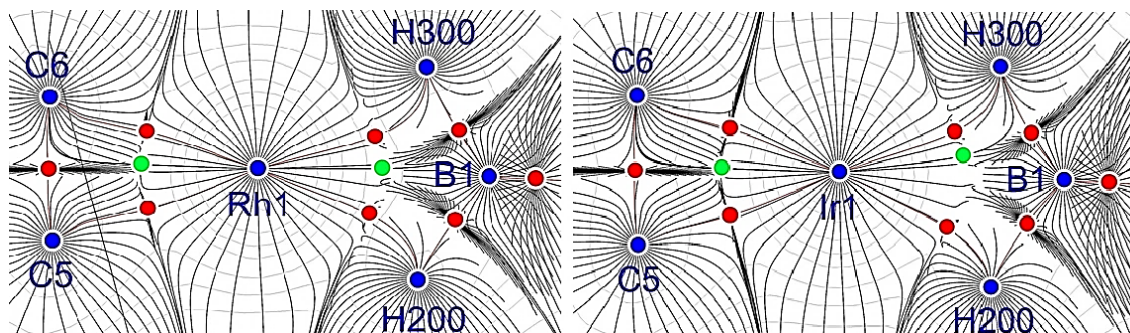


Figura 2.3. Trayectorias de los gradientes de carga (líneas negras) representadas sobre mapas de densidad electrónica total (líneas grises, niveles de contorno a 0.1 e \AA^{-3}) en el plano ecuatorial de los compuestos **1.2** (izquierda) y **1.3** (derecha), mostrando las cuencas atómicas, los puntos estacionarios (círculos azules), las trayectorias de enlace (líneas rojas), los puntos críticos de enlace (*pce*'s, círculos rojos) y los puntos críticos de anillo (*pca*'s, círculos verdes)

Con el objetivo de obtener más información sobre las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 en **1.2** y **1.3**, se analizó de forma teórica la densidad electrónica asociada a los enlaces de estas moléculas mediante QTAIM (Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas),¹⁹ que ya ha resultado ser una herramienta muy útil para el estudio de enlaces en complejos de metales de transición que contienen boranos como ligandos.^{6e,7d,10a–c,20} Una selección de los datos obtenidos

Tabla 2.2. Parámetros QTAIM de enlaces en los complejos **1.2** y **1.3**

Complejo	Enlace	ρ_b (e \AA^{-3}) ^a	$\nabla^2\rho_b$ (e \AA^{-5}) ^b	s_b^c
1.2	Rh1–C ^d	0.677	4.933	0.689
	Rh1–N2	0.662	9.652	0.174
	Rh1–H200	0.521	5.525	2.325
	Rh1–H300	0.516	5.067	3.229
	B1–H100	1.185	–7.500	0.082
	B1–H200	0.981	–4.511	0.246
1.3	B1–H300	0.981	–4.385	0.247
	Ir1–C ^d	0.748	4.809	0.490
	Ir1–N2	0.743	10.611	0.189
	Ir1–H200	0.601	6.210	1.745
	Ir1–H300	0.587	5.675	2.994
	B1–H100	1.197	–7.926	0.067
	B1–H200	0.948	–4.553	0.319
	B1–H300	0.953	–4.410	0.316

^aDensidad electrónica en el *pce*.

^bLaplaciana de la densidad electrónica en el *pce*.

^cElipticidad de la densidad electrónica en el *pce*.

^dValores promediados.

se representa gráficamente en la Figura 2.3. La Tabla 2.2 contiene parámetros topológicos importantes asociados a los puntos críticos de enlace (*pce*) de los enlaces seleccionados. En la Figura 2.3 se observa claramente que el punto crítico de anillo (*pca*) asociado al fragmento

MH₂B está más próximo a H300 que a H200 y esta contingencia está más acentuada en **1.3** que en **1.2**.

La interacción de un átomo metálico con los átomos de un enlace B–H ha de situarse entre dos casos extremos, (a) la coordinación sigma terminal (κ^1H), donde el fragmento BH está unido al metal únicamente a través del átomo de hidrógeno, y (b) la interacción agóstica (κ^2H,B), donde el metal está unido tanto al átomo de boro como al de hidrógeno. Es interesante destacar que una publicación reciente ha determinado que, en interacciones Rh–HB, tanto la densidad electrónica (ρ_b) como la Laplaciana de la misma ($\nabla^2\rho_b$) en el *pce* del enlace Rh–HB son similares en interacciones de tipo sigma terminal (κ^1H) y de tipo agóstico (κ^2H,B); sin embargo, estas últimas tienen una mayor elipticidad (ϵ_b) en el *pce* del enlace Rh–HB que las interacciones de tipo sigma terminal.²¹ El único trabajo previo que proporciona estudios QTAIM para interacciones Ir–H–B solo se refiere a complejos con interacciones de tipo agóstico.^{14a} En el caso de los compuestos **1.2** y **1.3**, la Tabla 2.2 muestra que la elipticidad en los *pce*'s de los enlaces M1–H200 es menor que la asociada a los enlaces M1–H300 y que esta diferencia es más pronunciada para **1.3** que para **1.2**.

Además, aunque la ausencia de un *pce* entre los átomos M y B confirma la no existencia de un enlace entre los mismos, el índice de deslocalización electrónica entre esos átomos, $\delta(M-B)$, no es despreciable para ambos compuestos, $\delta(M1-B1) = 0.168$ (Rh), 0.204 (Ir). Teniendo en cuenta que el índice de deslocalización es un parámetro integral (no asociado a un *pce*) que estima el número de pares de electrones deslocalizados entre dos átomos,²² podemos concluir que existe una interacción débil entre el átomo metálico y el de boro en los compuestos **1.2** y **1.3**, más débil en **1.2** que en **1.3**, que la QTAIM no reconoce propiamente como un enlace ya que no tiene asociada una trayectoria de enlace ni un *pce*.

Por lo tanto, a pesar de que las interacciones de los dos grupos B–H del fragmento H200–B1–H300 con sus respectivos átomos metálicos en los compuestos **1.2** y **1.3** han de ser más de tipo sigma terminal (κ^1H) que de tipo agóstico (κ^2H,B) porque el estudio QTAIM no reconoce un enlace entre los átomos metálico y de boro, (a) la asimetría entre las distancias y los ángulos de enlace asociados a las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1, (b) la localización asimétrica de su *pca*, más cercano al átomo H300 que al H200, y (c) los valores de ϵ_b asociados a los enlaces M–HB, que son mayores en los enlaces M1–H300 que en los M1–H200, confirman claramente que la interacción de los átomos involucrados en el enlace B1–H300 con el átomo metálico tiene un mayor componente de interacción agóstica (κ^2H,B) que la correspondiente al enlace B1–H200. Los datos estructurales también confirman que esta diferencia es más pronunciada en **1.3** que en **1.2**.

Con el fin de obtener más información sobre las causas de esta asimetría estructural en los fragmentos MH₂B de **1.2** y **1.3**, estudiamos los orbitales moleculares responsables del enlace

entre esos átomos mediante cálculos NBO (Orbitales Naturales de Enlace).²³ Desafortunadamente, estos cálculos fueron incapaces de encontrar diferencias significativas a nivel orbitalico entre las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1, aunque la pequeña contribución del metal a los orbitales responsables de los dos enlaces de 3-centros-2-electrones M–H–B (<12 %; Figura 2.4) y los bajos índices de Wiberg (parámetro asociado al orden de enlace entre dos átomos)²⁴ de las interacciones M–H (0.17 para **1.2** y 0.22 para **1.3**; Figura 2.5) corroboran que el metal está débilmente unido a los átomos de hidrógeno del fragmento H₂B.

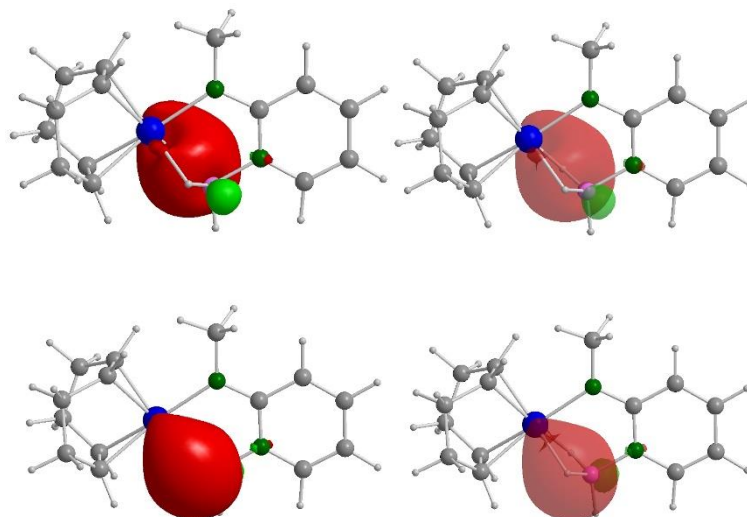


Figura 2.4. Vistas opaca (izquierda) y transparente (derecha) de los orbitales moleculares responsables de las interacciones de 3c-2e Ir1–H300–B1 (arriba; HOMO–11; composición: 11.7 % Ir, 41.0 % B, 47.2 % H) e Ir1–H200–B1 (abajo; HOMO–12; composición: 11.8 % Ir, 41.1 % B, 47.2 % H) en **1.3** (cálculos NBO)

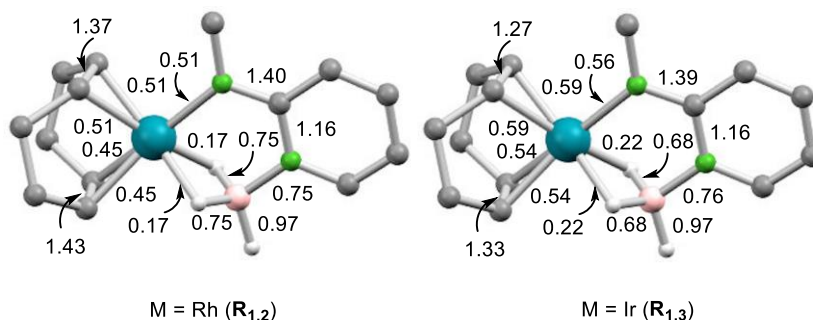


Figura 2.5. Índices de Wiberg de enlaces en los compuestos **1.2** y **1.3** (cálculos NBO)

A temperatura ambiente, el espectro de RMN de ¹H{¹¹B} del compuesto **1.2** muestra los protones vinílicos del cod como dos señales muy anchas, a δ 4.54 y 3.94 ppm, y los del grupo BH₃ como otras dos señales muy anchas, a δ 3.19 (HBH₂Rh) y –1.65 ppm (HBH₂Rh) (Figura 2.6). En el caso del compuesto **1.3**, los protones vinílicos del cod generan también dos señales anchas, a δ 4.31 y 3.47 ppm, pero los protones del grupo BH₃ son un triplete a δ 5.02 ppm (1 H, HBH₂Ir) y un doblete a δ –3.34 ppm (2 H, HBH₂Ir), con $J_{H-H} = 11.3$ Hz (Figura 2.7). Estos datos indican que los compuestos **1.2** y **1.3** no son rígidos en disolución a temperatura ambiente; sin

embargo, mientras que el ligando cod de los compuestos **1.2** y **1.3** y el grupo BH₃ del **1.2** participan en procesos fluxionales a temperatura ambiente, el grupo BH₃ del compuesto **1.3** es bastante rígido a esta temperatura. A 233 K, el espectro de RMN de ¹H{¹¹B} del compuesto **1.2** muestra los protones del grupo BH₃ como un doblete de tripletes a δ 3.26 ppm y un doble doblete a δ -1.63 ppm, con $J_{H-Rh} = 23.6$ Hz y $J_{H-H} = 12.5$ Hz. En cualquier caso, la asimetría de las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 observada en estado sólido por DRX no es evidente en disolución.

Estudios de RMN de ¹H{¹¹B} a temperatura variable de los compuestos **1.2** (Figura 2.6) y **1.3** (Figura 2.7) en C₇D₈ mostraron que los cuatro protones vinílicos del cod se hacen equivalentes a altas temperaturas y que lo mismo ocurre con los tres protones del grupo BH₃ (para **1.3** no fue posible alcanzar la temperatura que hace equivalentes los protones del grupo BH₃). La simulación de estos espectros (análisis de anchura de bandas) permitió obtener las constantes de intercambio a cada temperatura y, a partir de ellas, representando la ecuación de Eyring (Figuras A2.2, A2.4, A2.6 y A2.8 del Apéndice 6.2), se estimaron los parámetros de activación de cada uno de estos procesos dinámicos (Tabla 2.3). Los valores negativos y próximos a cero de las entropías de activación son consistentes con que los procesos son intramoleculares. Procesos dinámicos similares han sido observados en disolución por ¹H RMN para los grupos BH₃ de algunos compuestos de rodio(I).^{13a,13c}

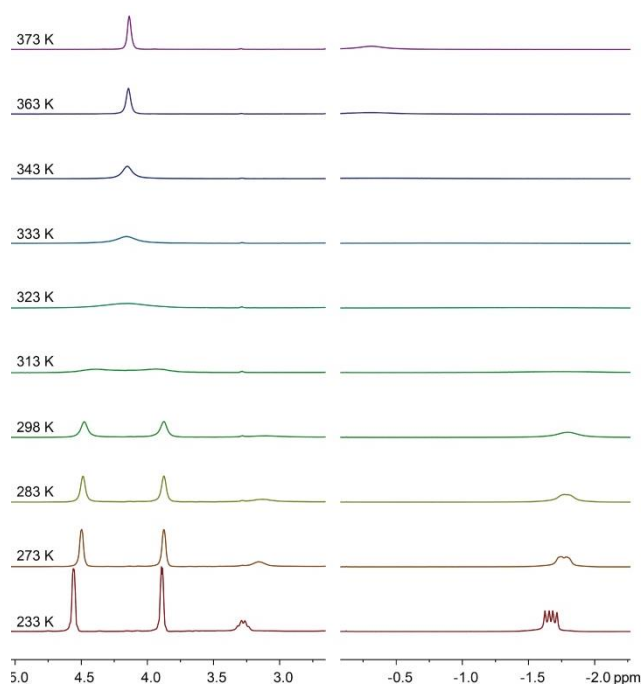


Figura 2.6. Regiones representativas de los espectros de RMN de ¹H{¹¹B} de **1.2** en C₇D₈ a varias temperaturas

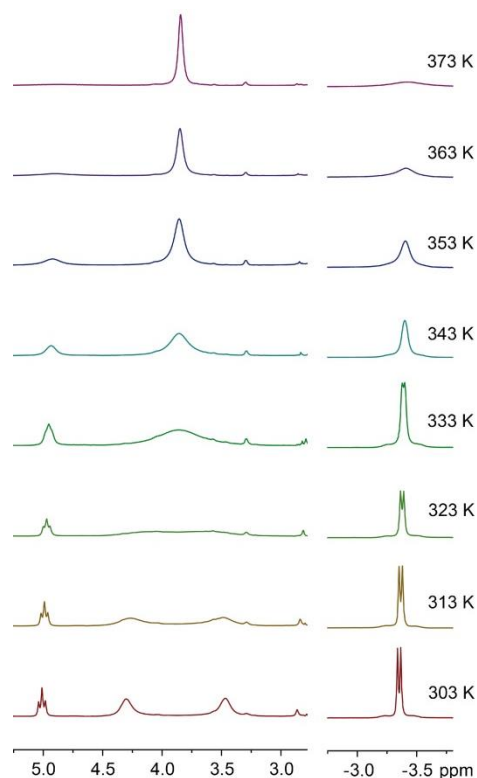


Figura 2.7. Regiones representativas de los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ de **1.3** en C_7D_8 a varias temperaturas

Tabla 2.3. Parámetros de activación experimentales de los procesos fluxionales que ocurren en disolución en los complejos **1.2** y **1.3**^a

Complejo	Proceso	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger_{298}
1.2	rotación cod	14.1	-1.6	14.6
1.3	rotación cod	13.7	-3.5	14.7
1.2	rotación BH_3	12.6	-4.1	13.8
1.3	rotación BH_3	15.6	-4.5	16.9

^aMedidos en C_7D_8 ; ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger en kcal mol^{-1} ; ΔS^\ddagger en $\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Los experimentos de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ a temperatura variable sugieren que los procesos responsables de la fluxionalidad de los complejos **1.2** y **1.3** son una rotación del ligando cod, que hace equivalentes sus dos fragmentos olefínicos, y una rotación del grupo BH_3 en torno al enlace B–N que intercambia las posiciones de los tres enlaces B–H. Esta propuesta se corroboró posteriormente mediante cálculos DFT, que permitieron establecer los mecanismos de estos procesos y estimar sus correspondientes parámetros de activación (Figura 2.8).

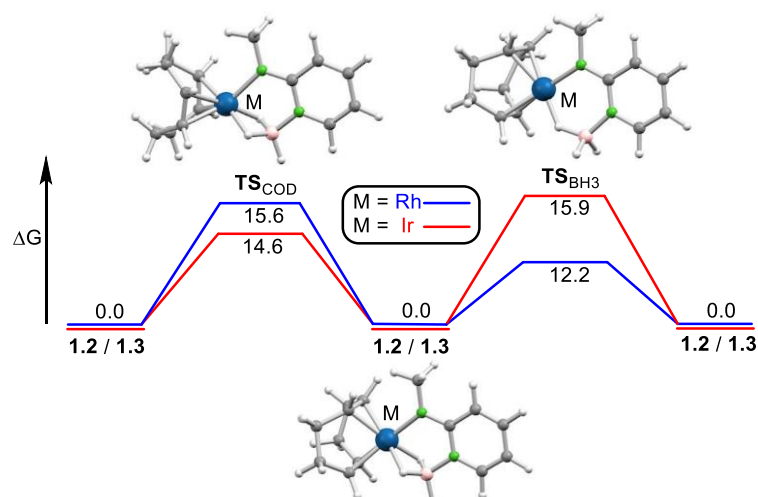


Figura 2.8. Perfiles energéticos (DFT) para los procesos de rotación del ligando cod y del fragmento BH_3 en los complejos **1.2** (trazado azul) y **1.3** (trazado rojo). Las energías de Gibbs (kcal mol^{-1}), relativas a las de **1.2** y **1.3**, se calcularon en disolución, considerando tolueno como disolvente (modelo CPCM)

El mecanismo por el cual el cod rota es un proceso elemental cuyo estado de transición (TS_{COD}) es una especie con una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada distorsionada, en el que los fragmentos olefínicos del cod y los átomos de hidrógeno del fragmento quelato H_2B definen los vértices de la base y el nitrógeno del grupo amido está en el vértice apical. Las energías libres de activación calculadas, $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para **1.2** y $14.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para **1.3**, concuerdan bien con los valores experimentales (Tabla 2.3) y además son consistentes con que el intercambio ocurra fácilmente a temperatura ambiente. Las barreras de activación de estos procesos intramoleculares son bajas probablemente porque ocurren en complejos pentacoordinados, donde un cambio de pirámide de base cuadrada a bipirámide trigonal sucede generalmente con facilidad.²⁵

El proceso de rotación del grupo BH_3 también transcurre a través de un proceso elemental. Su estado de transición (TS_{BH_3}) es una especie plano cuadrada simétrica donde el grupo BH_3 se une al centro metálico a través de un único átomo de hidrógeno. En este caso, las energías libres de activación calculadas, $12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para **1.2** y $15.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para **1.3**, también concuerdan con los valores experimentales (Tabla 2.3) y además corroboran que el grupo BH_3 de **1.3** empieza a rotar a una temperatura mayor que el de **1.2**. El hecho de que el estado de transición plano cuadrado (TS_{BH_3}) sea menos estable para el proceso de iridio que para el de rodio concuerda con la pauta general de que los complejos de iridio(I) están más predispuestos a ser pentacoordinados que los complejos de rodio(I).²⁶

Los espectros de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de **1.2** y **1.3** son un singlete ancho a $\delta -10.0$ y 0.6 ppm, respectivamente (Figuras 2.9 y 2.10). El espectro de **1.2** no muestra acoplamiento $^{11}\text{B}-^{103}\text{Rh}$. Estas señales pasan a ser un cuartete ($J_{\text{H}-^{11}\text{B}} = 87.4$ Hz) y un doblete de tripletes ($J_{\text{H}-^{11}\text{B}} = 127$ y 67 Hz), respectivamente, en los correspondientes espectros de RMN de ^{11}B acoplado a ^1H , confirmando la fluxionalidad del grupo N-BH₃ en **1.2** y la mayor rigidez del grupo N-BH₃ de **1.3** a temperatura ambiente.

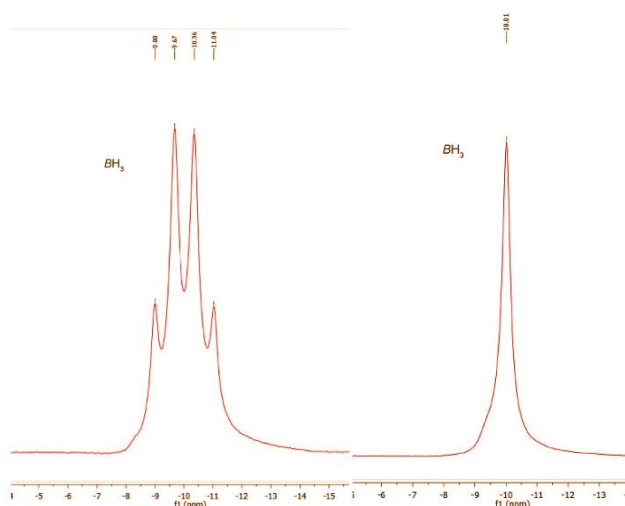


Figura 2.9. Espectros de RMN de ^{11}B (izquierda) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (derecha) de **1.2**

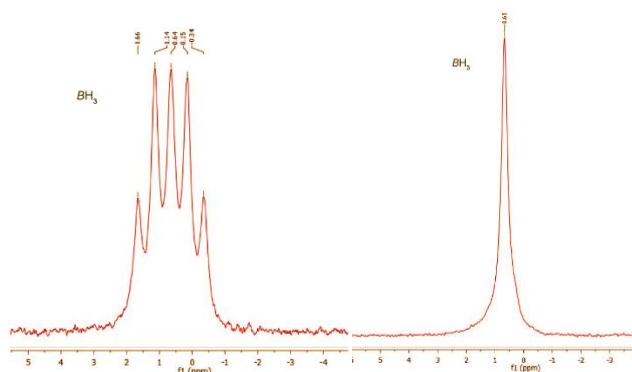
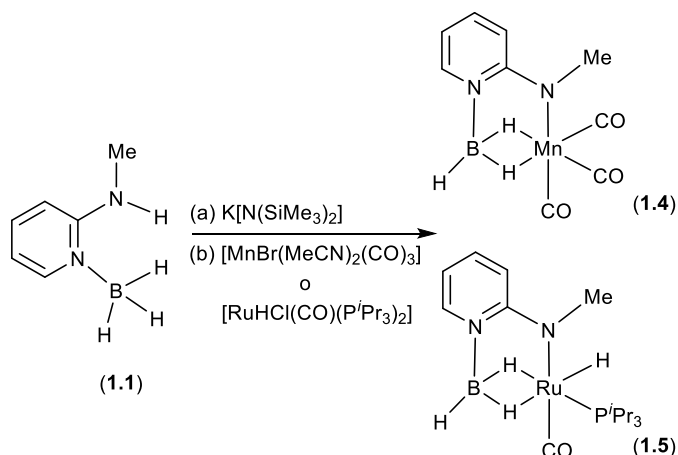


Figura 2.10. Espectros de RMN de ^{11}B (izquierda) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (derecha) de **1.3**

Síntesis y caracterización de los compuestos hexacoordinados $[\text{Mn}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})_3]$ (**1.4**) y $[\text{RuH}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ (**1.5**)

Los compuestos hexacoordinados **1.4** y **1.5** se obtuvieron tratando $[\text{MnBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_3]$ y $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, respectivamente, con una disolución de $\text{K}[\text{mapyBH}_3]$ (preparada *in situ* desprotonando HmapyBH_3 con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en tolueno (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Síntesis de los complejos **1.4** y **1.5**

La disposición de los ligandos en torno al centro metálico en **1.4** pudo deducirse espectroscópicamente. Su espectro de IR en tolueno muestra dos absorciones, a ν_{CO} 2040 (f) y 1951 (mf, a) cm^{-1} , lo que sugiere una coordinación facial de los ligandos carbonilo al metal. A partir de los datos de RMN de **1.4**, se observa que su espectro de $^{13}C\{^1H\}$ muestra los carbonos carbonílicos como dos señales en relación 2:1, a δ 222.4 y 219 ppm (Figura A_{1.8} del Apéndice 6.1) y el espectro de 1H muestra dos señales para los protones del grupo BH_3 a δ 4.31 (1 H) y –10.17 (2 H) ppm, como dos cuartetos muy anchos que se transforman en dos singletes en el espectro de $^1H\{^{11}B\}$ (Figura 2.11). Estos datos confirman que **1.4** tiene una simetría molecular C_s . Además, los espectros de RMN se obtuvieron a 298 K, lo que indica que **1.4** es rígido en disolución en estas condiciones.

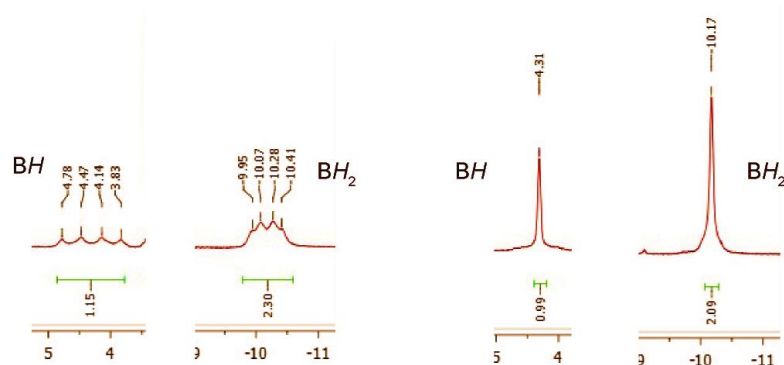


Figura 2.11. Regiones seleccionadas de los espectros de RMN de 1H (izquierda) y $^1H\{^{11}B\}$ (derecha) de **1.4**

El estudio espectroscópico de **1.5** confirmó la presencia de los ligandos hidruro, fosfano, carbonilo y $[mapyBH_3]^-$; sin embargo, estas técnicas no pudieron determinar de forma inequívoca las posiciones de los ligandos en la esfera de coordinación del centro metálico. Su espectro de RMN de 1H (Figura 2.12) consta de, además de las señales correspondientes a los grupos fosfano y mapy, tres cuartetos anchos a δ 4.45 ($J_{1H-11B} = 113$ Hz), –4.35 ($J_{1H-11B} = 65$ Hz) y –6.52 ($J_{1H-11B} = 65$ Hz) ppm, y un doblete, a δ –11.68 ($J_{H-P} = 24.0$ Hz) ppm. Mientras que la última señal pertenece al hidruro, las otras tres corresponden a los hidrógenos del grupo BH_3 , ya que en el

espectro de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (Figura 2.13) se transforman en un triplete ($J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 8.0$ Hz), un singlete ancho y un doblete ($J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 8.0$ Hz), respectivamente. Estos datos de RMN (obtenidos a 298 K en C_6D_6) indican que, como ocurría para **1.4**, **1.5** es rígido en disolución a temperatura ambiente.

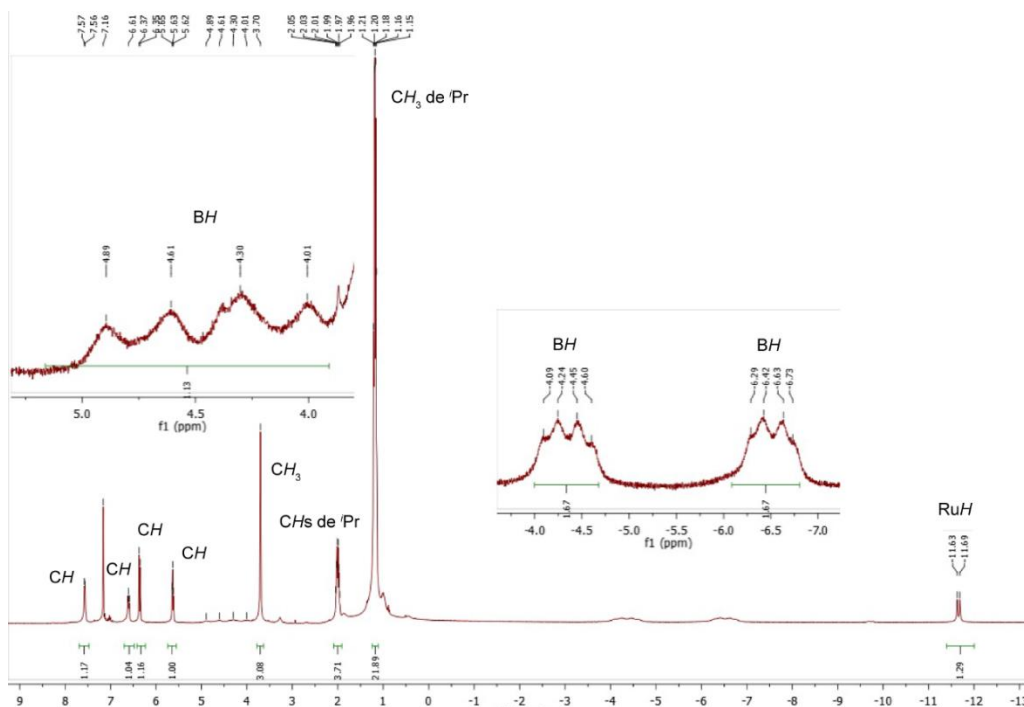


Figura 2.12. Espectro de RMN de ^1H de **1.5**

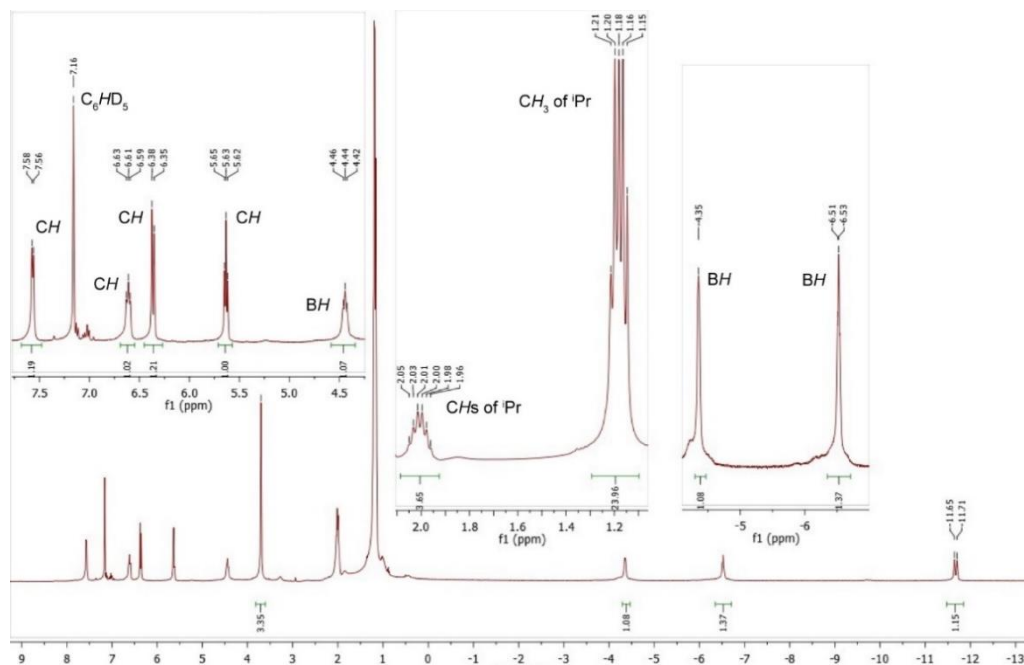


Figura 2.13. Espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ de **1.5**

Las estructuras en estado sólido de **1.4** y **1.5** (Figuras 2.14 y 2.15; Tablas 2.4 y 2.5) se obtuvieron mediante DRX a baja temperatura. Este estudio permitió confirmar la coordinación

trípode (κ^3N,H,H) del ligando mapyBH₃ en ambos casos y, además, determinar la posición del resto de ligandos de **1.5**, incluyendo el hidruro, el fosfano y el carbonilo.

Un análisis detallado de los datos obtenidos por DRX revela que las distancias y los ángulos implicados en la interacción del grupo BH₃ con el átomo de manganeso en **1.4** son ligeramente distintas para el fragmento Mn1–H200–B1 (Mn1–H200 1.66(2) Å, B1–H200 1.21(2) Å, Mn1–H200–B1 95.2(13)°) y el fragmento Mn1–H300–B1 (Mn1–H300 1.71(2) Å, B1–H300 1.24(2) Å, Mn1–H300–B1 91.9(12)°), siendo la distancia B1–H100 (1.09(2) Å) aproximadamente 0.2 Å menor que las otras distancias B–H. La distancia Mn···B1 es 2.144(2) Å. En **1.5**, las distancias y ángulos de los fragmentos Ru–H200–B1 (Ru1–H200 1.83(3) Å, B1–H200 1.28(3) Å, Ru1–H200–B1 89.2(15)°) y Ru–H300–B1 (Ru1–H300 1.80(3) Å, B1–H300 1.28(3) Å, Ru1–H300–B1 90.4(15)°) son prácticamente idénticos a pesar de que la influencia *trans* de un ligando hidruro es generalmente mayor que la de un fosfano.²⁷ La distancia Ru···B1 es de 2.213(2) Å.

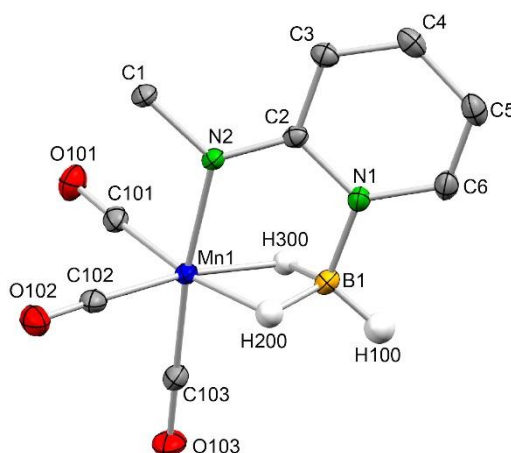


Figura 2.14. Estructura molecular (DRX) de **1.4** (elipsoides térmicos al 30 %)

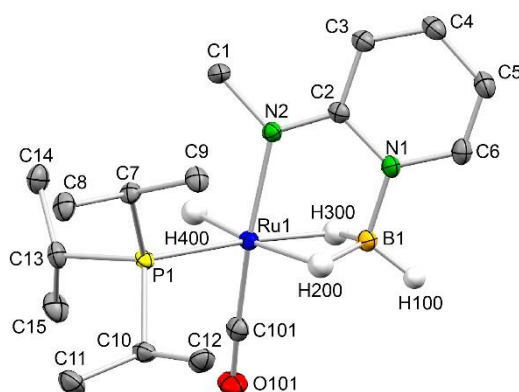


Figura 2.15. Estructura molecular (DRX) de **1.5** (elipsoides térmicos al 30 %)

Como ocurría en los compuestos **1.2** y **1.3**, las diferencias entre **1.4** y **1.5** en las distancias y ángulos de los fragmentos M1–H200–B1 y M1–H300–B1 (M = Mn, Ru) están dentro del error experimental y, además, podrían estar causadas por efectos de empaquetamiento en estado sólido. Teniendo en cuenta estas circunstancias, decidimos optimizar las estructuras moleculares

de **1.4** y **1.5** mediante cálculos DFT. En las Tablas 2.4 y 2.5 se comparan los resultados teóricos obtenidos mediante una aproximación relativista (ZORA-PW91) y una no relativista (B3P86) con los experimentales (DRX). Curiosamente, ambos métodos teóricos permiten atribuir estructuras con simetría molecular C_s para **1.4** (Tabla 2.4), mientras que muestran una pequeña asimetría en el fragmento RuH_2B de **1.5** (Tabla 2.5).

Tabla 2.4. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) interaniónicos experimentales (DRX) y calculados (DFT) en *fac*-[Mn(κ^3N,H,H -mapyBH₃)(CO)₃] (**1.4**)

Átomos	DRX	ZORA-PW91/QZ4P	B3P86/6-31G(d,p)
Mn1...B1	2.144(2)	2.141	2.122
Mn1-C101	1.801(2)	1.799	1.788
Mn1-C102	1.808(2)	1.789	1.780
Mn1-C103	1.805(2)	1.789	1.780
Mn1-N2	2.008(2)	2.021	2.007
Mn1-H200	1.66(2)	1.722	1.713
Mn1-H300	1.71(2)	1.722	1.713
B1-N1	1.501(3)	1.508	1.509
B1-H100	1.09(2)	1.198	1.195
B1-H200	1.21(2)	1.304	1.292
B1-H300	1.24(2)	1.304	1.292
H200-Mn1-H300	68.3(10)	73.9	73.9
Mn1-H200-B1	95.2(13)	89.0	88.7
Mn1-H300-B1	91.9(12)	89.0	88.7
H200-B1-H300	101.3(14)	115.1	105.7

Tabla 2.5. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) interaniónicos experimentales (DRX) y calculados (DFT) en *fac*-[RuH(κ^3N,H,H -mapyBH₃)(CO)(PPr₃)] (**1.5**)

Átomos	DRX	ZORA-PW91/QZ4P	B3P86/6-31G(d,p)/LanL2DZ
Ru1...B1	2.213(2)	2.225	2.219
Ru1-C101	1.834(2)	1.853	1.856
Ru1-N2	2.125(2)	2.154	2.144
Ru1-P1	2.3132(6)	2.321	2.327
Ru1-H200	1.83(3)	1.857	1.881
Ru1-H300	1.80(3)	1.842	1.820
Ru1-H400	1.60(3)	1.610	1.589
B1-N1	1.513(3)	1.527	1.525
B1-H100	1.12(2)	1.202	1.198
B1-H200	1.28(3)	1.305	1.293
B1-H300	1.28(3)	1.318	1.316
H200-Ru1-H300	69.6(12)	70.9	70.7
Ru1-H200-B1	89.2(15)	87.6	86.6
Ru1-H300-B1	90.4(15)	87.9	88.6
H200-B1-H300	108.3(18)	109.9	110.4

Para obtener más información sobre la coordinación de los fragmentos MH_2B en **1.4** y **1.5** se realizó un análisis NBO de los orbitales moleculares responsables del enlace entre esos átomos. En la Figura 2.16 se observan los orbitales enlazantes responsables de las interacciones Mn-H200-B1 y Mn-H300-B1 en **1.4**. Como ocurre en otros complejos de boranos,^{6e,16,28} los índices de Wiberg entre las parejas de átomos M-H200 y M-H300 son muy bajos (0.28 en **1.4**,

0.22 y 0.26 en **1.5**; Figura 2.17), lo que implica interacciones débiles. Debido a que ambas interacciones M–H–B contribuyen al índice de Wiberg de la interacción M–B en **1.4** y **1.5** (0.47 y 0.41, respectivamente) y que su valor es más bajo (pero no despreciable) que el sumatorio de los correspondientes índices de Wiberg de los enlaces M1–H200 y M1–H300 (0.56 en **1.4** y 0.48 en **1.5**), podemos concluir que las interacciones de cada enlace B–H con el correspondiente átomo metálico están en una situación intermedia entre κ^1H (tipo terminal) y κ^2B,H (tipo agóstica). En **1.4**, los enlaces B–H200 y B–H300 interactúan de igual forma con el átomo de manganeso; sin embargo, en **1.5**, el hecho de que el índice de Wiberg del enlace Ru–H200 (0.22) sea menor que el índice de Wiberg del enlace Ru–H300 (0.26) (Figura 2.17) sugiere que la interacción del átomo de rutenio con el enlace B–H200 tiene una mayor componente agóstica que la interacción con el enlace B–H300.

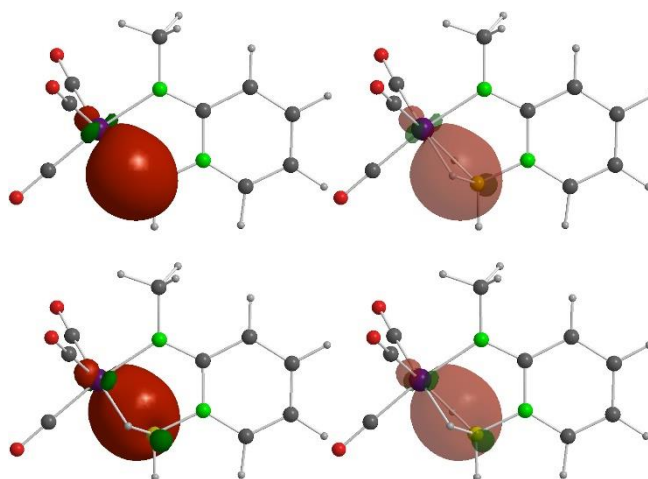


Figura 2.16. Vistas opacas (izquierda) y transparentes (derecha) de los orbitales moleculares responsables de las interacciones de 3-centros-2-electrones Mn1–H300–B1 (arriba; HOMO–12) y Mn1–H200–B1 (abajo; HOMO–13) del compuesto **1.4**. Ambos orbitales tienen la misma composición: 15.98% Mn, 37.99% B, 46.03 % H

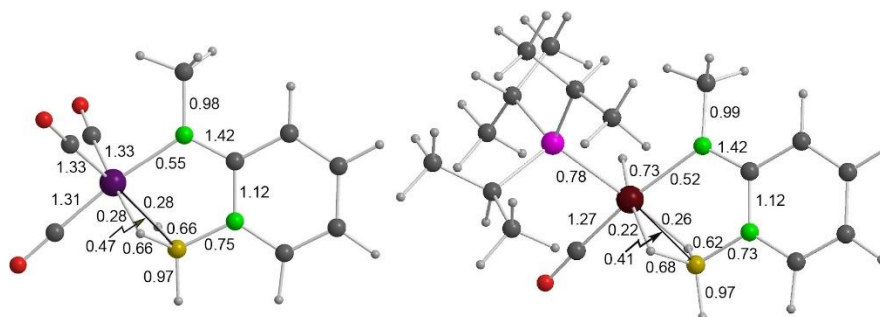


Figura 2.17. Índices de Wiberg de enlaces de los compuestos **1.4** (izquierda) y **1.5** (derecha) (cálculos NBO)

Para tener una visión más clara de las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 del plano MH₂B en **1.4** y **1.5** se analizó la densidad electrónica asociada a los enlaces de estas moléculas mediante QTAIM. En la Figura 2.18 se muestra gráficamente una selección de los

datos obtenidos. A su vez, la Tabla 2.6 contiene parámetros topológicos importantes asociados a las interacciones interatómicas seleccionadas.

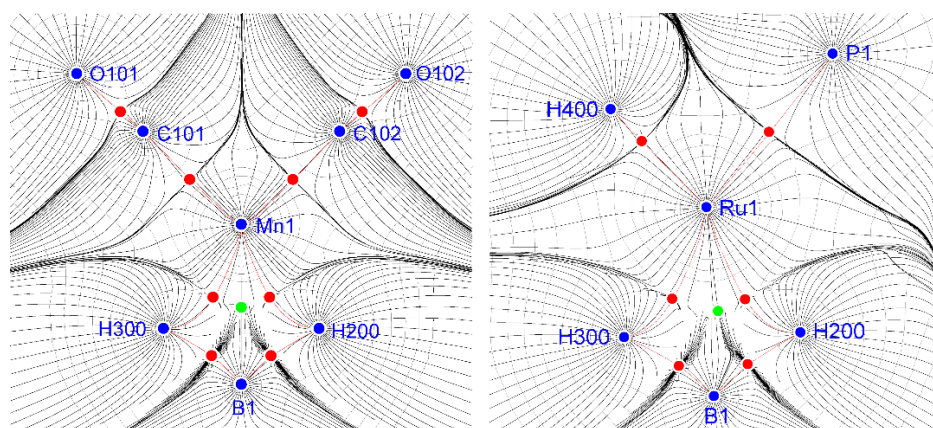


Figura 2.18. Trayectorias de los gradientes de carga (líneas negras) representadas sobre mapas de densidad electrónica total (líneas grises, niveles de contorno a 0.1 e \AA^{-3}) en el plano ecuatorial de los compuestos **1.4** (izquierda) y **1.5** (derecha), mostrando las cuencas atómicas, los puntos estacionarios (círculos azules), las trayectorias de enlace (líneas rojas), los puntos críticos de enlace (*pce*'s, círculos rojos) y los puntos críticos de anillo (*pca*'s, círculos verdes).

Tabla 2.6. Parámetros QTAIM de enlaces en los complejos **1.4** y **1.5**

Comp.	Interaction	d^a (Å)	ρ^b (e \AA^{-3})	$\nabla^2\rho^c$ (e \AA^{-5})	ω^d	$\delta(A-B)^e$
1.4	Mn1...B1					0.160
	Mn1-H200	1.890	0.550	5.176	1.267	0.408
	Mn1-H300	1.880	0.551	5.275	1.245	0.411
	B1-H100	1.198	1.236	-9.271	0.008	0.557
	B1-H200	1.315	0.920	-3.743	0.252	0.389
	B1-H300	1.316	0.919	-3.728	0.253	0.388
1.5	Ru1...B1					0.191
	Ru1-H200	2.183	0.543	4.613	8.889	0.437
	Ru1-H300	2.040	0.557	4.962	2.518	0.466
	Ru1-H400	2.033	0.657	3.796	0.088	0.946
	B1-H100	1.202	1.217	-8.753	0.023	0.553
	B1-H200	1.315	0.929	-4.444	0.250	0.407
B1-H300	1.329	0.898	-4.012	0.293	0.395	

^aLongitud de la trayectoria de enlace

^bDensidad electrónica en el *pce*.

^cLaplaciana de la densidad electrónica en el *pce*.

^dElipticidad de la densidad electrónica en el *pce*.

^eÍndice de deslocalización.

A pesar de que en la Figura 2.18 no se observan trayectorias de enlace (y por lo tanto tampoco *pce*'s) entre el átomo metálico y el átomo de boro de **1.4** y **1.5**, el índice de deslocalización electrónica (δ 0.160 para **1.4** y 0.191 para **1.5**) y los índices de Wiberg (0.47 para **1.4** y 0.41 para **1.5**) asociados a las interacciones M-B entre estos átomos no son despreciables. Además, las distancias experimentales M-B (2.1442(2) Å para **1.4** y 2.213(2) Å para **1.5**) son ligeramente más cortas que la suma de los radios covalentes de los átomos correspondientes (0.84, 1.39 y 1.46 Å para B, Mn y Ru, respectivamente).²⁹ A partir de estos hechos se puede concluir que existe una interacción débil, no reconocida como enlace por la QTAIM, entre los

átomos de boro y los átomos metálicos en ambos compuestos. Estos datos muestran cierto grado de interacción agóstica para la unión de los grupos BH₂ con el átomo metálico en **1.4** y **1.5**.

Analizando la Figura 2.18 puede observarse que el *pca* asociado al anillo MH₂B de **1.4** está en una posición simétrica mientras que el *pca* de **1.5** está desplazado hacia H200. En consecuencia, los parámetros topológicos de las interacciones M–H200 y M–H300 (Tabla 2.6) son equivalentes para **1.4**, pero algunos de ellos son significativamente diferentes para **1.5**; concretamente, la longitud de la trayectoria de enlace (*d*) y la elipticidad en el *pce* (ϵ_b). De hecho, la trayectoria de enlace de la interacción Ru–H200 es más curva y por lo tanto más larga (*d* = 2.183 Å) que la trayectoria de enlace de la interacción Ru–H300 (*d* = 2.040 Å) y la elipticidad de la interacción Ru–H200 (8.889) es más de tres veces mayor que la de la interacción Ru–H300 (2.518). Por lo tanto, mientras que las interacciones M–H200 y M–H300 son equivalentes para **1.4**, son apreciablemente distintas para **1.5**. Como se ha indicado anteriormente, los valores de densidad electrónica en el *pce* (ρ_b) y la Laplaciana de la densidad electrónica en el *pce* ($\nabla^2\rho_b$) de una interacción M–H tienen valores similares tanto para una unión de un fragmento B–H a un centro metálico de tipo terminal como para una de tipo agóstica, pero un valor más alto de elipticidad en el *pce* para una interacción de tipo agóstica que para una tipo terminal.^{16,21} Los datos de la Tabla 2.6 indican que el tipo de interacción existente entre los átomos metálicos y los enlaces B–H de **1.4** y **1.5** está en una situación intermedia entre una de tipo terminal y una de tipo agóstica y que, para **1.5**, la interacción del enlace B–H200 con el átomo de rutenio es más agóstica que la del enlace B–H300.

Intentos de preparación de otros complejos de boranos potencialmente hemilábiles

Teniendo en cuenta los resultados descritos en los apartados anteriores (2.2 y 2.3) y con el propósito de expandir la familia de complejos metálicos derivados del aducto **1.1**, intentamos la incorporación del ligando aniónico [mapyBH₃][–] a otros fragmentos metálicos. Como precursores metálicos probamos: [RhCl(CO)(PPh₃)₂], [Rh(acac)(CO)₂] (acac = acetilacetato), IrCl₃·3H₂O, [IrCl(PPh₃)₃], [RuCl₂(PPh₃)₃], [Ru₂Cl₂(μ-Cl)₂(Cp*)₂], [RuCpCl(PPh₃)₃], [NiCl₂(dme)] (dme = 1,2-dimetoxietano) y PdCl₂. Sin embargo, todas estas reacciones dieron mezclas que no pudieron ser separadas o no se produjo reacción.

Estudio de la posible hemilabilidad de **1.2** y **1.3**

Después de haber sintetizado los compuestos **1.2–1.5**, con la pretensión de comprobar su hemilabilidad y posteriormente su uso como precursores catalíticos, apoyados además por la reactividad del complejo **I**_{1.3}, (Esquema 1.15),^{13b} derivado del aducto H₃B-dppm, que ha demostrado tener un comportamiento hemilábil, nos propusimos realizar estudios de reactividad de los compuestos pentacoordinados **1.2** y **1.3**. Para ello, probamos su comportamiento frente a diferentes reactivos, en muchas ocasiones forzando las condiciones de reacción (alcanzando

temperaturas elevadas). Desafortunadamente, todas estas pruebas no condujeron a resultados favorables, ya que en todos los casos o no se produjo reacción o se formaron mezclas que no pudieron ser separadas. Los reactivos utilizados incluyen: H₂, agua, MeOH, HSiEt₃, PEt₃, HSnPh₃, CO, MeCN, P(OPh)₃, PPh₃, ^tBuNC y difenilacetileno. Estos resultados nos indujeron a no investigar reacciones análogas con los compuestos hexacoordinados **1.4** y **1.5** ni la potencial actividad catalítica de todos estos compuestos.

2.3. CONCLUSIONES

Del trabajo que aparece descrito en el primer capítulo de esta tesis doctoral podemos extraer las siguientes conclusiones:

Hemos preparado dos complejos con geometría de bipirámide trigonal, $[M(\kappa^3N,H,H\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ ($M = \text{Rh}$ (**1.2**), Ir (**1.3**)), y otros dos con geometría octaédrica, $\text{fac-}[Mn(\kappa^3N,H,H\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})_3]$ (**1.4**) y $\text{fac-}[RuH(\kappa^3N,H,H\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})(P^iPr_3)]$ (**1.5**), que contienen un nuevo ligando trípode aniónico, $[\text{mapyBH}_3]^-$, coordinado al átomo metálico a través del átomo de nitrógeno del grupo amido y de dos átomos de hidrógeno del grupo BH_3 .

Estudios de DRX y de QTAIM han revelado que las dos interacciones $M-H-B$ de los complejos pentacoordinados de rodio e iridio son diferentes entre sí, siendo esta diferencia mayor en el complejo de iridio (**1.3**) que en el de rodio (**1.2**). De hecho, mientras que las dos interacciones $B-H-M$ son más κ^1H (coordinación terminal sigma del enlace $B-H$) que κ^2H,B (coordinación de tipo agóstica del enlace $B-H$) en los dos complejos, una de ellas es más agóstica que la otra y esta diferencia es más evidente en el complejo de iridio que en el de rodio. El origen de la asimetría es termodinámico (no está relacionada con efectos de empaquetamiento en estado sólido), ya que cálculos teóricos han demostrado que la estructura más estable de estos compuestos implica una coordinación asimétrica del fragmento H_2B .

Los compuestos **1.2** y **1.3** son fluxionales en disolución a temperatura ambiente y a temperaturas superiores. Estudios de DFT y de RMN a temperatura variable han determinado que el ligando *cod* rota intercambiando sus dos fragmentos olefínicos y que el grupo BH_3 rota en torno al enlace $B-N$ equilibrando sus tres enlaces $B-H$. Mientras que la rotación del *cod* transcurre a través de un estado de transición de pirámide de base cuadrada y tiene una energía de activación similar para **1.2** y para **1.3**, la barrera de rotación para el grupo BH_3 es más alta en el complejo de iridio que en el de rodio debido a que tiene lugar a través de un estado de transición de geometría plano cuadrada y los complejos de iridio(I) tienen una mayor predisposición a ser pentacoordinados que los complejos de rodio(I).

Estudios de DRX y de QTAIM de los compuestos hexacoordinados de manganeso (**1.4**) y rutenio (**1.5**) han mostrado que el fragmento BH_2 del complejo **1.4** se coordina de forma simétrica al centro metálico (la leve asimetría detectada por DRX ha de deberse a efectos de empaquetamiento en estado sólido o estar asociada a errores experimentales). Este dato sugiere que, por lo tanto, la asimetría con la que el fragmento BH_2 se coordina al centro metálico en **1.5** no se debe a la coordinación octaédrica del complejo sino a la diferente influencia *trans* de los ligandos hidruro y fosfano, que se encuentran *trans* a los dos átomos del grupo BH_3 que están unidos al átomo metálico. En ambos compuestos, las interacciones $B-H-M$ se encuentran en una situación intermedia entre una interacción de tipo terminal y una de tipo agóstica, pero la coordinación del enlace $B-H$ en *trans* al ligando hidruro de **1.5** tiene una mayor componente agóstica que la del enlace $B-H$ en *trans* al ligando fosfano.

Todas las pruebas realizadas para comprobar la hemilabilidad de los compuestos **1.2** y **1.3** han conducido a resultados infructuosos. Los reactivos que hemos utilizado incluyen: H₂, agua, MeOH, HSiEt₃, PEt₃, HSnPh₃, CO, MeCN, P(OPh)₃, PPh₃, ^tBuNC y difenilacetileno, pero en todos los casos o no ha habido reacción o se han formado mezclas que no han podido ser separadas. Estos resultados nos desanimaron a investigar reacciones análogas con los complejos hexacoordinados de rutenio y manganeso, **1.4** y **1.5**, así como la potencial actividad catalítica de todos estos compuestos.

3. CAPÍTULO 2

Complejos derivados de tetrienos pesados PEP

3.1. INTRODUCCIÓN

Características generales de los ligandos pincer

El término pincer, referido al modo de coordinación de un ligando, fue empleado por primera vez por van Koten en 1989, haciendo referencia a ligandos tridentados con un átomo de carbono aniónico central y dos grupos coordinables adyacentes.³⁰ Este concepto ha evolucionado desde entonces y, de forma más general, hoy se refiere a cualquier ligando tridentado que se coordina a un metal de transición ocupando posiciones adyacentes. Habitualmente, los ligandos de tipo pincer adoptan una geometría meridional. Estas especies, una vez coordinadas, forman dos metalaciclos en torno al metal de transición que estabilizan en gran medida el complejo y condicionan sus propiedades estéricas y electrónicas. La gran diversidad (tipos de átomos dadores, cargas, grupos sustituyentes, tamaño y rigidez de los ciclos) de estos compuestos permite controlar y variar en gran medida las características estéricas y electrónicas de sus complejos. Así, por ejemplo, en un complejo pincer con un anillo aromático central (Figura 3.1), la variación de los grupos adyacentes (Y y ER_n) al átomo central (X) afecta en gran medida a las propiedades estéricas y electrónicas del átomo metálico. El volumen de los grupos R tiene un impacto directo sobre los impedimentos estéricos en torno al metal y, además, el tamaño de Y determina el tamaño del anillo y por lo tanto el ángulo de mordida, un factor que también afecta a la reactividad y estabilidad del complejo. Sus propiedades electrónicas también pueden alterarse (afectando mínimamente a sus propiedades estéricas) al modificar el grupo Z, la naturaleza del átomo central X y el carácter dador-aceptor del grupo ER_n.

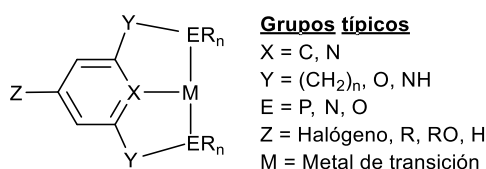
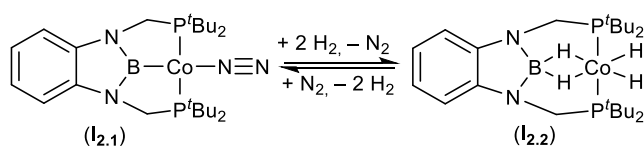


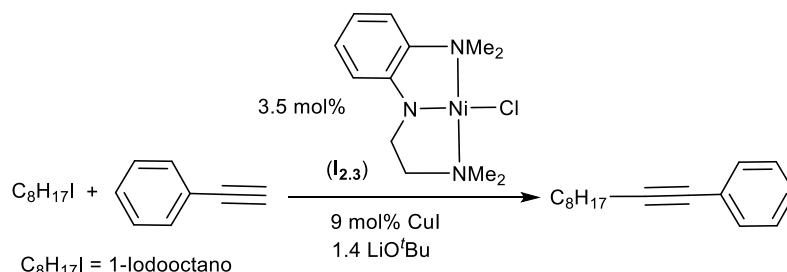
Figura 3.1. Prototipo de complejo con ligando pincer EXE

En los últimos años, se ha intensificado el diseño de nuevos ligandos pincer que contengan grupos fuertemente dadores.³¹ Esto se debe al gran éxito que muchos de sus complejos han tenido en procesos de activación de enlaces (tanto estequiométricos como catalíticos).^{31,32} Además, la coordinación de ligandos fuertemente dadores a metales de transición aumenta la nucleofilia de los átomos metálicos, favoreciendo su participación en reacciones de adición oxidante.³³ El complejo pincer de cobalto **I**_{2.1}, por ejemplo, activa dos moléculas de dihidrógeno para formar el complejo tetrahidruro **I**_{2.2} (Esquema 3.1).^{31q}



Esquema 3.1. Activación de dihidrógeno

Este tipo de sistemas pincer son potencialmente hemilábiles, lo que les habilita para su posterior uso como precursores catalíticos. Un ejemplo de este comportamiento es el mostrado en el Esquema 3.2,^{31r} en el que una reacción de tipo Sonogashira es catalizada por un complejo pincer de níquel (**I**_{2.3}). En ella, la descoordinación de uno de los puntos de anclaje del ligando resulta determinante en el mecanismo de reacción.



Esquema 3.2. Ejemplo de reacción de tipo Sonogashira catalizada por el complejo de níquel **I**_{2.3}

Características generales de carbenos y tetrilenos pesados

Los carbenos son especies (generalmente) neutras provistas de un átomo de carbono con seis electrones en su capa de valencia. Debido a esta insaturación son especies muy reactivas, lo que retrasó su aislamiento como moléculas libres. Los primeros carbenos en estado libre, concretamente el (fosfanil)(silil)carbeno acíclico **A**³⁴ y el bis(amino)carbeno cíclico **B**³⁵ (Figura 3.2), perteneciente a la familia de los carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs), se publicaron en 1988 y 1991, respectivamente. Desde entonces, los CNHs se han estudiado en profundidad y su aparición supuso un gran avance en la química moderna.^{36,37} En sus complejos, estos carbenos han demostrado ser donadores más fuertes³⁸ que los fosfanos,³⁹ lo que implica una mayor riqueza electrónica del centro metálico al que se unen y la formación de complejos menos lábiles⁴⁰ y más estables frente a procesos de descomposición térmica.⁴¹ En la actualidad se conocen miles de complejos CNH-M⁴² y muchos de ellos han demostrado ser excelentes catalizadores de procesos de gran importancia en síntesis orgánica.³⁷

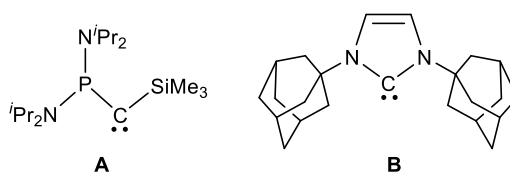


Figura 3.2. Primeros carbenos libres aislados

Por otro lado, los parientes más pesados de los carbenos, es decir, sililenos, germilenos, estannilenos y plumbilenos, también conocidos como tetrilenos pesados (TPs), fueron aislados mucho antes que los carbenos.^{43,44} Los TPs más simples responden a la fórmula general EX₂ (E = Si, Ge, Sn y Pb) y están cobrando mucha importancia como ligandos en los últimos años.⁴⁴ El estado de oxidación del átomo E es +2 y su estabilidad suele ser mayor al bajar en el grupo 14. De hecho, mientras que PbCl₂, SnCl₂ y GeCl₂ (este último como aducto con dioxano) son

compuestos estables,⁴⁵ el SiCl_2 únicamente es estable en fase gas a altas temperaturas⁴⁶ y solo ha podido ser aislado como aducto con CNHs muy voluminosos.⁴⁷

Como ocurre con los carbenos, el estado fundamental de los TPs en su forma más simple es, salvo en raras excepciones,⁴⁸ singlete. La separación energética existente entre los orbitales s y p es, por lo general, lo suficientemente elevada para que el estado singlete se vea favorecido y, además, esta separación aumenta al bajar en el grupo 14.⁴⁹ Por lo tanto, los TPs, al igual que los carbenos singletes, son ligandos con un carácter potencialmente ambifílico debido a que su átomo E posee un orbital p vacío y un par de electrones no compartido. No obstante, la reactividad de los TPs, a diferencia de los carbenos singlete, está dominada por su carácter ácido debido a que su orbital p vacante, de mayor tamaño, no puede ser estabilizado tan fácilmente como en los carbenos por interacciones π mesoméricas con los pares de electrones de los sustituyentes X.⁵⁰ Además, su fortaleza como bases de Lewis no es muy elevada, ya que su par de electrones tiene un gran carácter s y por lo tanto es relativamente inerte.⁵¹ A diferencia del carbono, el mayor tamaño de los elementos E (y el de sus orbitales) y su menor electronegatividad hacen que los enlaces E–X sean normalmente más débiles y más polares que los C–X, lo que implica que los grupos X de los TPs tienen una mayor facilidad para ser reemplazados o para participar en reacciones (solvolisis, adiciones, transmetalaciones, etc.).⁴³ La Figura 3.3 muestra las características generales de los TPs más simples, las cuales se acentúan cuanto más se baja en el grupo 14.⁴⁹ La elevada reactividad de los TPs como ácidos de Lewis les permite, al igual que a los boranos, formar fácilmente aductos estables con bases de Lewis.^{43c-}

e,n,h,44i

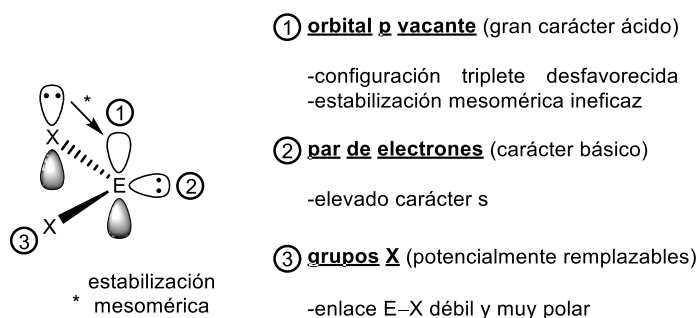


Figura 3.3. Características generales de los TPs

Es importante diferenciar tres grupos generales de TPs, los simples (**S-TP**), los estabilizados intermolecularmente por grupos dadores (**D-TP_{inter}**), pudiendo ser en ambos casos cíclicos o acíclicos, y los estabilizados por dadores intramolecularmente (**D-TP_{intra}**) (Figura 3.4). Para el caso de los estabilizados por dadores (D), la interacción D–E conduce a una disminución

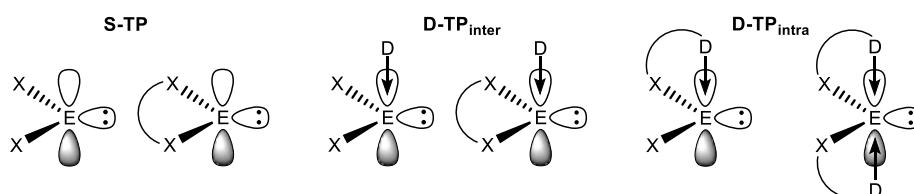


Figura 3.4. Tipos generales de TPs

del carácter anfótero, a una mayor basicidad y a una mayor estabilidad del **D-TP** con respecto a los **S-TPs**. Algunos **D-TPs** (sililenos y germilenos) han demostrado ser grupos fuertemente dadores, tanto o más fuertes que muchos CNHs y fosfanos.⁵²

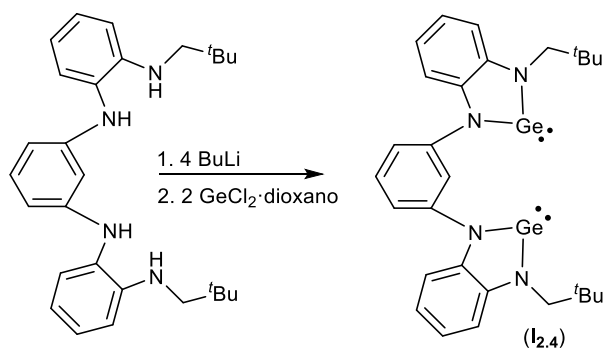
La química de coordinación de los TPs se ha desarrollado en menor medida que la de sus parientes carbenos y, más concretamente, que la de los CNHs,³⁶ sobre todo en lo que se refiere a estudios de reactividad de sus complejos. Esto es debido a que los complejos TP–M son, o se les atribuye ser, menos estables que los CNH–M (para el caso de los complejos con TPs, se han descrito procesos de hidrólisis,⁵³ oxidación⁵⁴ y desplazamiento del ligando TP⁵⁵), porque los enlaces E–X son más débiles y más polares que los C–X y la fortaleza de los enlaces C–M es en general mayor que la de los enlaces E–M. Además, mientras que la mayoría de los carbenos no necesitan ser aislados para la preparación de sus complejos metálicos,^{36a,e} la preparación de complejos TP–M requiere, generalmente, TPs aislados,⁴⁴ con la dificultad que ello acarrea debido a su inestabilidad frente al aire y la humedad. No obstante, existen metodologías para preparar complejos TP–M que no usan TPs en su forma libre como reactivos.^{44f,g}

Por último, la síntesis y coordinación de ligandos potencialmente tridentados derivados de TPs ha empezado a estudiarse muy recientemente. A continuación, se incluye una revisión de los compuestos de este tipo conocidos hasta el momento.

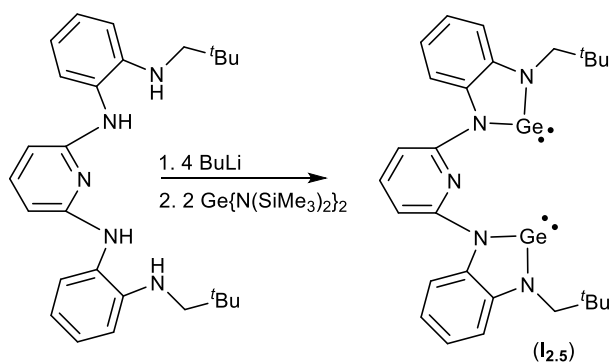
Compuestos y ligandos pincer-TP

Se han descrito pocos ejemplos de compuestos y ligandos pincer (libres o coordinados a metal) que contengan al menos un TP como grupo dador:

Pincers GeNGe y GeCGe. En 2007, el grupo de Hahn describió los bis(germilenos) **I_{2.4}** y **I_{2.5}**, en los que un grupo benceno-1,3-diilo o piri-2,6-diilo, respectivamente, se une a dos fragmentos 2-germabencimidazol-2-ilideno (Esquemas 3.3 y 3.4).⁵⁶ Su química de coordinación no se ha investigado.

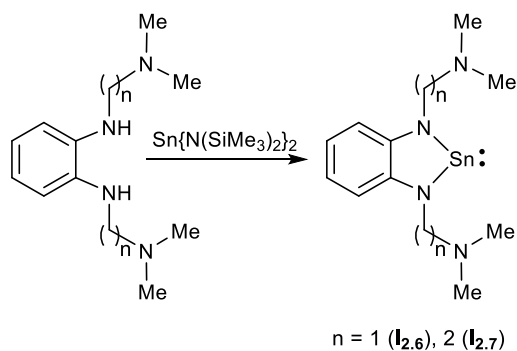


Esquema 3.3. Síntesis del compuesto **I_{2.4}**



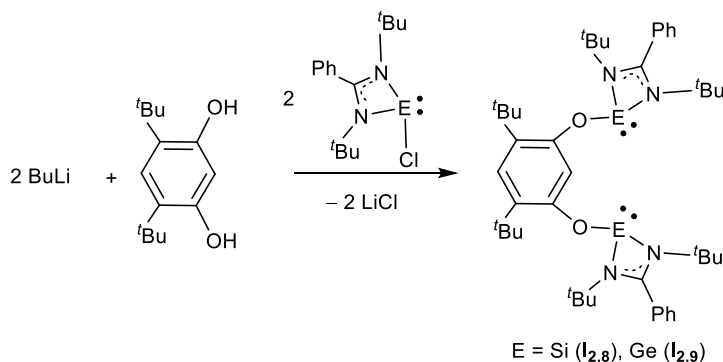
Esquema 3.4. Síntesis del compuesto **I_{2.5}**

Pincers NSnN. El grupo de Hahn publicó la síntesis de los estannilenos Sn{N(CH₂)_nNMe₂}₂C₆H₄ (*n* = 2 (**I_{2.6}**), 3 (**I_{2.7}**)), obtenidos por reacción de *o*-{N(H)CH₂R}₂C₆H₄ (R = H, CH₃) con Sn{N(SiMe₃)₂}₂ (Esquema 3.5).⁵⁷ Sin embargo, su química de coordinación no ha sido investigada.



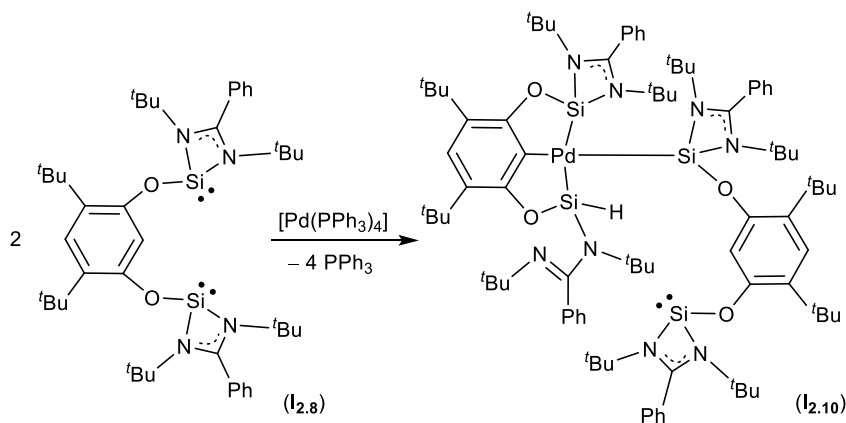
Esquema 3.5. Síntesis de los compuestos **I_{2.6}** e **I_{2.7}**

Pincers ECE. El grupo de Driess publicó en 2012 la síntesis de los compuestos bis(silileno) y bis(germileno) $\{E(^t\text{Bu}z\text{am})\}_2\text{RcH}$ ($\text{RcH}_3 = 4,6\text{-di-(tertbutil)resorcinol}$; $E = \text{Si}$ (**I_{2.8}**), Ge (**I_{2.9}**); Esquema 3.6). Además, publicó también su participación como ligandos en varios complejos metálicos.⁵⁸



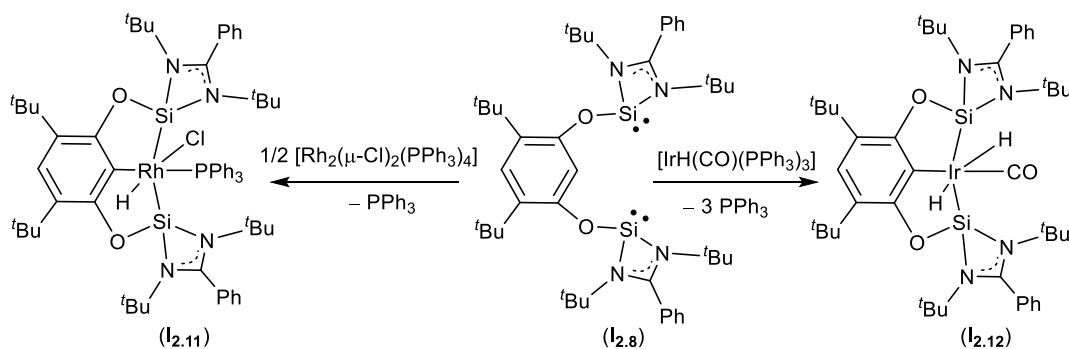
Esquema 3.6. Síntesis de los compuestos **I_{2.8}** e **I_{2.9}**

Así, en 2012, el mismo grupo preparó el complejo de paladio $[\text{Pd}\{\kappa^3\text{Si},\text{C},\text{Si}-\text{Si}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})\text{RcSi}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})\text{H}\}\{\kappa^1\text{Si}-(\text{Si}(^t\text{Bu}_2\text{bzam}))_2\text{RcH}\}]$ (**I_{2.10}**; Esquema 3.7), tratando **I_{2.8}** con $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$.^{58b}



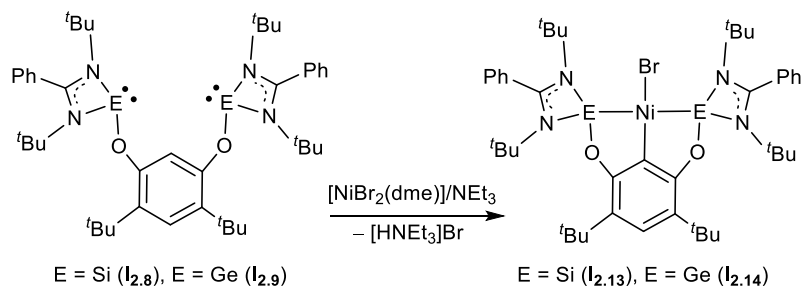
Esquema 3.7. Síntesis del compuesto **I_{2.10}**

En 2012, Driess también describió que las reacciones de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_4]$ e $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ con **I_{2.8}** conducen a los complejos de rodio e iridio $[\text{RhHCl}\{\kappa^3\text{Si},\text{C},\text{Si}-(\text{Si}(^t\text{Bu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}(\text{PPh}_3)]$ (**I_{2.11}**) e $[\text{IrH}_2\{\kappa^3\text{Si},\text{C},\text{Si}-(\text{Si}(^t\text{Bu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}(\text{CO})]$ e (**I_{2.12}**; Esquema 3.8). Además, también estudió el comportamiento de estos compuestos en reacciones catalíticas de borilación de grupos CH de arenos.^{58a}

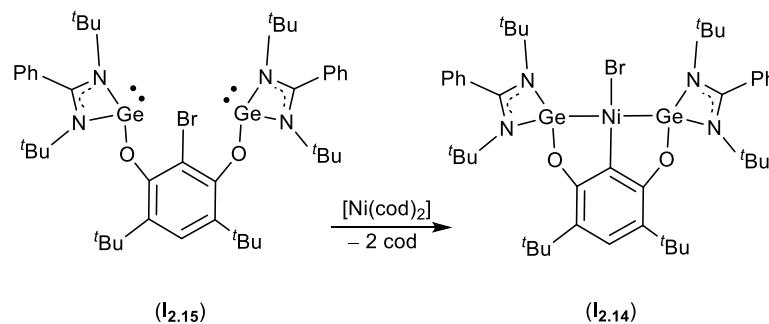


Esquema 3.8. Síntesis de los compuestos **12.11** e **12.12**

En 2013, Driess publicó la síntesis de los complejos de níquel $[\text{NiBr}\{\kappa^3 E, C, E-(E(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}]$ ($E = \text{Si}$ (**12.13**) y $E = \text{Ge}$ (**12.14**)), que se obtuvieron al tratar los compuestos **12.8**, **12.9** y su bromoderivado $\{\text{Ge}(\text{tBubzam})_2\text{RcBr}$ (**12.15**) con $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ ($\text{dme} = 1,2\text{-dimetoxietano}$) o $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, respectivamente (Esquemas 3.9 y 3.10). Estos complejos son catalíticamente activos en reacciones de tipo Sonogashira.^{58c}

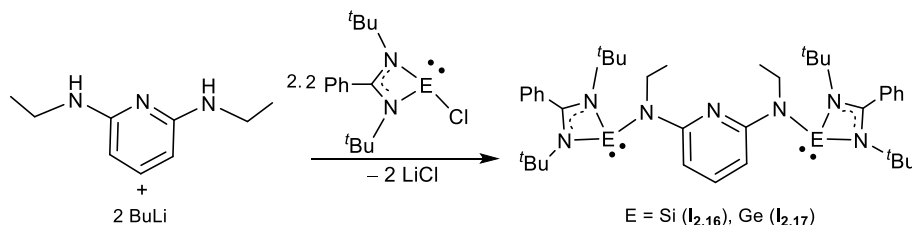


Esquema 3.9. Síntesis de los compuestos **12.13** e **12.14**



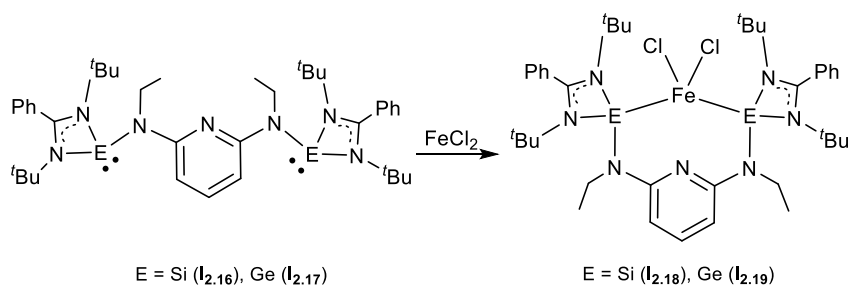
Esquema 3.10. Síntesis alternativa del compuesto **12.14**

Pincers ENE. En 2014, el grupo de Driess publicó la síntesis de los compuestos bis(silileno) y bis(germileno) $\{E(^t\text{Bubzam})\text{NET}\}_2\text{Py}$ (Py = 2,6-piridilo; E = Si (**12.16**), Ge (**12.17**); Esquema 3.11).^{59a}

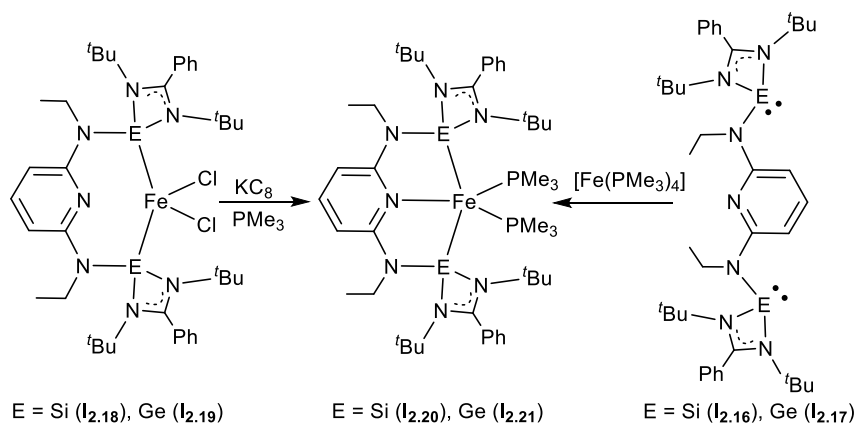


Esquema 3.11. Síntesis de los compuestos **12.16** e **12.17**

Estudiando la reactividad de estos compuestos, Driess los hizo reaccionar con FeCl_2 . Estas reacciones condujeron a $[\text{FeCl}_2\{\kappa^2E, E-(^t\text{Bubzam})\text{NET}\}_2\text{Py}]$ (E = Si (**12.18**), Ge (**12.19**); Esquema 3.12). Tratando estos complejos con KC_8 en presencia de PMe_3 o por reacción directa de **12.16** e **12.17** con $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ se obtuvieron los compuestos de hierro(0) $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)\{\kappa^3E, N, E-(^t\text{Bubzam})\text{NET}\}_2\text{Py}]$ (E = Si (**12.20**), Ge (**12.21**); Esquema 3.13).^{59a}

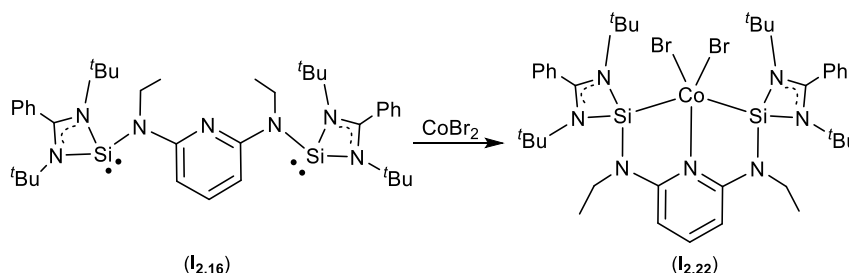


Esquema 3.12. Síntesis de los compuestos **12.18** e **12.19**



Esquema 3.13. Síntesis de los compuestos **12.20** e **12.21**

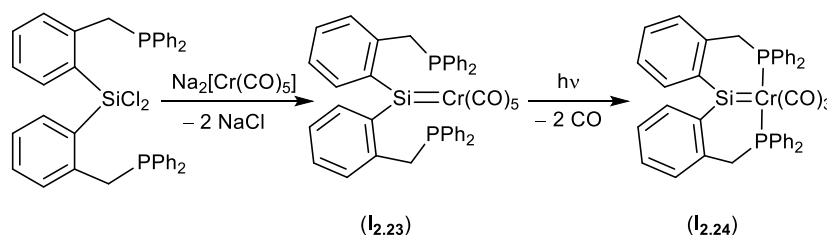
En 2017, continuando con el estudio de la reactividad de **12.16**, Driess publicó su reacción con CoBr_2 , que condujo a $[\text{CoBr}_2\{\kappa^3\text{Si},\text{N},\text{Si}-\text{E}(\text{tBubzam})\text{NET}\}_2\text{Py}]$ (**12.22**; Esquema 3.14).^{59b}



Esquema 3.14. Síntesis del compuesto **12.22**

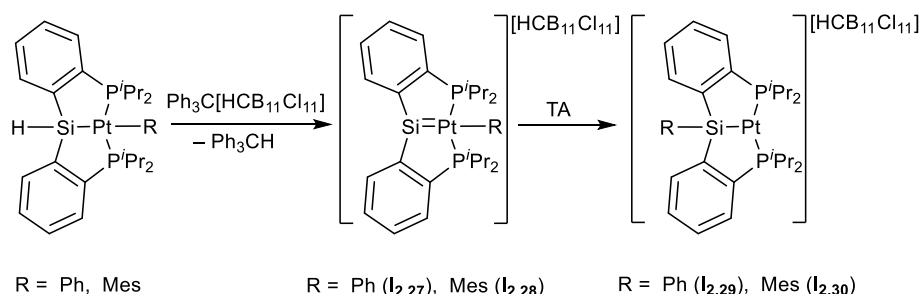
Pincers PSiP. Se han descrito varios complejos con este tipo de ligandos pincer; sin embargo, sus síntesis parten de silanos y no de sililenos libres.

En 1993, Zybill publicó la síntesis del compuesto $[\text{Cr}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}(\text{CO})_5]$ (**12.23**), obtenido al tratar $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ con $\text{SiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$. La fotólisis de **12.23** condujo al complejo pincer $[\text{Cr}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}(\text{CO})_3]$ (**12.24**; Esquema 3.15).⁶⁰



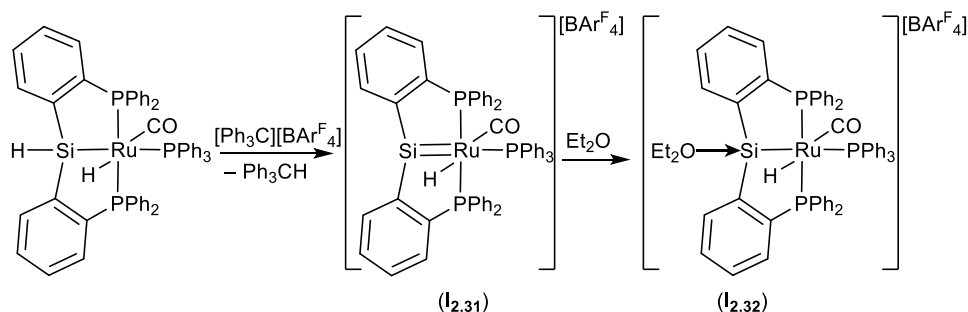
Esquema 3.15. Síntesis de los compuestos **12.23** e **12.24**

En 2015, el grupo de Ozerov publicó la síntesis de los complejos $[\text{PtR}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}][\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**12.27**), Mes (**12.28**); $\text{Mes} = \text{mesitilo}$; Esquema 3.16) tratando un equivalente de $[\text{PtR}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Mes) con $\{\text{Ph}_3\text{C}\}\{\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}\}$.⁶¹ Sin embargo, estas especies no pudieron ser aisladas, ya que se isomerizan a temperatura ambiente para dar los silil complejos $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{SiR}(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}][\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**12.29**), Mes (**12.30**)).



Esquema 3.16. Síntesis de los compuestos **12.27** e **12.28**

En 2017, Whited y colaboradores obtuvieron los complejos $[\text{RuH}\{\kappa^3\text{P,Si,P-Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Ph}_2)_2\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ (**I2.31**) y $[\text{RuH}\{\kappa^3\text{P,Si,P-Si}(\text{OEt}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Ph}_2)_2\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ (**I2.32**) al tratar $[\text{RuH}\{\kappa^3\text{P,Si,P-SiH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^i\text{Ph}_2)_2\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ con $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (BAr^{F}_4 = tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato) y posteriormente con dietiléter (Esquema 3.17).⁶²



Esquema 3.17. Síntesis de los compuestos **I2.31** e **I2.32**

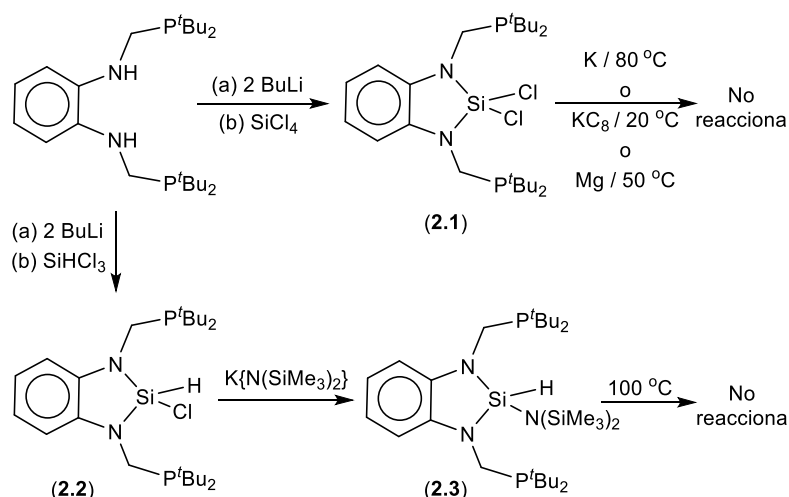
Objetivos

Dada la experiencia de nuestro grupo de investigación en química de coordinación de TPs y nuestro interés por encontrar complejos metálicos cada vez más estables que contengan este tipo de ligandos,⁶³ decidimos intentar la preparación de nuevos complejos de metales de transición con ligandos pincer que contengan al menos un S-TP en su esfera de coordinación que les habiliten para su uso posterior como precursores catalíticos. Además, teniendo en cuenta los antecedentes mostrados en la revisión anterior e inspirados por trabajos previos en los que se recogen las síntesis de bis(fosfanil)boranos⁶⁴ y -silanos⁶⁵ como precursores de compuestos pincer PBP y PSiP, decidimos abordar la síntesis de los compuestos pincer no estabilizados PEP $\text{E}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) e incorporarlos a complejos de metales de transición como ligandos potencialmente tridentados

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Intentos de síntesis de $\text{Si}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$

La no existencia de un precursor comercial de silicio(II) y el hecho de que se haya descrito la preparación de algunos silileno por reducción de diclorosilanos⁶⁶⁻⁶⁸ nos llevaron a intentar la síntesis del silileno pincer PSiP $\text{Si}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ por reducción de $\text{SiCl}_2(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.1**). Este diclorosilano se preparó fácilmente tratando la sal de dilitio de $\text{o}\{-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (preparada *in situ* desprotonando $\text{o}\{-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ con dos equivalentes BuLi en dietiléter) con SiCl_4 (Esquema 4.1). Después de probar varios tratamientos con reductores fuertes (utilizados previamente para la transformación de otros dihalogenosilanos en silileno), tales como; a) potasio en THF (o tolueno) durante 2 h a 80 °C;⁶⁶ b) potasio/grafito en THF a 20 °C;⁶⁷ y c) magnesio en polvo en THF a 50 °C,⁶⁸ siempre obtuvimos **2.1** sin reaccionar como resultado. La falta de éxito de estas pruebas tiene que estar asociada a dos factores que parecen obstaculizar la interacción del agente reductor con el átomo de silicio; estos son: a) el gran volumen (impedimento estérico) de los grupos $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ situados a ambos lados del átomo de silicio y/o b) la heterogeneidad del medio de reacción, en el que el agente reductor es insoluble en el disolvente que contiene al reactivo de silicio.

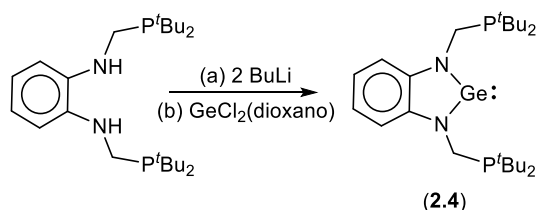


Esquema 4.1. Intentos de síntesis del silileno $\text{Si}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ por reducción de **2.1–2.3**

También intentamos la deshidrocloración de $\text{SiHCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.2**),^{65a} que preparamos tratando $\text{o}\{-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ con BuLi y posteriormente con SiHCl_3 (Esquema 4.1), con $\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (en tolueno a 20 °C) o $\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (en tolueno a 100 °C), pero el resultado de estas reacciones fue, en ambos casos, $\text{SiH}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.3**), que, además, no experimentó reacción cuando se agitó en tolueno durante 2 h a temperatura de reflujo.⁶⁹ En estos casos, las eliminaciones reductoras de HCl (a partir de **2.2**) y de $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (a partir de **2.3**) parecen estar termodinámicamente desfavorecidas.

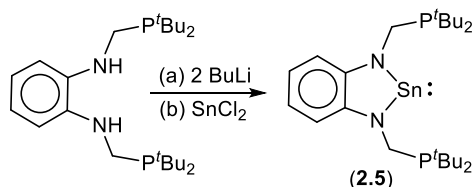
Síntesis y caracterización de $\text{Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.4**) y $\text{Sn}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.5**)

El germileno **2.4** se sintetizó tratando sucesivamente la diamina $o\text{-}\{\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ con dos equivalentes de BuLi y $[\text{GeCl}_2(\text{dioxano})]$ en dietiléter (Esquema 4.2). Su espectro de RMN de ^1H muestra dos señales en relación 1:1 para los 4 protones asociados a su grupo C_6H_4 , una única señal para los protones asociados a sus grupos PCH_2 y una señal para todos los protones de sus grupos *tert*-butilo. En su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un único singlete para los dos fósforos de sus dos grupos PCH_2 (Figura A1.14 del Apéndice 6.1). Estos datos sugieren que **2.4** tiene una estructura compuesta por dos mitades equivalentes.



Esquema 4.2. Síntesis del compuesto **2.4**

Después de haber sintetizado **2.4**, nos propusimos obtener su análogo de estaño. Tratando sucesivamente la diamina $o\text{-}\{\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ con dos equivalentes de BuLi y SnCl_2 anhidro en dietiléter (Esquema 4.3) obtuvimos el estannileno deseado $\text{Sn}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.5**).



Esquema 4.3. Síntesis del compuesto **2.5**

Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.5** (Figura A1.15 del Apéndice 6.1 y Figura 4.1) indican que la molécula consta de dos mitades equivalentes. Su espectro de RMN de ^1H es análogo al del germileno **2.4** y su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una única señal, con satélites de estaño, para los grupos fosfano (Figura 4.1). Su espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ consta de una señal de multiplicidad triplete debido al acoplamiento del átomo de estaño con los dos átomos de fósforo (Figura 4.1). Curiosamente, en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ la constante de acoplamiento $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}$ es muy grande, 647 Hz. Las constantes de acoplamiento $J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}^{70}$ varían dentro del rango 1756–754 Hz para acoplamientos entre átomos de fósforo y estaño unidos directamente ($^1J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}$),^{70a,c} entre 280–40 Hz cuando la separación entre estos dos átomos es de dos enlaces en posición *cis* uno respecto del otro ($^2J_{\text{cis}}$)^{70b,c} y entre 55–18 Hz para un acoplamiento $^3J_{^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}}$.^{70a,c} Debido a que el acoplamiento encontrado experimentalmente (647 Hz) es muy superior a los 55–18 Hz esperados, debe existir una interacción $\text{Sn}\cdots\text{P}$ entre los átomos de fósforo y el de estaño.

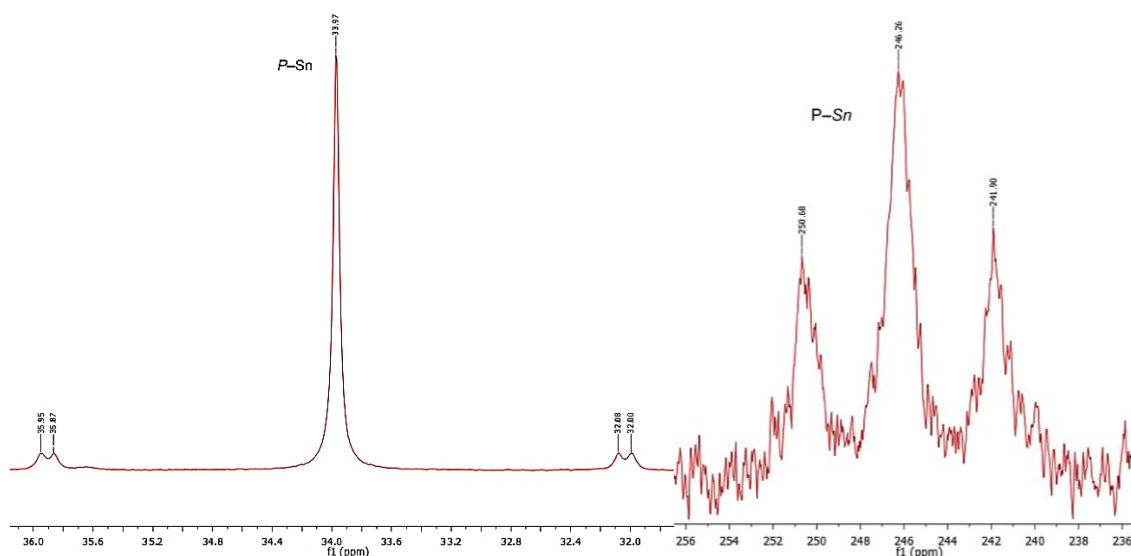


Figura 4.1. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (izquierda) y de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (derecha) de **2.5**

Las estructuras moleculares de **2.4** y **2.5** se determinaron mediante DRX. En las Figuras 4.2 y 4.3 se observa la simetría C_2 de ambos compuestos y la disposición de los átomos de fósforo ligeramente desplazados del plano formado por la agrupación de átomos $\text{EN}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (E = Ge, Sn). Además, también se observa la proximidad de los átomos de fósforo al átomo E, $\text{Ge}\cdots\text{P1}$ 3.302(2) Å en **2.4** y $\text{Sn}\cdots\text{P}$ 3.277(1) y 3.313(1) Å en **2.5**. La pequeña diferencia existente entre las dos distancias $\text{Sn}\cdots\text{P}$ en **2.5** ha de deberse a efectos de empaquetamiento en estado sólido, ya que, como se ha comentado anteriormente, ambos grupos fosfano son equivalentes en disolución.

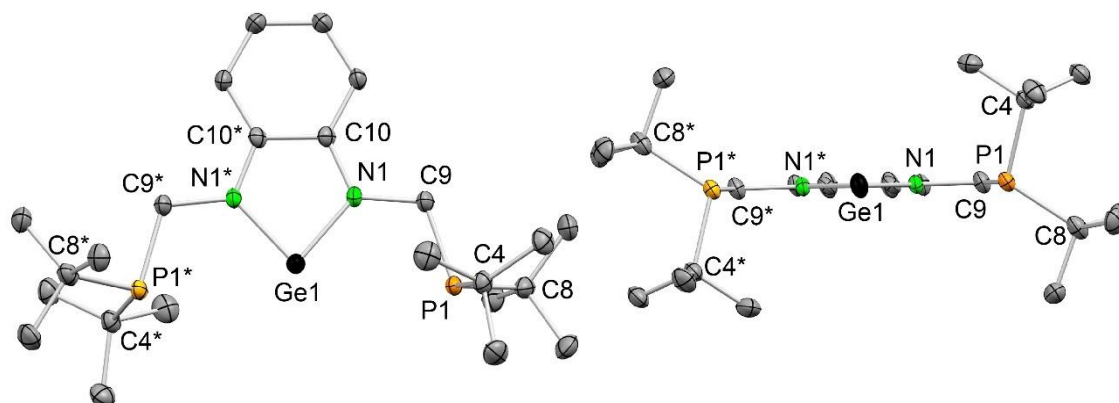


Figura 4.2. Dos vistas de la estructura de DRX de **2.4** (elipsoides térmicos al 35%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): $\text{Ge1}\cdots\text{P1}$ 3.320(2), $\text{Ge1}-\text{N1}$ 1.879(4), $\text{P1}-\text{C4}$ 1.890(5), $\text{P1}-\text{C8}$ 1.880(6), $\text{P1}-\text{C9}$ 1.861(5), $\text{N1}-\text{C9}$ 1.473(5), $\text{N1}-\text{C10}$ 1.379(6), $\text{C10}-\text{C10}^*$ 1.436(9); $\text{N1}-\text{Ge1}-\text{N1}^*$ 84.0(2)

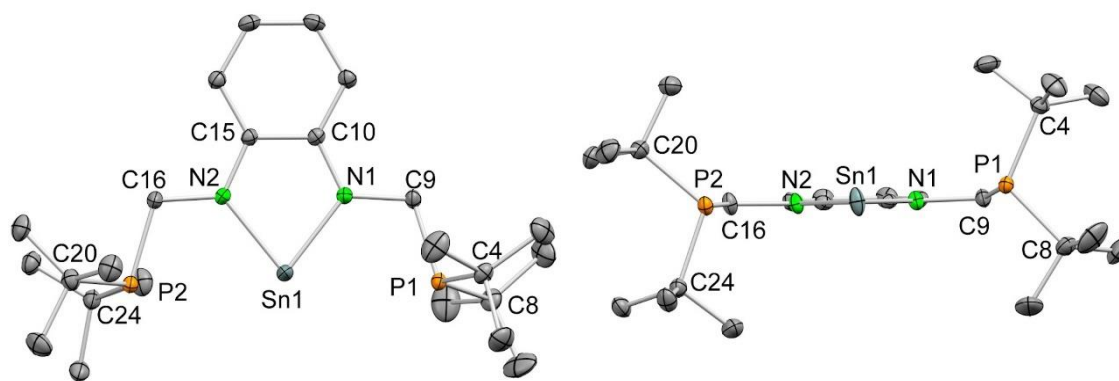


Figura 4.3. Dos vistas de la estructura de DRX de **2.5** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$): Sn1...P1 3.277(1), Sn1...P2 3.313(1), Sn1-N1 2.089(2), Sn1-N2 2.095(2), P1-C4 1.878(2), P1-C8 1.882(2), P1-C9 1.860(2), P2-C16 1.863(2), P2-C20 1.884(2), P2-C24 1.885(2), N1-C9 1.464(3), N1-C10 1.380(3), N2-C15 1.379(3), N2-C16 1.459(3), C10-C15 1.429(3), N1-Sn1-N2 77.08(7)

La corta longitud de los brazos laterales $\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$ de **2.4** y **2.5** impide que exista una interacción intramolecular estándar entre los pares de electrones de uno o dos de los átomos de fósforo y el orbital vacío p_x del átomo de germanio o estaño (perpendicular al plano $\text{EN}_2\text{C}_6\text{H}_4$, E = Ge, Sn), ya que una interacción de este tipo entre un grupo NMe_2 y un átomo de estaño ha sido observada en el estannileno $\text{Sn}\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$, que posee unos brazos laterales de mayor longitud.^{57a}

Por otro lado, las estructuras de DRX de los tetrilenos $\text{E}(\text{NCH}_2^i\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (E = Ge,⁷¹ Sn⁷²), que poseen una morfología similar a **2.4** y **2.5** pero con unos brazos laterales no coordinables, difieren de la estructura “plana” de **2.4** y **2.5** en que ambos brazos se sitúan a uno de los lados del plano $\text{EN}_2\text{C}_6\text{H}_4$ y alejados del átomo E. Esta observación nos llevó a calcular por DFT las estructuras optimizadas de las conformaciones “plana” ($\mathbf{E}_{f\text{Bu-pl}}$; análoga a las estructuras de DRX de **2.4** y **2.5**) y “no plana” ($\mathbf{E}_{f\text{Bu-npl}}$; análoga a las estructuras de DRX de $\text{E}(\text{NCH}_2^i\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (E = Ge,⁷¹ Sn⁷²)) de la familia de tetrilenos $\text{E}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (E = C, Si, Ge, Sn) para establecer el efecto del átomo E sobre las estructuras de estas moléculas.^{73,74} Además, para establecer la influencia del volumen de los grupos fosfano sobre la estabilidad de este tipo de moléculas, también calculamos las conformaciones “plana” ($\mathbf{E}_{\text{Me-pl}}$) y “no plana” ($\mathbf{E}_{\text{Me-npl}}$) de los compuestos $\text{E}(\text{NCH}_2\text{PMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (E = C, Si, Ge, Sn), que tienen metilos, menos voluminosos que los *tert*-butilos, sobre los átomos de fósforo.⁷³ Los resultados de la Tabla 4.1 muestran que las

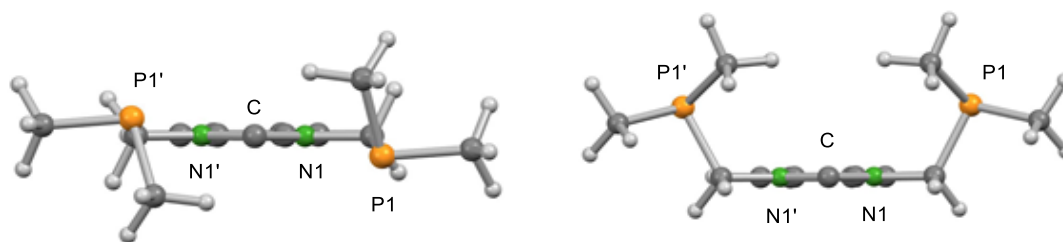


Figura 4.4. Estructuras optimizadas por DFT de los conformeros $\mathbf{C}_{\text{Me-pl}}$ (izquierda) y $\mathbf{E}_{\text{Me-npl}}$ (derecha)

conformaciones “no planas” de los compuestos metilados $\mathbf{E}_{\text{Me-npl}}$ son, en todos los casos ($E = \text{C, Si, Ge, Sn}$), más estables que las conformaciones “planas” $\mathbf{E}_{\text{Me-pl}}$. En la Figura 4.4 se recoge la estructura de un ejemplo representativo con $E = \text{C}$ (imágenes de las estructuras con $E = \text{Si, Ge, Sn}$ se encuentran en las Figuras A4.1–4.3 del Apéndice 6.4).

Esta misma situación se observa para el caso de los conformémeros *tert*-butilados “no planos” $\mathbf{C}_{\text{tBu-npl}}$ y $\mathbf{Si}_{\text{tBu-npl}}$, que resultaron ser más estables que los “planos” $\mathbf{C}_{\text{tBu-pl}}$ y $\mathbf{Si}_{\text{tBu-pl}}$, respectivamente (Figuras A4.4 y A4.5 del Apéndice 6.4). Sin embargo, para los conformémeros de los átomos E de mayor tamaño ($E = \text{Ge, Sn}$), las conformaciones “planas” $\mathbf{Ge}_{\text{tBu-pl}}$ y $\mathbf{Sn}_{\text{tBu-pl}}$ son más estables que las correspondientes “no planas” $\mathbf{Ge}_{\text{tBu-npl}}$ y $\mathbf{Sn}_{\text{tBu-npl}}$ y la diferencia entre ambas conformaciones es mayor para el caso de $E = \text{Sn}$ ($5.00 \text{ kcal mol}^{-1}$) que para $E = \text{Ge}$ ($0.48 \text{ kcal mol}^{-1}$). En la Figura 4.5 se recoge un ejemplo con $E = \text{Ge}$ (los modelos para $E = \text{C, Si, Sn}$ se encuentran en las Figuras A4.4–4.6 del Apéndice 6.4). Para los átomos E de mayor tamaño (Ge y Sn), los impedimentos estéricos parecen ser responsables de que la conformación más estable sea la “plana” ($\mathbf{Ge}_{\text{tBu-pl}}$ y $\mathbf{Sn}_{\text{tBu-pl}}$).

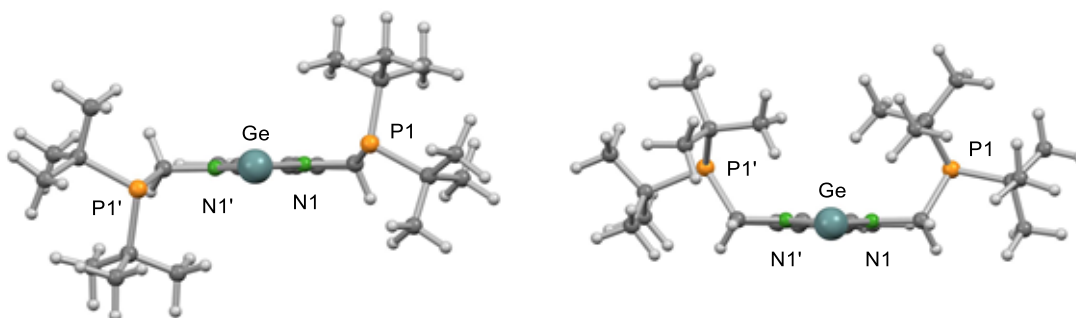


Figura 4.5. Estructuras optimizadas por DFT de los conformémeros $\mathbf{Ge}_{\text{tBu-pl}}$ (izquierda) y $\mathbf{Ge}_{\text{tBu-npl}}$ (derecha)

Tabla 4.1. Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las conformaciones “plana” ($\mathbf{E}_{\text{R-pl}}$) y “no plana” ($\mathbf{E}_{\text{R-npl}}$) de $\text{E}(\text{NCH}_2\text{PR}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($E = \text{C, Si, Ge, Sn}$; $R = \text{tBu, Me}$), optimizadas mediante cálculos DFT

E	Confórmero ($R = \text{tBu}$)	Energía ^a	Confórmero ($R = \text{Me}$)	Energía ^a
C	$\mathbf{C}_{\text{tBu-pl}}$	7.63	$\mathbf{C}_{\text{Me-pl}}$	1.37
	$\mathbf{C}_{\text{tBu-npl}}$	0.00	$\mathbf{C}_{\text{Me-npl}}$	0.00
Si	$\mathbf{Si}_{\text{tBu-pl}}$	1.73	$\mathbf{Si}_{\text{Me-pl}}$	3.55
	$\mathbf{Si}_{\text{tBu-npl}}$	0.00	$\mathbf{Si}_{\text{Me-npl}}$	0.00
Ge	$\mathbf{Ge}_{\text{tBu-pl}}$	0.00	$\mathbf{Ge}_{\text{Me-pl}}$	2.85
	$\mathbf{Ge}_{\text{tBu-npl}}$	0.48	$\mathbf{Ge}_{\text{Me-npl}}$	0.00
Sn	$\mathbf{Sn}_{\text{tBu-pl}}$	0.00	$\mathbf{Sn}_{\text{Me-pl}}$	0.28
	$\mathbf{Sn}_{\text{tBu-npl}}$	5.00	$\mathbf{Sn}_{\text{Me-npl}}$	0.00

^a Al conformémero más estable de cada pareja se le asigna una energía de $0.00 \text{ kcal mol}^{-1}$

A partir de los datos del estudio DFT (estructuras optimizadas) se observa que las distancias E...P de las conformaciones “planas” **Ge**_{tu-pl} y **Sn**_{tu-pl} (3.370 y 3.420 Å, respectivamente) son más cortas que la suma de los radios covalentes de las parejas de átomos correspondientes.⁷⁵ Además, la constante de acoplamiento $J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ observada en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de **2.5**, 647 Hz, es mucho mayor que la esperada para un acoplamiento $^3J_{119\text{Sn}-31\text{P}}$ (55–18 Hz)^{70a-c}. Estos datos confirman una interacción entre los átomos E y P en **2.4** y **2.5**. Para obtener más información sobre la naturaleza de estas interacciones E...P realizamos un estudio teórico NBO. Dicho estudio reveló que las cargas atómicas asociadas a los átomos de Ge y P de **Ge**_{tu-pl} (+1.01 y +0.81, respectivamente) y los átomos de Sn y P de **Sn**_{tu-pl} (+1.01 y +0.80, respectivamente) son positivas, lo que descarta una interacción electrostática entre estos átomos. Sin embargo, este estudio también nos ayudó a identificar los orbitales involucrados en las interacciones dador-aceptor entre los átomos E y P de las conformaciones **E**_{tu-pl} (E = C, Si, Ge, Sn) (Tabla 4.2). Para el caso de E = C, el orbital que contiene el par de electrones de cada átomo de fósforo interactúa con un orbital $\sigma^*(\text{C}-\text{N})$. En los casos de E = Si, Ge, Sn, el par de electrones de cada átomo de fósforo interactúa con los dos orbitales $\sigma^*(\text{C}-\text{N})$ asociados a los dos enlaces E–N de la molécula. Estos orbitales, para E = Sn (**Sn**_{tu-pl}), se muestran en la Figura 4.6 (para E = Ge tienen una forma análoga; Figura A4.7 del Apéndice 6.4). La Tabla 4.2 muestra que la contribución de las interacciones dador-aceptor entre el orbital que contiene el par de electrones de cada átomo de fósforo y los orbitales $\sigma^*(\text{C}-\text{N})$ a la estabilidad de la correspondiente molécula, siendo pequeña en todos los casos, aumenta con el tamaño del átomo E. De hecho, la energía de estabilización es muy pequeña para el caso de **C**_{tu-pl} (1.88 kcal mol⁻¹) y se va incrementando para **Si**_{tu-pl} (10.84 kcal mol⁻¹), **Ge**_{tu-pl} (13.60 kcal mol⁻¹) y **Sn**_{tu-pl} (21.34 kcal mol⁻¹).

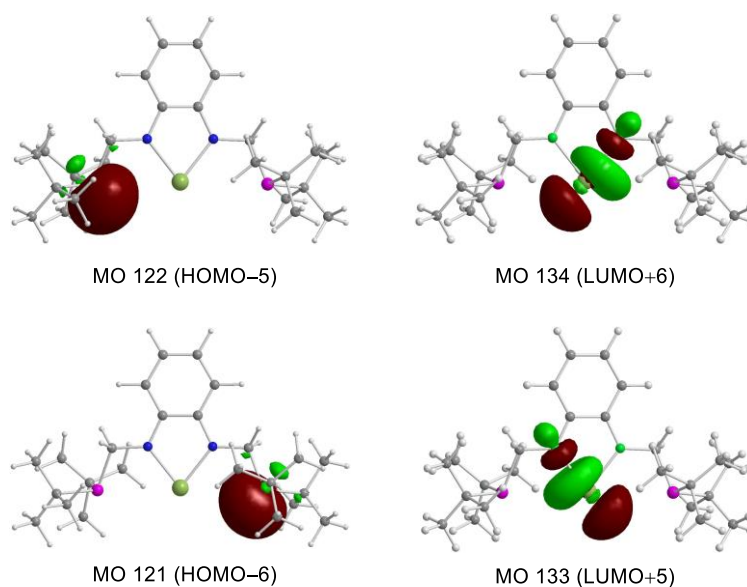
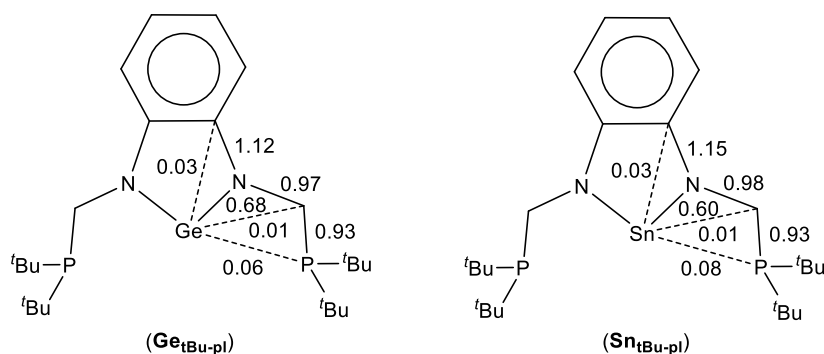


Figura 4.6. Orbitales de los átomos de fósforo (izquierda) y orbitales $\sigma^*(\text{Sn}-\text{N})$ (derecha) involucrados en las interacciones débiles dador-aceptor P...Sn en el conformero **Sn**_{tu-pl} de **2.5** (análisis NBO). El orbital de cada átomo de fósforo se solapa a la vez con MO133 y MO134 (ver Tabla 4.2)

Tabla 4.2. Análisis NBO de las interacciones débiles dador-aceptor P-E en los conformeros “planos” de los compuestos E(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄ (E = C, Si, Ge, Sn)

Confórmero	Orbital dador	Orbital aceptor	E (kcal mol ⁻¹)
C_tBu-pl	Lp(P) (MO112)	σ*(C–N) (MO191)	0.94
	Lp(P') (MO113)	σ*(C–N) (MO192)	0.94
			<u>Total 1.88</u>
Si_tBu-pl	Lp(P) (MO116)	σ*(Si–N') (MO134)	3.40
	Lp(P) (MO116)	σ*(Si–N) (MO135)	2.02
	Lp(P') (MO117)	σ*(Si–N') (MO134)	2.02
	Lp(P') (MO117)	σ*(Si–N) (MO135)	3.40
		<u>Total 10.84</u>	
Ge_tBu-pl	Lp(P') (MO126)	σ*(Ge–N) (MO137)	4.37
	Lp(P') (MO126)	σ*(Ge–N') (MO138)	2.43
	Lp(P) (MO127)	σ*(Ge–N) (MO137)	2.43
	Lp(P) (MO127)	σ*(Ge–N') (MO138)	4.37
		<u>Total 13.60</u>	
Sn_tBu-pl	Lp(P') (MO121)	σ*(Sn–N) (MO133)	5.82
	Lp(P') (MO121)	σ*(Sn–N') (MO134)	4.85
	Lp(P) (MO122)	σ*Sn–N) (MO133)	4.83
	Lp(P) (MO122)	σ*(Sn–N') (MO134)	5.84
		<u>Total 21.34</u>	

De acuerdo con estos resultados, los índices de Wiberg calculados para las interacciones E...P de **Ge_tBu-pl** y **Sn_tBu-pl** son bajos pero no despreciables (Figura 4.7) y, como se esperaba de los datos de la Tabla 4.2, el índice de Wiberg de la interacción Ge...P en **Ge_tBu-pl** (0.06) es menor que el de la interacción Sn...P de **Sn_tBu-pl** (0.08). Además, que los índices de Wiberg asociados a los enlaces E–N sean relativamente pequeños para **Ge_tBu-pl** (0.68) y **Sn_tBu-pl** (0.60) (comparados con los asociados a un enlace sencillo común, próximo a 1.00), implica que las interacciones dador-aceptor P...E debilitan los enlaces E–N (los pares de electrones de los átomos de fósforo interactúan con los orbitales σ*(E–N)) y, debido a que la interacción Sn...P en **Sn_tBu-pl** es mayor que la interacción Ge...P en **Ge_tBu-pl**, el índice de Wiberg asociado al enlace Sn–N de **Sn_tBu-pl** (0.60) es menor que el calculado para el enlace Ge–N de **Ge_tBu-pl** (0.68) (Figura 4.7).

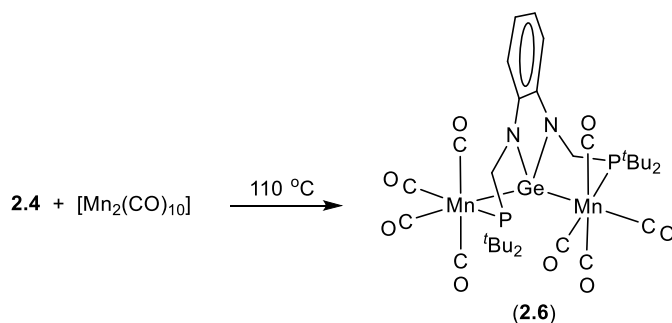
**Figura 4.7.** Índices de Wiberg de enlaces en los compuestos **Ge_tBu-pl** y **Sn_tBu-pl** (cálculos NBO)

Este estudio teórico demuestra que en ausencia de interacción P...E la conformación más estable de los tetrilenos $E(NCH_2P^tBu_2)_2C_6H_4$ es la "no plana" y que al aumentar el tamaño de E aumenta la interacción P...E en la conformación "plana". Por ello la conformación "no plana" es más estable para las moléculas con $E = C$ y Si, mientras que la conformación "plana" lo es para las moléculas con $E = Ge$ y Sn.

Una vez obtenidos los compuestos **2.4** y **2.5**, empezamos a estudiar sus reacciones con complejos de metales de transición. Su carácter potencialmente tridentado, combinado con la ya conocida alta reactividad de los TPs⁴⁴ y de los fosfanos trialquílicos, anticipaban una química muy interesante.

Reactividad de **2.4** con $[Mn_2(CO)_{10}]$ y $[Co_2(CO)_8]$

El complejo binuclear de manganeso(I) $[Mn_2\{\mu-\kappa^3P, Ge, P-Ge(NCH_2P^tBu_2)_2C_6H_4\}(CO)_8]$ (**2.6**) se obtuvo al hacer reaccionar a temperatura de reflujo durante 4 h una mezcla 1:1 de **2.4** y $[Mn_2(CO)_{10}]$ en tolueno (Esquema 4.4). Monitorizando la reacción por IR, observamos la formación inicial de una mezcla de compuestos que lentamente evolucionó incrementando la cantidad del compuesto **2.6**. Después de 4 h, la mezcla de reacción dejó de evolucionar y el compuesto **2.6** pudo aislarse tras purificarlo por cromatografía de columna.



Esquema 4.4. Síntesis del compuesto **2.6**

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **2.6** muestra una única señal (ancha, $\delta = 142.7$ ppm en CD_2Cl_2), lo que indica que los dos átomos de fósforo están relacionados por simetría y que están coordinados al átomo de manganeso (su único isótopo, ^{55}Mn , tiene un momento cuadrupolar positivo y un espín nuclear $I = 5/2$, lo que justifica que las señales de RMN sean anchas) (Figura A1.16 del Apéndice 6.1).

La estructura en estado sólido de **2.6** se determinó mediante DRX (Figura 4.8). En ella se confirma la inserción del átomo de germanio de **2.4** en el enlace Mn–Mn del reactivo de manganeso(0) y, además, que cada grupo fosfano está unido a una unidad Mn(CO)₄, formando un complejo binuclear de simetría aproximada C₂, sin enlace Mn–Mn (la distancia Mn...Mn es 4.5162(5) Å), y con ambos átomos de manganeso en un entorno de coordinación octaédrico.

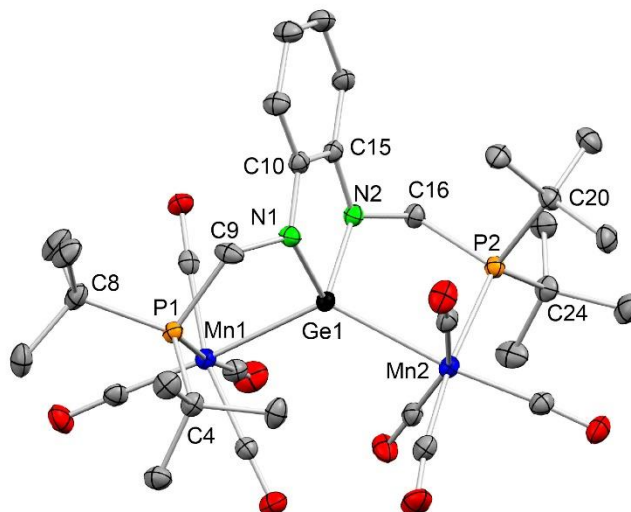
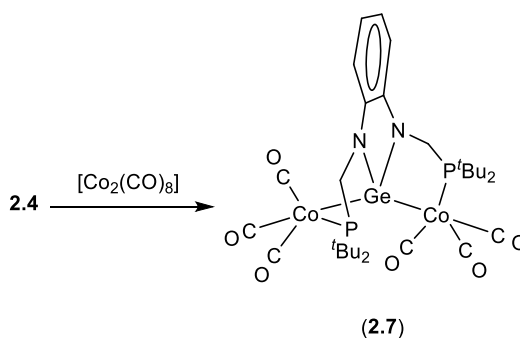


Figura 4.8. Estructura de DRX de **2.6** (elipsoides térmicos al 35%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Mn1...Mn2 4.5162(5), Mn1–Ge1 2.5127(5), Mn1–P1 2.3801(8), Mn2–Ge1 2.5615(5), Mn2–P2 2.3817(8), Ge1–N1 1.903(2), Ge1–N2 1.897(2), P1–C4 1.894(3), P1–C8 1.908(3), P1–C9 1.864(3), P2–C16 1.869(3), P2–C20 1.907(3), P2–C24 1.907(3), N1–C9 1.445(4), N1–C10 1.403(4), N2–C15 1.393(4), N2–C16 1.449(4), C10–C15 1.418(4); N1–Ge1–N2 85.4(1), N1–Ge1–Mn1 97.48(7), N2–Ge1–Mn1 117.54(7), N1–Ge1–Mn2 124.55(8), N2–Ge1–Mn2 99.99(7), Mn1–Ge1–Mn2 125.82(2)

El germileno **2.4** reaccionó rápidamente con [Co₂(CO)₈] a temperatura ambiente para dar el complejo binuclear [Co₂{μ-κ³P,Ge,P-Ge(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄}(CO)₈] (**2.7**; Esquema 4.5).



Esquema 4.5. Síntesis del compuesto **2.7**

El espectro de RMN de ³¹P{¹H} de **2.7**, como ocurría para el complejo **2.6**, muestra una única señal (δ = 121.5 ppm en C₆D₆), lo que implica que los átomos de fósforo son equivalentes en disolución y que además están coordinados al átomo de cobalto (Figura A_{1.17} del Apéndice 6.1).

La estructura en estado sólido de **2.7** (Figura 4.9), obtenida mediante DRX, muestra que el átomo de germanio de **2.4** se inserta en el enlace Co–Co del reactivo de cobalto original y que cada grupo fosfano está unido a una unidad $\text{Co}(\text{CO})_3$. Además, el entorno de coordinación de cada centro de cobalto responde a una geometría de bipirámide trigonal.

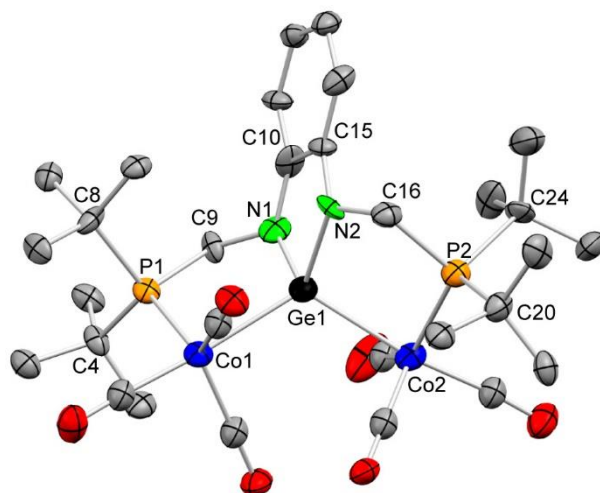
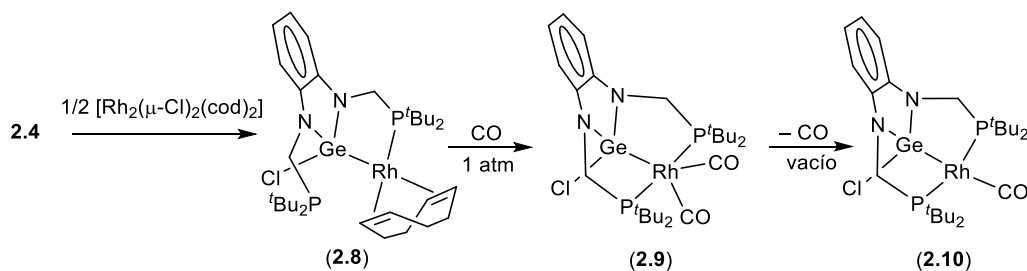


Figura 4.9. Estructura de DRX de **2.7** (elipsoides térmicos al 35%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$): Co1–Ge1 2.413(3), Co1–P1 2.261(4), Co2–Ge1 2.439(3), Co2–P2 2.258(5), Ge1–N1 1.84(1), Ge1–N2 1.89(1), P1–C4 1.89(1), P1–C8 1.89(1), P1–C9 1.85(2), P2–C16 1.87(1), P2–C20 1.90(1), P2–C24 1.91(2), N1–C9 1.46(2), N1–C10 1.40(2), N2–C15 1.40(2), N2–C16 1.46(2), C10–C15 1.42(2), N1–Ge1–N2 86.5(5), N1–Ge1–Co1 102.7(4), N2–Ge1–Co1 123.8(4), N1–Ge1–Co2 123.3(4), N2–Ge1–Co2 102.7(3), Co1–Ge1–Co2 116.0(1)

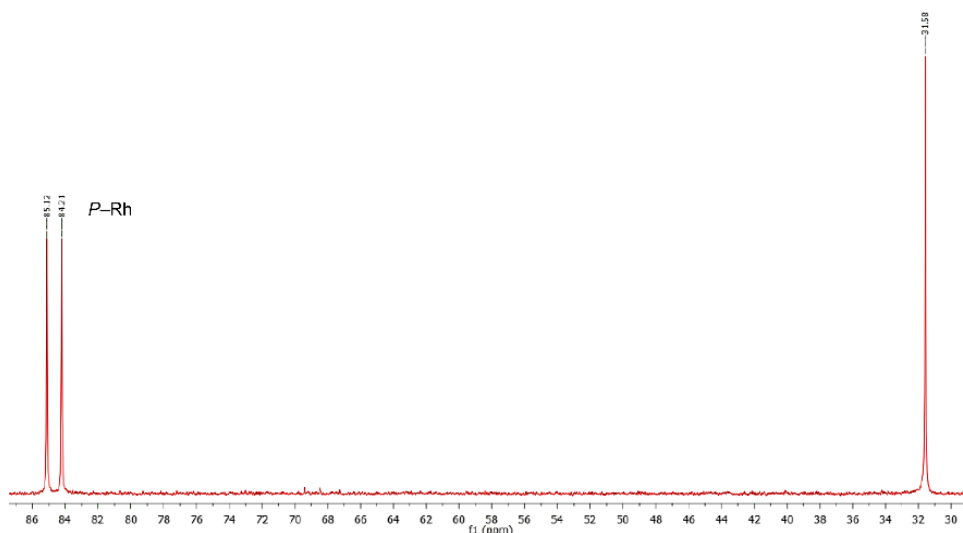
Estos resultados, derivados de la reactividad del germileno **2.4** con los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, muestran la gran tendencia de **2.4** a insertarse en enlaces M–M. Se han descrito complejos dimanganeso con puentes germileno, pero ninguno es fruto de inserción de germilenos en enlaces M–M.⁷⁶ La inserción de germilenos no estabilizados intramolecularmente en enlaces M–M tiene varios precedentes.⁷⁷ Sin embargo, la presencia de los dos grupos fosfano en **2.4** hace que las estructuras de los compuestos **2.6** y **2.7** sean únicas.

Reactividad de **2.4** con complejos de rodio e iridio

El dímero de rodio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ reaccionó con **2.4** (en relación molar 1:2) para dar $[\text{Rh}\{\kappa^2\text{P,Ge-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (**2.8**; Esquema 4.6). Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales (un doblete a 84.5, con $J_{\text{P-Rh}} = 147.0$ Hz, y un singlete a 31.6 ppm; Figura 4.10), lo que sugiere que solo un grupo fosfano está unido a metal. Su estructura en estado sólido, obtenida mediante DRX, confirma lo sugerido por RMN, ya que muestra que solo uno de los grupos fosfano está coordinado al centro metálico (Figura 4.11). Un hecho interesante es que, como ocurre para **2.4** y **2.5**, el átomo de fósforo sin coordinar está próximo al átomo de germanio (Ge1...P2 3.364(3) Å). El entorno de coordinación del átomo de rodio en **2.8**, que es

Esquema 4.6. Síntesis de los compuestos **2.8**, **2.9** y **2.10**

plano cuadrado, contrasta con el de los átomos de rodio de los complejos $[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}(\text{cod})]$ y $[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{Si}(\text{OTf})(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}(\text{nbd})]$, en los que el centro metálico es pentacoordinado; el motivo probablemente sea el menor tamaño de sus grupos fosfano, lo que permite una coordinación tridentada del correspondiente ligando sililo PSiP,⁷⁸ mientras que en **2.8** el gran volumen de los grupos fosfano impide que ambos fósforos se coordinen al centro metálico en presencia del ligando cod.

Figura 4.10. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.8**

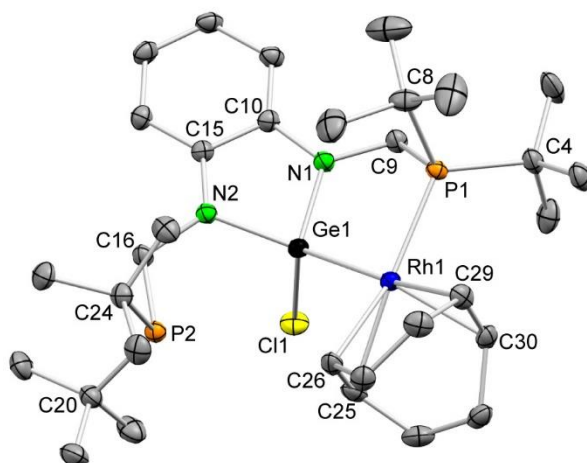
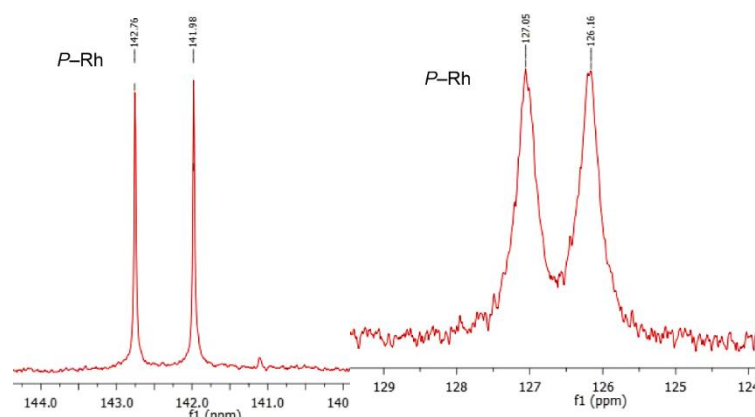


Figura 4.11. Estructura de DRX de **2.8** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Rh1–C25 2.210(3), Rh1–C26 2.202(3), Rh1–C29 2.213(3), Rh1–C30 2.219(3), Rh1–P1 2.3757(7), Rh1–Ge1 2.4144(3), Ge1–N1 1.856(2), Ge1–N2 1.869(2), Ge1–Cl1 2.2931(8), P1–C4 1.886(3), P1–C8 1.896(3), P1–C9 1.867(3), P2–C16 1.855(3), P2–C20 1.892(3), P2–C24 1.888(3), N1–C9 1.434(4), N1–C10 1.380(4), N2–C15 1.396(3), N2–C16 1.456(4), C10–C15 1.419(4), C26–C25 1.376(5), C30–C29 1.381(5), P1–Rh1–Ge1 82.05(2), N1–Ge1–N2 85.5(1), N1–Ge1–Cl1 104.55(8), N2–Ge1–Cl1 98.68(8), N1–Ge1–Rh1 106.59(7), N2–Ge1–Rh1 142.98(7), Cl1–Ge1–Rh1 111.23(2)

Al borbotear monóxido de carbono a través de una disolución de **2.8** en tolueno tuvo lugar una rápida sustitución del ligando cod por dos grupos carbonilo, ya que a los 10 min de reacción, en el espectro de IR en tolueno se observan dos absorciones (2012 y 1971 cm^{-1}) que confirman la formación de $[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})_2]$ (**2.9**; Esquema 4.6). Sin embargo, tras eliminar el disolvente a vacío, se obtuvo el derivado monocarbonilo $[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})]$ (**2.10**; Esquema 4.6), que presenta una sola absorción en su espectro de IR en tolueno (1963 cm^{-1}). Por lo tanto, **2.9** no pudo ser aislado, ya que tan pronto como se elimina la atmósfera de CO del crudo de reacción se forma **2.10** cuantitativamente. La baja frecuencia de la absorción en el espectro de IR en tolueno de **2.10** señala la fortaleza como dador del ligando clorogermilo.

Los espectros de RMN de **2.9** pudieron obtenerse manteniendo la muestra en disolución bajo una atmósfera de CO. Tanto el espectro de RMN de ^1H de **2.9** como el de **2.10** (Figuras A1.19 y A1.20 del Apéndice 6.1) muestran una señal para cada dos hidrógenos de su grupo C_6H_4 , dos señales en relación 1:1 para los cuatro hidrógenos de sus grupos PCH_2 y dos señales para los hidrógenos asociados a sus grupos *tert*-butilo (como multipletes de segundo orden debido a acoplamiento con el átomo de rodio y con los átomos de fósforo de los grupos fosfano), lo que indica que la simetría molecular de **2.9** y de **2.10** es C_s y confirma la coordinación tridentada del ligando germilo resultante al átomo de rodio en ambos casos. Este hecho también se observa en sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en los que los átomos de fósforo de sus grupos fosfano se muestran como un único doblete, por acoplamiento con el átomo de rodio (Figura 4.12).



Figuras 4.12. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.9** (izquierda) y de **2.10** (derecha)

La estructura en estado sólido de **2.10** se obtuvo mediante DRX. En la Figura 4.13 se observa que los dos átomos de fósforo están coordinados al centro metálico y que hay una distorsión en el entorno de coordinación del átomo de rodio, ya que la corta longitud de los brazos $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ no permite una geometría plano cuadrada ideal (el ángulo P1-Rh1-P2 es solo de $151.46(2)^\circ$).

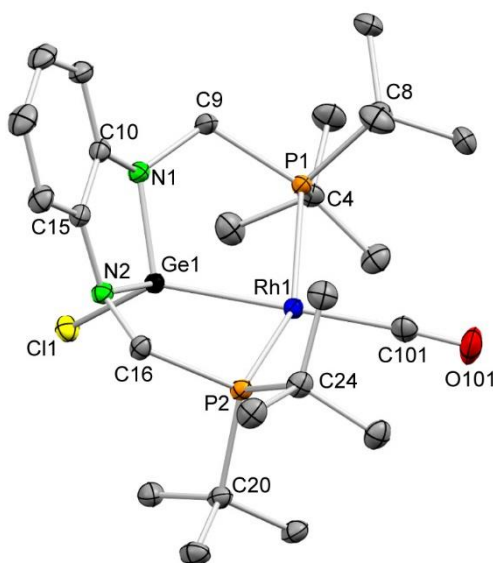
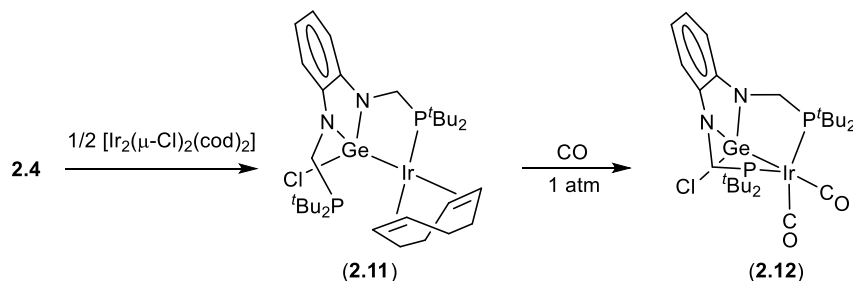


Figura 4.13. Estructura de DRX de **2.10** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): Rh1–C101 1.883(3), Rh1–P1 2.3420(6), Rh1–P2 2.3327(6), Rh1–Ge1 2.3596(3), Ge1–N1 1.853(2), Ge1–N2 1.864(2), Ge1–Cl1 2.2213(7), P1–C4 1.883(3), P1–C8 1.886(3), P1–C9 1.902(3), P2–C16 1.899(3), P2–C24 1.887(3), P2–C20 1.883(3), O101–C101 1.139(4), N1–C9 1.460(3), N1–C10 1.404(3), N2–C15 1.404(3), N2–C16 1.460(3), C10–C15 1.423(4), C101–Rh1–P1 99.37(8), C101–Rh1–P2 99.58(8), P1–Rh1–Ge1 80.46(2), P2–Rh1–Ge1 80.91(2), P1–Rh1–P2 151.46(2), C101–Rh1–Ge1 179.11(9), N1–Ge1–N2 91.15(9), N1–Ge1–Cl1 104.24(7), N2–Ge1–Cl1 105.42(7), N1–Ge1–Rh1 108.25(7), N2–Ge1–Rh1 108.28(7), Cl1–Ge1–Rh1 131.95(2)

Se ha descrito previamente un complejo cuya estructura está relacionada con la del complejo monocarbonilo **2.10**. Se trata del compuesto de rodio $[\text{Rh}\{\kappa^3\text{P},\text{Si},\text{P}-\text{SiCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})]$. Sin embargo, este último se preparó a partir de un silano en lugar de un silileno, haciendo reaccionar $\text{SiH}_2(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ con $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^{78}$

Tras los resultados derivados de la reactividad de **2.4** con el dímico de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$, nos propusimos continuar este estudio con el dímico de iridio(I) $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$. De forma análoga al caso descrito anteriormente, **2.4** reacciona con $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ (en relación molar 1:0.5) para dar $[\text{Ir}\{\kappa^2\text{Ge}, P\text{-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (**2.11**; Esquema 4.7).



Esquema 4.7. Síntesis de los compuestos **2.11** y **2.12**

La estructura de DRX de **2.11** confirmó la inserción del átomo de germanio en el enlace Ir–Cl y, además, que el ligando germilo resultante se coordina quelato ($\kappa^2\text{Ge}, P$) al átomo de iridio, manteniendo uno de los grupos fosfano sin coordinar (Figura 4.14). Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene dos señales que no se acoplan entre sí, una correspondiente al átomo de fósforo coordinado al centro metálico (75.9 ppm) y otra perteneciente al átomo de fósforo libre (9.7 ppm)

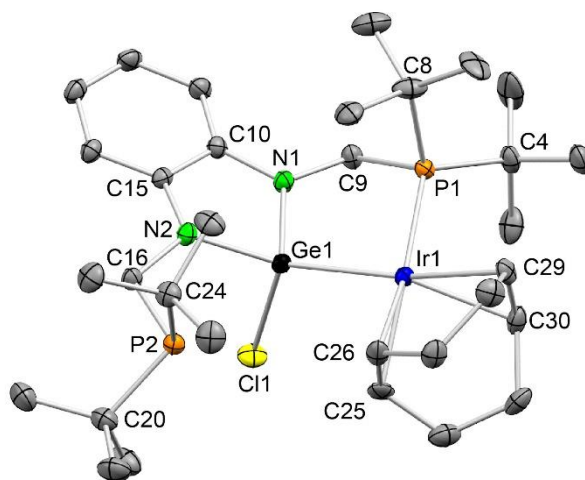


Figura 4.14. Estructura de DRX de **2.11** (elipsoides térmicos al 35%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): Ir1–C25 2.199(3), Ir1–C26 2.188(2), Ir1–C29 2.193(2), Ir1–C30 2.202(3), Ir1–P1 2.3652(6), Ir1–Ge1 2.4275(3), Ge1–N1 1.859(2), Ge1...P2 3.361(2), Ge1–N2 1.866(2), Ge1–Cl1 2.2806(7), P1–C4 1.888(3), P1–C8 1.903(3), P1–C9 1.865(2), P2–C16 1.854(2), P2–C20 1.890(3), P2–C24 1.890(3), N1–C9 1.430(3), N1–C10 1.374(3), N2–C15 1.399(3), N2–C16 1.451(3), C10–C15 1.421(4), C25–C26 1.395(4), C29–C30 1.402(4); P1–Ir1–Ge1 82.45(2), N1–Ge1–N2 85.78(9), N1–Ge1–Cl1 105.12(7), N2–Ge1–Cl1 99.15(7), N1–Ge1–Ir1 106.00(7), N2–Ge1–Ir1 142.04(6), Cl1–Ge1–Ir1 111.68(2)

(Figura A1.21 del Apéndice 6.1), confirmando lo ya observado por DRX. Una característica interesante de **2.11** es que el átomo de fósforo no coordinado está relativamente cerca del átomo de germanio, a una distancia de 3.361(2) Å, que es solo 0.041 Å superior a la distancia P...Ge

de **2.4**. Esta característica estructural también se observó en el complejo de rodio **2.8**, en el que la distancia entre el átomo de fósforo sin coordinar y el átomo de germanio es 3.3643(3) Å.

Para entender la naturaleza de estas características estructurales realizamos un estudio por DFT de **2.11**. Un análisis de las interacciones dador-aceptor (NBO) reveló una interacción no despreciable entre el orbital que contiene el par de electrones del átomo de fósforo sin coordinar y el LUMO de la molécula, al que principalmente contribuye el átomo de germanio y tiene un leve carácter $\sigma^*(\text{Ge-N})$ (Figura 4.15). Esta interacción supone una estabilización de 12.3 kcal mol⁻¹. Como se ha comentado anteriormente, las interacciones débiles de tipo dador-aceptor (E...P) en **2.4** y **2.5** son las responsables de la conformación más estable de estos compuestos.

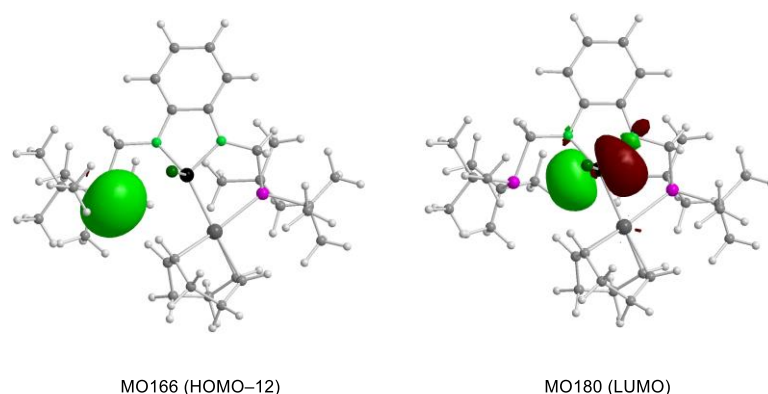


Figura 4.15. Orbitales lleno (izquierda) y vacío (derecha) responsables de la interacción dador-aceptor P...Ge observada en **2.11** (análisis NBO)

Estos resultados, relativos a la reactividad del germileno **2.4** con los dímeros $[\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ (M = Rh, Ir), indican que el compuesto **2.4** tiene una gran tendencia a insertarse en enlaces M–Cl, transformándose así en un ligando clorogermilo. Este tipo de reactividad se ha observado previamente para otros germilenos no estabilizados intramolecularmente.⁷⁹

El complejo dicarbonilo $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})_2]$ (**2.12**) se obtuvo cuantitativamente al borbotear CO a través de una disolución de **2.11** en tolueno (Esquema 4.7). Sus espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} (Figuras A1.22 del Apéndice 6.1) indican que **2.12** tiene una geometría molecular C_s. Además, la única señal de su espectro de ³¹P{¹H}, a 116.3 ppm, sugiere que ambos átomos de fósforo están coordinados al centro metálico que, por lo tanto, ha de estar pentacoordinado.

La estructura de DRX de **2.12** (Figura 4.16) confirmó la coordinación tridentada del ligando clorogermilo PGeP, la presencia de los dos ligandos carbonilo unidos al átomo de iridio y una geometría de bipirámide trigonal muy distorsionada del átomo metálico. Esta distorsión está ocasionada por la corta longitud de los brazos laterales $\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2$ de **2.4**, que no permite que los átomos de fósforo alcancen las posiciones ideales en el plano ecuatorial de la bipirámide, lo que

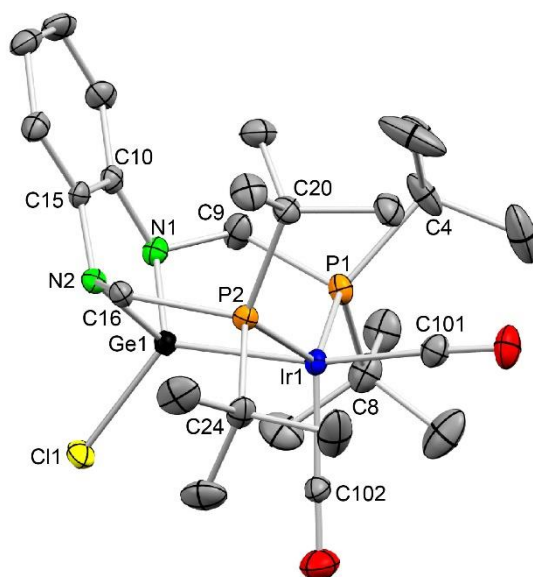
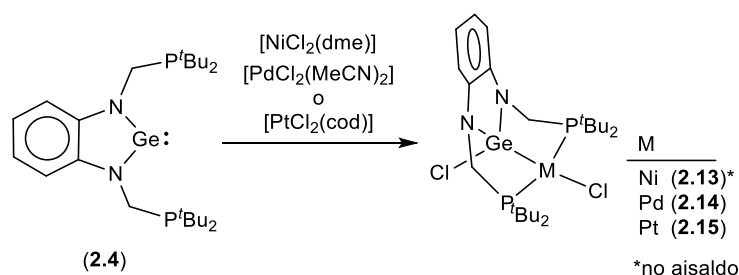


Figura 4.16. Estructura de DRX de **2.12** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): Ir1–C101 1.897(5), Ir1–C102 1.903(5), Ir1–P1 2.388(1), Ir1–P2 2.407(1), Ir1–Ge1 2.3880(5), Ge1–N1 1.865(4), Ge1–N2 1.856(4), Ge1–Cl1 2.203(1), P1–C4 1.889(6), P1–C8 1.899(6), P1–C9 1.880(5), P2–C16 1.899(5), P2–C24 1.900(5), P2–C20 1.908(5), N1–C9 1.454(7), N1–C10 1.399(6), N2–C15 1.402(6), N2–C16 1.454(6), C10–C15 1.415(7); C101–Ir1–P1 96.4(2), C101–Ir1–P2 95.6(2), C101–Ir1–Ge1 167.8(2), C101–Ir1–C102 97.2(2), C102–Ir1–P1 110.3(2), C102–Ir1–P2 112.3(2), C102–Ir1–Ge1 95.0(2), P1–Ir1–P2 133.66(4), P1–Ir1–Ge1 79.41(3), P2–Ir1–Ge1 79.63(3), N1–Ge1–N2 91.5(2), N1–Ge1–Cl1 107.5(1), N2–Ge1–Cl1 104.3(1), N1–Ge1–Ir1 112.0(1), N2–Ge1–Ir1 113.5(1), Cl1–Ge1–Ir1 123.22(4)

también fuerza a que los átomos de nitrógeno estén en un entorno piramidal (idealmente, los átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 presentan a una geometría trigonal plana). Otro aspecto a resaltar es que, a diferencia de **2.11**, en **2.12** el menor volumen de los ligandos carbonilo con respecto al ligando cod permite que el ligando clorogermilo PGeP se coordine de forma tridentada. La coordinación facial de este ligando en **2.12** hace que deba considerarse más como un ligando “trípode” que como un ligando “pincer”. La estabilidad de **2.12** frente a la pérdida de CO confirma la mayor disposición del iridio(I), en comparación con el rodio(I), a ser pentacoordinado.

Reactividad de 2.4 con complejos de níquel, paladio y platino

Las reacciones de **2.4** con los complejos de metales del grupo 10 que contienen ligandos fácilmente desplazables $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$, $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ condujeron a los complejos isoestructurales $[\text{MCl}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (**2.13**), Pd (**2.14**), Pt (**2.15**); Esquema 4.8), que, como se observó en las reacciones de **2.4** con los dímeros de rodio e iridio $[\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir), implican la inserción del grupo germileno en un enlace $\text{M}-\text{Cl}$ para dar un derivado clorogermilo.



Esquema 4.8. Síntesis de los compuestos **2.13**, **2.14** y **2.15**

Estas reacciones se monitorizaron mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 . En todas ellas, la señal de fósforo correspondiente a **2.4** ($\delta_{\text{P}} = 25.6$ ppm) se reemplazó por una señal a un desplazamiento químico mucho mayor ($\delta_{\text{P}} = 106.7$ (**2.13**), 122.3 (**2.14**) y 107.0 (**2.15**) ppm) (Figuras A_{1.23} y A_{1.24} del Apéndice 6.1), lo que sugiere una coordinación simétrica de ambos átomos de fósforo para los tres casos (Esquema 4.8). Los compuestos **2.14** y **2.15** fueron aislados como únicos productos de reacción y además resultaron ser estables al aire en disolución y en estado sólido (al exponerlos a estas condiciones durante 12 h).

Las estructuras de DRX de **2.14** y **2.15** (Figuras 4.17 y 4.18) son prácticamente idénticas. En ambos casos, el átomo de germanio tiene un entorno prácticamente tetraédrico, con unas distancias de enlace $\text{M}-\text{Ge}$ de $2.2777(3)$ (**2.14**) y $2.3017(5)$ (**2.15**) Å, y su átomo metálico posee un entorno de coordinación plano cuadrado muy distorsionado. La distancia promedio del átomo metálico a sus átomos de fósforo es $\text{M1}-\text{P}_{\text{prom.}}$ 2.38 (**2.14**) y 2.34 (**2.15**) Å; las distancias $\text{M1}-\text{Cl1}$ son $2.3946(7)$ (**2.14**), $2.388(1)$ (**2.15**) Å; y los ángulos $\text{P1}-\text{M1}-\text{P2}$ son $149.36(3)^\circ$ (**2.14**) y $154.02(4)^\circ$ (**2.15**). Los valores de los ángulos $\text{P1}-\text{M1}-\text{P2}$ están por debajo del esperado para una coordinación plano cuadrada (180°) debido a la corta longitud de los brazos laterales $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$. Los átomos metálicos de **2.14** y **2.15** están muy protegidos estéricamente por los *tert*-butilos de los grupos fosfano (Figuras 4.17 y 4.18).

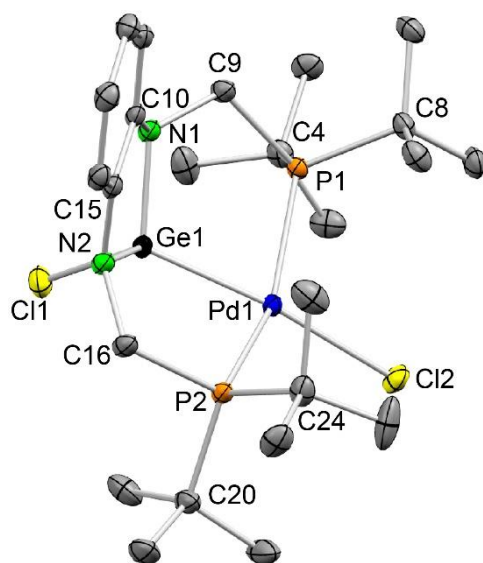


Figura 4.17. Estructura de DRX de **2.14** (elipsoides térmicos al 25%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$): Pd1–Cl2 2.3946(7), Pd1–P1 2.3689(6), Pd1–P2 2.3936(6), Pd1–Ge1 2.2777(3), Ge1–N1 1.843(2), Ge1–N2 1.834(2), Ge1–Cl1 2.1604(8), P1–C4 1.881(3), P1–C8 1.888(3), P1–C9 1.898(3), P2–C16 1.898(3), P2–C24 1.877(3), P2–C20 1.867(3), N1–C9 1.462(3), N1–C10 1.419(3), N2–C15 1.407(4), N2–C16 1.457(3), C10–C15 1.418(4), Cl2–Pd1–P1 101.04(2), Cl2–Pd1–P2 102.75(2), P1–Pd1–Ge1 80.60(2), P2–Pd1–Ge1 79.79(2), P1–Pd1–P2 149.36(2), Cl2–Pd1–Ge1 168.84(2), N1–Ge1–N2 92.47(9), N1–Ge1–Cl1 112.18(7), N2–Ge1–Cl1 106.14(8), N1–Ge1–Pd1 111.75(7), N2–Ge1–Pd1 113.06(7), Cl1–Ge1–Pd1 118.20(3)

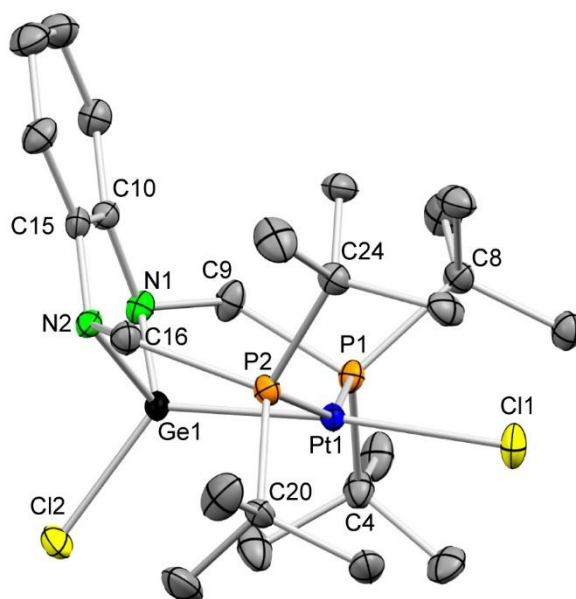
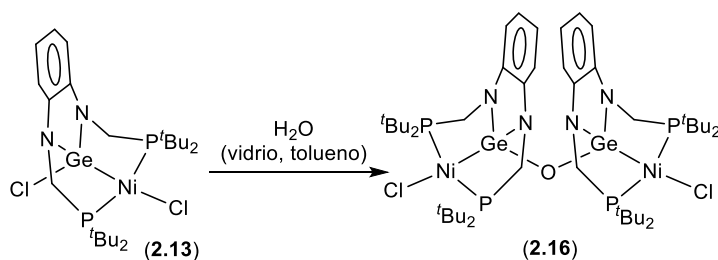


Figura 4.18. Estructura de DRX de **2.15** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$): Pt1–Cl1 2.388(1), Pt1–Ge1 2.3017(5), Pt1–P1 2.335(1), Pt1–P2 2.350(1), Ge1–N1 1.856(4), Ge1–N2 1.839(4), Ge1–Cl2 2.183(1), P1–C4 1.877(5), P1–C8 1.891(5), P1–C9 1.894(5), P2–C16 1.917(5), N1–C9 1.457(6), N1–C10 1.407(6), N2–C16 1.451(6), C10–C15 1.425(7), Cl1–Pt1–Ge1 174.72(4), Cl1–Pt1–P1 98.46(4), Cl1–Pt1–P2 99.44(4), Ge1–Pt1–P1 81.99(3), Ge1–Pt1–P2 81.92(3), P1–Pt1–P2 154.02(4), Cl2–Ge1–N1 110.5(1), Cl2–Ge1–N2 106.5(1), Cl2–Ge1–Pt1 123.90(4), N1–Ge1–N2 92.8(2), N1–Ge1–Pt1 108.9(1), N2–Ge1–Pt1 109.7(1)

Sin embargo, pese a trabajar en caja seca, utilizando tolueno seco (destilado sobre sodio bajo atmósfera de argón), con reactivos expuestos a vacío durante al menos dos horas (que

posteriormente almacenamos en caja seca) y material de vidrio introducido en caja seca tras permanecer a 200 °C una noche, los crudos de reacción de los intentos de síntesis del complejo de níquel **2.13** siempre contenían, además de **2.13**, otra especie, caracterizada por presentar una señal en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 106.0 ppm, que posteriormente se identificó como el derivado óxido-puente $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2\{\mu-(\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}-\text{Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}\}]$ (**2.16**; Esquema 4.9). Además, al exponer una disolución de **2.13** al aire se obtuvo una mezcla de compuestos, entre los que se encontraba **2.16**, como producto mayoritario, que no pudo ser separada. A partir de una disolución de **2.13**, preparada en un vial dentro de caja seca, y dejando que ésta se evaporase lentamente, pudimos obtener cristales de **2.16**. Todos estos resultados indican que **2.13** es extremadamente sensible a la humedad y que, inevitablemente, el agua que hizo que en todos nuestros intentos de síntesis de **2.13** se formase además **2.16** debía provenir del material de vidrio, del disolvente y/o del dicloruro de níquel hidratado que puede acompañar como impureza al reactivo $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$. Debe destacarse que solo es necesaria una molécula de agua por cada dos moléculas de **2.13** para formar **2.16**, por lo que la cantidad de agua necesaria para provocar esta transformación, en la escala en la que nosotros trabajamos, es de solo 3.8 μL . Algunos derivados con óxido puente resultantes de reacciones de hidrólisis de enlaces Ge–X de germanos y germilenos ya han sido descritos con anterioridad.^{80,81}



Esquema 4.9. Reacción de **2.13** con agua

La estructura de **2.16** consta de dos fragmentos $[\text{NiCl}\{\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}-\text{Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$, esencialmente análogos a los de **2.14** y **2.15** (Figura 4.19), unidos a través de sus átomos de germanio a un átomo de oxígeno que actúa como puente (Ge1–O1 1.775(2), Ge2–O1 1.786(2) Å, Ge1–O1–Ge2 124.0(1)°, pero, en este caso, las distancias interatómicas en las que está involucrado el átomo de níquel (de menor tamaño que los átomos de paladio y platino) son del orden de 0.1–0.3 Å más cortas que las que implican al átomo metálico de **2.14** y **2.15**. A pesar de que los dos fragmentos $[\text{NiCl}\{\kappa^3\text{P},\text{Ge},\text{P}-\text{Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ de **2.16** no están relacionados por simetría en su estructura en estado sólido, sí son equivalentes en disolución, ya que sus espectros de RMN (Figura A1.25 del Apéndice 6.1) son compatibles con una simetría molecular C_{2v} o C_s .

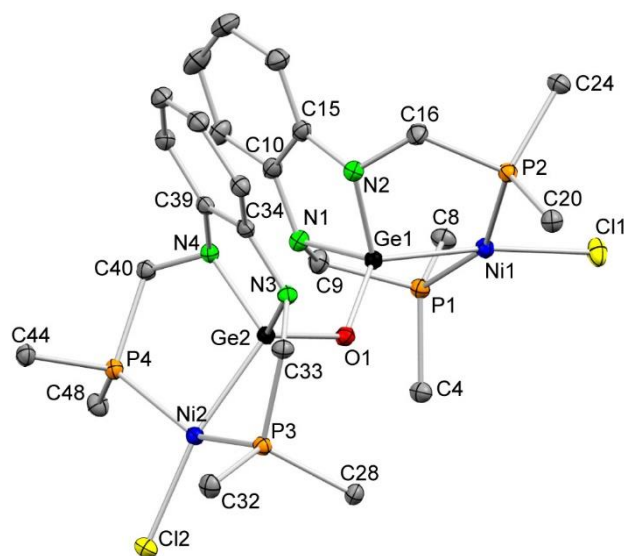
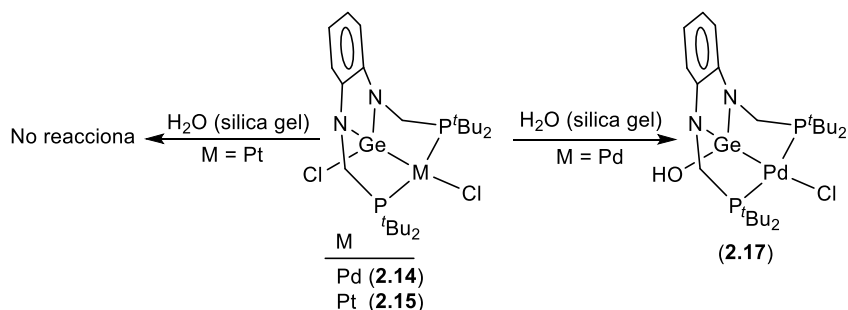


Figura 4.19. Estructura de DRX de **2.16** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$): Ni1–Cl1 2.2044(9), Ni1–Ge1 2.2493(6), Ni1–P1 2.2633(8), Ni1–P2 2.2812(8), Ge1–N1 1.867(2), Ge1–N2 1.857(2), Ge1–O1 1.775(2), Ge2–O1 1.786(2), P1–C4 1.882(3), P1–C8 1.897(3), P1–C9 1.896(3), P2–C16 1.896(3), P2–C24 1.896(3), N1–C9 1.456(4), N1–C10 1.411(4), N2–C15 1.405(4), N2–C16 1.446(4), Cl1–Ni1–Ge1 172.03(3), Cl1–Ni1–P1 98.72(3), Ge1–Ni1–P1 82.10(3), P1–Ni1–P2 155.05(3), O1–Ge1–N1 108.2(1), O1–Ge1–Ni1 125.28(7), N1–Ge1–N2 91.41(11), N1–Ge1–Ni1 108.94(8), Ge1–O1–Ge2 124.0(1)

El producto de hidrólisis **2.16** nos alentó a tratar de hidrolizar los compuestos de paladio y platino **2.14** y **2.15**. Para ello, hicimos pasar disoluciones de estos compuestos en tolueno a través de una columna de sílica gel (5 x 2 cm). Mientras que el complejo de platino **2.15** no experimentó ningún cambio, el de paladio, **2.14**, se transformó en el derivado hidroxidogermilo [PdCl(κ^3P, Ge, P -Ge(OH)(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄)] (**2.17**; Esquema 4.10). En estado sólido, este compuesto es un dímero formado por dos moléculas de **2.17** interconectadas por dos enlaces de hidrógeno GeO–H...N (Figura 4.20). El grupo OH no se observó en su espectro de RMN de ¹H y, por lo tanto, los espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} de **2.17** (Figura A1.26 del Apéndice 6.1) son muy similares a los de **2.14**. En la bibliografía también se han descrito procesos de hidrólisis de enlaces Ge–X que conducen a derivados Ge–OH.^{53a,80,82}



Esquema 4.10. Reacciones de **2.14** y **2.15** con agua

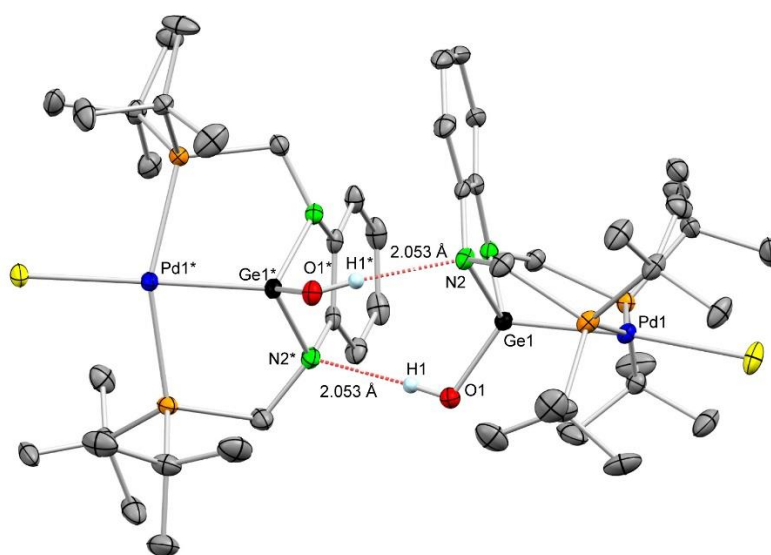
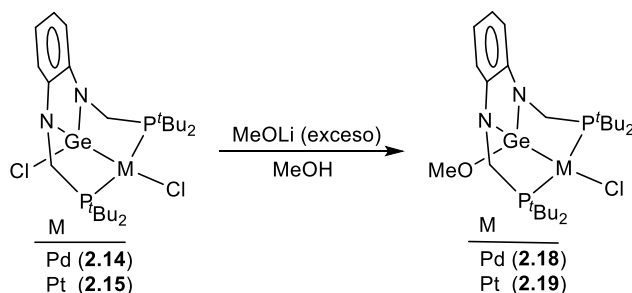


Figura 4.20. Interacciones por enlaces de hidrógeno (GeOH...N) en la estructura en estado sólido entre dos moléculas de **2.17** (elipsoides térmicos al 20%; los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Pd1–Cl1 2.404(2), Pd1–Ge1 2.299(1), Pd1–P1 2.379(2), Pd1–P2 2.352(3), Ge1–N1 1.853(8), Ge1–N2 1.887(7), Ge1–O1 1.755(7), P1–C4 1.87(1), P1–C8 1.88(1), P1–C9 1.90(1), P2–C16 1.91(1) P2–C20 1.88(1), P2–C24 1.89(1), N1–C9 1.44(1), N1–C10 1.41(1), N2–C15 1.42(1), N2–C16 1.46(1), C10–C15 1.41(2), Cl1–Pd1–Ge1 174.72(9), Cl1–Pd1–P1 100.45(9), Ge1–Pd1–P1 80.47(7), Ge1–Pd1–P2 79.90(7), P1–Pd1–P2 153.92(9), O1–Ge1–N1 110.7(3), O1–Ge1–Pd1 120.0(2), N1–Ge1–N2 90.9(4), N1–Ge1–Pd1 108.0(2), N2–Ge1–Pd1 109.6(2)

Las reacciones de hidrólisis descritas anteriormente y el hecho de que, hasta donde tenemos conocimiento, no se han descrito ejemplos de ligandos alcoxidogermilo con morfología pincer PGeP, nos animaron a investigar la reactividad de **2.14** y **2.15** con metanol. Mientras que el complejo de paladio **2.14** se descompuso en una mezcla de productos (su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ contiene al menos diez singletes en el rango de 130–20 ppm), el derivado de platino **2.15** resultó estable en metanol. En cualquier caso, **2.14** y **2.15** reaccionaron de igual manera cuando se trataron con dos equivalentes de MeOLi en metanol, dando los derivados $[\text{MCl}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-Ge(OMe)(NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (M = Pd (**2.18**), Pt (**2.19**); Esquema 4.11). Curiosamente, ninguno de estos complejos intercambió el ligando cloruro unido a metal en presencia de exceso de MeOLi. La estructura molecular de **2.19** se determinó mediante DRX (Figura 4.21).



Esquema 4.11. Síntesis de los compuestos **2.18** y **2.19**

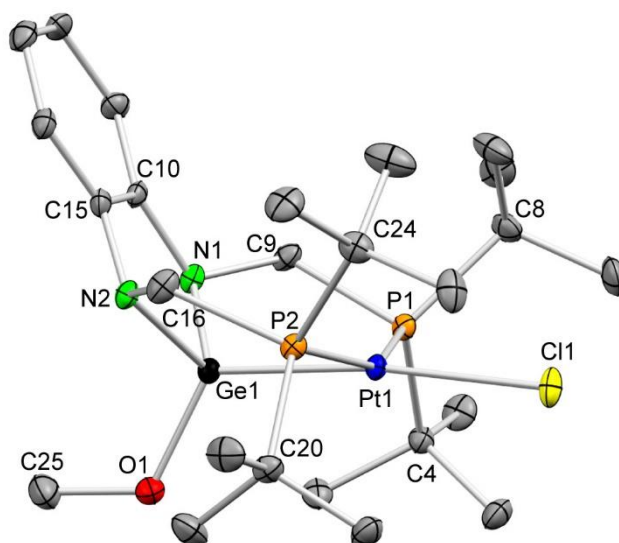
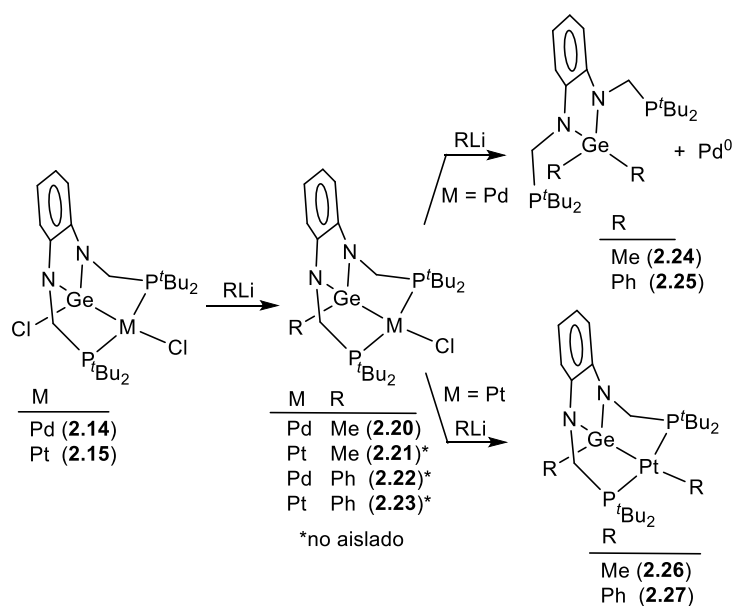


Figura 4.21. Estructura en estado sólido de **2.19** (elipsoides térmicos al 30%; los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$): Pt1–Cl1 2.413(2), Pt1–Ge1 2.2996(7), Pt1–P1 2.329(1), Pt1–P2 2.336(2), Ge1–N1 1.869(6), Ge1–N2 1.845(6), Ge1–O1 1.774(4), P1–C4 1.876(6), P1–C8 1.883(7), P1–C9 1.888(6), P2–C16 1.896(7), N1–C10 1.417(8), N2–C15 1.416(8), N2–C16 1.465(8), C10–C15 1.420(8), Cl1–Pt1–Ge1 172.56(4), Cl1–Pt1–P1 100.38(6), Ge1–Pt1–P1 81.03(4), Ge1–Pt1–P2 81.24(4), P1–Pt1–P2 153.28(6), O1–Ge1–N1 111.8(2), O1–Ge1–N2 109.7(2), N1–Ge1–N2 92.9(2), N1–Ge1–Pt1 109.9(2), N2–Ge1–Pt1 110.0(2)

Para estudiar la estabilidad (reactividad) de los enlaces Ge–Cl y M–Cl y también para preparar compuestos menos susceptibles de verse envueltos en procesos de hidrólisis o alcoholisis, nos propusimos reemplazar los átomos de cloro de **2.14** y **2.15** por grupos orgánicos. Curiosamente, **2.14** y **2.15** se comportaron de forma distinta en sus respectivas reacciones con metilitio y fenilitio (Esquema 4.12).



Esquema 4.12. Síntesis de los compuestos **2.20–2.27**

Al tratar **2.14** con dos equivalentes de metillitio o fenillitio se formó paladio metal (suspensión de color negro) y los derivados de germanio(IV) $\text{GeMe}_2(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.24**) o $\text{GePh}_2(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.25**), respectivamente (Esquema 4.12). Mediante DRX determinamos la estructura en estado sólido de **2.24**, que se muestra en la Figura 4.22. En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.24** y **2.25** se observan las señales correspondientes a sus átomos de fósforo no coordinados, como un singlete $\delta = 19.6$ en ambos casos (Figuras A_{1.30} y A_{1.31} del Apéndice 6.1). Es destacable que estas señales se encuentran a desplazamientos químicos 80–100 ppm más bajos que las señales observadas para los átomos de fósforo coordinados de los compuestos **2.14**–**2.19**.

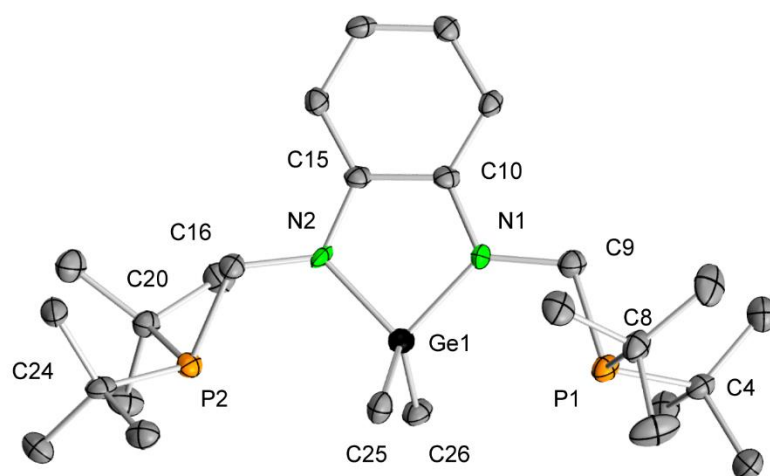


Figura 4.22. Estructura de DRX de **2.24** (elipsoides térmicos al 20%; los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): Ge1–N2 1.845(5), Ge1–C25, 1.926(7), Ge1–C26 1.946(6), P1–C4 1.884(7), P1–C8 1.884(7), P1–C9 1.872(6), P2–C16 1.852(7), N1–C9 1.470(8), N1–C10 1.397(8), N2–C15 1.396(8), N2–C16 1.457(8), C10–C15 1.414(9), C25–Ge1–N1 110.9(3), C25–Ge1–N2 118.1(3), C25–Ge1–C26 110.7(3), N1–Ge1–N2 87.3(3), N1–Ge1–C26 115.6(3), N2–Ge1–C26 112.6(3)

Las reacciones del derivado clorogermilo de paladio **2.14** con tan solo un equivalente de metillitio o fenillitio dieron mezclas de compuestos que contenían **2.14** sin reaccionar, el correspondiente derivado mono-organogermilo [$\text{PdCl}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeR}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}$] (R = Me (**2.20**) o Ph (**2.22**)), los compuestos **2.24** o **2.25** y paladio metal. Aparentemente, aunque los compuestos monosustituídos **2.20** y **2.22** son los productos iniciales de estas reacciones, parece que los reactivos organilitiados reaccionan con ellos para dar **2.24** o **2.25** y paladio metal a una velocidad comparable a la de su reacción con el producto de partida **2.14**.

En **2.24** y **2.25** ambos grupos R están unidos al átomo de germanio, luego su formación ha de provenir del ataque directo del nucleófilo R^- al átomo de germanio de los compuestos de paladio **2.20** y **2.22**. El compuesto **2.20** se aisló satisfactoriamente (a partir de la mezcla obtenida al hacer reaccionar **2.14** con un equivalente metillitio a -78 $^\circ\text{C}$) y pudo ser caracterizado por completo (sus datos de DRX se muestran en la Figura 4.23). Desafortunadamente, **2.22** no pudo

separarse del compuesto **2.25**. Se han descrito derivados organogermilo de paladio con una estructura similar a **2.20** y **2.22** que se han preparado tratando $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ con los germanos $\text{HGeR}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$); se trata de los complejos $[\text{PdCl}\{\kappa^3\text{P}, \text{Ge}, \text{P}-\text{GeR}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\}]$ y se han utilizado como precursores de catalizador en reacciones de hidrocarboxilación de alenos con formiatos.^{83a}

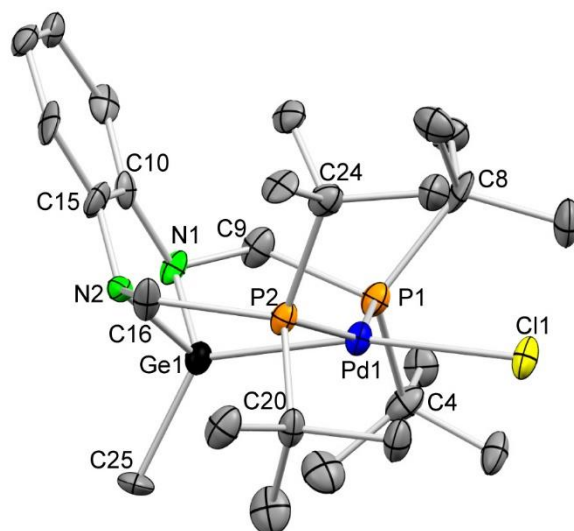


Figura 4.23. Estructura de DRX de **2.20** (elipsoides térmicos al 20%; los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): M1–Cl1 2.410(4), M1–Ge1 2.320(2), M1–P1 2.342(5), M1–P2 2.350(4), Ge1–N1 1.86(1), Ge1–N2 1.86(1), Ge1–C25 1.95(2), P1–C4 1.88(2), P1–C8 1.88(3), P2–C20 1.88(2), P2–C24 1.91(2), N1–C9 1.48(2), N2–C15 1.39(2), N2–C16 1.47(2), Cl1–M1–Ge1 167.0(2), Cl1–M1–P1 101.6(2), Cl1–M1–P2 100.6(2), Ge1–M1–P1 80.7(1), Ge1–M1–P2 81.7(1), P1–M1–P2 151.4(2), C25–Ge1–N1 112.4(8), C25–Ge1–N2 107.5(8), C25–Ge1–M1 124.8(7), N1–Ge1–N2 90.5(6), N1–Ge1–M1 107.9(5), N2–Ge1–M1 108.3(4)

En contraposición a los resultados de la reactividad del complejo de paladio **2.14**, las reacciones del complejo de platino **2.15** con dos equivalentes de metillitio o fenillitio no formaron platino metal y condujeron a los derivados disustituidos $[\text{PtR}\{\kappa^3\text{P}, \text{Ge}, \text{P}-\text{GeR}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**2.26**), Ph (**2.27**); Esquema 4.12). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2.26** confirman la presencia de un grupo metilo unido al átomo de germanio ($\delta_{\text{H}} = 0.95$ (s); $\delta_{\text{C}} = 13.3$ (s)) y otro unido al átomo de platino, cuyas señales muestran satélites debido al acoplamiento con el isótopo ^{195}Pt ($I = 1/2$, 33%), $\delta_{\text{H}} = 1.47$ (t, sat, $J_{\text{H-P}} = 6.2$ Hz, $J_{\text{H-Pt}} = 63.3$ Hz); $\delta_{\text{C}} = -7.41$ (t, sat, $J_{\text{C-P}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{C-Pt}} = 1491.0$ Hz) (Figura 4.24).

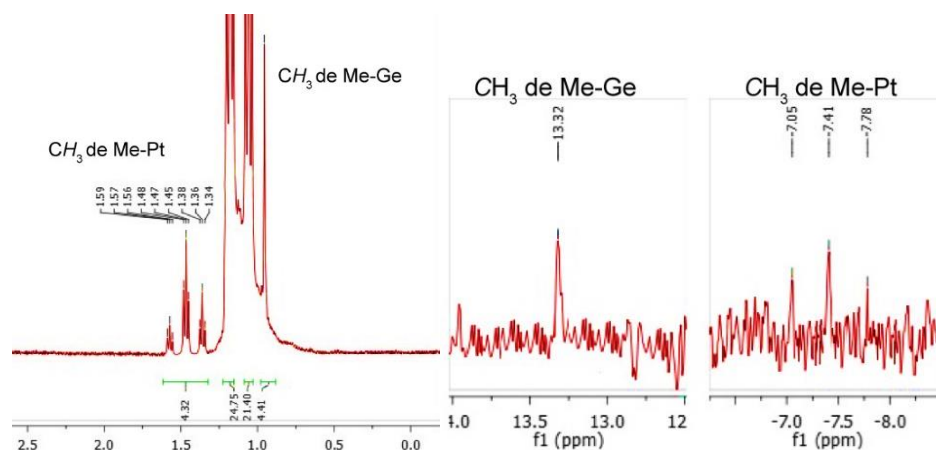


Figura 4.24. Regiones seleccionadas de los espectros de RMN de ^1H (izquierda) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (derecha) del compuesto **2.26**

La estructura molecular de **2.27**, que se determinó mediante DRX (Figura 4.25), confirma la presencia de los grupos fenilo unidos al átomo de platino y al de germanio. La proximidad del grupo fenilo unido al átomo de platino a los *tert*-butilos de los grupos fosfano hace que este grupo no rote en torno al enlace $\text{Pt}-\text{C}_{\text{Ph}}$ en disolución, tal y como indica el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2.27** (Figura A1.33 del Apéndice 6.1), en el que se observan siete señales CH asociadas a los grupos fenilo (deberían observarse ocho si el enlace $\text{Pt}-\text{C}_{\text{Ph}}$ no rota y sí lo hace el enlace $\text{Ge}-\text{C}_{\text{Ph}}$). Además, en este espectro tampoco se observan las señales de los carbonos cuaternarios de los grupos fenilo. Lo más probable es que la señal del disolvente (C_6D_6) se solape con la señal CH no observada del grupo fenilo y también con las dos señales de los carbonos cuaternarios.

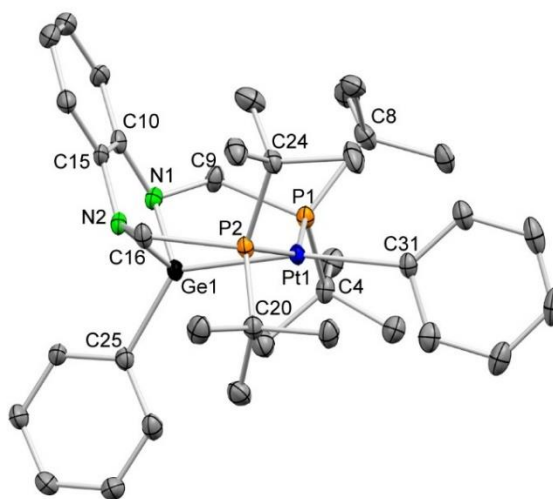


Figura 4.25. Estructura de DRX de **2.27** (elipsoides térmicos al 30%; los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): M1–C31 2.138(5), M1–Ge1 2.3788(5), M1–P1 2.320(1), M1–P2 2.338(1), Ge1–N1 1.875(4), Ge1–N2 1.868(4), Ge1–C25 1.958(4), P1–C4 1.884(5), P2–C20 1.875(5), P2–C24 1.892(5), N1–C9 1.458(6), N1–C10 1.417(6), N2–C15 1.398(6), Cl1–M1–Ge1 167.0(2), Cl1–M1–P1 101.6(2), Cl1–M1–P2 100.6(2), Ge1–M1–P1 80.7(1), Ge1–M1–P2 81.7(1), P1–M1–P2 151.4(2), C25–Ge1–N1 112.4(8), C25–Ge1–N2 107.5(8), C25–Ge1–M1 124.8(7), N1–Ge1–N2 90.5(6), N1–Ge1–M1 107.9(5), N2–Ge1–M1 108.3(4), C31–M1–Ge1 167.3(1), C31–M1–P1 101.1(1), C31–M1–P2 100.7(1), Ge1–M1–P1 80.58(3), Ge1–M1–P2 82.28(3), P1–M1–P2 151.24(4), C25–Ge1–N1 109.5(2), C25–Ge1–N2 106.6(2), C25–Ge1–M1 129.0(2), N1–Ge1–N2 90.5(2), N1–Ge1–M1 107.5(1), N2–Ge1–M1 106.9(1)

Cuando tratamos el complejo de platino **2.15** con solo un equivalente del reactivo organolítico correspondiente se formó una mezcla 1:1 de **2.15** y **2.26** en el caso del metilitio y una mezcla 2:1:4 de **2.15**, **2.23** y **2.27** (que no pudo separarse) en el caso del fenilitio. En cualquier caso, la no detección de **2.21** implica que su formación a partir de **2.15** y metilitio debe ocurrir más lentamente que su subsiguiente reacción con otro equivalente de metilitio para dar **2.26**. También cabe destacar que el aislamiento de **2.26** y **2.27** demuestra que, a pesar de que los *tert*-butilos de los grupos fosfano de **2.4** protegen estéricamente al átomo de metal de sus complejos, esta protección no impide completamente que el átomo metálico se vea involucrado en más reacciones.

A partir de los resultados descritos hasta ahora sobre la reactividad de **2.13**, **2.14** y **2.15**, surge una serie de preguntas: ¿Por qué su reactividad inicial con nucleófilos se centra en su átomo de germanio?, ¿Por qué la reactividad (estabilidad) de estos complejos frente a agua y metanol disminuye (aumenta) en la serie **2.13** > **2.14** > **2.15**?, ¿Por qué las reacciones del complejo de paladio **2.14** con un exceso de reactivo organolitiado dan paladio metal y **2.24** o **2.25**, mientras que las reacciones análogas del complejo de platino **2.15** conducen a los derivados **2.26** y **2.27**?

Con el objeto de obtener respuestas a las preguntas planteadas en el párrafo anterior y teniendo en cuenta que, en ausencia de impedimentos estéricos, un nucleófilo ataca generalmente al átomo del electrófilo que más contribuya a su LUMO, realizamos cálculos DFT no solo para comparar la composición de los LUMOs de los electrófilos (los complejos de metales del grupo 10) sino también sus energías, debido a que cuanto menor sea la energía de sus respectivos LUMOs más predispuestos estarán estos complejos a recibir un ataque nucleofílico.

En la Figura 4.26 se muestran los orbitales moleculares frontera de **2.13**, **2.14** y **2.15** y sus energías. Las contribuciones de los orbitales atómicos a los orbitales frontera (Tabla 4.3) se obtuvieron usando el método de análisis de población Ros-Shuit.⁸⁴ Los LUMOs están compuestos principalmente por orbitales de metal, germanio, fósforo y cloro. Casi sin excepción, sus solapamientos interatómicos (M–Ge, M–P, M–Cl y Ge–Cl) tienen carácter antienlazante, por lo tanto, lo esperado tras la adición de un nucleófilo a **2.13**, **2.14** y **2.15** es la ruptura de uno (o el debilitamiento de varios) de sus enlaces M–Ge, M–P, M–Cl y Ge–Cl. Curiosamente, la contribución mayoritaria a los LUMOs no proviene del átomo metálico (22% para **2.13**, 17% para **2.14** y 17% para **2.15**) sino del átomo de germanio (25% para **2.13**, 31% para **2.14** y 26% para **2.15**). Además, cabe destacar que, en **2.13**, **2.14** y **2.15**, el átomo metálico tiene una protección estérica importante proveniente de los *tert*-butilos de los grupos fosfano. Los datos obtenidos mediante cálculos DFT explican que sea el átomo de germanio de estos compuestos el que reciba el ataque de los nucleófilos utilizados. El hecho de que el LUMO de **2.15** tenga asociada una energía mayor (0.43 eV) que los LUMOs de **2.13** (0.03 eV) y **2.14** (0.05 eV) justifica que **2.15** sea menos reactivo (no reacciona, por ejemplo, con nucleófilos de fortaleza media como el agua

o el metanol) que **2.13** y **2.14**. Los HOMOs de estos tres complejos tienen una contribución pequeña del átomo metálico y están localizados en los átomos del fragmento $C_6H_4N_2$, siendo los átomos de nitrógeno los mayores contribuyentes. Esto explica que, por ejemplo, los átomos de nitrógeno participen en los enlaces de hidrógeno $GeO-H\cdots N$ que interconectan las dos moléculas de **2.14** en estado sólido (Figura 4.20).

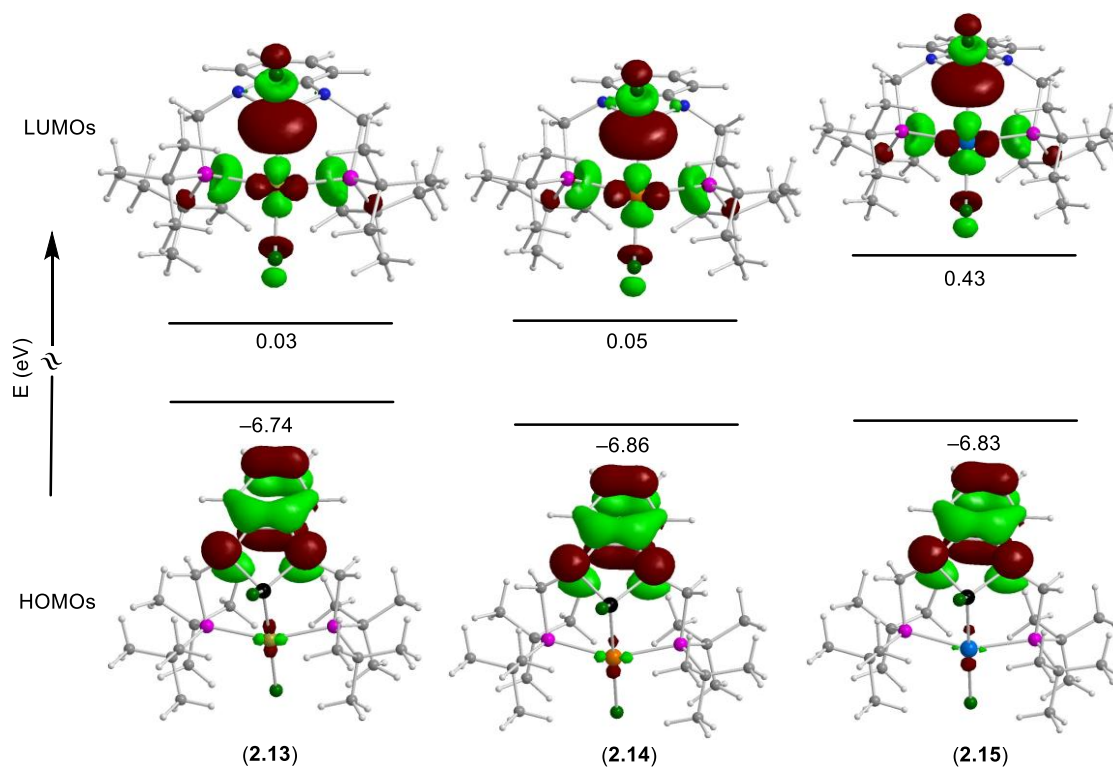


Figura 4.26. Orbitales moleculares frontera de los compuestos **2.13**, **2.14** y **2.15** (código de colores para cada tipo de átomo: verde claro, Ni; naranja, Pd; azul, Pt; rosa, P; verde oscuro, Cl; azul oscuro, N; gris oscuro, Ge; gris claro, H)

Tabla 4.3. Contribuciones de los orbitales atómicos (%) a los LUMOs de los complejos **2.13**, **2.14**, **2.15**, **2.20** y **2.21** (Ros-Schuit)

Complejo	M	Ge	P1	P2	Cl1	Cl2
2.13	22	25	13	13	6	9
2.14	17	31	12	12	5	9
2.15	17	26	14	14	6	9
2.20	18	21	15	15	4	
2.21	21	12	17	17	4	

Para saber más sobre los factores que influyen en la diferente reactividad de los monometilgerminderivados **2.20** y **2.21** con metillitio (y también de **2.22** y **2.23** con fenillitio), calculamos sus orbitales frontera (Figura 4.27). En este caso, el LUMO de **2.21** tiene una mayor contribución del átomo metálico (21 %) que el de **2.20** (18 %) y una contribución mucho más pequeña del átomo de germanio (12 %) que el de **2.20** (21 %). Por lo tanto, **2.20** tiene una mayor predisposición para recibir un ataque nucleofílico en el átomo de germanio que **2.21**, como así

ocurre en las reacciones de **2.20** con metilitio y fenilitio, que dan **2.24** y **2.25**, rompiendo la interacción Ge–Pd (que presenta un solapamiento antienlazante en su LUMO), mientras que en el caso de **2.21** el nucleófilo ataca al átomo metálico, sustituyendo el ligando cloruro para dar **2.26** y **2.27**.

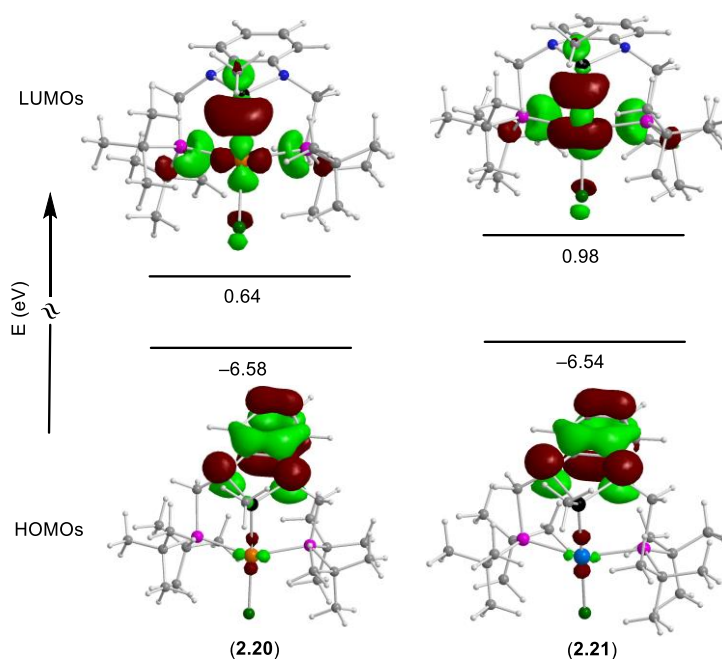
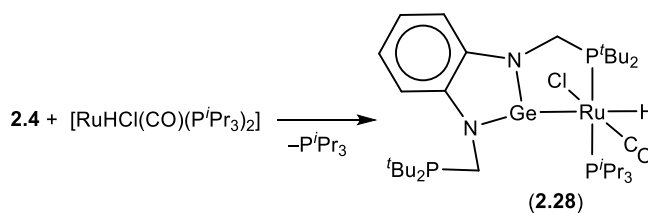


Figura 4.27. Orbitales moleculares frontera de los compuestos **2.20** y **2.21** (código de colores para cada tipo de átomo: naranja, Pd; azul, Pt; rosa, P; verde oscuro, Cl; azul oscuro, N; gris oscuro, Ge; gris C; gris claro, H)

Reactividad de **2.4** con $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$

El complejo coordinativamente insaturado de rutenio(II) $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, que ya ha demostrado tener una química derivada muy interesante,⁸⁵ reaccionó rápidamente con **2.4** a temperatura ambiente para dar $[\text{RuHCl}(\text{CO})\{\kappa^2\text{Ge}, P\text{-Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ (**2.28**) y tris(isopropil)fosfano libre (Esquema 4.13). Sus espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y su espectro de IR indican que **2.28** contiene un ligando hidruro ($\delta_{\text{H}} = -8.73$ ppm (dd, $J_{\text{H-P}} = 21.6$ y 16.3 Hz); Figura A1.34 del Apéndice 6.1) y un carbonilo ($\nu_{\text{CO}} = 1916$ (s) cm^{-1}) además de tres grupos fosfano ($\delta_{\text{P}} = 99.9$ (d), 66.2 (d), 16.0 (s) ppm). Dos de ellos se acoplan fuertemente el uno con el



Esquema 4.13. Síntesis del compuesto **2.28**

otro ($J_{P-P} = 243.0$ Hz) (Figura 4.28). El desplazamiento químico elevado al que aparecen las señales de estos dos fósforos y el fuerte acoplamiento que presentan permiten deducir que ambos están coordinados al metal y que además están *trans* uno con respecto al otro. No obstante, estas técnicas no nos permitieron determinar su estructura molecular, que finalmente se obtuvo mediante DRX (Figura 4.29).

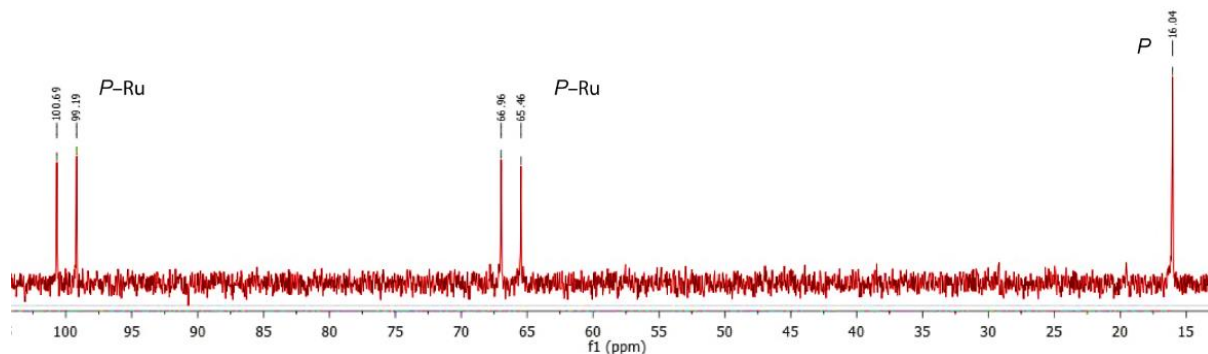


Figura 4.28. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.28**

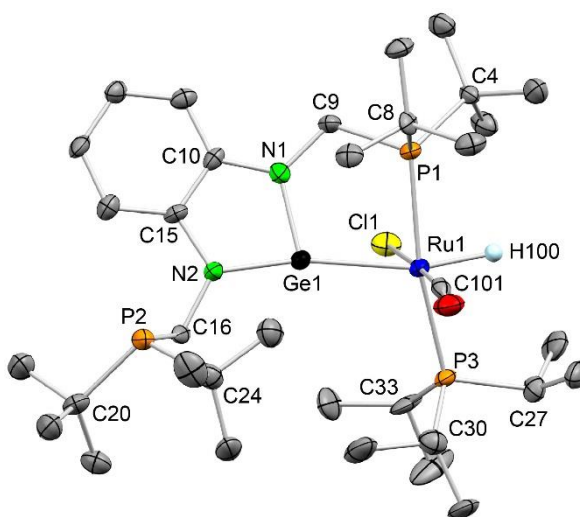


Figura 4.29. Estructura de DRX de **2.28** (elipsoides térmicos al 35%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias(Å) y ángulos ($^{\circ}$): Ru1–C101 1.83(1), Ru1–Cl1 2.498(3), Ru1–P1 2.413(2), Ru1–P3 2.386(2), Ru1–Ge1 2.434(1), Ge1–N1 1.838(8), Ge1–N2 1.838(7), P1–C4 1.912(9), P1–C8 1.88(1), P1–C9 1.857(9), P2–C16 1.88(1), P2–C20 1.92(1), P2–C24 1.89(1), P3–C27 1.86(1), P3–C30 1.87(1), P3–C33 1.85(1), N1–C9 1.45(1), N1–C10 1.38(1), N2–C15 1.41(1), N2–C16 1.48(1), C10–C15 1.41(1); P1–Ru1–Ge1 81.06(6), P1–Ru1–Cl1 86.01(8), P1–Ru1–C101 95.9(3), P1–Ru1–P3 168.85(9), P3–Ru1–Ge1 108.11(7), P3–Ru1–Cl1 89.42(8), P3–Ru1–C101 89.0(3), Cl1–Ru1–Ge1 79.59(7), Cl1–Ru1–C101 177.3(3), C101–Ru1–Ge1 98.8(3), N1–Ge1–N2 86.2(3), N1–Ge1–Ru1 106.1(2), N2–Ge1–Ru1 166.5(2)

Curiosamente, en **2.28**, el ligando germileno no se encuentra insertado en el enlace Ru–Cl; de hecho, es el primer caso en el que el compuesto **2.4** se coordina como germileno y no se inserta en un enlace M–Cl o M–M. En la Figura 4.29 se observa la hexacoordinación octaédrica del átomo de rutenio y que **2.4** se coordina quelato a través de su átomo de germanio y uno de sus grupos fosfano. Como sugirieron sus espectros de RMN, los dos átomos de fósforo coordinados están *trans* uno con respecto del otro y *cis* con respecto al ligando hidruro (que está

trans al germileno). La corta longitud de los brazos laterales de **2.4** impide que el fragmento germileno se coordine al átomo de rutenio de la forma simétrica esperada, estando el anillo formado por la agrupación de átomos GeNCPRu muy tensionado. Esto provoca que (a) a pesar de que el átomo de rutenio está en el plano GeN₂C₆H₄, también está prácticamente alineado con el enlace Ge–N (Ru1–Ge1–N2 166.5(2)°), lo que conlleva a que el entorno del átomo de germanio tenga una inusual forma de T; (b) la distancia Ru1–P1 (2.413(2) Å) es apreciablemente más larga que la distancia Ru1–P3 (2.386(2) Å); y (c) la longitud del enlace Ru–Ge (2.434(1) Å), que no puede compararse con la de ningún otro complejo de rutenio que contenga este tipo de ligandos coordinados como germilenos debido a que no se ha publicado ningún ejemplo hasta el momento, es mayor que la distancia Ru–Ge en el complejo [RuCl{κ³P,Ge,*P*-GeCl(C₆H₄PPh₂)₂}(PPh₃)] (2.3906(5) Å), que contiene un ligando clorogermilo PGeP.⁸⁶ Además, también cabe destacar que el ángulo Ru1–Ge1–N2 de **2.28** (166.5(2)) sea tan abierto, ya que el ángulo más abierto que se ha publicado hasta ahora para un átomo de germanio tricoordinado es de 159.8(1) y pertenece al complejo [WHCl{κ²Ge,*P*-Ge(CH₂PMe₂)Ar}(PMe₃)₃] (Ar = 2,6-(trip)₂C₆H₃); trip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂), que además contiene un germilenofosfano como ligando.⁸⁷

Debido a que la coordinación asimétrica del ligando germileno de **2.28** difiere considerablemente de la coordinación simétrica de otros germilenos no estabilizados cuando actúan como ligandos terminales,^{54,77,88,89,90} decidimos realizar un estudio de orbitales moleculares para saber más sobre las razones de la asimetría de la coordinación de **2.4** en **2.28**

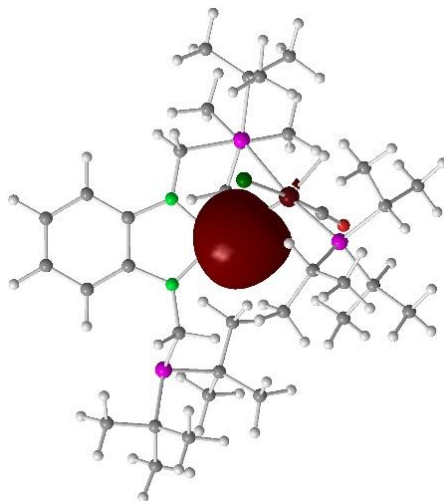


Figura 4.30. Orbital molecular responsable del enlace Ge–Ru de **2.28** (HOMO–86)

y sobre la naturaleza del enlace entre sus átomos de germanio y rutenio. Los datos obtenidos (NBO) indican que el orbital responsable del enlace Ge–Ru es el HOMO–86 (Figura 4.30), que tiene carácter σ y su energía (–16.65 eV) es muy inferior a la del HOMO (–7.56 eV). Su composición, 69.32% Ge (81.45% s, 18.54% p, 0.01% d) y 30.68% Ru (18.00% s, 61.00% p, 21.00% d), indica que **2.4** utiliza mayoritariamente los electrones del átomo de germanio para la formación del enlace Ge–Ru. La gran contribución del orbital atómico 4s del germanio, que no

tiene orientación preferente debido a su forma esférica, al HOMO-86 del compuesto **2.28** implica que el enlace entre los átomos de germanio y de rutenio no se ve afectado por la disposición asimétrica del fragmento germileno. De hecho, la baja energía del orbital HOMO-86 indica que el solapamiento es bastante eficaz. También cabe destacar que **2.4** no se comporta como un ligando π acceptor en **2.28**, ya que no se han encontrado orbitales moleculares característicos de solapamientos π entre los átomos de germanio y rutenio.

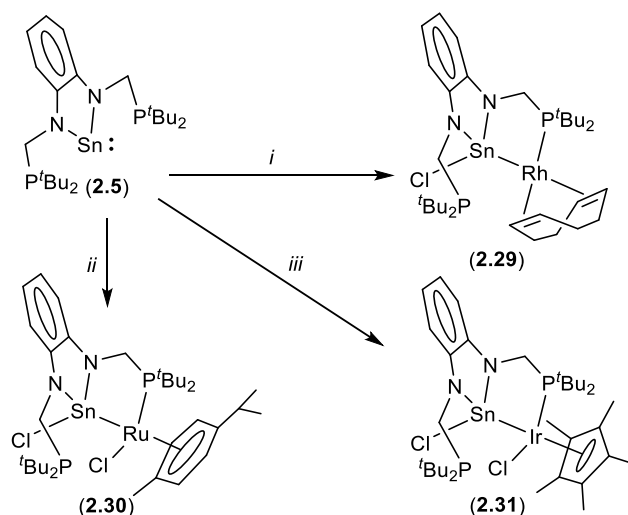
Reactividad de **2.5** con complejos de metales de transición

Animados por los resultados obtenidos en los estudios de reactividad del germileno PGeP **2.4** con complejos de metales de transición, decidimos investigar también la química de coordinación del estannileno PSnP **2.5**. De esta manera, por comparación, podríamos establecer la influencia que el átomo E ejerce sobre la reactividad de los tetrilenos pincer $E(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (E = Ge, Sn) con determinados complejos de metales de transición.

Sin embargo, la mayor parte de las reacciones ensayadas, que involucraban los mismos reactivos metálicos estudiados en reacciones con el germileno **2.4** y muchos otros, dieron lugar a productos muy inestables frente al aire y la humedad (incluso trabajando en caja seca con disolventes y reactivos excepcionalmente secos) o a mezclas que no pudieron ser separadas satisfactoriamente. La inestabilidad de los derivados metálicos del estannileno **2.5** ha de estar debida a la labilidad de los enlaces Sn-N y Sn-Cl, mucho más polares (y por lo tanto, hidrolizables) que los enlaces Ge-N y Ge-Cl, y también al mayor tamaño del átomo de estaño, que ha de dificultar aún más la coordinación de los grupos fosfano al átomo metálico debido a la corta longitud de los grupos $\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$.

Las reacciones que se describen a continuación son las únicas de las que conseguimos aislar productos de reacción puros derivados del estannileno **2.5**.

El tratamiento de **2.5** con los complejos dímeros $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cym})_2]$ e $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cp}^*)_2]$, en relación molar 1:0.5, nos permitió obtener como únicos productos de reacción los compuestos $[\text{Rh}\{\kappa^2\text{Sn},P\text{-SnCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (**2.29**), $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{Sn},P\text{-SnCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cym})]$ (cym = *p*-cimeno) (**2.30**), e $[\text{IrCl}\{\kappa^2\text{Sn},P\text{-SnCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{Cp}^*)]$ (**2.31**), respectivamente (Esquema 4.14).



Esquema 4.14. Síntesis de los compuestos **2.29–2.31** ($i = \frac{1}{2} [Rh_2(\mu-Cl)_2(cod)_2]$; $ii = \frac{1}{2} [Ru_2Cl_2(\mu-Cl)_2(cym)_2]$; $iii = \frac{1}{2} [Ir_2Cl_2(\mu-Cl)_2(Cp^*)_2]$)

Los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **2.29–2.31** (Figuras 4.31–4.33) muestran dos señales inequivalentes para sus átomos de fósforo, desacopladas la una de la otra, y en los tres casos se observan satélites de estaño, con constantes de acoplamiento J_{P-Sn} menores (en el rango de 259–523 Hz) que la observada en **2.5** (647 Hz). Curiosamente, la constante de acoplamiento J_{P-Sn} asociada a la señal del átomo de fósforo no coordinado (situada a un desplazamiento químico menor), $J_{P-Sn} = 523$ (**2.29**), 494 (**2.30**) y 350 (**2.31**) Hz, es para estos complejos mayor que la asociada al átomo de fósforo coordinado al centro metálico (situada a un desplazamiento químico mayor), $J_{P-Sn} = 222$ (**2.29**), 443 (**2.30**) y 259 (**2.31**) Hz. Debido a que una $^3J_{P-Sn}$ debería ser menor que una *cis* $^2J_{P-Sn}$,⁷⁰ estos resultados sugieren que existe en estos complejos una interacción $Sn \cdots P$ entre los átomos de fósforo no coordinados y el átomo de estaño similar a la descrita en el compuesto **2.5**. Además, los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ (Figuras A1.35–1.37 del Apéndice 6.1) son coherentes con las estructuras representadas en el Esquema 4.14.

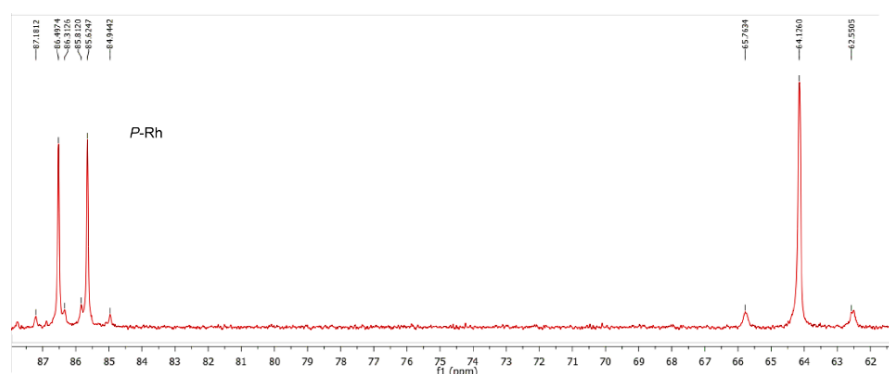


Figura 4.31. Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **2.29**

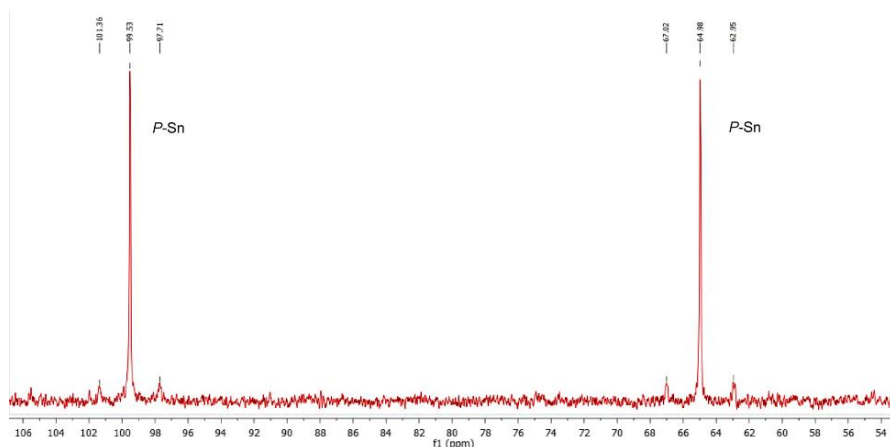


Figura 4.32. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.30**

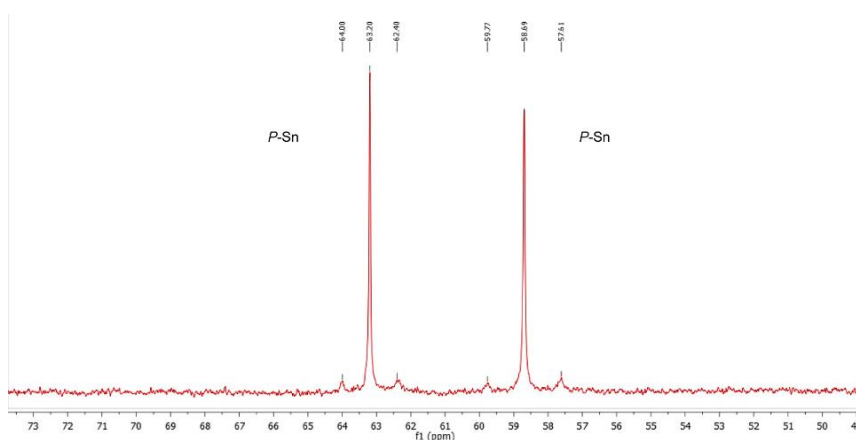


Figura 4.33. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **2.31**

La estructura en estado sólido de **2.30** se determinó mediante DRX (Figura 4.34). En ella se observa la inserción de **2.5** en el enlace Cl–Ru y la coordinación bidentada $\kappa^2\text{Sn},\text{P}$ del ligando estannilo resultante. Productos de inserción de estannilenos en enlaces M–Cl ya se han observado con anterioridad ($\text{M} = \text{Rh},^{70\text{b}} \text{Ir},^{70\text{b}} \text{Ge},^{70\text{c}} \text{Sn},^{70\text{c}} \text{Au}^{70\text{b},88}$). El complejo de rutenio **2.30** tiene una geometría de piano de tres patas pseudo-octaédrica, ya vista en cientos de complejos de rutenio(II) derivados de arenos.⁹¹ Además, la distancia Ru–Sn en **2.30** (2.5716(6) Å) es comparable a las de otros complejos de rutenio que contienen ligandos estannileno.⁹² La característica más interesante de esta estructura es que la distancia entre el átomo de estaño y el átomo de fósforo no coordinado (Sn1–P2 3.360(3) Å) es solo 0.047 Å más larga que la distancia Sn1...P2 de **2.5** (para el que, como se ha descrito con anterioridad, se ha demostrado de forma teórica la existencia de una interacción débil Sn...P).

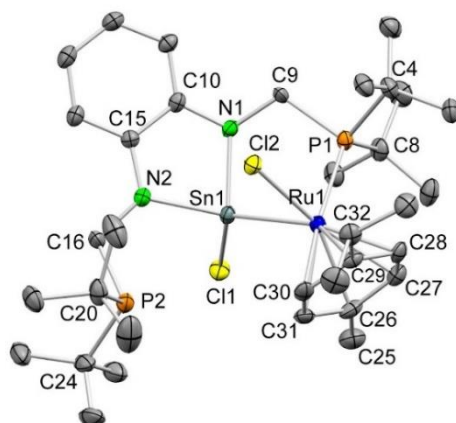


Figura 4.34. Estructura de DRX de **2.30** (elipsoides térmicos al 30%, los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad). Selección de distancias(Å) y ángulos (°): Ru1–C(areno)_{prom} 2.24(6), Ru1–Cl2 2.410(2), Ru1–P1 2.398(2), Ru1–Sn1 2.5716(6), Sn1–P2 3.360(3), Sn1–N1 2.067(5), Sn1–N2 2.043(5), Sn1–Cl1 2.463(2), P1–C4 1.907(7), P1–C8 1.904(7), P1–C9 1.871(6), P2–C16 1.854(6), P2–C20 1.887(8), P2–C24 1.877(8), N1–C9 1.444(8), N1–C10 1.390(8), N2–C15 1.391(8), N2–C16 1.459(8), C10–C15 1.424(9), C–C(areno)_{prom} 1.41(2), C25–C26 1.50(1), C29–C32 1.52(1), P1–Ru1–Sn1 81.91(4), N1–Sn1–N2 80.8(2), N1–Sn1–Cl1 109.7(2), N2–Sn1–Cl1 95.2(2), N1–Sn1–Ru1 100.3(1), N2–Sn1–Ru1 141.1(2), Cl1–Sn1–Ru1 119.98(4)

Un estudio de DFT de **2.30**, en particular, un análisis de interacciones débiles dador-aceptor (NBO), reveló que el orbital que contiene el par de electrones del átomo de fósforo no coordinado está involucrado en un solapamiento con un orbital $\sigma^*(\text{Sn}-\text{N})$ (Figura 4.35) y, además, que la energía de estabilización de esta interacción no es despreciable, 12.20 kcal mol⁻¹. Por lo tanto, esta interacción en **2.30** es similar a la interacción P...Sn de **2.5** y explica la proximidad del átomo de fósforo no coordinado al átomo de estaño y también el alto valor de la constante de acoplamiento $J_{\text{P-Sn}}$ (494 Hz) asociada al átomo de fósforo no coordinado de **2.30**. Estos cálculos también sugieren que las altas constantes de acoplamiento entre los átomos de fósforo no coordinados y los átomos de estaño medidas en los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los compuestos **2.29** y **2.31** también son resultado de interacciones débiles P...Sn.

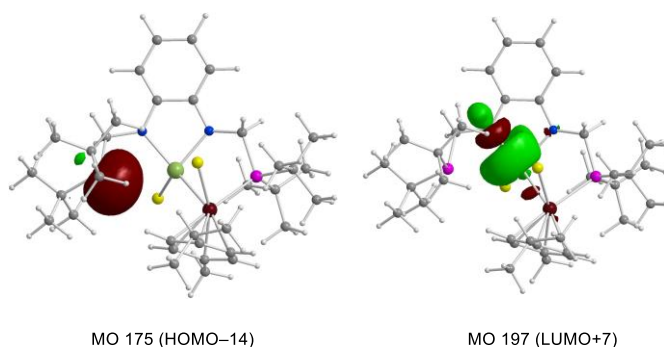


Figura 4.35. Orbital lleno del átomo de fósforo sin coordinar (izquierda) y orbital $\sigma^*(\text{Sn}-\text{N})$ vacío (derecha) responsables de la interacción débil dador-aceptor P...Sn de **2.30** (análisis NBO)

3.3. CONCLUSIONES

Del trabajo que aparece descrito en el segundo capítulo de esta tesis doctoral podemos extraer las siguientes conclusiones:

Se han preparado los tetrilenos pincer PEP $E(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($E = \text{Ge}$ (**2.4**), Sn (**2.5**)) que poseen un grupo $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ de longitud corta, muy básico y voluminoso, unido a cada átomo de nitrógeno. También hemos intentado preparar el silileno pincer PSiP análogo a **2.4** y **2.5** por reducción de los silanos $\text{SiCl}_2(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.1**), $\text{SiHCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.2**) y $\text{SiH}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.3**); sin embargo, ninguno de nuestros intentos ha tenido éxito, probablemente porque el gran volumen de los brazos laterales $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ obstaculiza la interacción del agente reductor con el átomo de silicio.

Las estructuras de la familia de tetrilenos PEP $E(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($E = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) se han estudiado mediante cálculos DFT. Estos estudios han revelado que la conformación más estable de los compuestos con $E = \text{Ge}$ y Sn tiene los átomos de fósforo muy próximos al átomo E , ligeramente desplazados del plano $\text{ENCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$, mientras que en el caso de las moléculas con $E = \text{C}$ y Si , la conformación más estable tiene los átomos de fósforo situados a uno de los lados del plano $\text{ENCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$ y alejados del átomo E . Además, se han identificado los orbitales involucrados en las interacciones débiles dador-aceptor entre los átomos de fósforo y germanio y se ha confirmado que estas interacciones están más favorecidas al bajar el elemento E en la tabla de períodos.

El estudio de la reactividad del germileno **2.4** con complejos de metales de transición ha demostrado la gran tendencia que el átomo de germanio de este germileno tiene a insertarse en (a) enlaces $\text{M}-\text{Cl}$, comprobado para $\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, generando derivados clorogermilo unidos al átomo metálico a través del átomo de germanio y de uno ($\kappa^2\text{P}, \text{Ge}$) o dos ($\kappa^3\text{P}, \text{Ge}, \text{P}$) de sus átomos de fósforo, y (b) enlaces $\text{M}-\text{M}$, como se observa en los productos de las reacciones de **2.4** con los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, que son compuestos binucleares de manganeso (**2.6**) y cobalto (**2.7**) con el germileno actuando de puente entre los átomos metálicos. En contraste con estos resultados, la reacción que condujo al complejo de rutenio **2.28** es el primer y único ejemplo en el que el germileno **2.4** termina coordinado como germileno y no como germilo (no se inserta en el enlace $\text{Ru}-\text{Cl}$).

Hemos probado que la reactividad frente a nucleófilos de los complejos clorogermilo de níquel (**2.13**), paladio (**2.14**) y platino (**2.15**) está centrada en su átomo de germanio debido a dos factores: (a) la mayor contribución a los LUMOs de estos compuestos proviene de sus átomos de germanio y (b) mientras que sus átomos de germanio están considerablemente expuestos a ataques externos, sus átomos metálicos están protegidos estéricamente por los *tert*-butilos de los grupos $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$. Sin embargo, el éxito en la síntesis de los diorganogermilos de platino **2.26** y **2.27** indica que los brazos laterales $\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2$, además de incrementar el carácter dador del ligando clorogermilo y estabilizar sus complejos protegiendo sus centros metálicos, no inhiben por completo la reactividad del átomo metálico.

Los resultados de la reactividad del estannileno PSnP **2.5** con complejos de metales de transición permiten concluir que, de forma análoga al germileno **2.4**, este estannileno tiene una gran tendencia a insertarse en enlaces M–Cl, formando un ligando cloroestannilo que, a diferencia del ligando clorogermilo (que generalmente se coordina de forma pincer κ^3P,Ge,P), tiene una mayor predisposición a coordinarse como quelato κ^2P,Sn , posiblemente porque el estaño es más grande que el germanio.

Estudios de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y de DRX de los complejos clorogermilo de rodio (**2.8**) e iridio (**2.11**) y cloroestannilo de rodio (**2.29**), rutenio (**2.30**) e iridio (**2.31**), en los que el ligando se coordina κ^2P,E , han determinado la existencia de una interacción entre el átomo de fósforo no coordinado a metal y el átomo E (están próximos entre sí). Un análisis de las interacciones débiles dador-aceptor (NBO) en los compuestos **2.11** y **2.30** ha confirmado que existe una interacción no despreciable entre el orbital que contiene el par de electrones del átomo de fósforo sin coordinar y el LUMO de la molécula, al que principalmente contribuye el átomo E y tiene carácter $\sigma^*(E-N)$, y que, como sucede en **2.4** y **2.5**, estas interacciones son las responsables de la conformación más estable de estos compuestos.

La mayor parte de los estudios de reactividad del estannileno **2.5**, que han involucrado los mismos reactivos metálicos utilizados en reacciones con el germileno **2.4** y muchos otros, han dado lugar a productos muy inestables frente al aire y la humedad o a mezclas que no pudieron ser separadas satisfactoriamente. Esta inestabilidad parece estar relacionada con la mayor labilidad de los enlaces Sn–N y Sn–Cl y con el mayor tamaño del átomo de estaño, que dificulta aún más la coordinación de los brazos laterales $CH_2P^tBu_2$ al átomo metálico

4. PARTE EXPERIMENTAL

Procedimientos generales

Todos los disolventes utilizados fueron secados y destilados bajo atmósfera de argón inmediatamente antes de ser usados. Todas las reacciones, manipulaciones y separaciones cromatográficas se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, utilizando técnicas de caja seca y/o Schlenk-línea de vacío. Los productos de reacción se secaron a vacío durante varias horas antes de ser pesados y analizados y se almacenaron en caja seca. Los compuestos σ - $\{N(H)CH_2P^tBu_2\}_2C_6H_4$,⁹³ $[M_2(\mu-Cl)_2(cod)_2]$ ($M = Rh$,⁹⁴ Ir^{95}), $[MnBr(CO)_5]$ ⁹⁶ y $[RuHCl(CO)(P^tPr_3)_2]$ ⁹⁷ se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en la literatura. Todos los demás reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales.

Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos

Análisis elemental

Los análisis de C, H y N (%) se llevaron a cabo con un microanalizador PERKIN ELMER 2400.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se registraron en disolución en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER FT PARAGON 1000, utilizando celdas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Se barrió en la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la vibración de tensión del enlace CO (carbonilo metálico). El error en la determinación de las absorciones es de $\pm 2 cm^{-1}$.

Espectrometría de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se registraron a 293 K en espectrómetros BRUKER DPX-300, BRUKER AV-300, BRUKER AV-400 y BRUKER NAV-400. Se emplearon tubos de 5mm y la señal de deuterio del disolvente como ajuste interno. Como referencias se emplearon: (a) la señal residual prótica del disolvente utilizado para espectros de 1H [$\delta(C_6HD_5) = 7.16 ppm$; $\delta(CHDCl_2) = 5.32 ppm$], (b) la propia del disolvente para espectros de ^{13}C [$\delta(C_6D_6) = 128.4 ppm$; $\delta(CD_2Cl_2) = 54.0 ppm$] y (c) referencias externas de $F_3B \cdot OEt_2$, H_3PO_4 acuoso (85 %), $SnMe_4$ en $CDCl_3$ y $SiMe_4$ en $CDCl_3$ para espectros de ^{11}B [$\delta = 0.0 ppm$], ^{31}P [$\delta = 0.0 ppm$], ^{119}Sn [$\delta = 0.0 ppm$] y ^{29}Si [$\delta = 0.0 ppm$], respectivamente. Las asignaciones de las señales de ^{13}C se realizaron con la ayuda de espectros DEPT-135. Los análisis de anchura de línea por simulación de espectros se desarrollaron con DNMR3,⁹⁸ trabajando dentro del programa SPINWORKS.⁹⁹ 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. Los espectros de los compuestos preparados en este trabajo se recogen en el Apéndice 6.1.

Difracción de rayos X

La toma de datos se realizó en un difractómetro de monocristal Oxford Diffraction Xcallibur Onyx Nova, usando la radiación $\text{CuK}\alpha$. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica, utilizando el algoritmo SCALE3 ABSPACK implementado en el programa CrysAlisPro RED.¹⁰⁰ Las estructuras se resolvieron con el programa SIR-97.¹⁰¹ Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con SHELXL.¹⁰² Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. El paquete de programas programa WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.¹⁰³ Las estructuras moleculares se dibujaron con el programa MERCURY.¹⁰⁴ Una selección de datos cristalográficos y de refinamiento de los cristales estudiados por DRX se recoge en el Apéndice 6.3.

Cálculos DFT, NBO y mecanísticos

Los cálculos DFT se realizaron utilizando el funcional wB97XD,¹⁰⁵ que incluye la segunda generación de la corrección de dispersión-interacción de Grimme.¹⁰⁶ Esta función reproduce fielmente la geometría de coordinación de compuestos de metales de transición y también corrige la sobreestimación sistemática de las distancias de no enlace que producen todas las funciones de densidad que no incluyen estimaciones de dispersión.¹⁰⁷ Para los átomos de Ge,¹⁰⁸ Sn,¹⁰⁸ Rh,¹⁰⁹ Ir,¹¹⁰ Ni,¹¹¹ Pd,¹⁰⁹ Pt¹¹⁰ y Ru¹⁰⁹ se utilizaron los potenciales de núcleo efectivos relativistas de Stuttgart-Dresden y sus bases asociadas (SDD). La base utilizada para los demás átomos fue la cc-pVTZ.¹¹² Todos los puntos estacionarios fueron optimizados en fase gas y confirmados como de mínimos o estados de transición mediante cálculos analíticos de frecuencias. Las energías electrónicas de las estructuras optimizadas se usaron para calcular las energías con corrección de punto cero y las contribuciones entálpicas y entrópicas vía cálculos de frecuencia vibracional. El análisis orbital se llevó a cabo dentro del marco NBO.^{23b} Las energías libres de solvatación se obtuvieron usando el modelo estándar de solvatación continua (CPCM).¹¹³ Todas las energías de Gibbs fueron calculadas a 298.15 K y 1.0 atm. Todos los cálculos se realizaron con Gaussian09.¹¹⁴

Cálculos QTAIM

Las estructuras de **1.2–1.5** se optimizaron inicialmente con funciones de onda relativistas utilizando el hamiltoniano escalar ZORA, el funcional de densidad PW91 y la base relativista QZ4P (para todos los átomos),³¹ todos ellos implementados en el paquete de programas ADF2012.³² Para los cálculos de estructuras electrónicas (en “single point calculations”) se utilizó un hamiltoniano relativista de cuatro componentes, que incluye términos de spin-orbita en

simetría de doble grupo, el funcional de densidad híbrido B1PW91 y la base QZ4P. Las funciones de onda obtenidas para el estado electrónico fundamental, que resultó ser el estable, se utilizaron para los cálculos QTAIM, que se llevaron a cabo mediante los programas AIMAll,³³ AIM2000³⁴ y DGrid³⁵. La precisión de las propiedades topológicas locales fue de 1.0×10^{-10} (a partir del gradiente de la densidad electrónica en los *pce*'s), mientras que para las propiedades topológicas integrales se situó finalmente en 1.0×10^{-4} (a partir de la Laplaciana de la densidad electrónica integrada).

Preparación y caracterización de los compuestos 1.1–1.5

HmapyBH₃ (1.1). Una disolución de BH₃ en THF (1.2 mL, 1 M en THF, 1.2 mmol) se añadió a una disolución de 2-(metilamino)piridina (102 µL, 1.0 mmol) en tolueno (1.5 mL) a –78 °C. La disolución incolora inicial se transformó en una disolución amarilla clara. La mezcla se agitó durante 1 h a –78 °C y se calentó a temperatura ambiente. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío, obteniéndose el compuesto **1.1** como un sólido blanco que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío (110 mg, 91%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₆H₁₁BN₂) C, 59.15 (59.08); H, 9.16 (9.09); N, 22.85 (22.97).

RMN de ¹H (C₆D₆, 400.54 MHz, 298 K): δ 8.12 (d, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 6.71 (t, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 6.24 (s, a, 1 H, NH), 5.82 (t, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 5.61 (d, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 3.11 (q, a, *J*_{H-11B} = 96 Hz, 3 H, BH₃), 1.90 (d, *J*_{H-H} = 5.2 Hz, 3 H, NMe) ppm; el cuatriplete ancho a 3.11 ppm colapsa en un singlete en el espectro de RMN de ¹H{¹¹B}.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 75.48 MHz, 293 K): δ 155.5 (s, C), 146.3 (s, CH), 139.0 (s, CH), 110.7 (s, CH), 106.1 (s, CH), 28.0 (s, Me) ppm.

RMN de ¹¹B (C₆D₆, 128.51 MHz, 298 K): δ –16.1 (q, *J*_{H-11B} = 95 Hz) ppm; esta señal se transforma en un singlete en el espectro de RMN de ¹¹B{¹H}.

[Rh(κ³N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (1.2). K[N(SiMe₃)₂] (0.4 mL, 0.5 M en tolueno, 0.20 mmol) se añadió sobre una disolución de **1.1** (19 mg, 0.16 mmol) en tolueno (7 mL). La suspensión amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación se añadió [Rh₂(μ-Cl)₂(cod)₂] (39 mg, 0.08 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h. La suspensión amarilla inicial se transformó en una suspensión naranja, que se filtró desechando el sólido (KCl). El disolvente del filtrado se eliminó a vacío, dando lugar a un sólido naranja que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío, correspondiente al compuesto **1.2** (41 mg, 77 %).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₁₄H₂₂BN₂Rh) C, 50.71 (50.64); H, 6.73 (6.68); N, 8.41 (8.44).

RMN de ¹H (C₆D₆, 400.54 MHz, 298 K): δ 7.73 (d, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 6.74 (t, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 6.25 (d, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 5.75 (t, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1 H, CH de mapy), 4.54 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 3.94 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 3.19 (m, 1 H, HBH₂), 2.47 (s, 3 H, Me), 2.74–1.59 (m, 8 H, 4 CH₂ de cod), –1.65 (s, ma, 2 H, RhH₂B) ppm; la señal muy ancha a –1.65 ppm se transforma en un singlete en el espectro de RMN de ¹H{¹¹B}.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.72 MHz, 300 K): δ 162.6 (s, C de mapy), 143.3 (s, CH de mapy), 134.8 (s, CH de mapy), 109.1 (s, CH de mapy), 105.9 (s, CH de mapy), 75.1 (s, 2 CH de cod), 72.07 (s, 2 CH de cod), 34.93 (s, NMe), 31.89 (s, 2 CH_2 de cod), 30.17 (s, 2 CH_2 de cod) ppm.

RMN de ^{11}B (C_6D_6 , 128.51 MHz, 298 K): δ -10.01 (q, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 87.4$ Hz, BH_3) ppm; esta señal se transforma en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

[Ir($\kappa^3\text{N,H,H-mapyBH}_3$)(cod)] (1.3). $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (0.2 mL, 0.5 M en tolueno, 0.10 mmol) se añadió a una disolución de **1.1** (12 mg, 0.10 mmol) en tolueno (5 mL). La suspensión amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación se añadió $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ (33 mg, 0.05 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h. La suspensión amarilla inicial se transformó en una suspensión marrón clara que se filtró desechando el sólido (KCl). El disolvente del filtrado se eliminó a vacío, precipitando un sólido marrón claro que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío, correspondiente al compuesto **1.3** (37 mg, 88%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{Ir}$) C, 39.96 (39.91); H, 5.31 (5.26); N, 6.58 (6.64).

RMN de ^1H (C_7D_8 , 400.54 MHz, 298 K): δ 7.64 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH de mapy), 6.69 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH de mapy), 6.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH de mapy), 5.77 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH de mapy), 5.02 (q, a, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 127$ Hz, 1 H, HBH_2), 4.31 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 3.47 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 2.61 (s, 3 H, NMe), 2.53–1.78 (m, 8 H, 4 CH_2 de cod), -3.34 (q, a, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 67$ Hz, 2 H, IrH_2B) ppm; los cuatripletos anchos a 5.02 y -3.34 ppm se transforman en un triplete ($J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz) y un doblete ($J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz), respectivamente, en el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_7D_8 , 100.72 MHz, 298 K): δ 164.1 (s, C de mapy), 143.1 (s, CH de mapy), 135.1 (s, CH de mapy), 109.4 (s, CH de mapy), 106.7 (s, CH de mapy), 59.1 (s, 2 CH de cod), 53.2 (s, 2 CH de cod), 34.34 (s, NMe), 32.9 (s, 2 CH_2 de cod), 31.0 (s, 2 CH_2 de cod) ppm.

RMN de ^{11}B (C_7D_8 , 128.51 MHz, 298 K): δ 0.6 (dt, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 127$ y 67 Hz, BH_3); esta señal se transforma en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

fac-[Mn($\kappa^3\text{N,H,H-mapyBH}_3$)(CO) $_3$] (1.4). $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (1.2 mL, 0.5 M en tolueno, 0.58 mmol) se añadió sobre una disolución de **1.1** (58 mg, 0.48 mmol) en THF (15 mL). La disolución amarilla resultante se agitó durante 30 min. A continuación se añadió sobre una disolución roja de $[\text{MnBr}(\text{MeCN})_2(\text{CO})_3]$ en acetonitrilo (preparada *in situ* agitando una disolución de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (132 mg, 0.48 mmol) en 20 mL de acetonitrilo a 50 °C durante 80 min y posterior concentración hasta aproximadamente 5 mL). La mezcla resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (3 x 5 mL). La disolución filtrada se llevó a sequedad para dar **1.4** como un sólido naranja (80 mg, 64%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_9H_{10}BN_2MnO_3$) C, 41.62 (41.59); H, 3.92 (3.88); N, 10.75 (10.78).

IR (tolueno): ν_{CO} 2040 (f), 1951 (mf, a) cm^{-1} .

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.54 MHz, 298 K): δ 7.21 (d, $J_{H-H} = 6.8$ Hz, 1H, CH de mapy), 6.52 (t, $J_{H-H} = 6.8$ Hz, 1H, CH de mapy), 6.14 (d, $J_{H-H} = 6.8$ Hz, 1H, CH de mapy), 5.56 (t, $J_{H-H} = 6.8$ Hz, 1H, CH de mapy), 4.31 (q, a, $J_{H-B} = 129$ Hz, 1 H, HBH_2), 3.27 (s, 3 H, NMe), -10.17 (q, a, $J_{H-B} = 71$ Hz, 2 H, MnH_2B) ppm; las señales anchas a 4.31 y -10.17 ppm se transforman en dos singletes anchos en el espectro de RMN de $^1H\{^{11}B\}$.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 300 K): δ 222.4 (s, a, 2 CO), 219.1 (s, a, CO), 162.3 (s, C de mapy), 141.1 (s, CH de mapy), 134.4 (s, CH de mapy), 110.3 (s, CH de mapy), 105.0 (s, CH de mapy), 45.0 (s, NMe), ppm.

RMN de ^{11}B (C_6D_6 , 128.51 MHz, 298 K): δ 17.4 (dt, $J_{H-^{11}B} = 129$ y 71 Hz, BH_3) ppm; esta señal se transforma en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}B\{^1H\}$.

***fac*-[RuH(κ^3N,H,H -mapyBH $_3$)(CO)(P i Pr $_3$)] (1.5).** K[N(SiMe $_3$) $_2$] (0.2 mL, 0.5 M en tolueno, 0.10 mmol) se añadió a una disolución de 1.1 (9.8 mg, 0.08 mmol) en tolueno (7 mL). La suspensión amarilla resultante se agitó durante 30 min. A continuación se añadió [RuHCl(CO)(P i Pr $_3$) $_2$] (39 mg, 0.08 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 20 min a temperatura ambiente. La suspensión amarilla inicial se transformó en una suspensión marrón clara, que se filtró desechando el sólido (KCl). El disolvente del filtrado se concentró hasta aproximadamente 1 mL y se almacenó a -20 °C durante 24 h, lo que proporcionó cristales amarillos del compuesto 1.5, que se aislaron por decantación, se lavaron con hexano frío (1 mL) y se secaron a vacío (22 mg, 66%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{16}H_{32}BN_2OPRu$) C, 46.74 (46.72); H, 7.87 (7.84); N, 6.78 (6.81).

IR (tolueno): ν_{CO} 1933 (f) cm^{-1} .

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.54 MHz, 298 K): δ 7.57 (d, $J_{H-H} = 7.4$ Hz, CH de mapy), 6.61 (t, $J_{H-H} = 7.4$ Hz, CH de mapy), 6.36 (d, $J_{H-H} = 7.4$ Hz, CH de mapy), 5.63 (t, $J_{H-H} = 6.8$ Hz, CH de mapy), 4.45 (q, a, $J_{H-B} = 113$ Hz, 1 H, HBH_2), 3.70 (s, 3 H, NMe), 2.00 (m, 3 H, 3 CH de P i Pr $_3$), 1.18 (m, 18 H, 6 CH $_3$ de P i Pr $_3$), -4.35 (q, a, $J_{H-B} = 65$ Hz, 1 H, RuHB), -6.52 (q, a, $J_{H-B} = 65$ Hz, 1 H, RuHB), -11.68 (d, $J_{H-P} = 24$ Hz, 1 H, RuH ppm; las señales anchas a 4.45, -4.35 y -6.52 ppm colapsan en un triplete ($J_{H-H} = 8.0$ Hz), un singlete ancho y en un doblete ($J_{H-H} = 8.0$ Hz), respectivamente, en el espectro de RMN de $^1H\{^{11}B\}$.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.62 MHz, 300 K): δ 162.3 (s, C de mapy), 142.9 (s, CH de mapy), 134.2 (s, CH de mapy), 109.6 (s, CH de mapy), 103.8 (s, CH de mapy), 47.3 (s, NMe), 27.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 22.9$, CH de P^iPr_3), 20.1 (s, CH_3 de P^iPr_3) Hz ppm.

RMN de ^{11}B (C_6D_6 , 128.51 MHz, 298 K): δ 9.2 (dt, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 113$ y 65 Hz, BH_3) ppm; esta señal se transforma en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 128.51 MHz, 298 K): δ 80.3 (s) ppm.

Preparación y caracterización de los compuestos 2.1–2.31

$\text{SiCl}_2(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.1). BuLi (1.5 mL, 1.6 M en hexano, 2.4 mmol) se añadió a una disolución de *o*- $\{\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (485 mg, 1.1 mmol) en dietiléter (20 mL) a -78 °C. La suspensión gris resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió SiCl_4 (0.13 mL, 1.1 mmol) y la suspensión naranja amarillenta resultante se agitó durante 18 h. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (3 x 10 mL). La disolución filtrada se llevó a sequedad para dar **2.1** como un sólido amarillo claro (290 mg, 49%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}$) C, 55.40 (55.27); H, 8.56 (8.50); N, 5.30 (5.37).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.96 (s, 4 H, 4 CH de C_6H_4), 3.51 (s, 4 H, 4 CH de 2 PCH₂), 1.11 (d, $J_{\text{H-P}} = 11.9$ Hz, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^iBu) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 138.2 (s, C de C_6H_4), 138.1 (s, C de C_6H_4), 119.0 (s, 2 CH de C_6H_4), 109.1 (s, 2 CH de C_6H_4), 37.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 18.1$ Hz, 2 CH_2 de 2 PCH₂), 31.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 22.1$ Hz, 4 C de 4 ^iBu), 29.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 13.1$ Hz, 12 CH_3 de 4 ^iBu) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 14.4 (s) ppm.

RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 79.6 MHz, 293 K): δ -29.2 (s, a) ppm.

$\text{SiHCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.2). BuLi (6.5 mL, 1.6 M en hexano, 10.4 mmol) se añadió a una disolución de *o*- $\{\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.20 g, 5.2 mmol) en dietiléter (30 mL) a -78 °C. La suspensión gris resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió HSiCl_3 (0.55 mL, 5.2 mmol) y la suspensión naranja clara resultante se agitó durante 18 h. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (2 x 20 mL). La disolución filtrada se llevó a sequedad para dar **2.2** como un sólido blanco (1.82 g, 72%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Si}$) C, 59.31 (59.18); H, 9.36 (9.31); N, 5.69 (5.75).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz, 293 K): δ 7.32 (t, $J_{\text{H-P}} = 9.7$ Hz, 1 H, SiH), 7.03–7.01 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 6.84–6.82 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 3.56 (dd, $J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 3.1$ Hz, 2 H, 2 CH

de PCH₂), 3.31 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.09 (d, $J_{H-P} = 11.4$ Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 1.04 (d, $J_{H-P} = 11.0$ Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K) δ 139.9 (s, C de C₆H₄), 139.8 (s, C de C₆H₄), 119.0 (s, 2 CH de C₆H₄), 108.7 (s, 2 CH de C₆H₄), 37.7 (d, $J_{C-P} = 12.1$ Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 32.4 (d, $J_{C-P} = 22.1$ Hz, 2 C de 2 ^tBu), 31.9 (d, $J_{C-P} = 18.1$ Hz, 2 C de 2 ^tBu), 29.6 (m, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 162.0 MHz, 293 K): δ 18.0 (s) ppm.

RMN de ¹⁹Si{¹H} (C₆D₆, 79.6 MHz, 293 K): δ -30.7 (t, $J_{Si-P} = 11.3$ Hz) ppm.

SiH(N(SiMe₃)₂)(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄ (2.3). *Método A:* K[N(SiMe₃)₂] (2.0 mL, 0.5 M en tolueno, 1.0 mmol) se añadió a una disolución de **2.2** (487 mg, 1.0 mmol) en tolueno (4 mL). La suspensión naranja resultante se agitó durante 18 h. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se extrajo con hexano (2 x 10 mL). La disolución filtrada se llevó a sequedad para dar **2.3** como un sólido amarillo (526 mg, 86%). *Método B:* Li[N(SiMe₃)₂] (1.0 mL, 1 M en hexano, 1.0 mmol) se añadió a una disolución de **2.2** (487 mg, 1.0 mmol) en tolueno (4 mL) a temperatura ambiente. La suspensión amarilla formada se agitó a 100 ° durante 18 h. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (2 x 10 mL). La disolución filtrada se llevó a sequedad para dar **2.3** como un sólido amarillo (451 mg, 74%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₃₀H₆₃N₃P₂Si₃) C, 59.10 (58.87); H, 10.44 (10.38); N, 6.67 (6.87).

RMN de ¹H (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.01–6.93 (m, 4 H, 4 CH de C₆H₄), 6.52 (t, $J_{H-P} = 6.2$ Hz, 1 H, SiH), 3.75 (d, $J_{H-H} = 13.9$ Hz, 2 H, 2 CH de 2 PCH₂), 3.42 (dd, $J_{H-H} = 13.9$ Hz, $J_{H-P} = 4.8$ Hz, 2 H, 2 CH de 2 PCH₂), 1.16 (d, $J_{H-P} = 10.8$ Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 1.10 (d, $J_{H-P} = 10.5$ Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 0.62 (s, 9 H, 3 CH₃ de N(SiMe₃)₂), 0.06 (s, 9 H, 3 CH₃ de N(SiMe₃)₂) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K): δ 140.3 (s, 2 C de C₆H₄), 118.1 (s, 2 CH de C₆H₄), 108.2 (s, 2 CH de C₆H₄), 38.3 (d, $J_{C-P} = 18.1$ Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 32.5 (d, $J_{C-P} = 24.1$ Hz, 2 C de 2 ^tBu), 31.5 (d, $J_{C-P} = 21.1$ Hz, 2 C de 2 ^tBu), 30.1 (d, $J_{C-P} = 11.1$ Hz, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 29.9 (d, $J_{C-P} = 11.1$ Hz, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 5.5 (s, 3 CH₃ de N(SiMe₃)₂), 3.8 (s, 3 CH₃ de N(SiMe₃)₂) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 121.5 MHz, 293 K): δ 12.7 (s) ppm.

RMN de ²⁹Si{¹H} (C₆D₆, 79.6 MHz, 293 K): δ 4.6 (s, N(SiMe₃)₂), 3.0 (s, N(SiMe₃)₂), -34.1 (t, $J_{Si-P} = 6.9$ Hz) ppm.

Ge{NCH₂P^tBu₂}₂C₆H₄ (2.4). BuLi (3.8 mL, 1.6 M en hexano, 6.1 mmol) se añadió sobre una disolución de o-{N(H)CH₂P^tBu₂}₂C₆H₄ (1.27 g, 3.0 mmol) en dietiléter (20 mL) a -78 °C. La disolución gris resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. A continuación se añadió GeCl₂(dioxano) (695 mg, 3.0 mmol) y la suspensión amarilla resultante se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se lavó con

hexano (20 mL). El sólido insoluble en hexano se extrajo con tolueno (2 x 15 mL). La disolución resultante se decantó para separar el sólido blanco (LiCl) y a se eliminaron los disolventes a vacío para dar **2.4** como un sólido amarillo (995 mg, 67%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{24}H_{44}GeN_2P_2$) C, 58.25 (58.21); H, 9.02 (8.96); N, 5.58 (5.66).

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.1 MHz, 293 K): δ 7.31 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 7.24 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 4.11 (s, 4 H, 4 CH de 2 PCH_2), 1.09 (d, $J_{H-P} = 11.5$ Hz, 36 H, 12 CH_3 de 4 tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 145.0 (s, 2 C de C_6H_4), 118.7 (s, 2 CH de C_6H_4), 109.2 (s, 2 CH de C_6H_4), 42.1 (d, $J_{C-P} = 13.5$ Hz, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 32.5 (d, $J_{C-P} = 23.1$ Hz, 4 C de 4 tBu), 29.8 (d, $J_{C-P} = 14.1$ Hz, 12 CH_3 de 4 tBu) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 293 K): δ 25.6 (s) ppm.

$Sn(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4$ (2.5). BuLi (3.8 mL, 1.6 M en hexano, 6.1 mmol) se añadió a una disolución de o - $\{N(H)CH_2P^tBu_2\}_2C_6H_4$ (1.27 g, 3.0 mmol) en dietiléter (20 mL) a -78 °C. La disolución gris resultante se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. A continuación se añadió $SnCl_2$ anhidro (568 mg, 3.0 mmol) y la suspensión marrón oscura resultante se agitó durante 18 h. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se lavó con hexano (20 mL). El sólido insoluble en hexano se extrajo con tolueno (2 x 15 mL). La disolución resultante se decantó, se separó del sólido blanco (LiCl) y a continuación se eliminaron los disolventes para dar **2.5** como un sólido naranja (1.44 g, 88%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{24}H_{44}N_2P_2Sn$) C, 53.32 (53.26); H, 8.29 (8.19); N, 5.11 (5.18).

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.1 MHz, 293 K): δ 7.30–7.23 (m, 4 H, 4 CH de C_6H_4), 4.30 (s, 4 H, 4 CH de 2 PCH_2), 1.09 (d, $J_{H-P} = 12.0$ Hz, 36 H, 12 CH_3 de 4 tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 150.0 (s, 2 C de C_6H_4), 117.7 (s, 2 CH de C_6H_4), 109.2 (s, 2 CH de C_6H_4), 44.3 (s, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 33.0–32.7 (m, 4 C de 4 tBu), 29.8 (m, 12 CH_3 de 4 tBu) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 293 K): δ 34.0 (s, sat, $J_{P-117Sn} = 614$ Hz, $J_{P-119Sn} = 647$ Hz) ppm.

RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ (C_6D_6 , 149.2 MHz, 293 K): δ 246.3 (t, $J_{119Sn-P} = 647$ Hz) ppm.

$[Mn_2\{\mu-\kappa^3P, Ge, P-Ge(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}(CO)_8]$ (2.6). Tolueno (5 mL) se añadió a una mezcla de **2.4** (40 mg, 0.08 mmol) y $[Mn_2(CO)_{10}]$ (31 mg, 0.08 mmol). La disolución amarilla resultante se agitó durante 4 h a reflujo. La disolución roja resultante se cromatografió en columna

de sílica gel (2 x 5 cm) empaquetada con hexano eluyendo con CH₂Cl₂ para obtener **2.6** como un sólido rojo claro (37 mg, 56%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₃₂H₄₄GeMn₂N₂O₈P₂) C, 46.44 (46.35); H, 5.47 (5.35); N, 3.36 (3.38).

IR (tolueno): ν_{CO} 2039 (mf), 2021 (f), 1967 (f), 1945 (f) cm⁻¹.

RMN de ¹H (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ 6.84 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 6.69 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 4.09 (dd, J_{H-H} = 14.1 Hz, J_{H-P} = 8.4 Hz, 2 H, 2 CH de PCH₂), 3.05 (t, J_{H-H} = 14.1 Hz, J_{H-P} = 10.3 Hz, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.16 (d, J_{H-P} = 12.3 Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 0.93 (d, J_{H-P} = 12.5 Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆), 100.7 MHz, 298 K): δ 220.3–214.4 (a, COs), 146.7 (s, 2 C de C₆H₄), 116.5 (s, 2 CH de C₆H₄), 109.6 (s, 2 CH de C₆H₄), 41.6 (d, J_{C-P} = 7.2 Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 37.7 (s, 4 C de 4 ^tBu), 30.5 (d, J_{C-P} = 41.7 Hz, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂), 142.7 MHz, 298 K): δ 142.7(s) ppm.

[Co₂{μ-κ³P,Ge,P-Ge(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}(CO)₆] (2.7). Tolueno (6 mL) se añadió a una mezcla de **2.4** (35 mg, 0.07 mmol) y [Co₂(CO)₈] (24 mg, 0.07 mmol). La disolución resultante se agitó durante 1 h. El color rojo oscuro inicial no cambió. La mezcla de reacción se cromatografió en columna de sílica gel (2 x 5 cm) empaquetada con hexano, eluyendo con una mezcla hexano/CH₂Cl₂ (1:1), obteniéndose **2.7** como un sólido rojo claro. (33 mg, 60%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₃₀H₄₄Co₂GeN₂O₆P₂) C, 46.64 (46.13); H, 6.47 (5.68); N, 3.95 (3.59).

IR (tolueno): ν_{CO} 2039 (mf), 2021 (f), 1967 (f), 1945 (f) cm⁻¹.

RMN de ¹H (C₆D₆, 300.1 MHz, 300 K): δ 6.81 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 6.67 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 4.29 (dd, J_{H-H} = 14.1 Hz, J_{H-P} = 8.3 Hz, 2 H, 2 CH de PCH₂), 3.17 (t, J_{H-H} = 14.1 Hz, J_{H-P} = 14.1 Hz, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.11 (d, J_{H-P} = 11.8 Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 0.75 (d, J_{H-P} = 12.7 Hz, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 75.5 MHz, 300 K): δ 205.5 (a, COs), 144.1 (s, 2 C de C₆H₄), 117.9 (s, 2 CH de C₆H₄), 111.5 (s, 2 CH de C₆H₄), 41.9 (d, J_{C-P} = 8.5 Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 37.4 (d, J_{C-P} = 8.1 Hz, 2 C de 2 ^tBu), 35.2 (d, J_{C-P} = 4.1 Hz, 2 C de 2 ^tBu), 30.5 (s, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 29.8 (d, J_{C-P} = 5.6 Hz, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 121.5 MHz, 300 K): δ 149.7(s) ppm.

[Rh{κ²P,Ge-GeCl(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}(cod)] (2.8). Tolueno (6 mL) se añadió a una mezcla de **2.4** (69 mg, 0.14 mmol) y [Rh₂(μ-Cl)₄(cod)₂] (35 mg, 0.07 mmol). La disolución naranja

inicial se transformó en una disolución naranja oscura que se agitó durante 30 min. El disolvente se eliminó a vacío para dar **2.8** como un sólido naranja. (101 mg, 97%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{32}H_{56}ClGeN_2P_2Rh$) C, 51.86 (51.82); H, 7.66 (7.61); N, 3.73 (3.78).

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.5 MHz, 298 K): δ 7.13–7.03 (m, 3 H, 3 CH, de C_6H_4), 6.80 (d, $J_{H-H} = 7.2$ Hz, 1 H, 1 CH, de C_6H_4), 6.50–5.00 (m, a, 4 H, 4 CH de cod), 3.95 (dd, $J_{H-H} = 13.2$ Hz, $J_{H-P} = 6.5$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH_2), 3.61 (dd, $J_{H-H} = 13.2$ Hz, $J_{H-P} = 4.9$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH_2), 3.51 (t, $J_{H-H} = 12.4$ Hz, $J_{H-P} = 12.4$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH_2), 2.92 (dd, $J_{H-H} = 12.4$ Hz, $J_{H-P} = 7.9$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH_2), 2.30–2.10 (m, 2 H de CH_2 de cod), 2.10–1.95 (m, 4 H de 2 CH_2 de cod), 1.95–1.80 (m, 2 H de 2 CH_2 de cod), 1.26 (d, $J_{H-P} = 11.3$ Hz, 9 H, 3 CH_3 de tBu), 1.15 (d, $J_{H-P} = 10.4$ Hz, 9 H, 3 CH_3 de tBu), 0.96 (d, $J_{H-P} = 12.1$ Hz, 9 H, 3 CH_3 de tBu), 0.93 (d, $J_{H-P} = 12.0$ Hz, 9 H, 3 CH_3 de tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 298 K): δ 143.9 (d, $J_{C-Rh} = 14.2$ Hz, C de C_6H_4), 140.7 (d, $J_{C-Rh} = 12.8$ Hz, C de C_6H_4), 117.4 (s, CH de C_6H_4), 117.1 (s, CH de C_6H_4), 108.9 (s, CH de C_6H_4), 108.9 (s, CH de C_6H_4), 92.8 (m, a, 2 CH de cod), 68.4 (m, a, 2 CH de cod), 39.5 (d, $J_{C-P} = 9.0$ Hz, C de tBu), 38.7 (d, $J_{C-P} = 4.2$ Hz, CH_2 de PCH_2), 35.4 (d, $J_{C-P} = 9.7$ Hz, C de tBu), 33.8 (d, $J_{C-P} = 29.2$ Hz, CH_2 de PCH_2), 32.5 (d, $J_{C-P} = 23.1$ Hz, C de tBu), 32.0 (d, $J_{C-P} = 17.1$ Hz, C de tBu), 31.5 (m, 3 CH_3 de tBu), 31.3 (s, 2 CH_2 de cod), 30.3 (d, $J_{C-P} = 12.3$ Hz, 3 CH_3 de tBu), 30.0 (d, $J_{C-P} = 11.4$ Hz, 3 CH_3 de tBu), 29.8 (s, 2 CH_2 de cod), 29.6 (m, 3 CH_3 de tBu) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 293 K): δ 84.7 (d, $J_{P-Rh} = 147.0$ Hz), 31.6 (s) ppm.

[Rh($\kappa^3P, Ge, P-GeCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4$)(CO) $_2$] (2.9). En un tubo de RMN se borboteó monóxido de carbono (1 atm) durante 10 min sobre una disolución de **2.8** (4 mg, 0.006 mmol) en tolueno (1 mL) o en C_6D_6 (0.3 mL). La disolución naranja oscura inicial cambió a amarilla. Los datos de **2.9**, que se muestran a continuación, fueron obtenidos a partir de disoluciones bajo atmósfera de CO.

IR (tolueno): ν_{CO} 2012 (mf), 1971 (mf) cm^{-1} .

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ 6.94 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.83 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.58 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 2.99 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 1.24 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBu), 0.79 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 298 K): δ 146.6 (s, 2 C de C_6H_4), 119.6 (s, 2 CH de C_6H_4), 114.7 (s, 2 CH de C_6H_4), 47.2 (s, a, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 37.4 (s, a, 2 C de 2 tBu), 36.2 (s, a, 2 C de 2 tBu), 30.4 (s, a, 6 CH_3 de 2 tBu), 30.0 (s, a, 6 CH_3 de 2 tBu) ppm. Las señales de los ligandos CO no se observaron.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 293 K): δ 142.4 (d, $J_{P-Rh} = 126$ Hz) ppm.

[Rh{ κ^3 P,Ge,P-GeCl(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}(CO)] (2.10). Monóxido de carbono se borboteó durante 10 min sobre una disolución de **2.8** (37 mg, 0.05 mmol) en tolueno (4 mL). La disolución naranja oscura inicial cambió a amarilla. El disolvente se eliminó a vacío para dar **2.10** como un sólido naranja (32 mg, 97%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₂₅H₄₄ClGeN₂OP₂Rh) C, 45.66 (45.39); H, 6.76 (6.70); N, 4.36 (4.24).

IR (tolueno): ν_{CO} 1963 (mf) cm⁻¹.

RMN de ¹H (C₆D₆, 400.1 MHz, 298 K): δ 6.92 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 6.79 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 3.70 (m, a, 2 H, 2 CH de PCH₂), 3.42 (m, a, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.23 (m, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 0.89 (s, a, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 298 K): δ 146.2 (s, a, 2 C de C₆H₄), 119.2 (s, a, 2 CH de C₆H₄), 114.0 (s, a, 2 CH de C₆H₄), 47.4 (s, a, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 37.3 (s, a, 2 C de 2 ^tBu), 36.0 (s, a, 2 C de 2 ^tBu), 30.7–29.3 (m, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm. La señal del Rh(CO) no se observó.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 162.0 MHz, 293 K): δ 126.6 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 144$ Hz) ppm.

[IrCl{ κ^2 P,Ge-GeCl(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}(cod)] (2.11). A una mezcla de **2.4** (58 mg, 0.118 mmol) e [Ir₂(μ -Cl)₂(cod)₂] (40 mg, 0.059 mmol) se añadió tolueno (3 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El color naranja inicial cambió rápidamente a rojo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se lavó con hexano (5 mL) y se secó a vacío para dar **2.11** como un sólido naranja (80 mg, 82%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₃₂H₅₆ClGeIrN₂P₂) C, 46.66 (46.25); H, 6.82 (6.79); N, 3.25 (3.37).

RMN de ¹H (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.13–7.03 (m, 3 H, 3 CH de C₆H₄), 6.90 (d, $J = 6.5$ Hz, 1 H, 1 CH de C₆H₄), 5.50–4.90 (m, a, 4 H, 4 CH de cod), 3.92 (m, 1 H, 1 CH de PCH₂), 3.60 (m, 1 H, 1 CH de PCH₂), 3.49 (t, $J_{\text{H,H}} = 12.7$ Hz, $J_{\text{H,P}} = 12.4$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH₂), 2.91 (m, 1 H, 1 CH de PCH₂), 2.20–1.80 (m, 8 H de 4 CH₂ de cod), 1.26 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 11.3$ Hz, 9 H, 3 CH₃ de ^tBu), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 10.1$ Hz, 9 H, 3 CH₃ de ^tBu), 0.93 (m, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 298 K): δ 143.7 (m, C de C₆H₄), 140.1 (m, C de C₆H₄), 117.3 (s, CH de C₆H₄), 116.6 (s, CH de C₆H₄), 109.3 (s, CH de C₆H₄), 108.7 (s, CH de C₆H₄), 81.1 (m, 4 CH de cod), 41.9 (m, 4 C de 4 ^tBu), 38.6 (s, CH₂ de PCH₂), 34.2 (d, $J_{\text{C,P}} = 34.2$ Hz, CH₂ de PCH₂), 32.5 (s, 2 CH₂ de cod), 32.0 (s, 3 CH₃ de ^tBu), 30.0 (m, 9 CH₃ de 3 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 162.0 MHz, 293 K): δ 75.9 (s), 29.8 (s) ppm.

[IrCl{ κ^3 P,Ge,P-GeCl(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}(CO)₂] (2.12). Se borboteó monóxido de carbono durante 10 min sobre una disolución de **2.4** (42 mg, 0.05 mmol) en tolueno (4 mL). La

disolución naranja oscura inicial cambió a amarilla. A continuación se eliminó el disolvente a vacío para dar **2.12** como un sólido naranja (38 mg, 98%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{26}H_{44}ClGeIrN_2O_2P_2$) C, 40.16 (40.09); H, 5.77 (5.69); N, 3.55 (3.60).

IR (tolueno): ν_{CO} 2001 (mf), 1956 (mf). cm^{-1} .

RMN de 1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.93–6.90 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 6.86–6.83 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 3.41–3.37 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 2.97–2.92 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 1.23–1.20 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBu), 0.81–0.77 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 298 K): δ 187.1 (t, $J_{C,P} = 9.1$ Hz, CO), 178.6 (t, $J_{C,P} = 32.2$ Hz, CO), 146.8 (s, 2 C de C_6H_4), 120.0 (s, 2 CH de C_6H_4), 115.9 (s, 2 CH de C_6H_4), 49.0 (s, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 38.7 (m, 2 C de 2 tBu), 36.8 (s, 2 C de 2 tBu), 30.4 (s, 6 CH_3 de 2 tBu), 29.8 (s, 6 CH_3 de 2 tBu) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 293 K): δ 116.3 (s) ppm.

Intento de síntesis de $[NiCl\{\kappa^3P, Ge, P-GeCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}]$ (2.13). Tolueno (5 mL) se añadió a un Schlenk que contenía una mezcla de **2.4** (210 mg, 0.42 mmol) y $[NiCl_2(dme)]$ (93 mg, 0.42 mmol). La mezcla se agitó durante 2 h. La suspensión naranja inicial se transformó en una disolución roja oscura. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido rojo que contenía una mezcla 5:2:1 aproximadamente (analizado mediante el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$, C_6D_6) de los compuestos **2.13** (δ 106.7 (s) ppm), **2.16** (δ 105.9 (s) ppm) y un compuesto no identificado (δ 103.8 (s) ppm) que no pudieron separarse.

$[PdCl\{\kappa^3P, Ge, P-GeCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}]$ (2.14). Tolueno (4 mL) se añadió a una mezcla de **2.4** (29 mg, 0.060 mmol) y $[PdCl_2(MeCN)_2]$ (15 mg, 0.060 mmol). La disolución naranja resultante se agitó durante 1 h. A continuación el disolvente se eliminó de la mezcla a vacío para dar **2.14** como un sólido naranja. (37 mg, 93%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{24}H_{44}Cl_2GeN_2P_2Pd$) C, 42.92 (42.86); H, 6.62 (6.59); N, 4.15 (4.17).

RMN de 1H (C_6D_6 , 400.5 MHz, 293 K): δ 6.90 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.72 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.48–3.38 (m, 4 H, 4 CH de 2 PCH_2), 1.28 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBu), 1.14 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K): δ 144.0 (s, 2 C de C_6H_4), 119.6 (s, 2 CH de C_6H_4), 113.0 (s, 2 CH de C_6H_4), 46.2 (s, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 37.9 (s, 2 C de 2 tBu), 36.8 (s, 2 C de 2 tBu), 30.5 (s, 6 CH_3 de 2 tBu), 29.8 (s, 6 CH_3 de 2 tBu) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.1 MHz, 293 K): δ 122.3 (s) ppm.

[PtCl{ κ^3 P,Ge,P-GeCl(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄}] (2.15). Tolueno (3 mL) se añadió a una mezcla de **2.4** (40 mg, 0.08 mmol) y [PtCl₂(cod)] (30 mg, 0.08 mmol). La suspensión amarilla se agitó durante 1 h. El disolvente se eliminó a vacío para dar **2.15** como un sólido amarillo (58 mg, 95%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₂₄H₄₄Cl₂GeN₂P₂Pt) C, 37.93 (37.87); H, 5.89 (5.83); N, 3.66 (3.68).

RMN de ¹H (C₆D₆, 400.1 MHz, 293 K): δ 6.91 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 6.76 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 3.48 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 3.36 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.27 (m, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 1.13 (m, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.7 MHz, 293 K): δ 144.7 (s, 2 C de C₆H₄), 119.6 (s, 2 CH de C₆H₄), 114.1 (s, 2 CH de C₆H₄), 48.1 (m, sat, J_{C-Pt} = 64.9 Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 37.2 (m, 4 C de 4 ^tBu), 30.1 (m, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 29.5 (s, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 162.0 MHz, 293 K): δ 107.0 (s, sat, J_{P-Pt} = 2836.0 Hz,) ppm.

[Ni₂Cl₂{ μ -(κ^3 P,Ge,P-Ge(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄)₂O}] (2.16). Tolueno (5 mL) se añadió a una mezcla de **2.4** (210 mg, 0.42 mmol) y [NiCl₂(dme)] (93 mg, 0.42 mmol). La mezcla se agitó durante 12 h. La suspensión naranja inicial se transformó en una disolución roja oscura que se llevó a sequedad y el residuo se lavó con hexano (3 mL) y se secó a vacío para dar **2.16** como un sólido rojo. (0.14 g, 53%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₄₈H₈₈Cl₂Ge₂N₄Ni₂OP₄) C, 48.28 (48.26); H, 7.43 (7.42); N, 4.67 (4.69).

RMN de ¹H (C₆D₆, 400.1 MHz, 293 K): δ 6.93 (m, 4 H, 4 CH, de 2 C₆H₄), 6.65 (m, 4 H, 4 CH, de 2 C₆H₄), 3.40 (m, 4 H, 4 CH de 4 PCH₂), 3.30 (m, 4 H, 4 CH de 4 PCH₂), 1.45 (m, 36 H, 12 CH₃ de 4 ^tBu), 1.17 (m, 36 H, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K): δ 144.4 (s, 4 C de 2 C₆H₄), 118.3 (s, 4 CH de 2 C₆H₄), 112.0 (s, 4 CH de 2 C₆H₄), 45.4 (m, 4 CH₂ de 4 PCH₂), 36.3 (m, 4 C de 4 ^tBu), 36.2 (m, 4 C de 4 ^tBu), 30.5 (m, 12 CH₃ de 4 ^tBu), 29.7 (m, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 162.0 MHz, 293 K): δ 106.0 (s) ppm.

[PdCl{ κ^3 P,Ge,P-Ge(OH)(NCH₂P^tBu₂)₂C₆H₄}] (2.17). Una disolución de **2.14** (27 mg, 0.04 mmol) en THF (2 mL) se pasó por una columna de sílica gel (5 x 2 cm) empaquetada en THF. La disolución obtenida se llevó a sequedad para dar **2.17** como un sólido naranja claro (10 mg, 38%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₂₄H₄₅ClGe₂N₂OP₂Pd) C, 44.12 (44.07); H, 6.98 (6.93); N, 4.19 (4.28).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.95 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.78 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.45 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 3.30 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 1.33–1.15 (m, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^tBu) ppm. La señal del ligando OH no se observó.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K): δ 144.3 (s, 2 C de C_6H_4), 119.3 (s, 2 CH de C_6H_4), 113.0 (s, 2 CH de C_6H_4), 46.5 (m, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 37.4 (m, 2 C de 2 ^tBu), 36.1 (m, 2 C de 2 ^tBu), 30.1 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 29.4 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 120.0 (s) ppm.

[PdCl($\kappa^3\text{P,Ge,P-Ge(OMe)(NCH}_2\text{P}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_4$)] (2.18). **2.14** (27 mg, 0.04 mmol) se añadió a una disolución de metóxido de litio preparada previamente añadiendo BuLi (0.06 mL, 1.6 M en hexano, 0.09 mmol) sobre metanol (3 mL). La suspensión marrón resultante se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. El sólido se filtró y la disolución del filtrado se llevó a sequedad para dar **2.18** como un sólido marrón (22 mg, 83%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{ClGeN}_2\text{OP}_2\text{Pd}$) C, 44.97 (44.94); H, 7.15 (7.09); N, 4.18 (4.19).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.96 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.82 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.61 (s, 3 H, CH_3 de OMe) 3.47 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 3.31 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 1.43–1.15 (m, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^tBu) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 144.9 (s, 2 C de C_6H_4), 119.3 (s, 2 CH de C_6H_4), 113.1 (s, 2 CH de C_6H_4), 51.6 (s, CH_3 de OMe), 46.9 (m, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 37.4 (m, 2 C de 2 ^tBu), 36.1 (m, 2 C de 2 ^tBu), 29.9 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 29.3 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 118.5 (s) ppm.

[PtCl($\kappa^3\text{P,Ge,P-Ge(OMe)(NCH}_2\text{P}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_4$)] (2.19). BuLi (0.06 mL, 1.6 M en hexano, 0.09 mmol) se añadió a una suspensión de **2.15** (30 mg, 0.04 mmol) en metanol (3 mL). La suspensión amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El sólido se filtró y la disolución del filtrado se llevó a sequedad para dar **2.19** como un sólido naranja claro (24 mg, 80%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{ClGeN}_2\text{OP}_2\text{Pt}$) C, 39.72 (39.68); H, 6.30 (6.26); N, 3.66 (3.70).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.94 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.86 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.67 (s, 3 H, CH_3 de OMe) 3.41 (s, 4 H, 4 CH de 2 PCH_2), 1.31 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 1.20 (m, 18 H, 6 CH_3 de 2 ^tBu) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K): δ 145.8 (s, 2 C de C_6H_4), 119.5 (s, 2 CH de C_6H_4), 114.4 (s, 2 CH de C_6H_4), 51.5 (s, CH_3 de OMe), 49.1 (m, sat, $J_{\text{C-Pt}} = 71.7$ Hz, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 37.0 (m, 4 C de 4 ^tBu), 29.9 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 29.3 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 105.6 (s, sat, $J_{\text{P-Pt}} = 2870.7$ Hz) ppm.

[PdCl($\kappa^3\text{P,Ge,P-GeMe}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)] (2.20). MeLi (0.05 mL, 1.6 M en dietiléter, 0.08 mmol) se añadió a una disolución fría (-78 °C) de **2.14** (54 mg, 0.08 mmol) en tolueno (3 mL). La suspensión naranja oscura resultante se agitó durante 30 min a -78 °C y a continuación se permitió que alcanzase temperatura ambiente. La suspensión se filtró (el sólido contenía LiCl, paladio metal y cierta cantidad de **2.14**) y el filtrado se llevó a sequedad para dar un sólido que resultó ser una mezcla aproximadamente 5:1 de los compuestos **2.20** y **2.24** (analizado mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6). Este sólido se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío para dar **2.20** como un sólido naranja (29 mg, 56%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{ClGeN}_2\text{P}_2\text{Pd}$) C, 46.10 (46.05); H, 7.32 (7.26); N, 4.29 (4.30).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.93 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.76 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.69 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 3.30 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 1.34–1.13 (m, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^tBu), 0.99 (s, 3 H, CH_3 de GeMe) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 145.0 (s, 2 C de C_6H_4), 118.7 (s, 2 CH de C_6H_4), 112.6 (s, 2 CH de C_6H_4), 47.9 (s, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 36.6 (m, 2 C de 2 ^tBu), 35.8 (m, 2 C de 2 ^tBu), 30.1 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 29.9 (m, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 12.8 (t, $J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, CH_3 de GeMe) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 127.1 (s) ppm.

Intento de síntesis de [PtCl($\kappa^3\text{P,Ge,P-GeMe}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)] (2.21). MeLi (25 μL , 1.6 M en dietiléter, 0.04 mmol) se añadió a una suspensión de **2.15** (30 mg, 0.04 mmol) en tolueno (1 mL). La suspensión naranja resultante se agitó durante 2 h. El sólido blanco (LiCl) se filtró y el filtrado se llevó a sequedad para dar un sólido que resultó ser una mezcla aproximadamente 1:1 (analizada mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6) de los compuestos **2.15** (δ 107.0 (s, sat, $J_{\text{P-Pt}} = 2836.0$ Hz) ppm) y **2.21** (δ 108.0 (s, sat, $J_{\text{P-Pt}} = 3025.3$ Hz) ppm).

Intento de síntesis de [PdCl($\kappa^3\text{P,Ge,P-GePh}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)] (2.22). PhLi (50 μL , 1.9 M en dibutiléter, 0.10 mmol) se añadió a una disolución fría (-78 °C) de **2.14** (64 mg, 0.10 mmol) en tolueno (3 mL). La suspensión negra resultante se agitó durante 30 min a -78 °C y a continuación se permitió que alcanzase temperatura ambiente. El sólido se filtró (LiCl, paladio metal y cierta cantidad de **2.14**) y el filtrado se llevó a sequedad para dar un sólido que resultó

ser una mezcla aproximadamente 1:1 (analizada mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6) de los compuestos **2.22** (δ 126.9 (s) ppm) y **2.25** (δ 19.6 (s) ppm) que no pudieron separarse.

Intento de síntesis de $[\text{PtCl}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GePh}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (2.23). PhLi (25 μL , 1.9 M en dibutiléter, 0.05 mmol) se añadió a una suspensión de **2.15** (36 mg, 0.05 mmol) en tolueno (3 mL). La suspensión naranja oscura resultante se agitó durante 1 h. El sólido (LiCl) se filtró y el filtrado se llevó a sequedad para dar un sólido que resultó ser una mezcla aproximadamente 2:1:4 (analizada mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6) de los compuestos **2.15** (δ 107.0 (s, sat, $J_{\text{P-Pt}} = 2837.0$ Hz), **2.23** (δ 113.5 (s, sat, $J_{\text{P-Pt}} = 3076.4$ Hz) ppm) y **2.27** (δ 108.7 (s, sat, $J_{\text{P-Pt}} = 3026.6$ Hz) ppm) que no pudieron separarse.

$\text{GeMe}_2(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.24). MeLi (0.1 mL, 1.6 M en dietiléter, 0.16 mmol) se añadió a una disolución de **2.14** (54 mg, 0.08 mmol) en tolueno (3 mL). La suspensión negra resultante se agitó durante 1 h. El sólido se filtró y el filtrado se llevó a sequedad para dar **2.24** como un sólido amarillo claro (22 mg, 52%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{GeN}_2\text{P}_2$) C, 59.45 (59.50); H, 9.60 (9.71); N, 5.33 (5.25).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.01 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.85 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.50 (s, 4 H, 4 CH de PCH_2), 1.11–1.01 (m, 42 H, 12 CH_3 de 4 ^iBu y 2 CH_3 de GeMe_2) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K): δ 143.3 (s, 2 C de C_6H_4), 116.7 (s, 2 CH de C_6H_4), 107.3 (s, 2 CH de C_6H_4), 39.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz, 2 CH_2 de 2 PCH_2), 34.5 (s, a, 4 C de 4 ^iBu), 29.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.3$ Hz, 12 CH_3 de 4 ^iBu), 9.3 (s, 2 CH_3 de GeMe_2) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 162.1 MHz, 293 K): δ 19.6 (s) ppm.

$\text{GePh}_2(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (2.25). PhLi (0.1 mL, 1.9 M en dibutiléter, 0.19 mmol) se añadió a una disolución de **2.14** (54 mg, 0.08 mmol) en tolueno (3 mL). La suspensión negra resultante se agitó durante 1 h. El sólido se filtró y el filtrado se llevó a sequedad para dar **2.25** como un sólido amarillo claro (36 mg, 69%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{GeN}_2\text{P}_2$) C, 66.60 (66.58); H, 8.41 (8.38); N, 4.30 (4.31).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 400.5 MHz, 293 K): δ 7.89 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 2.7 Hz, 2 H, 2 CH, de GePh_2), 7.46 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 4.0 Hz, 4 H, 4 CH, de GePh_2), 7.21 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 4.0 Hz, 4 H, 4 CH, de GePh_2), 7.10 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 6.99 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 3.66 (s, 4 H, 4 CH de 2 PCH_2), 0.76 (d, $J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^iBu) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K): δ 143.4 (s, 2 C de C_6H_4), 139.1 (s, 2 C de GePh_2), 136.4 (s, 4 CH de GePh_2), 128.0 (s, 4 CH de GePh_2), 127.3 (s, 2 CH de GePh_2), 117.0 (s, 2 CH

de C₆H₄), 106.9 (s, 2 CH de C₆H₄), 39.9 (d, $J_{C-P} = 11.0$ Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 34.2 (s, a, 4 C de 4 ^tBu), 29.3 (d, $J_{C-P} = 12.1$ Hz, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 162.1 MHz, 293 K): δ 19.6 (s) ppm.

[PtMe{κ³P,Ge,P-GeMe(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}] (2.26). MeLi (0.05 mL, 1.6 M en dietiléter, 0.08 mmol) se añadió a una suspensión de **2.15** (30 mg, 0.04 mmol) en tolueno (2 mL). La suspensión naranja resultante se agitó durante 30 min a 40 °C. El sólido se filtró y el filtrado se llevó a sequedad para dar **2.26** como un sólido naranja (19 mg, 65%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₂₆H₅₀GeN₂P₂Pt) C, 43.42 (43.35); H, 7.10 (7.00); N, 3.81 (3.89).

RMN de ¹H (C₆D₆, 400.5 MHz, 293 K): δ 6.92 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 6.86 (m, 2 H, 2 CH, de C₆H₄), 3.92 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 3.44 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.47 (t, sat, $J_{H-P} = 6.2$ Hz, $J_{H-Pt} = 63.3$ Hz, CH₃ de PtMe), 1.18 (m, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 1.06 (m, 18 H, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 0.95 (s, 3 H, CH₃ de GeMe) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K): δ 148.0 (s, 2 C de C₆H₄), 118.3 (s, 2 CH de C₆H₄), 114.2 (s, 2 CH de C₆H₄), 52.8 (m, sat, $J_{C-Pt} = 42.9$ Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 37.0 (m, sat, $J_{C-Pt} = 51.1$ Hz, 2 C de 2 ^tBu), 35.6 (m, sat, $J_{C-Pt} = 42.3$ Hz, 2 C de 2 ^tBu), 30.2 (m, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 29.6 (m, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 13.3 (s, sat, $J_{C-Pt} = 68.1$ Hz, CH₃ de GeMe), -7.41 (t, sat, $J_{C-P} = 8.7$ Hz, $J_{C-Pt} = 1491.0$ Hz, CH₃ de PtMe) ppm.

RMN de ³¹P{¹H} (C₆D₆, 121.5 MHz, 293 K): δ 108.0 (s, sat, $J_{C-Pt} = 3025.3$ Hz) ppm.

[PtPh{κ³P,Ge,P-GePh(NCH₂P^tBu)₂C₆H₄}] (2.27). PhLi (0.1 mL, 1.9 M en dibutiléter, 0.18 mmol) se añadió a una suspensión de **2.15** (61 mg, 0.08 mmol) en tolueno (3 mL). La suspensión naranja oscuro resultante se agitó durante 1 h a. El sólido se filtró y el filtrado se llevó a sequedad para dar **2.27** como un sólido naranja (39 mg, 58%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para C₃₆H₅₄GeN₂P₂Pt) C, 51.30 (51.20); H, 6.52 (6.45); N, 3.30 (3.32).

RMN de ¹H (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.92 (d, $J_{H-H} = 6.6$ Hz, 2 H, 2 CH, de Ph), 7.38–7.10 (m, 6 H, 6 CH de C₆H₄ y de Ph), 7.03–6.85 (m, 6 H, 6 CH de C₆H₄ y de Ph), 4.07 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 3.28 (m, 2 H, 2 CH de PCH₂), 1.19–0.87 (m, 36 H, 12 CH₃ de 4 ^tBu) ppm.

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.7 MHz, 293 K): δ 147.2 (s, 2 C de C₆H₄), 143.4 (s, CH de Ph), 138.8 (s, CH de Ph), 134.8 (s, CH de Ph), 128.9 (s, CH de Ph), 125.6 (s, CH de Ph), 125.0 (s, CH de Ph), 122.1 (s, CH de Ph), 118.4 (s, 2 CH de C₆H₄), 113.8 (s, 2 CH de C₆H₄), 51.9 (m, sat, $J_{C-Pt} = 37.2$ Hz, 2 CH₂ de 2 PCH₂), 37.9 (m, 2 C de 2 ^tBu), 35.4 (m, 2 C de 2 ^tBu), 30.8 (s, 6 CH₃ de 2 ^tBu), 29.6 (s, 6 CH₃ de 2 ^tBu) ppm.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 108.7 (s, sat, $J_{\text{C-Pt}} = 3512.1$ Hz) ppm.

[RuHCl($\kappa^2\text{Ge}, P\text{-Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)(CO)(P^iPr_3)] (2.28). Tolueno (5 mL) se añadió en caja seca a una mezcla de **2.4** (173 mg, 0.35 mmol) y $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (170 mg, 0.35 mmol). La suspensión amarilla resultante se agitó durante 1 h. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se lavó con hexano (3 x 3 mL) y se secó a vacío para dar **2.28** como un sólido amarillo (209 mg, 73%).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{ClGeN}_2\text{OP}_3\text{Ru}$) C, 49.93 (49.74); H, 8.22 (8.10); N, 3.36 (3.41).

IR (tolueno): ν_{CO} 2012 (mf), 1971 (mf). cm^{-1} .

RMN de ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz, 298 K): δ 7.54 (m, 1 H, 1 CH, de C_6H_4), 7.19–7.15 (m, 2 H, 2 CH, de C_6H_4), 7.05 (m, 1 H, 1 CH de C_6H_4), 4.35 (d, $J_{\text{H-P}} = 14.2$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH_2), 4.17–3.93 (m, 3 H, 3 CH de 2 PCH_2), 2.71 (m, 3 H, 3 CH de P^iPr_3), 1.56–1.36 (m, 30 H, 10 CH_3 de P^iPr_3 y de ^iBu), 1.18–1.09 (m, 24 H, 8 CH_3 de P^iPr_3 y de ^iBu), –8.73 (dd, $J_{\text{H-P}} = 21.6$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 16.3$ Hz, 1 H, HRu) ppm.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 298 K): δ 142.0 (s, C de C_6H_4), 141.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.9$ Hz, C de C_6H_4), 119.5 (s, CH de C_6H_4), 117.8 (s, CH de C_6H_4), 111.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.5$ Hz, CH de C_6H_4), 109.9 (s, CH de C_6H_4), 42.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 22.4$ Hz, CH_2 de PCH_2), 37.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.7$ Hz, C de ^iBu), 37.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.8$ Hz, C de ^iBu), 33.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 23.8$ Hz, CH_2 de PCH_2), 32.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.1$ Hz, C de ^iBu), 32.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.4$ Hz, C de ^iBu), 31.5 (s, 3 CH_3 de ^iBu), 31.0 (s, 3 CH_3 de ^iBu), 30.2 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.9$ Hz, 3 CH_3 de P^iPr_3), 30.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.5$ Hz, 3 CH_3 de P^iPr_3), 24.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.2$ Hz, 3 CH de P^iPr_3), 20.4 (s, 3 CH_3 de ^iBu), 20.0 (s, 3 CH_3 de ^iBu) ppm. No se observó la señal para el ligando CO.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 298 K): δ 108.7 (d, $J_{\text{P-P}} = 243.0$ Hz), 66.2 (d, $J_{\text{P-P}} = 243.0$ Hz), 16.0 (s) ppm.

[Rh($\kappa^2\text{Sn}, P\text{-SnCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$)(cod)] (2.29). Tolueno (3 mL) se añadió a una mezcla de **2.5** (54 mg, 0.10 mmol) y $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ (24 mg, 0.05 mmol). La disolución naranja inicial cambió inmediatamente a roja oscura. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 h y el disolvente se eliminó a vacío para dar **2.29** como un sólido rojo oscuro (38 mg, 46 %).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{ClIn}_2\text{P}_2\text{RhSn}$) C, 46.84 (48.79); H, 6.94 (7.16); N, 3.34 (3.56).

RMN de ^1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.14–6.98 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 6.94–6.80 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 6.12–5.10 (m, a, 4 H, 4 CH de cod), 3.83–3.61 (m, 3 H, 3 CH de 2 PCH_2), 2.92 (dd, $J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 9.3$ Hz, 1 H, 1 CH de PCH_2), 2.41–2.15 (m, a, 1 H de CH_2 de cod), 2.10–1.84

(m, a, 4 H de CH_2 de cod), 1.74–1.60 (m, a, 3 H de CH_2 de cod), 1.36–1.23 (m, 9 H, 3 CH_3 de t Bu), 1.17–1.04 (m, 9 H, 3 CH_3 de t Bu), 1.05–0.83 (m, 18 H, 6 CH_3 de t Bu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 298 K): δ 144.6 (d, $J_{C-P} = 20.0$ Hz, C de C_6H_4), 144.2 (d, $J_{C-P} = 13.0$ Hz, C de C_6H_4), 116.5 (s, CH de C_6H_4), 115.5 (s, CH de C_6H_4), 109.5 (s, CH de C_6H_4), 108.4 (s, CH de C_6H_4), 91.1 (m, CH de cod), 87.4 (m, 2 CH de cod), 85.4 (m, CH de cod), 39.8 (d, $J_{C-P} = 8.0$ Hz, CH_2 de PCH_2), 39.3 (d, $J_{C-P} = 8.0$ Hz, C de t Bu), 35.6 (d, $J_{C-P} = 8.0$ Hz, C de t Bu), 35.0 (d, $J_{C-P} = 30.0$ Hz, CH_2 de PCH_2), 33.3–32.8 (m, 2 C de 2 t Bu), 31.5–29.3 (m, 4 CH_2 de cod y 12 CH_3 de 4 t Bu) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 162.0 MHz, 293 K): δ 86.1 (d, sat, $J_{P-Rh} = 141$ Hz, $J_{P-Sn} = 222$ Hz), 64.1 (s, sat, $J_{P-Sn} = 523$ Hz) ppm.

[RuCl($\kappa^2P,Sn,P-SnCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4$)(cym)] (2.30). Tolueno (3 mL) se añadió a una mezcla de **2.5** (49 mg, 0.090 mmol) y $[Ru_2Cl_2(\mu-Cl)_2(cym)_2]$ (28 mg, 0.045 mmol). La suspensión naranja inicial cambió rápidamente a marrón oscura y se agitó durante 1 h. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío para dar **2.30** como un sólido marrón oscuro (60 mg, 79 %).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{34}H_{58}Cl_2N_2P_2RuSn$) C, 48.25 (48.19); H, 6.95 (6.90); N, 3.28 (3.31).

RMN de 1H (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.11–6.97 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 6.95–6.82 (m, 2 H, 2 CH de C_6H_4), 6.21 (d, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, CH de cym), 5.72 (d, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, CH de cym), 5.03 (d, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, CH de cym), 4.71 (d, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, CH de cym), 4.00–3.76 (m, 2 H, 2 CH de 2 PCH_2), 3.62 (dd, $J_{H-H} = 11.6$ Hz, $J_{H-P} = 7.2$ Hz, CH de PCH_2), 2.93 (dd, $J_{H-H} = 11.6$ Hz, $J_{H-P} = 4.7$ Hz, CH de PCH_2), 2.77 (sept, $J_{H-H} = 6.9$ Hz, CH de i Pr), 1.94 (s, 3 H de CH_3 de cym), 1.42 (d, $J_{H-P} = 11.3$ Hz, 9 H, 3 CH_3 de t Bu), 1.26–1.05 (m, 33 H, 11 CH_3 de t Bu y i Pr) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 146.6 (d, $J_{C-P} = 15.7$ Hz, C de C_6H_4), 145.5 (d, $J_{C-P} = 17.5$ Hz, C de C_6H_4), 118.0 (s, C de cym), 116.6 (s, CH de C_6H_4), 115.9 (s, CH de C_6H_4), 111.5 (s, CH de C_6H_4), 107.2 (s, CH de C_6H_4), 92.4 (s, C de cym), 92.1 (t, $J_{C-P} = 5.1$ Hz, CH de cym), 85.1–84.5 (m, 2 CH de cym), 83.7 (d, $J_{C-P} = 7.6$ Hz, CH de cym), 40.0 (d, $J_{C-P} = 5.4$ Hz, CH_2 de PCH_2), 39.8 (d, $J_{C-P} = 14.2$ Hz, C de t Bu), 39.0 (d, $J_{C-P} = 15.6$ Hz, C de t Bu), 36.6 (d, $J_{C-P} = 32.8$ Hz, CH_2 de PCH_2), 33.4 (d, $J_{C-P} = 16.4$ Hz, C de t Bu), 32.5 (d, $J_{C-P} = 18.7$ Hz, C de t Bu), 32.3–30.3 (m, 6 CH_3 de t Bu y CH de i Pr), 22.8 (s, CH_3 de i Pr), 22.0 (s, CH_3 de i Pr), 18.5 (s, CH_3 de cym) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6 , 121.5 MHz, 293 K): δ 99.5 (s, sat, $J_{P-Sn} = 443$ Hz) ppm, 65.0 (s, sat, $J_{P-Sn} = 494$ Hz) ppm.

[IrCl($\kappa^2Sn,P-SnCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4$)(C_5Me_5)] (2.31). Tolueno (3 mL) se añadió a una mezcla de **2.5** (49 mg, 0.090 mmol) e $[Ir_2Cl_2(\mu-Cl)_2(Cp^*)_2]$ (36 mg, 0.045 mmol). La suspensión

violeta oscura resultante se agitó durante 1 h. La fase líquida se decantó y el sólido se lavó con tolueno (3 x 2 mL) y se secó a vacío para dar **2.31** como un sólido violeta (64 mg, 76 %).

Anal. (%): Encontrado (calculado para $C_{34}H_{59}Cl_2N_2IrP_2Sn$) C, 43.52 (43.46); H, 6.51 (6.33); N, 2.85 (2.98).

RMN de 1H (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.66–6.40 (m, 4 H, 4 CH de C_6H_4), 3.80 (dd, $J_{H-H} = 12.8$ Hz, $J_{H-P} = 9.9$ Hz, CH de PCH_2), 3.49–3.38 (m, 2 H, 2 CH de PCH_2), 2.89 (dd, $J_{H-H} = 12.8$ Hz, $J_{H-P} = 5.4$ Hz, CH de PCH_2), 1.98 (m, 15 H, 5 CH_3 de Cp^*), 1.49–1.26 (m, 27 H, 9 CH_3 de tBu), 1.16 (d, $J_{H-P} = 10.9$ Hz, 9 H, 3 CH_3 de tBu) ppm.

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, 298 K): δ 145.4 (d, $J_{C-P} = 16.6$ Hz, C de C_6H_4), 145.6 (d, $J_{C-P} = 14.2$ Hz, C de C_6H_4), 115.8 (s, CH de C_6H_4), 115.4 (s, CH de C_6H_4), 111.6 (s, CH de C_6H_4), 106.8 (s, CH de C_6H_4), 94.6 (d, $J_{C-P} = 1.4$ Hz, C de Cp^*), 41.7 (d, $J_{C-P} = 21.7$ Hz, C de tBu), 39.4–38.6 (m, CH_2 de PCH_2 y C de tBu), 36.5 (d, $J_{C-P} = 37.6$ Hz, CH_2 de PCH_2), 33.7 (d, $J_{C-P} = 16.4$ Hz, C de tBu), 32.9 (d, $J_{C-P} = 19.7$ Hz, C de tBu), 31.7 (d, $J_{C-P} = 3.6$ Hz, 3 CH_3 de tBu), 31.2 (d, $J_{C-P} = 1.8$ Hz, 3 CH_3 de tBu), 30.7 (d, $J_{C-P} = 9.6$ Hz, 3 CH_3 de tBu), 30.2 (d, $J_{C-P} = 9.8$ Hz, 3 CH_3 de tBu), 10.8 (d, $J_{C-P} = 2.5$ Hz, CH_3 de Cp^*) ppm.

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz, 293 K): δ 63.2 (s, sat, $J_{P-Sn} = 259$ Hz), 58.7 (s, sat, $J_{P-Sn} = 350$ Hz) ppm.

5. REFERENCIAS

1. a) R. D. Suenram, L. R. Thorne, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **78**, 157; b) A. Haaland, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1989, **28**, 992.
2. a) H. A. McGee, C. T. Kwon, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2458; b) J. S. Wang, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem. Acta*, 1988, **148**, 185.
3. a) C. J. Wallis, G. Alcaraz, A. S. Petit, A. I. Poblador-Bahamonde, E. Clot, C. Bijani, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 13080; b) J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3048; c) H. C. Johnson, E. M. Leitao, G. R. Whittell, I. Manners, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9078; d) A. N. Marziale, A. Friedrich, I. Klopsch, M. Drees, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13342; e) L. J. Sewell, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3598; f) C. J. Stevens, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, S. A. Macgregor, B. Ward, D. McKay, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 3011; g) A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1111.
4. a) H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, *Top. Organomet. Chem.*, 2015, **49**, 153; b) E. M. Leitao, T. Jurca, I. Manners, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 817; c) T. J. Clark, K. Lee, I. Manners, *Chem. – Eur. J.*, 2006, **12**, 8634; d) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.*, 2001, 962; e) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9424.
5. a) A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 8848; b) *Synthesis y Application of Organoboron Compounds*, ed., H. C. Johnson, T. N. Hooper, A. S. Weller, Springer International Publishing, New York City, NY, 2015, 153.
6. a) M. A. Esteruelas, P. Nolis, M. Oliván, E. Oñate, A. Vallribera, A. Vélez, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7176; b) M. Roselló-Merino, R. J. Rama, J. Díez, S. Conejero, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8389; c) X. Zhang, L. Kam, T. J. Williams, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 7672; d) A. M. Lunsford, J. H. Blank, S. Moncho, S. C. Haas, S. Muhammad, E. N. Brohers, M. Y. Darensbourg, A. A. Bengali, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 964; e) A. E. Nako, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12530; f) D. F. Schreiber, C. O'Connor, C. Grave, Y. Ortin, H. Müller-Bunz, A. D. Phillips, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2505; g) T. Miyazaki, Y. Tanabe, M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Organometallics*, 2011, **30**, 2394; h) R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6875.
7. a) M. W. Drover, E. G. Bowes, L. L. Schafer, J. A. Love, A. S. Weller, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **20**, 6793; b) D. Vidovoc, D. A. Addy, T. Krämer, J. McGrady, S. Aldridge, *Chem. Commun.*, 2008, 6597; c) H. C. Johnson, A. P. M. Robertson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11076; d) D. J. Wolstenholme, K. T. Trabousee, A. Decken, G. S. McGrady, *Organometallics*, 2010, **29**, 5769; e) G. Alcaraz, A.

B. Chaplin, C. J. Stevens, E. Clot, L. Vendier, A. S. Weller, S. Sabo-Etienne, *Organometallics*, 2010, **29**, 5591; f) M. C. Macinnis, R. McDonald, M. J. Ferguson, S. Tobisch, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13622; g) G. Alvaraz, L. Vendier, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 918; h) C. Y. Tang, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 921; i) Pons, V.; Baker, R. T. Szymczak, N. K.; Heldebrant, D. J. Linehan, J. C. Matus, M. H. Grant, D. J. Dixon, D. A. *Chem. Commun.*, 2008, 6597.

8. a) K. A. Erickson, J. P. W. Stelmach, N. T. Mucha, R. Waterman, *Organometallics*, 2015, **34**, 4693; b) H. Dong, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 2011, **696**, 1803; c) Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, C. M. Frech, H. Berke, *Organometallics*, 2009, **28**, 5493.

9. a) G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 7170; b) M. Shimoï, S. I. Nagai, M. Ichikawa, Y. Kawano, K. Katoh, M. Uruichi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11704; c) G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*, Springer, New York City, NY, 2001.

10. a) K. Bakthavachalam, K. Yuvaraj, M. Zafar, S. Ghosh, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 17291; b) K. Saha, B. Joseph, R. Ramalakshmi, R. S. Anju, B. Varghese, S. Ghosh, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 7871; c) R. Ramalakshmi, K. Saha, D. K. Roy, B. Varghese, A. K. Phukan, S. Gosh, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 17191; d) D. K. Roy, R. Borthakur, S. Bhattacharyya, V. Ramkumar, S. Ghosh, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **132**, 799; e) W. F. McNamara, E. N. Duesler, R. T. Paine, J. V. Ortir, P. Kolle, H. Noeth, *Organometallics*, 1986, **5**, 380.

11. Y. Huang, D. W. Stephan, *Organometallics*, 1995, **14**, 2835.

12. a) T. F. van Dijkman, H. M. de Bruijn, M. A. Siegler, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 5387; b) H. V. R. Dias, H. L. Lu, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2246; c) H. V. R. Dias, H. L. Lu, J. D. Gordon, W. Jin, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3935.

13. a) D. H. Nguyen, H. Lauréano, S. Jugé, P. Kalck, J.-C. Daran, Y. Coppel, M. Urrutigoiti, M. Gouygou, *Organometallics*, 2009, **28**, 6288; b) N. Merle, C. G. Frost, G. Kociok-Köhn, M. C. Willis, A. S. Weller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 4068; c) N. Merle, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, C. G. Frost, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, M. C. Willis, *Dalton Trans.*, 2004, 3883; d) O. Volkov, R. Macías, N. P. Rath, L. Barton, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5837; e) M. Ingleson, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero, C. G. Frost, M. F. Mahon, M. C. Willis, A. S. Weller, *Organometallics*, 2001, **20**, 4434.

14. a) M. W. Drover, E. G. Bowes, L. L. Schafer, J. A. Love, A. S. Weller, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 6793; b) M. W. Drover, L. L. Schafer, J. A. Love, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 3181; c) M. W. Drover, H. C. Johnson, L. L. Schafer, J. A. Love, A. S. Weller, *Organometallics*, 2015, **34**, 3849; d) G. Ganguly, T. Malakar, A. Paul, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2754; e) T.-P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13672; f) A. Cassen, Y. Gloaguen, L. Vendier, C. Duhayon, A. Poblador-Bahamonde, C. Raynaud, E. Clot, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2014, **53**, 7569; g) T. Stahl, K. Mütter, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10978; h) Y. Gloaguen, G. Alcaraz, A. S. Petit, E. Clot, Y. Coppel, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 17232; i) M. A. Rankin, K. D. Hesp, G. Schatte, R. McDonald, M. Stradiotto, *Dalton Trans.*, 2009, 4756; j) Y. Gloaguen, G. Alcaraz, A.-F. Pecharman, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2964; k) J. S. Figueroa, J. G. Melnick, G. Parkin, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7056; l) N. Merle, C. G. Frost, G. Kociok-Köhn, M. C. Willis, A. S. Weller, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 2829.
15. M. W. Drover, E. G. Bowes, J. A. Love, L. L. Schafer, *Organometallics*, 2017, **36**, 331.
16. J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, J. F. Van der Maelen, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 8905.
17. a) C. E. May, K. Niedenzu, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 1977, **7**, 509; b) C. J. Foret, M. A. Chiusano, J. O. O'Brien, D. R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 165.
18. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Harlow, UK, 2004.
19. a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, UK, 1990; b) P. L. A. Popelier, *Atoms in Molecules, an Introduction*, Prentice Hall, Harlow, UK, 2000; c) C. F. Matta, R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007.
20. a) D. Sharmila, B. Mondal, R. Ramalashmi, S. Kundu, B. Varghese, S. Gosh, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **23**, 5074; b) K. D. Hesp, F. O. Kannemann, M. A. Rankin, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2431; c) G. Bénac-Lestrille, U. Helmstedt, L. Vendier, G. Alcaraz, E. Clot, S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11039.
21. A. Kumar, N. A. Beattie, S. D. Pike, S. A. MacGregor, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 6651.
22. Ver por ejemplo: a) C. Z. Gatti, *Kristallogr.*, 2005, **220**, 339; b) P. Macchi, A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238**, 383; c) L. J. Farrugia, C. Evans, H. M. Senn, M. M. Aänninen, R. Sillanpää, *Organometallics*, 2012, **31**, 2559; d) J. F. Van der Maelen, J. A. Cabeza, *Theor. Chem. Acc.*, 2016, **135**, 64; e) J. F. Van der Maelen, J. A. Cabeza, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 7384; f) J. F. Van der Maelen, S. García-Granda, J. A. Cabeza, *Comput. Theor. Chem.*, 2011, **968**, 55; g) J. F. Van der Maelen, S. García-Granda, J. A. Cabeza, *Organometallics*, 2009, **28**, 3666.
23. a) E. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold *Natural Bond Orbital, versión 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, 2013; b) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO 3.1*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin:Madison, WI, 2002.

24. K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 1083.
25. J. R. Shapley, J. A. Osborn, *Acc. Chem. Res.*, 1973, **6**, 305.
26. C. White, *Organometallic Compounds of Cobalt, Rhodium and Iridium*, Springer: Berlin, Germany, 1998.
27. a) K. M. Anderson, A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, 2001, 2682; b) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 4th ed.*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005.
28. M. L. Buil, J. J. F. Cardo, M. A. Esteruelas, I. Fernández, E. Oñate, *Organometallics*, 2015, **34**, 547.
29. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Álvarez, *Dalton Trans.*, 2008, 3832.
30. G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1681.
31. Revisiones sobre complejos pincer y sus aplicaciones: a) R. H. Crabtree, E. Peris, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 1959; b) M. S. Balakrishna, *Polyhedron*, 2018, **143**, 2; c) F. J. Fernández-Álvarez, R. Lalrempuiay, L. A. Oro, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **350**, 49; d) *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*, ed., G. van Koten, R. A. Gossage, Springer, 2016; e) M. Asay, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 17432; f) C. Gunanathany, D. Milstein, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 12024; g) *Organometallic Pincer Chemistry*, ed., G. van Koten, D. Milstein, Springer, Heidelberg, 2013; h) J. Choi, A. M. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1761; i) N. Selander, K. J. Szabó, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2048; j) *The Chemistry of Pincer Compounds*, ed., D. Morales-Morales, C. Jensen, Elsevier Science, Amsterdam, 2007; k) L. Maser, L. Vondungy, R. Langer, *Polyhedron*, 2017, **143**, 28; l) Y. Makoto, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 2016, **89**, 269; m) *The Chemistry of Pincer Compounds*, ed., K. J. Szabo, O. F. Wendt, L. Turculet, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, 149; n) J. I. van der Vlugt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 252; o) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 201; p) D. Pughy, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 610; q) T. P. Lin, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, **41** 15310; r) P. M. P. Garcia, P. Ren, R. Scopelliti, X. L. Hu, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1164.
32. Revisiones sobre catálisis homogénea con ligandos pincer: a) G. Bauer, X. Hu, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **3**, 741; b) H. A. Yonus, W. Su, N. Ahmad, S. Chen, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **2-3**, 283; c) *Catalysis by Pincer Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, ed., K. J. Szabó, O. F. Wendt, Wiley-VCH, Weinheim, 2014; d) Q.-H. Dend, R. L. Melen, L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 3173.

33. a) H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1983, **22**, 927; b) D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 1970, **3**, 231; c) J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 1969, **7**, 53; d) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, 1968, **1**, 335.
34. A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6463.
35. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
36. Revisiones sobre CNHs en química organometálica: a) D. J. Nelson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2012; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, F. Glorius, *Nature*, 2014, **510**, 485; c) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics*, 2011, **30**, 5304; d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5389; e) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2705; f) L. Mercks, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1903; g) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810; h) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.*, 2010, **30**, 95; i) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3445; j) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3561; k) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 862; l) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **41**, 3122; m) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 610; n) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2247; o) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39.
37. Revisiones centradas en aplicaciones catalíticas de complejos CNH-M: a) S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 91; b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5151; c) W. Gil, A. M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 473; d) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1746; e) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3708; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3612; g) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3677; h) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2781; i) E. Assen, B. Kantchev, J. O' Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2768; j) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 765; k) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.*, 2007, **21**, 1; l) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, ed., S. P. Nolan, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006; m) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1290.
38. a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874; b) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5451.
39. a) *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, ed., P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313.
40. a) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, 1999, **18**, 2370; b) L. Luo, S. P. Nolan, *Organometallics*, 1994, **13**, 4781.

41. a) E. Peris, R. H. Crabtree, *C. R. Acad. Sci. Ser. Ilc.*, 2003, **6**, 33; b) M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2002, **21**, 3596; c) M. S. Viciu, R. M. Kissling, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 2229.

42. Más de 8000 complejos R_2Im-M (R_2Im = imidazol- o imidazolin-2-ilideno genérico) se recogen en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.37; Febrero 2016).

43. Revisiones sobre química general de TPs: a) *Organometallic Compounds of Low Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, ed., V. Y. Lee, A. Sekiguchi, Wiley-VCH, Chichester, UK, 2010; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 11291; c) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 3805; d) E. Rivard, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8577; e) G. Prabusankar, A. Sathyanarayana, P. Suresh, C. N. Babu, K. Srinivas, B. P. R. Metla, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **269**, 96; f) K. Izod, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 924; g) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 4302; h) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 444; i) H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, 2013, **730**, 57; j) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 298; k) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 354; l) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics*, 2011, **30**, 1748; m) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6016; n) M. Kira, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2893; o) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3479; p) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics*, 2008, **27**, 457; q) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**, 5165; r) W.-P. Leung, K.-W. Kan, K.-H.; Chong, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2253; s) O. Kühn, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 411; t) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 209; u) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 704; v) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **210**, 251; w) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178-180**, 593; x) W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 311; y) M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1987, **26**, 1.

44. Revisiones sobre química de coordinación de TPs: a) S. Raoufmoghaddam, Y.-P. Zhou, Y. Wang, M. Driess, *J. Organomet. Chem.*, 2017, **829**, 2; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 10; c) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **300**, 1; d) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.*, 2014, **1**, 134; e) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 40; f) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 712; g) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.*, 2003, 493; h) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **100**, 267; i) W. Petz, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 1019; j) M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 51.

45. a) S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, 1966, 584; b) J. M. Van den Berg, *Acta Cryst.*, 1961, **14**, 1002.

46. M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1964, **334**, 50.

47. R. S. Ghadwal, H. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 5683.
48. A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4962.
49. a) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry II*, ed., T. Sasamori, N. Tokitoh, Wiley & Sons, Chichester, UK, 2005, 1698; b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2130.
50. a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2023; b) P. von Ragué Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1373.
51. a) T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 506; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 3877.
52. a) Z. Benedek, T. Szilvási, *Organometallics*, 2017, **36**, 1591; b) Z. Benedek, T. Szilvási, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 5077.
53. a) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, R. Gobetto, L. González-Álvarez, C. Nervi, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Organometallics*, 2016, **35**, 1761; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8735; c) D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudie, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 11716.
54. a) J. T. York, V. G. Young Jr., W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4191; b) Z. T. Cygan, J. E. Bender, K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Organometallics*, 2002, **21**, 5373; c) K. E. Litz, M. M. B. Holl, J. W. Kampf, G. B. Carpenter, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6461; d) K. E. Litz, J. E. Bender IV; J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 496; e) K.E. Litz, K. Henderson, R. W. Gourley, M. M. B. Holl, *Organometallics*, 1995, **14**, 5008.
55. a) H. Yoo, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6038; b) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, D. F. Moser, R. West, *Organometallics*, 2003, **22**, 1160; c) W. A. Herrmann, P. Harter, C. W. K. Gstottmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **649**, 141.
56. F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2405.
57. a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617–618**, 629; b) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, A. V Zabula, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7662.
58. a) A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11478; b) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3691; c) D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, F. Kaupp, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15617.

59. a) D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics*, 2014, **33**, 6885; b) H. Ren, Y.-P. Zhou, Y. Bai, C. Cui, M. Driess, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 5663; c) T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 7143; d) Y.-P. Zhou, M. Karni, S. Yao, Y. Apeloig, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 15096.
60. H. Handwerker, M. Paul, J. Blumel, C. Zybille, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **32**, 1313.
61. J. C. DeMott, W. X. Gu, B. J. McCulloch, D. E. Herbert, M. D. Goshert, J. R. Walensky, J. Zhou, O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2015, **34**, 3930.
62. M. T. Whited, J. Zhang, S. Ma, B. D. Nguyen, D. E. Janzen, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14757.
63. a) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, 2016, **35**, 2516; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 8654; c) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *RSC Adv.* 2014, **4**, 31503; d) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 4850; e) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 1329; f) Refs. 53a, 53b.
64. Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9201.
65. a) L. S. H. Dixon, A. F. Hill, A. S. Sinha, J. S. Ward, *Organometallics*, 2014, **33**, 653; b) J. Takaya, N. Iwasawa, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 11812.
66. a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3948; b) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 704; c) R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 785; d) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1931; e) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2691.
67. a) S. Inoue, K. Leszczyńska, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8589; b) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9628; c) G. H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8114; d) A. Fürstner, H. Krause, W. C. Lehmann, *Chem. Commun.*, 2001, 2372; e) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9722.
68. a) A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltrán, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 10549; b) R. Rodríguez, Y. Contie, Y. Mao, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 15276; c) D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 8762.
69. Ejemplos de deshidroclorinación de hidridoclorosilanos con $\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^{69a}$ o $\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^{69b}$ a) K. Junol, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012,

- 51**, 7020; b) S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1123.
70. Ver, por ejemplo: a) S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Organometallics*, 2013, **32**, 6785; b) K. M. Krebs, S. Freitag, J.-J. Maudrich, H. Schubert, P. Sirsch, L. Wesemann, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 83; c) K. M. Krebs, J.-J. Maudrich, L. Wesemann, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 8081.
71. O. Kühn, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron*, 2001, **20**, 2215.
72. H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. P. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 1922.
73. El Apéndice 6.4 contiene imágenes de las estructuras optimizadas por DFT de todas las conformaciones “planares” y “no planares” de $E(NCH_2PR_2)_2C_6H_4$ ($E = C, Si, Ge, Sn$; $R = tBu, Me$).
74. Las Conformaciones “no planas” con un brazo lateral $CH_2P^tBu_2$ a cada lado del plano $EN_2C_6H_4$ son menos estables que las que tienen ambos brazos laterales a uno de los lados del plano $EN_2C_6H_4$.
75. M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A.*, 2009, **113**, 5806.
76. a) R. C. Job, M. D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2514; b) D. Lei, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 795; c) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 433; d) M. L. B. Ismail, F.-Q. Liu, W.-L. Yim, R. Ganguly, Y. Li, C. W. So. *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5402.
77. M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Organometallics*, 1993, **12**, 1914.
78. M. T. Whited, A. M. Deetz, J. W. Boerma, D. E. DeRosha, D. E. Janzen, *Organometallics*, 2014, **33**, 5070.
79. S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1689.
80. P. Kitschke, L. Mertens, T. Ruffer, H. Lang, A. A. Auer, M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 4996; b) G. Renner, G. Huttner, P. Rutsch, *Z. Naturforsch. B.*, 2001, **56**, 1328.
81. a) D. Yadav, R. K. Siwatch, S. Sinhababu, S. Karwasara, D. Singh, G. Rajaraman, S. Nagendran, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 11067; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8735; c) D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudie, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 11716; d) R. A. Green, C. Moore, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 7510.

82. L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, D. Neculai, A. M. Neculai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1419.
83. a) C. Zhu, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 1814; b) J. Takaya, S. Nakamura, N. Iwasawa, *Chem. Lett.*, 2012, **41**, 967.
84. P. Ros, G. C. A. Schuit, *Theoret. Chim. Acta*, 1966, **4**, 1.
85. a) M. A. Esteruelas, J. Herrero, L. A. Oro, *Organometallics*, 1993, **12**, 2377; b) M. A. Esteruelas, A. V. Gómez, F. J. Lahoz, A. M. López, E. Oñate, L. A. Oro, *Organometallics*, 1996, **15**, 3423.
86. R. Herrmann, T. Braun, S. Mebs, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 4826.
87. A. C. Filippou, N. Weidemann, A. I. Philippopoulos, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5987.
88. J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 3896.
89. a) H. Kameo, K. Ikeda, D. Bourissou, S. Sakaki, S. Takemoto, H. Nakazawa, H.; Matsuzaka, *Organometallics*, 2016, **35**, 713; b) H. Kameo, S. Ishii, H. Nakazawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 11386; c) H. Kameo, S. Ishii, H.; Nakazawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 8290; d) R. D. Adams, E. Trufan, *Organometallics*, 2010, **29**, 4346; e) J. M. Allen, W. W. Brennessel, C. E. Buss, J. E. Ellis, M. E. Minyaev, M. Pink, G. F. Warnock, M. L. Winzenburg, V. G. Young, Jr, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5279.
90. a) W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1485; b) F. Ullah, O. Kühl, G. Bajor, T. Veszpremi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 221; c) P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11162; d) F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, **634**, 2397; e) O. Kühl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2836; f) M. Veith, A. Muller, L. Stahl, M. Notzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3848; g) Walz, F.; Moos, E.; Garnier, D.; Koppe, R.; Anson, C. E.; Breher, F. *Chem. - Eur. J.*, 2017, **23**, 1173; h) Veith, M.; Stahl, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 106; i) A. V. Zabula, F. E. Hahn, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics*, 2007, **26**, 1972.
91. Ver, por ejemplo: a) *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Catalytic Oxidation Reagents*, ed., T. J. Colacot, S. F. Neelamkavil, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, 546; b) H. Brunner, M. Weber, M. Zabel, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **242**, 3; c) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, ed. E. E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Elsevier, Amsterdam, 1995, vol. 7, 549; d) P. H. Dixneuf, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1763.

92. a) B. Therrien, T.-T. Thai, J. Freudenreich, G. Süss-Fink, S. S. Shapovalov, A. A. Pasynskii, L. Plasseraud, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 409; b) S. S. Shapovalov, B. Therrien, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m1418; c) G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, G. Pelizzi, G. Zanardo, *Organometallics*, 2008, **27**, 4407; d) E. M. Moura, H. G. L. Siebald, G. M. de Lima, *Polyhedron*, 2002, **21**, 2323.
93. Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9201.
94. G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorg. Synth.*, 1990, **28**, 88.
95. J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.*, 1974, **15**, 18.
96. K. J. Reimer, A. L. Shaver, *Inorg. Synth.*, 1990, **28**, 154.
97. M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **303**, 221.
98. a) G. Binsch, D. A. Kleier, *DNMR3*, SERC NMR Program Library, Daresbury, UK, 1977; b) B.W. Tattershall, *DNM3RUN and N3PLOT for Windows*, Newcastle University: Newcastle, UK, 2007.
99. K. Marat, *SPINWORKS* versión 4.2.0, University of Manitoba, Winnipeg, Canada, 2015.
100. *CrysAlisPro RED*, versión 1.171.37.35, Oxford Diffraction Ltd., Oxford, UK, 2014.
101. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, A., Guagliardi, A. G. C. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 115.
102. G. M. Sheldrick, *SHELXL-2014.*, *Acta Cryst.*, 2008, **A64**, 112.
103. L. J. Farrugia, *WINGX*, versión 1.80.05, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
104. *MERCURY*, CSD 3.9 (build RC1), Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, U.K., 2016.
105. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.*, 2008, **10**, 6615.
106. a) S. Ehrlich, J. Moellmann, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 916; b) S. Grimme, *Comp. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 211.; c) T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 569.
107. Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5526.
108. B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563.
109. K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 124101.
110. D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 164108.

111. a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 866; b) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* 2001, **114**, 3408.
112. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796.
113. a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A.*, 1998, **102**, 1995; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669.
114. M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 09*; revisión A.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
115. E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 1142.
116. E. J. Baerends, *et al.*, *ADF2012*; revisión 01d, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2012.
117. T. A. Keith, *AIMAll*, versión 15.09.27, TK Gristmill Software, Overland Park, KS, 2015.
118. F. Biegler-König, J. Schönbohm, *AIM2000*, *J. Comput. Chem.* 2002, **23**, 1489.
119. M. Kohout, *DGrid*, versión 4.6, Max Planck Institute for Physical Chemistry of Solids, Dresden, Germany, 2011.
120. A. G. Orpen, *XHYDEX*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2509.

6. APÉNDICES

6.1. ESPECTROS DE RMN

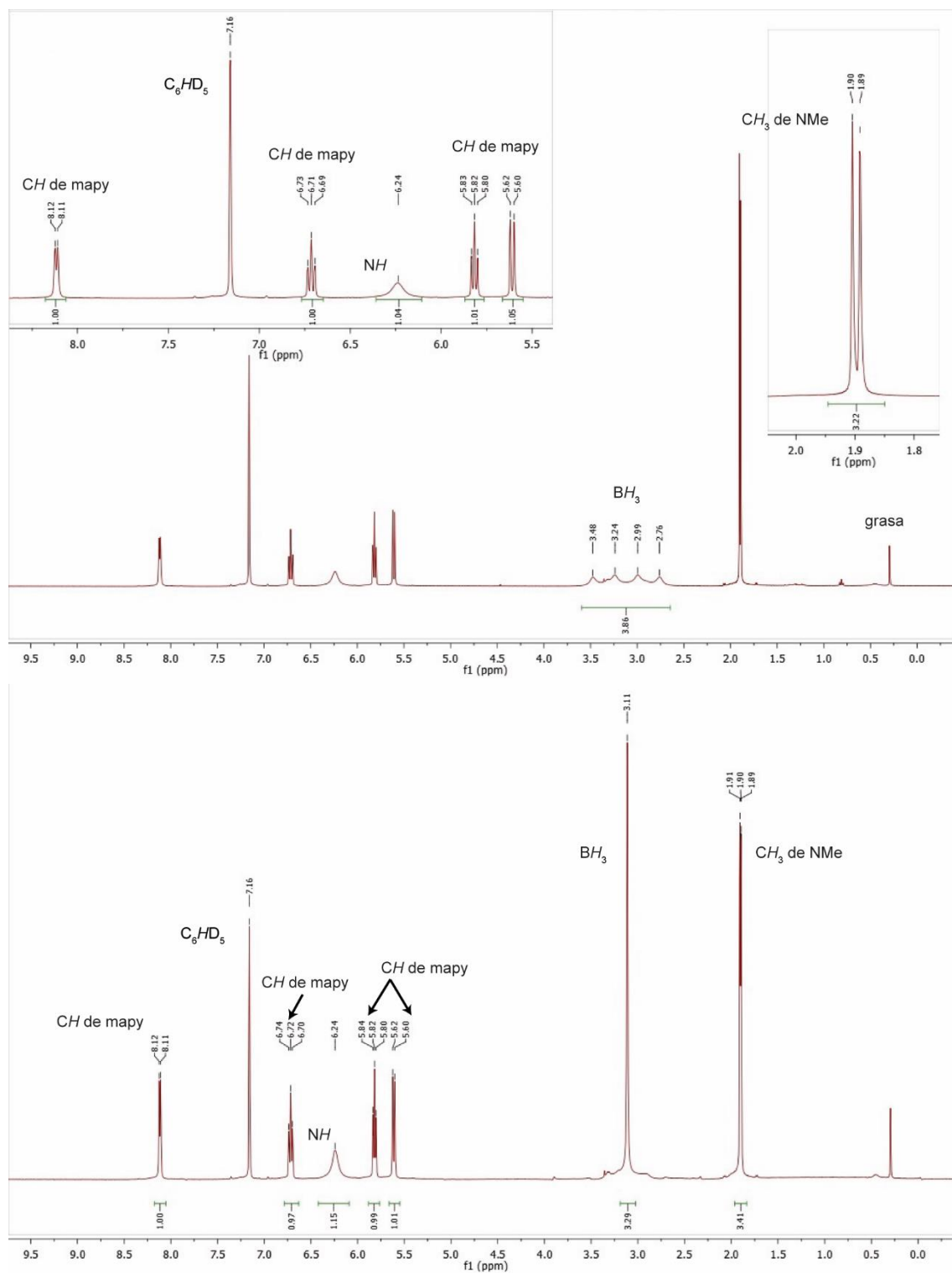


Figura A1.1. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de HmapyBH_3 (1.1) (C_6D_6 , 298 K, 400.54 MHz)

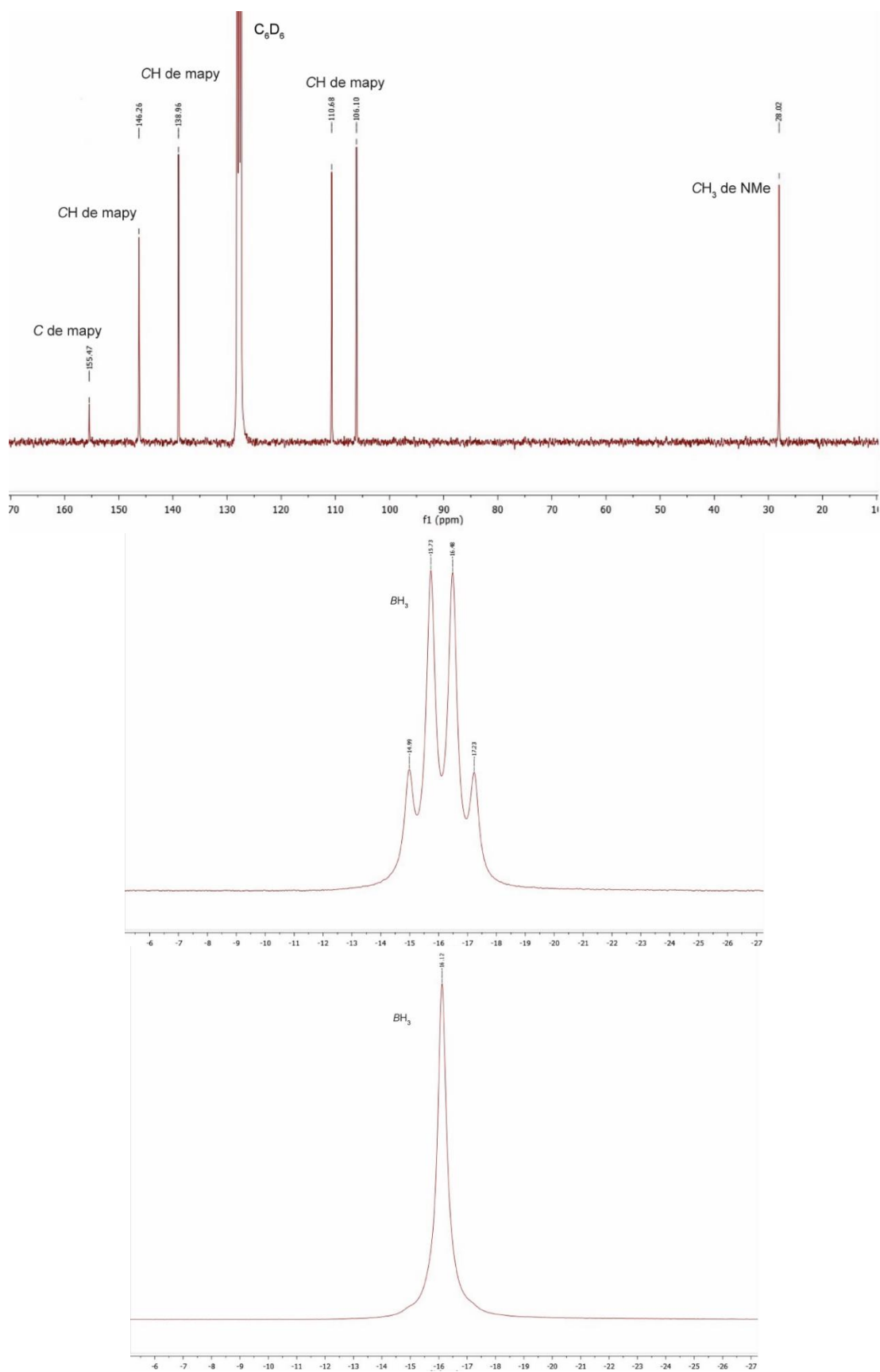


Figura A1.2. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 75.48 MHz), ^{11}B (centro, 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 128.51 MHz) de HmapyBH₃ (1.1) (C₆D₆, 298 K)

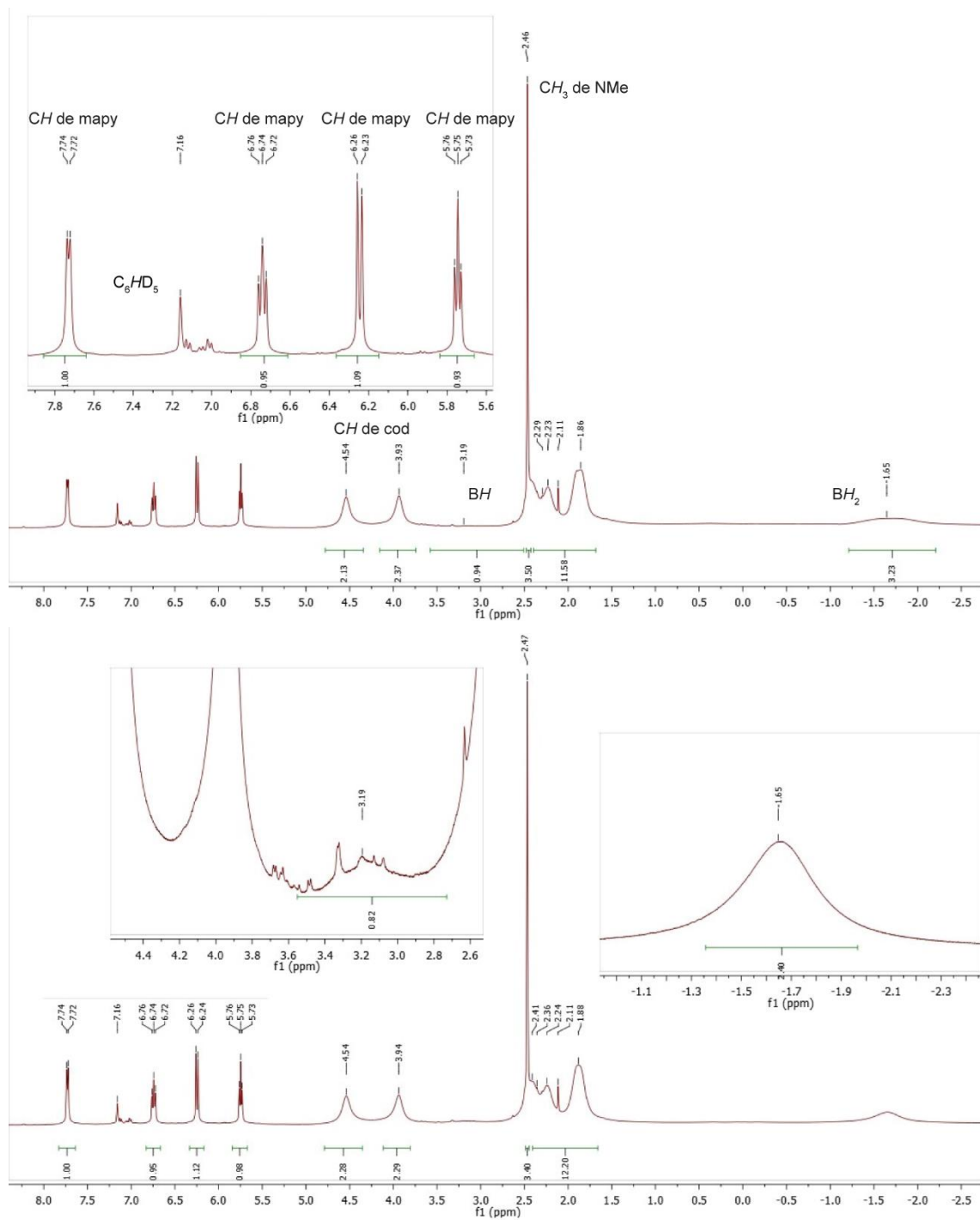


Figura A1.3. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (1.2) (C_6D_6 , 298 K, 400.54 MHz)

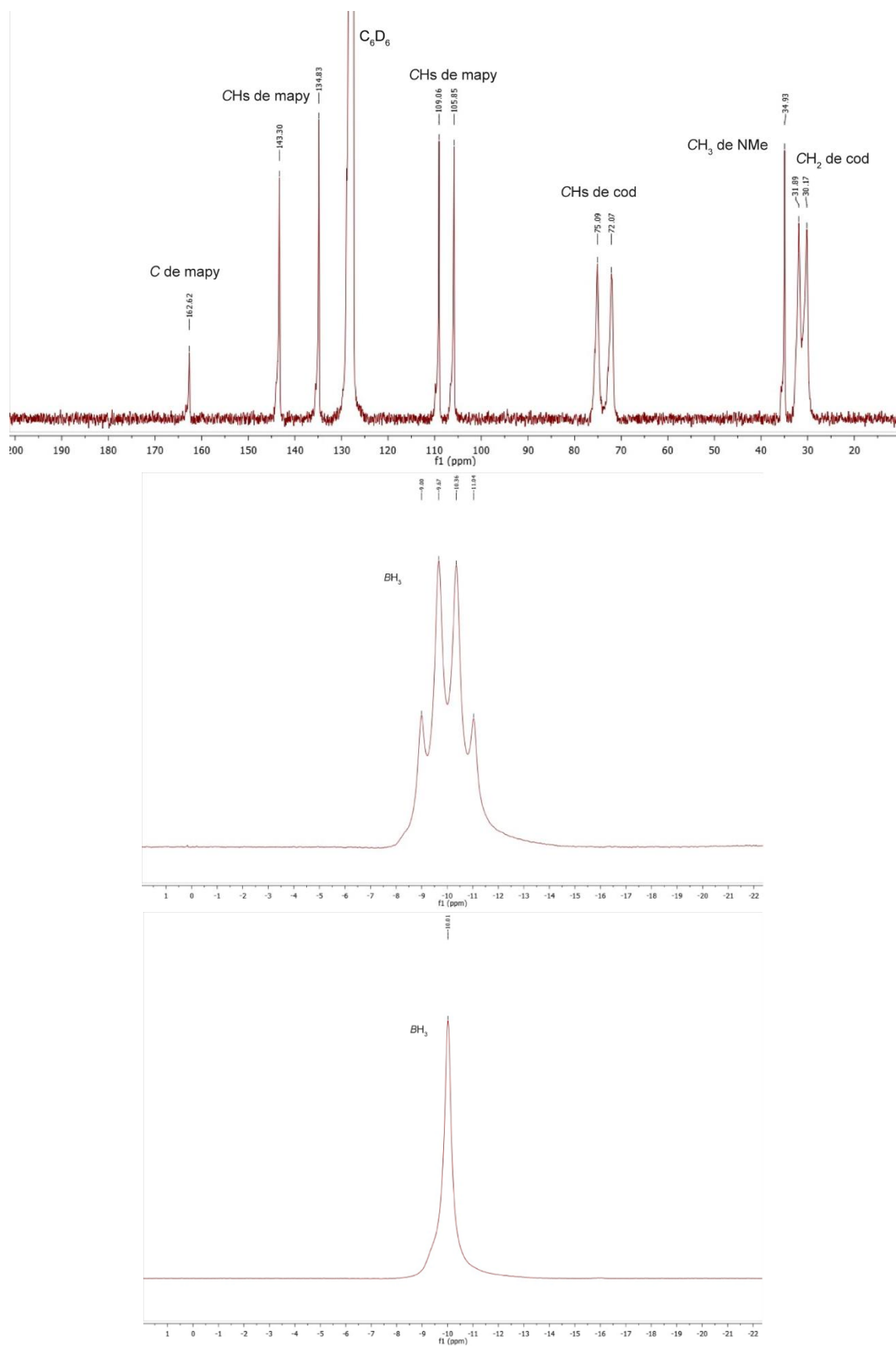


Figura A1.4. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.72 MHz), ^{11}B (centro, 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 128.51 MHz) de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.2**) (C_6D_6 , 298 K)

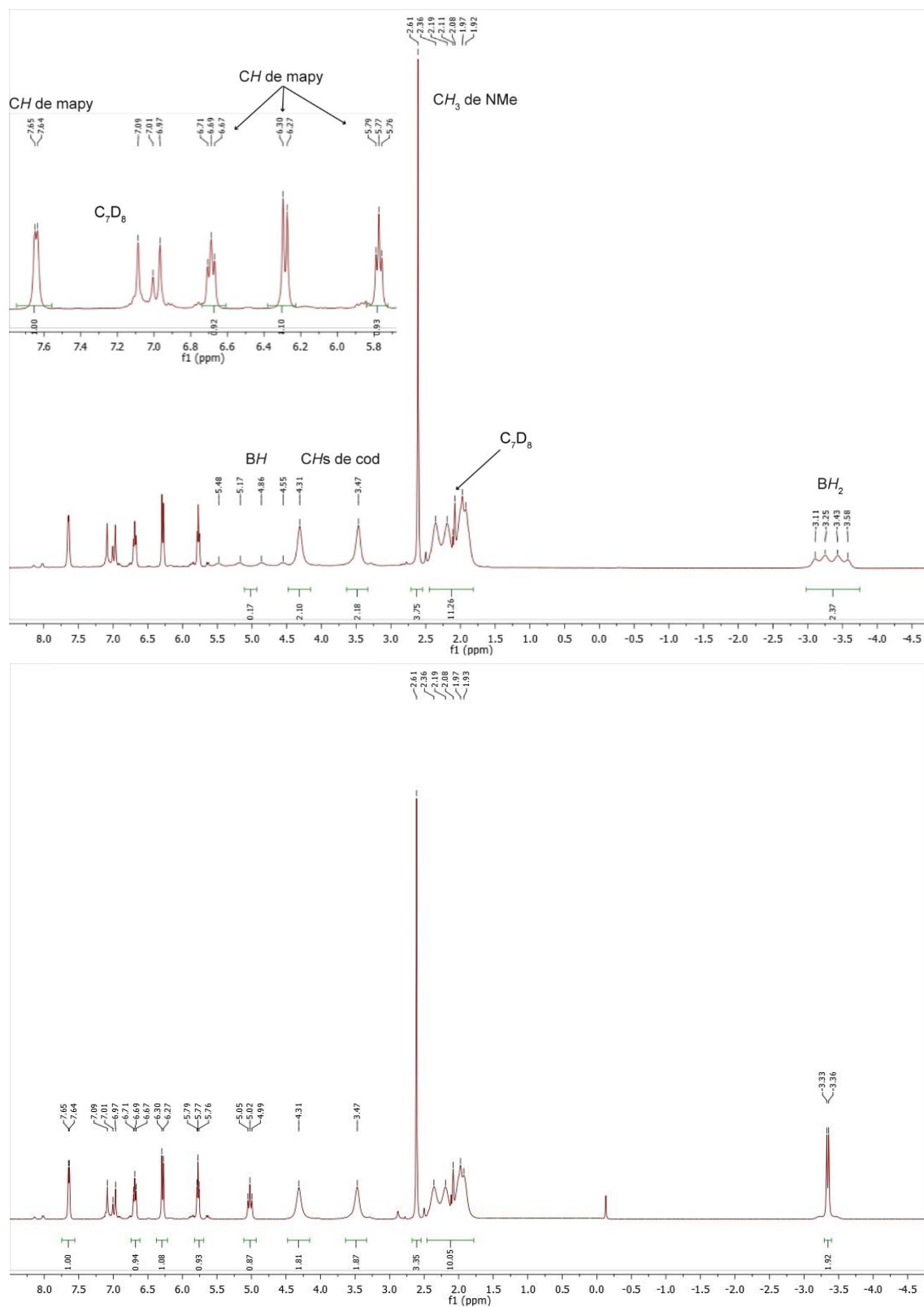


Figura A1.5. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (1.3) (C_7D_8 , 298 K, 400.54 MHz)

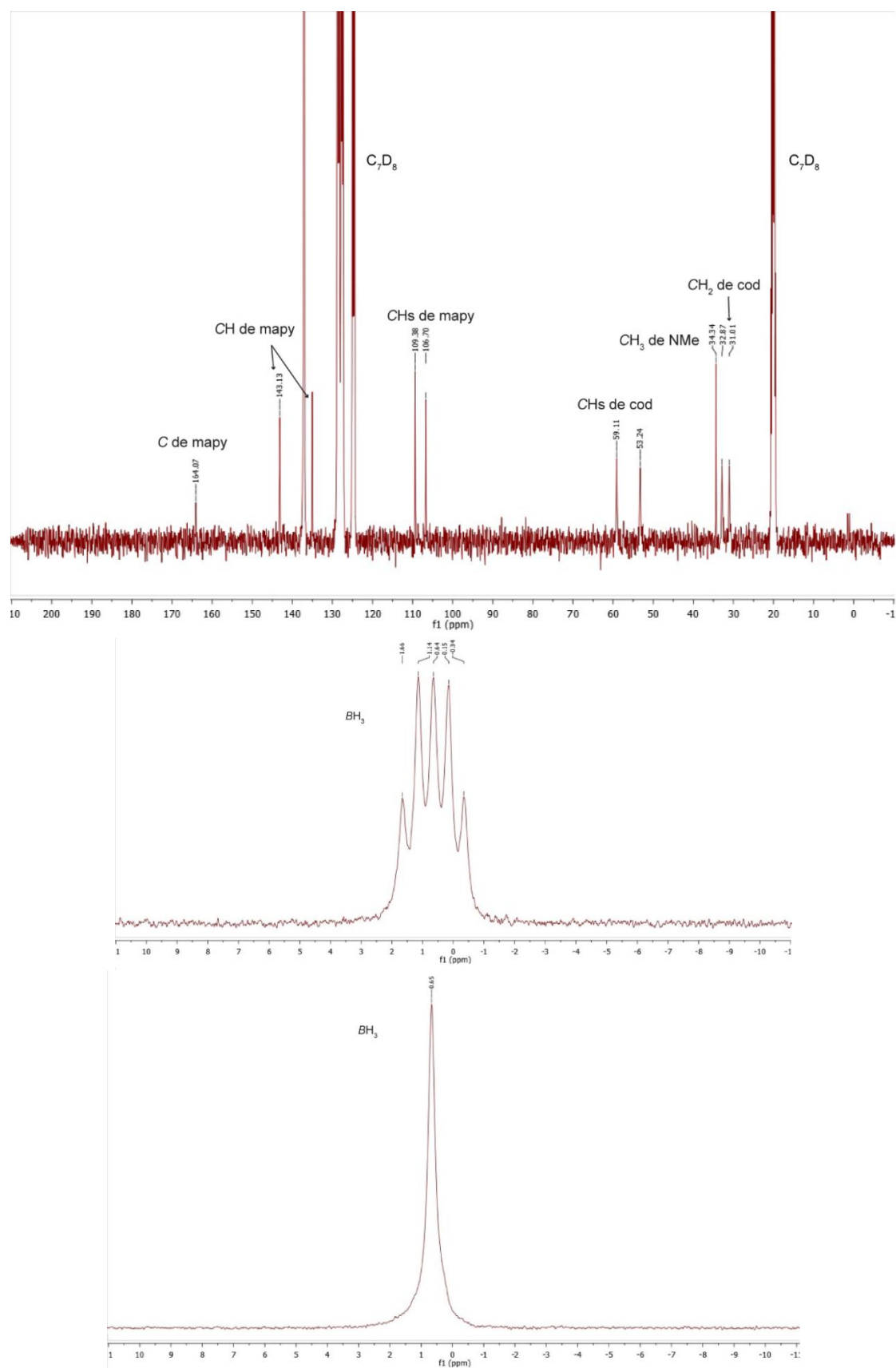


Figura A1.6. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.72 MHz), ^{11}B (centro, 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 128.51 MHz) de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (1.3) (C_7D_8 , 298 K)

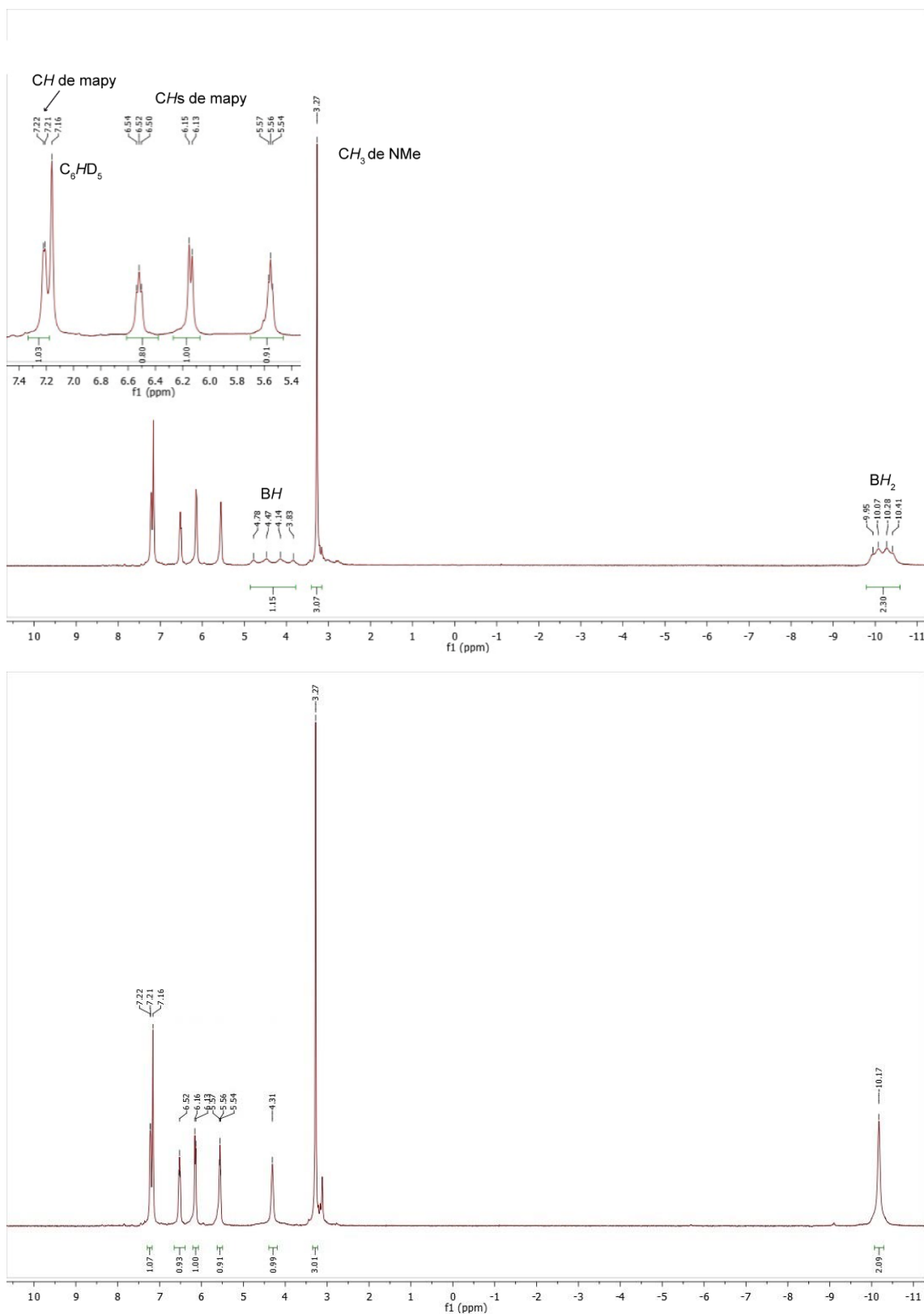


Figura A1.7. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de $\text{fac-}[\text{Mn}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})_3]$ (1.4) (C_6D_6 , 298 K, 400.54 MHz)

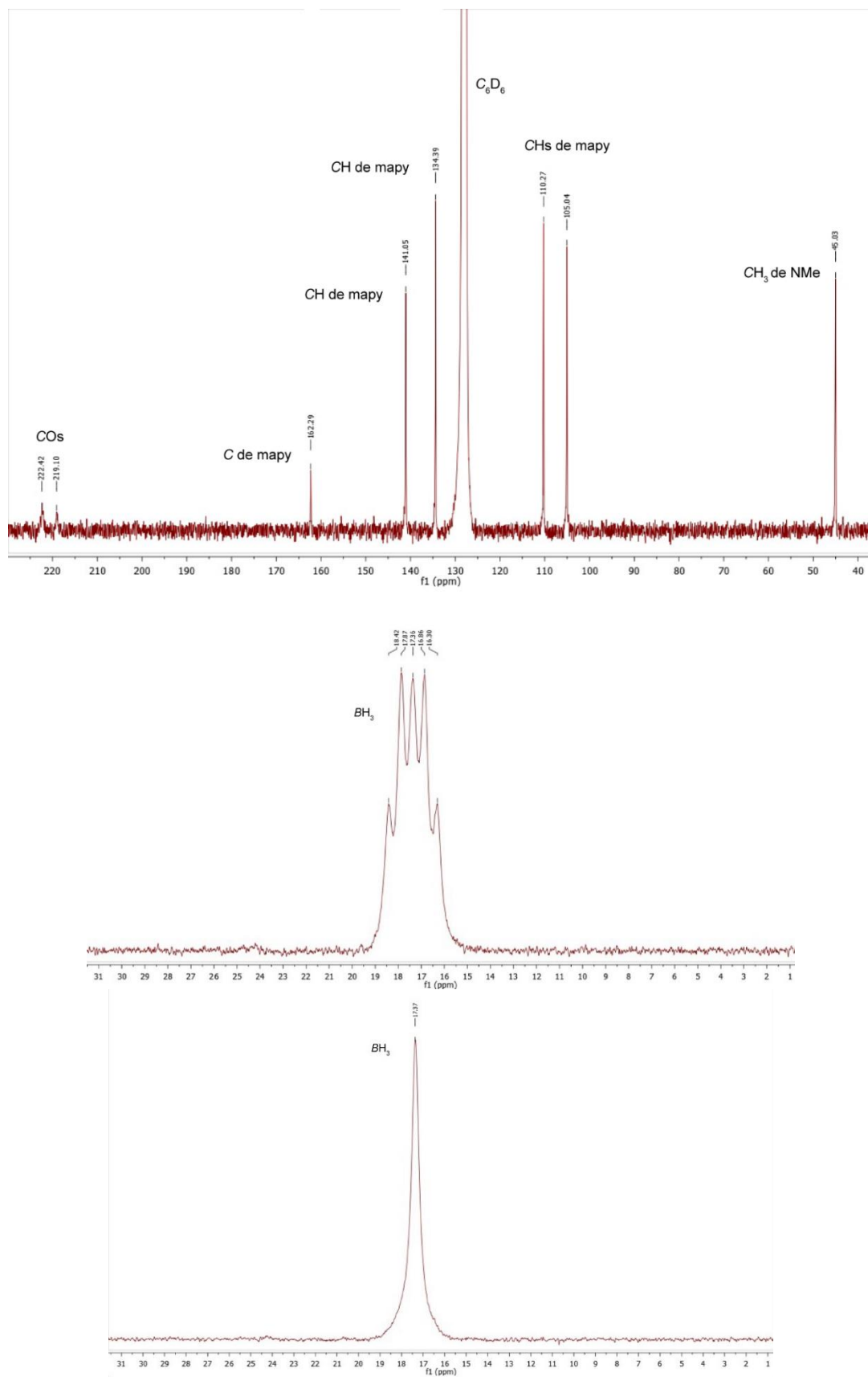


Figura A1.8. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.62 MHz), ^{11}B (centro, 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 128.51 MHz) de $\text{fac-}[\text{Mn}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{CO})_3]$ (**1.4**) (C_6D_6 , 298 K)

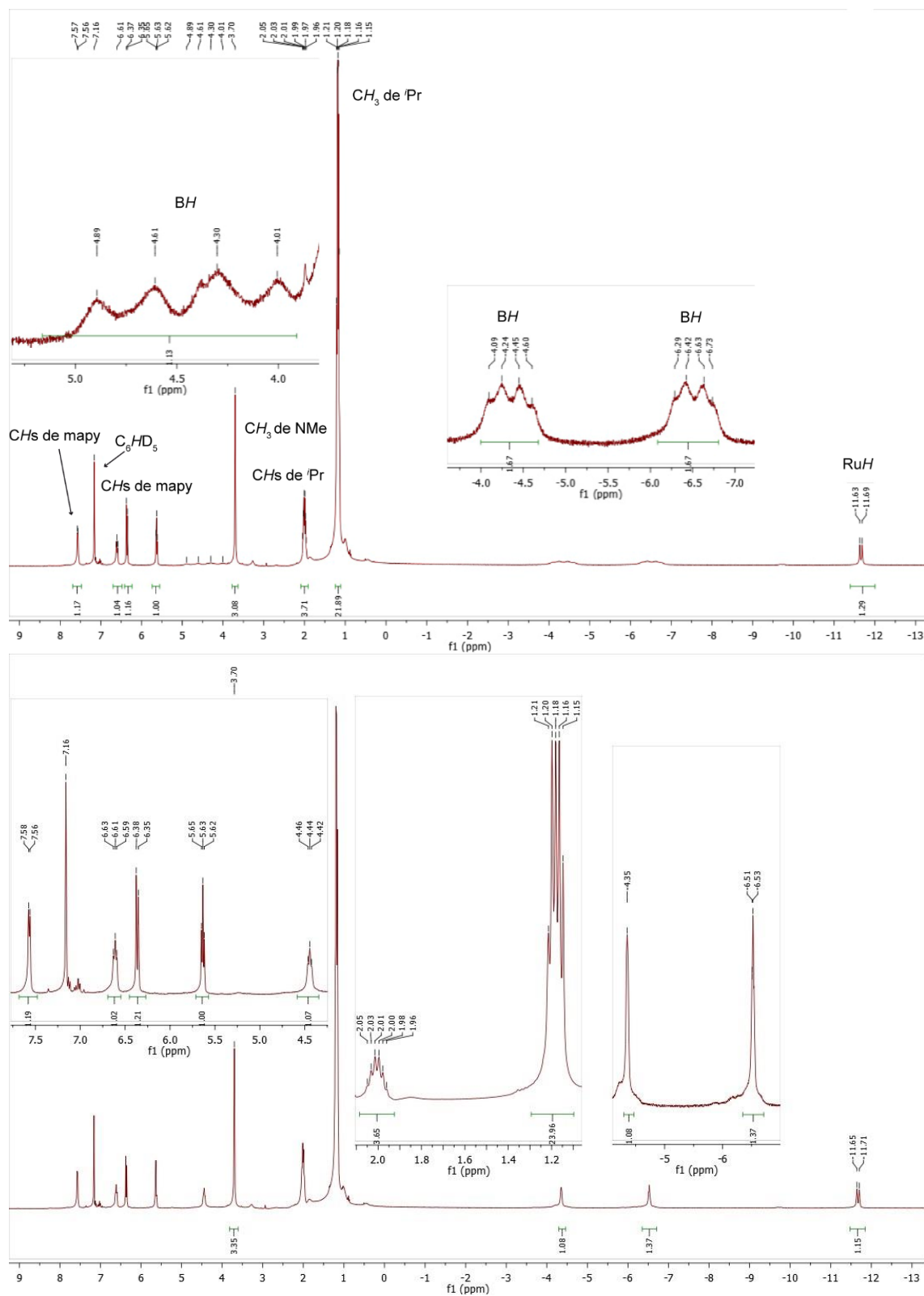


Figura A1.9. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de $\text{fac-}[\text{RuH}(\kappa^3\text{N,H,H-mapyBH}_3)(\text{CO})(\text{P}'\text{Pr}_3)]$ (1.5) (C_6D_6 , 298 K, 400.54 MHz)

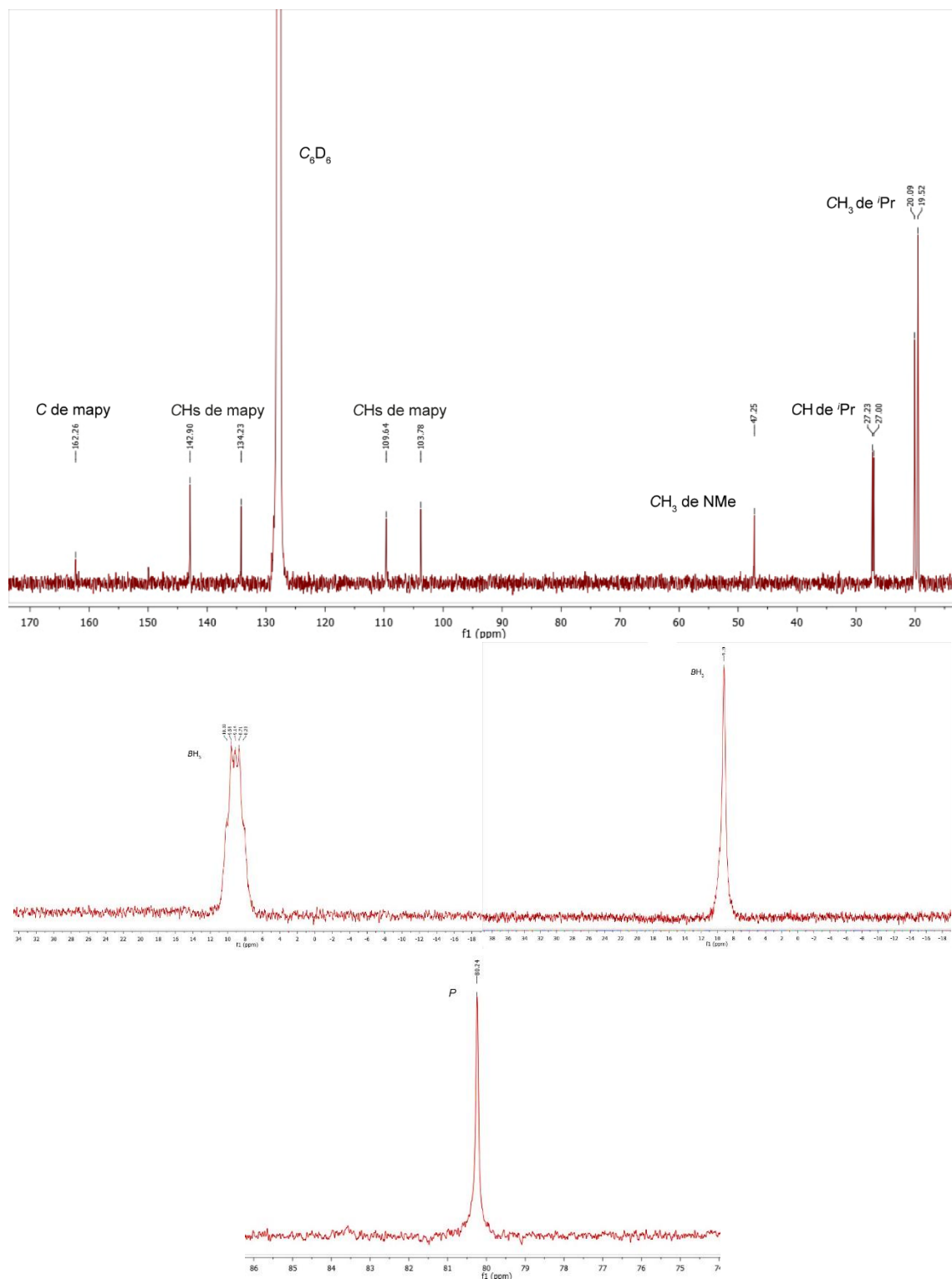


Figura A1.10. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.62 MHz), ^{11}B (centro izquierda, 128.51 MHz), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (centro derecha, 128.51 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo centro, 128.51 MHz) de *fac*-[RuH($\kappa^3\text{N,H,H}$ -mapyBH $_3$)(CO)(PPr $_3$)] (**1.5**) (C $_6$ D $_6$, 298 K)

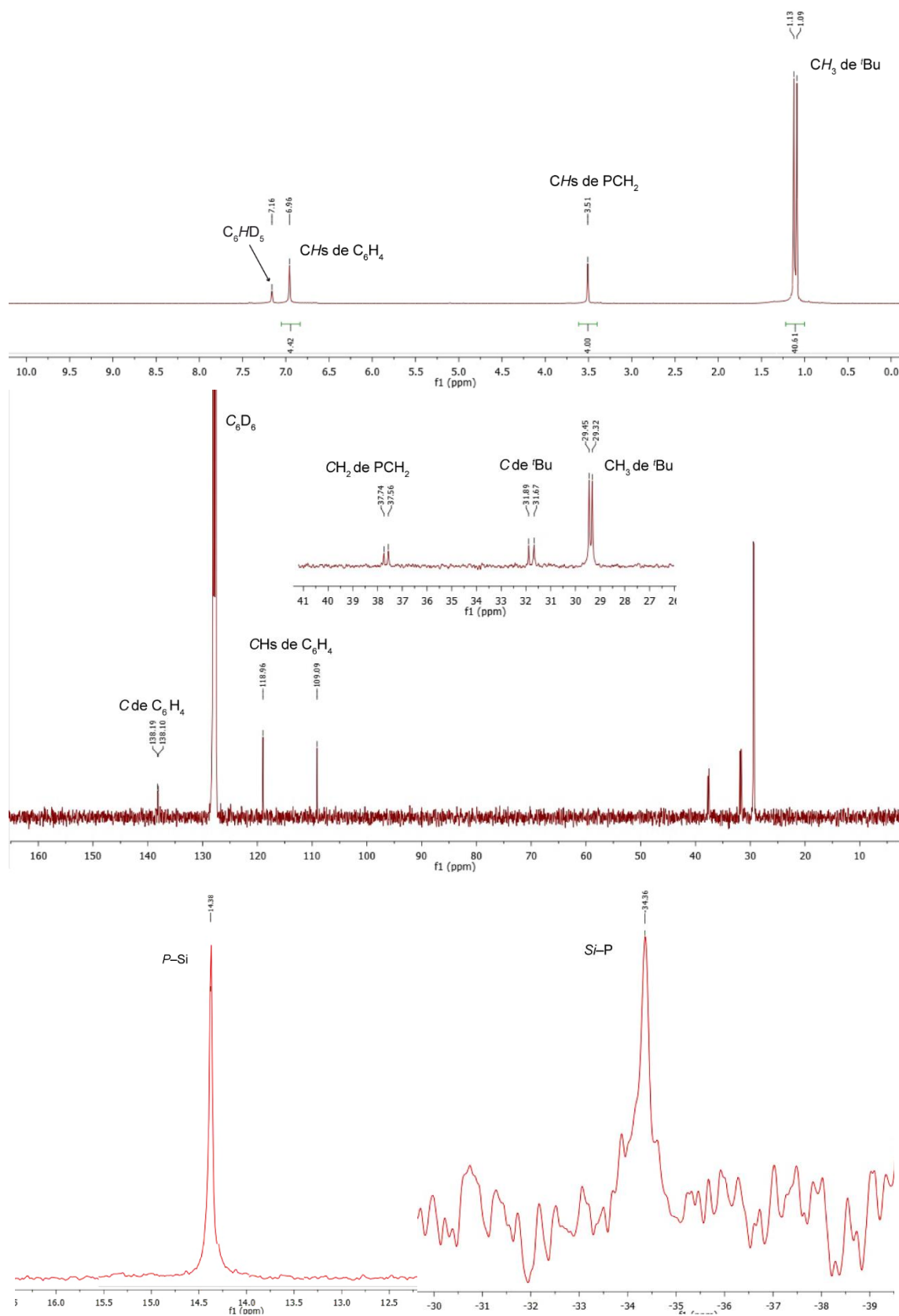


Figura A1.11. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo izquierda, 121.5 MHz) y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (abajo derecha, 79.6 MHz) de $\text{SiCl}_2(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.1**) (C_6D_6 , 293 K)

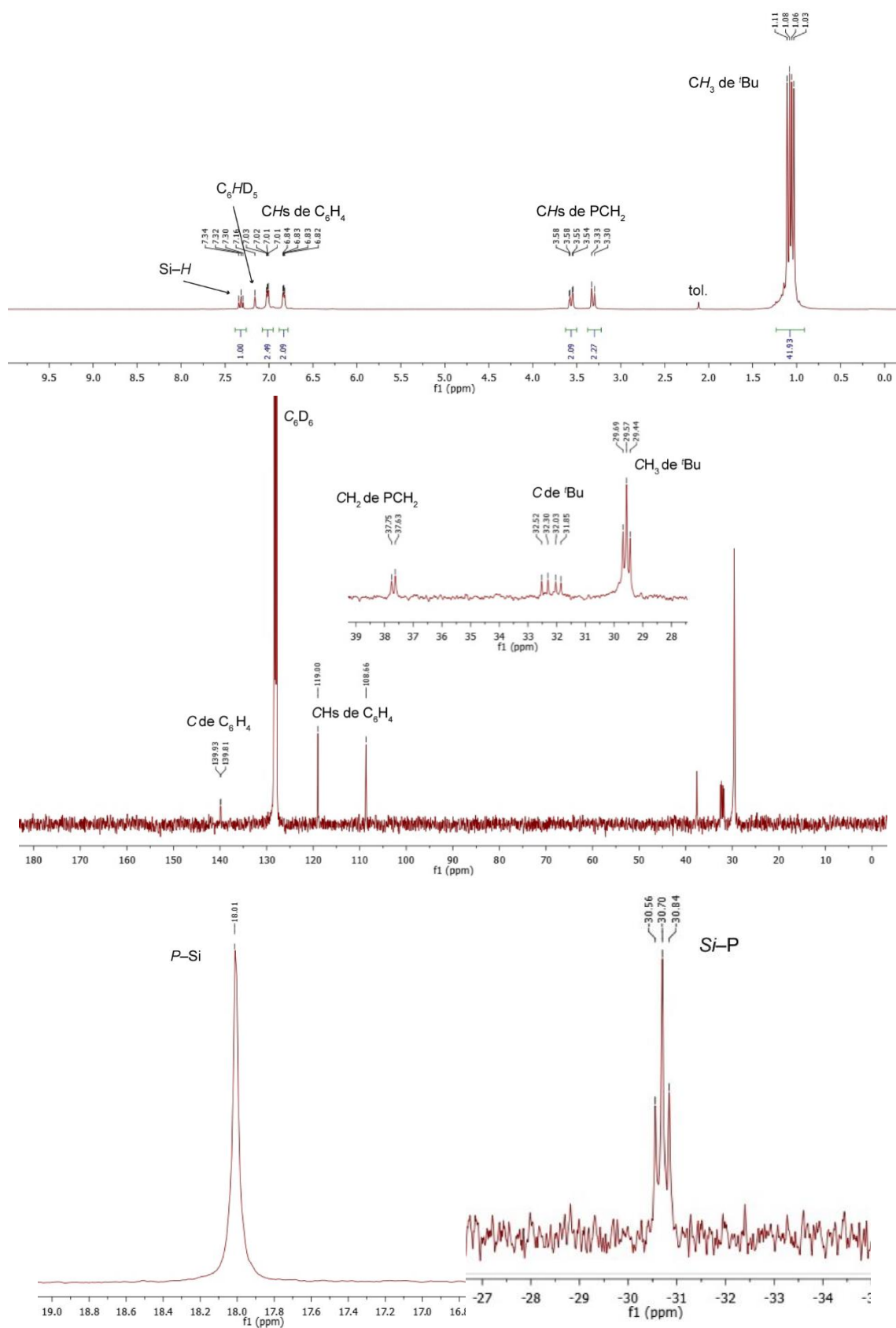


Figura A1.12. Espectros de RMN de 1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz), $^{31}P\{^1H\}$ (abajo izquierda, 162.0 MHz) y $^{19}Si\{^1H\}$ (abajo derecha, 79.6 MHz) de $SiHCl(NCH_2P^tBu_2)_2C_6H_4$ (**2.2**) (C_6D_6 , 293 K)

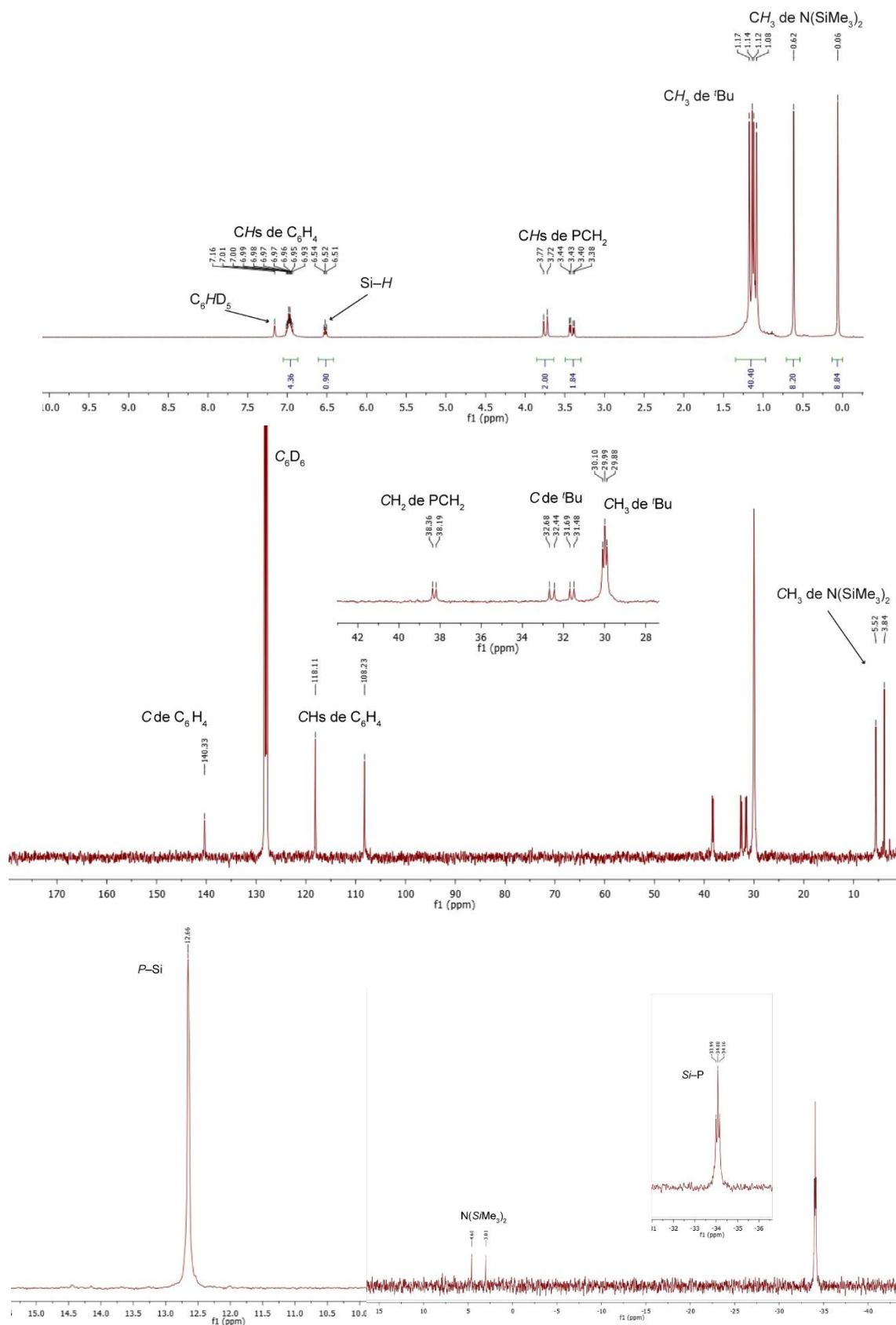


Figura A1.13. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz), $^{31}P\{^1H\}$ (abajo izquierda, 121.5 MHz) y $^{19}Si\{^1H\}$ (abajo derecha, 79.6 MHz) de $SiH\{N(SiMe_3)_2\}(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4$ (**2.3**) (C_6D_6 , 293 K)

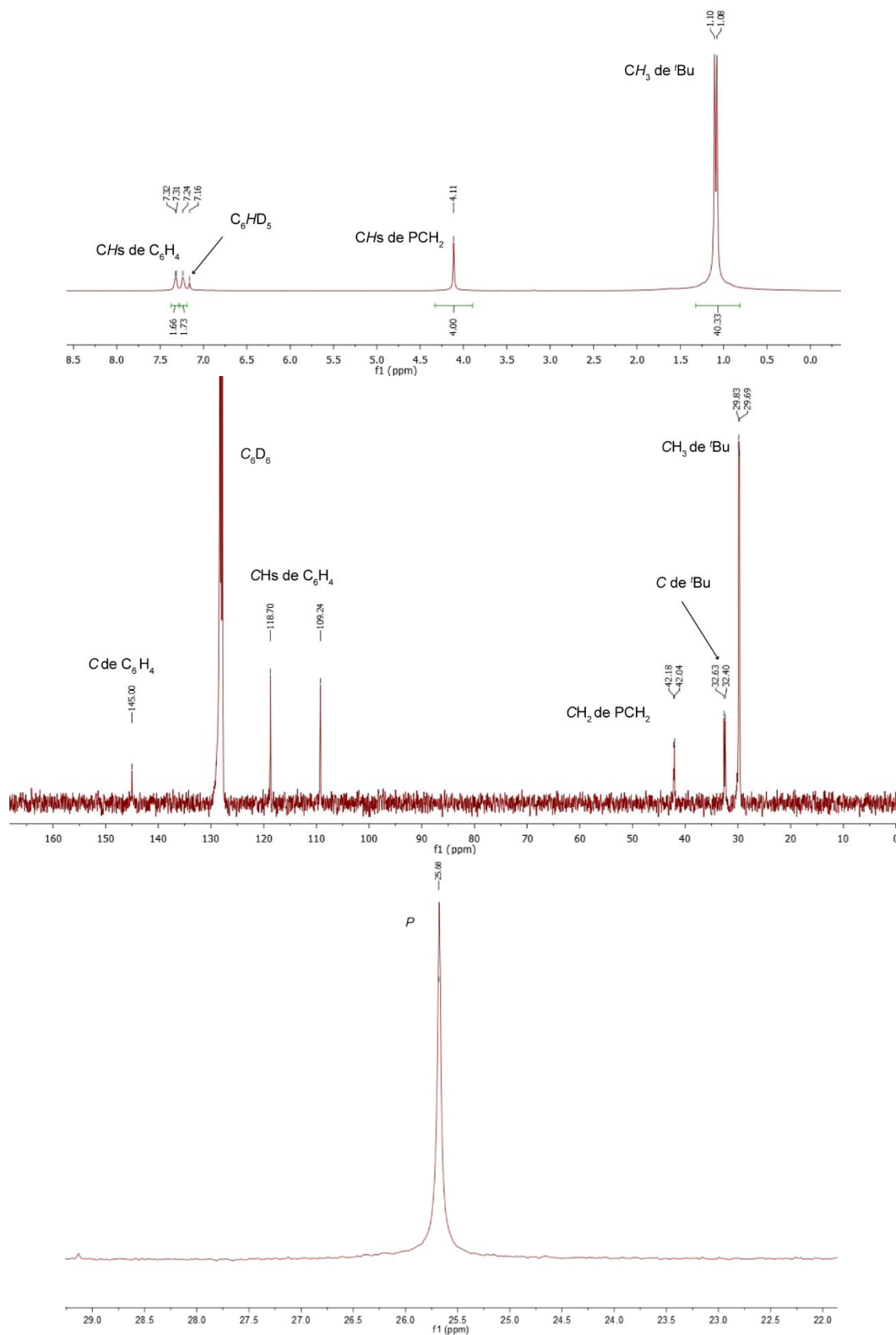


Figura A1.14. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $\text{Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.4**) (C_6D_6 , 293 K)

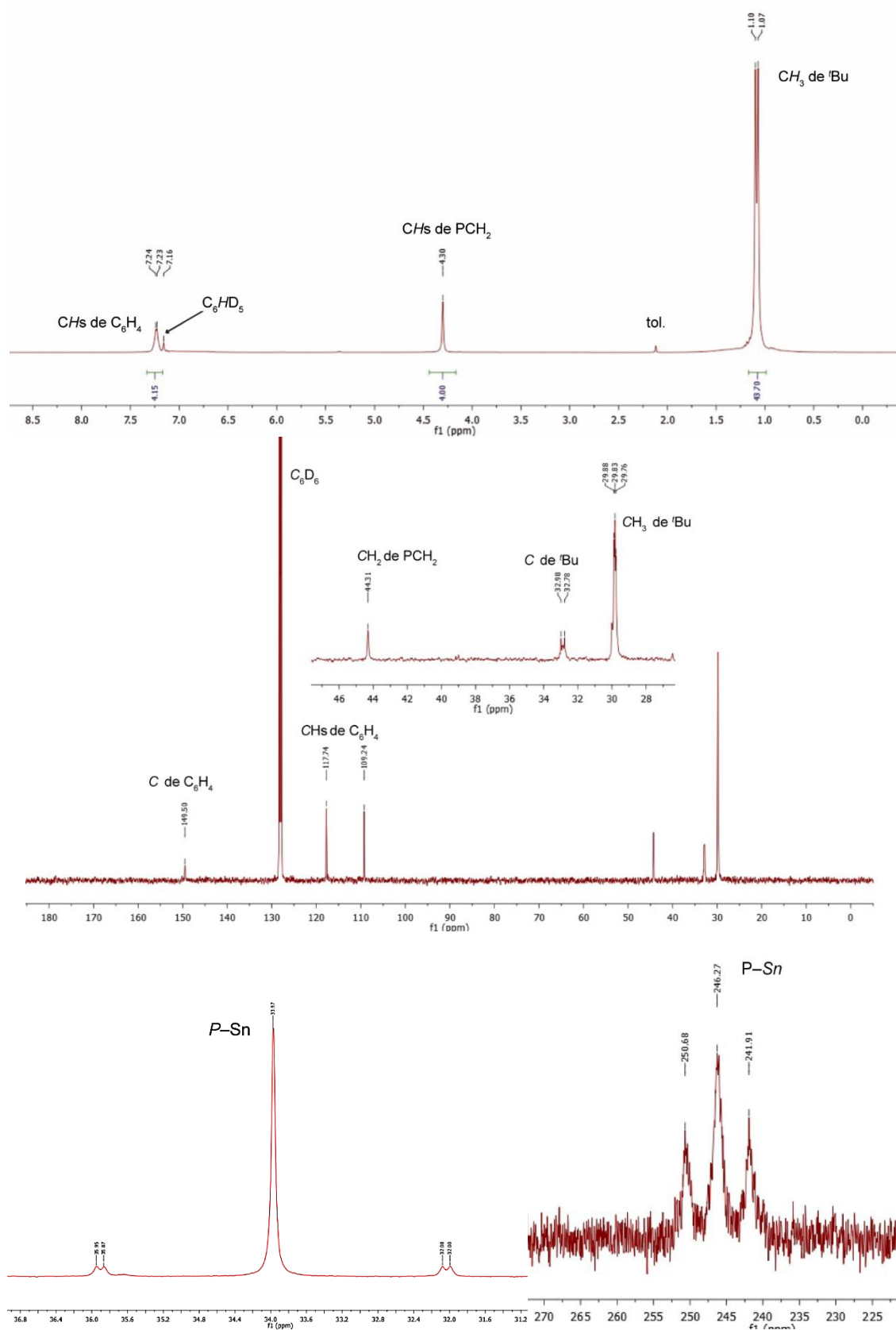


Figura A1.15. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo izquierda, 162.0 MHz) y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (abajo derecha, 149.2 MHz) de $\text{Sn}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.5**) (C_6D_6 , 293 K)

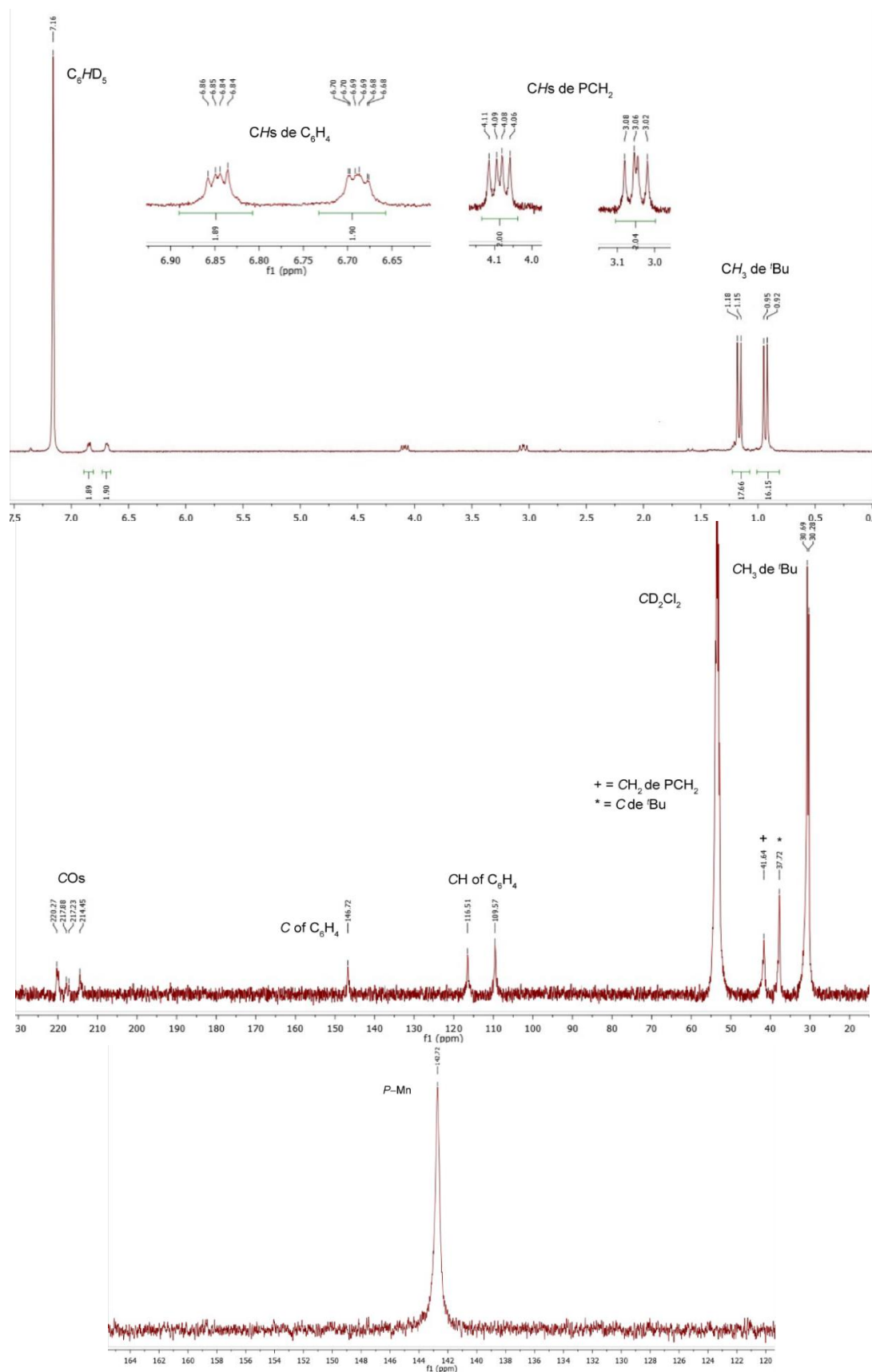


Figura A1.16. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz, C_6D_6), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.7 MHz, C_6D_6) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 142.7 MHz, CD_2Cl_2) de $[\text{Mn}_2\{\mu\text{-}\kappa^3\text{P, Ge, P-Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})_8]$ (**2.6**) (293 K)

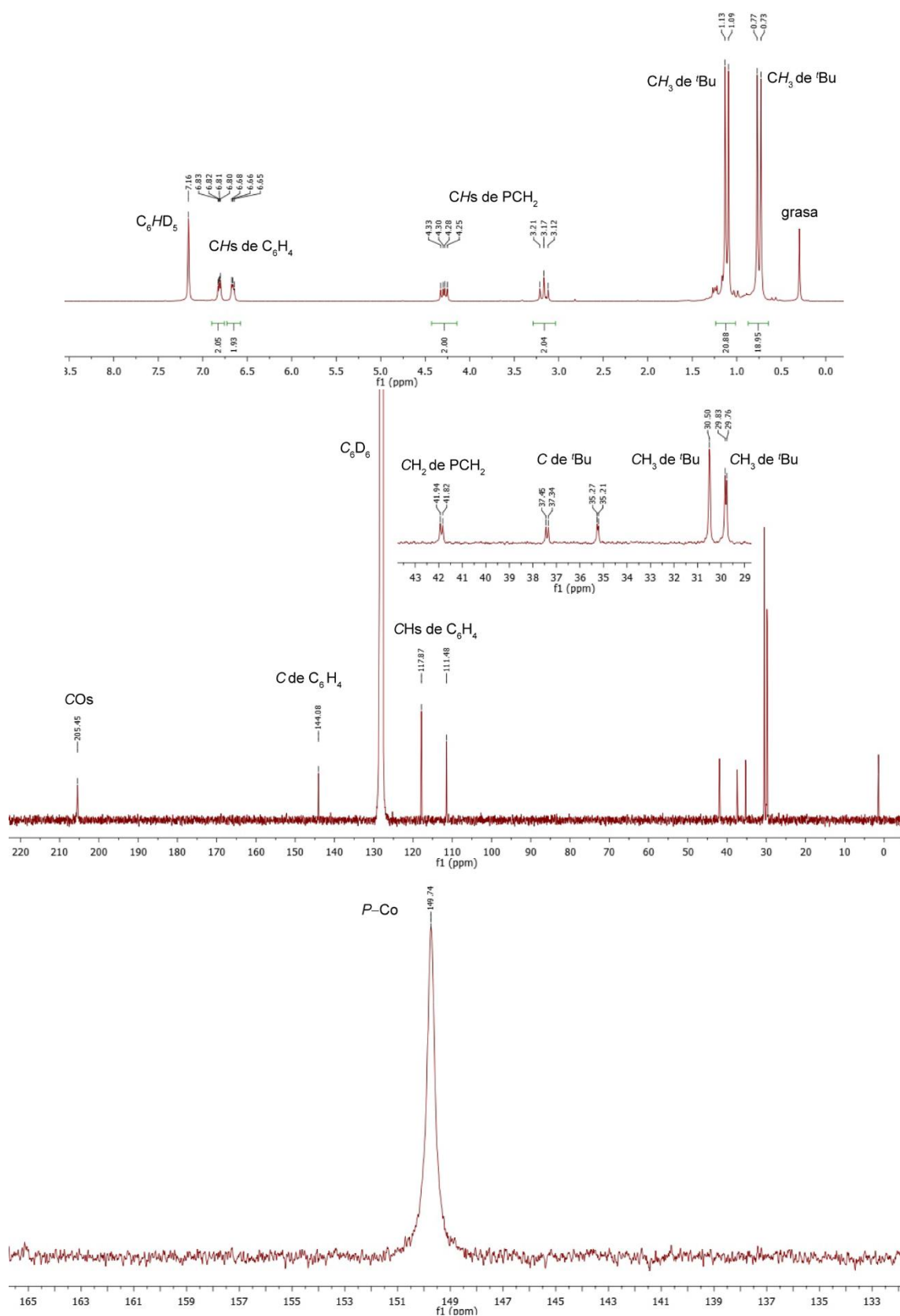


Figura A1.17. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 75.5 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[Co_2\{\mu-\kappa^3P, Ge, P-Ge(NCH_2P^iBu)_2C_6H_4\}(CO)_6]$ (**2.7**) (C_6D_6 , 293 K)

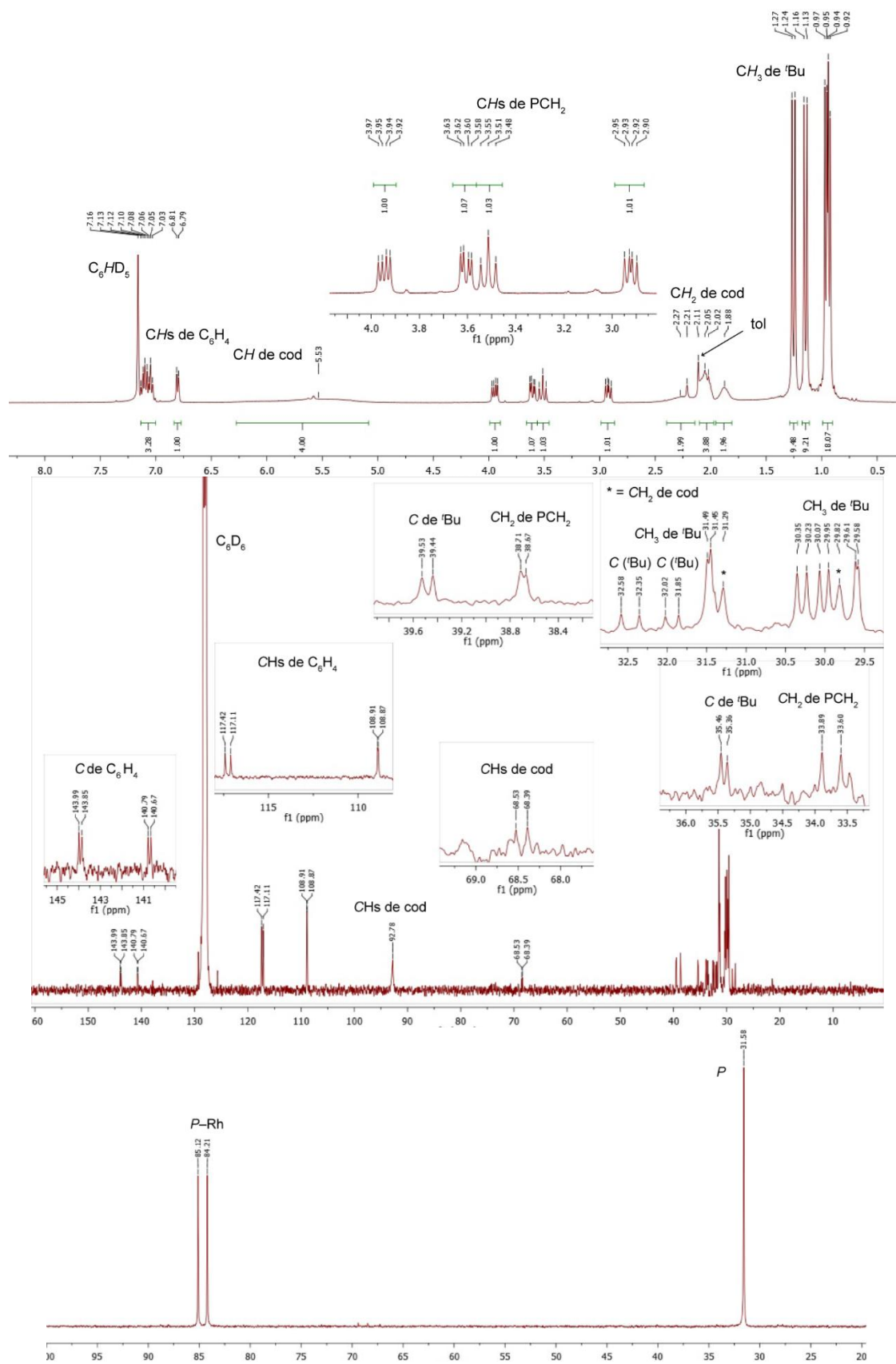


Figura A1.18. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.5 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[\text{Rh}\{\kappa^2\text{P}, \text{Ge-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (**2.8**) (C_6D_6 , 293 K)

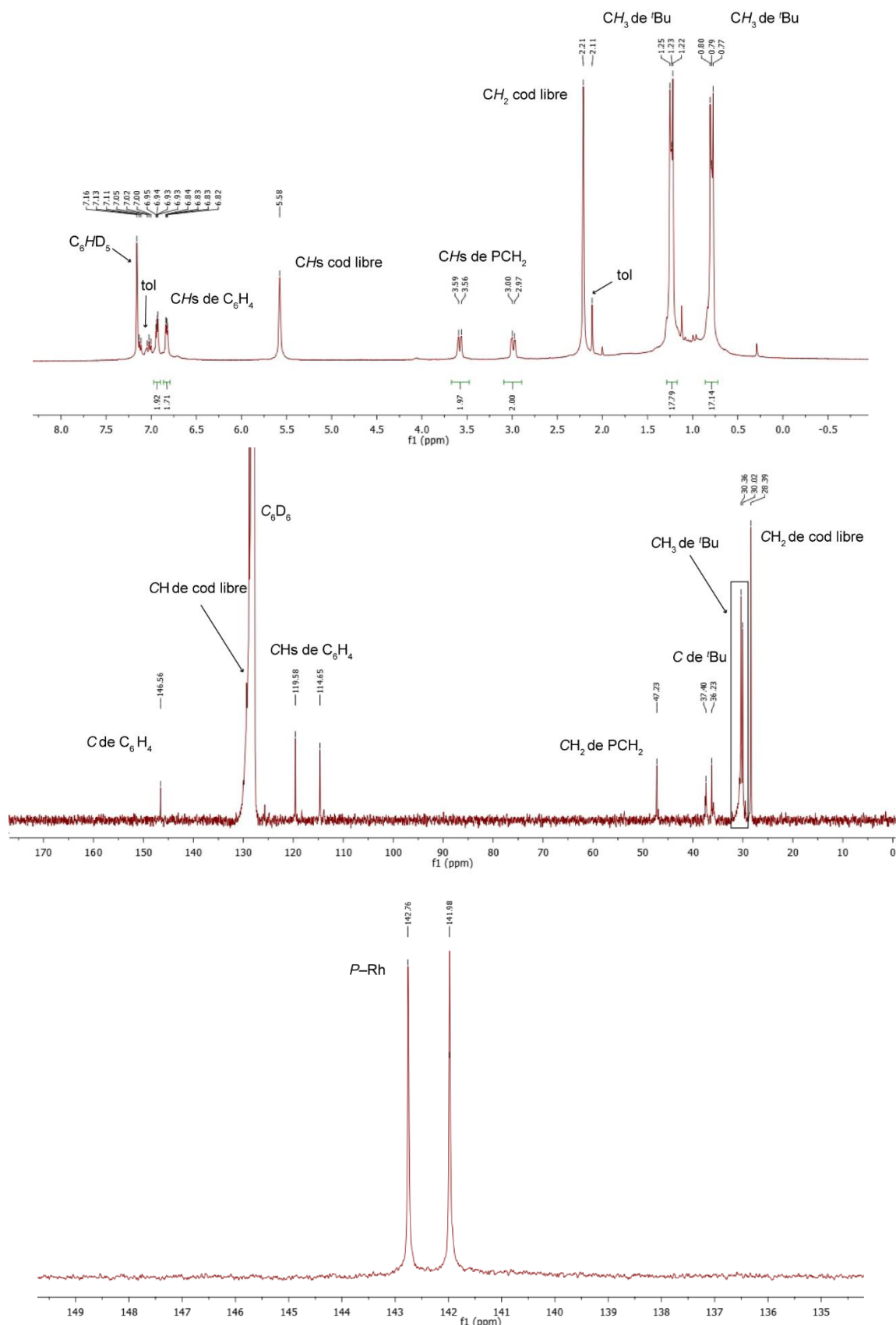


Figura A1.19. Espectros de RMN de 1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[Rh\{\kappa^3P, Ge, P-GeCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}(CO)_2]$ (**2.9**) (C_6D_6 , 293 K)

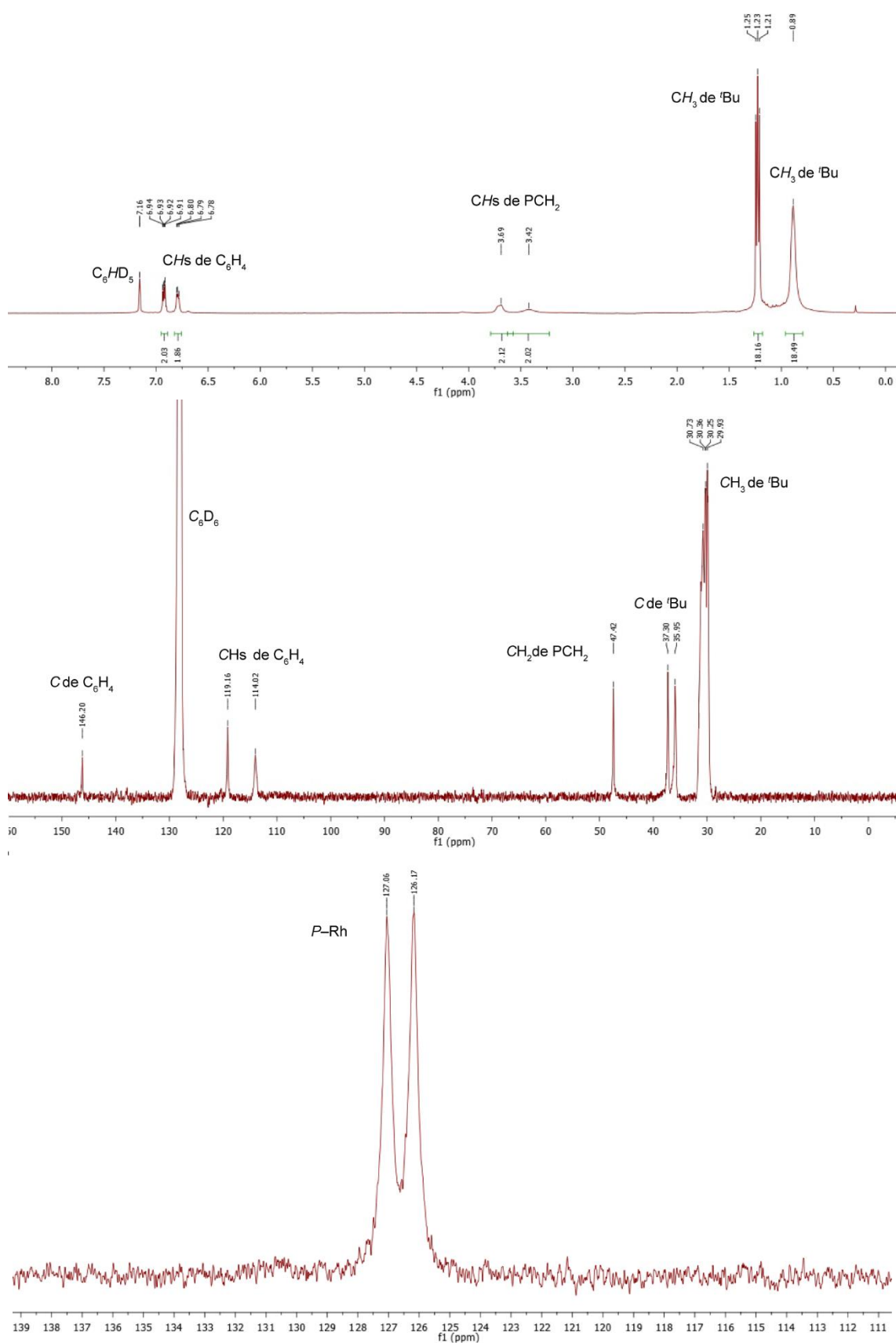


Figura A1.20. Espectros de RMN de 1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[Rh\{\kappa^3P, Ge, P-GeCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}(CO)]$ (**2.10**) (C_6D_6 , 293 K)

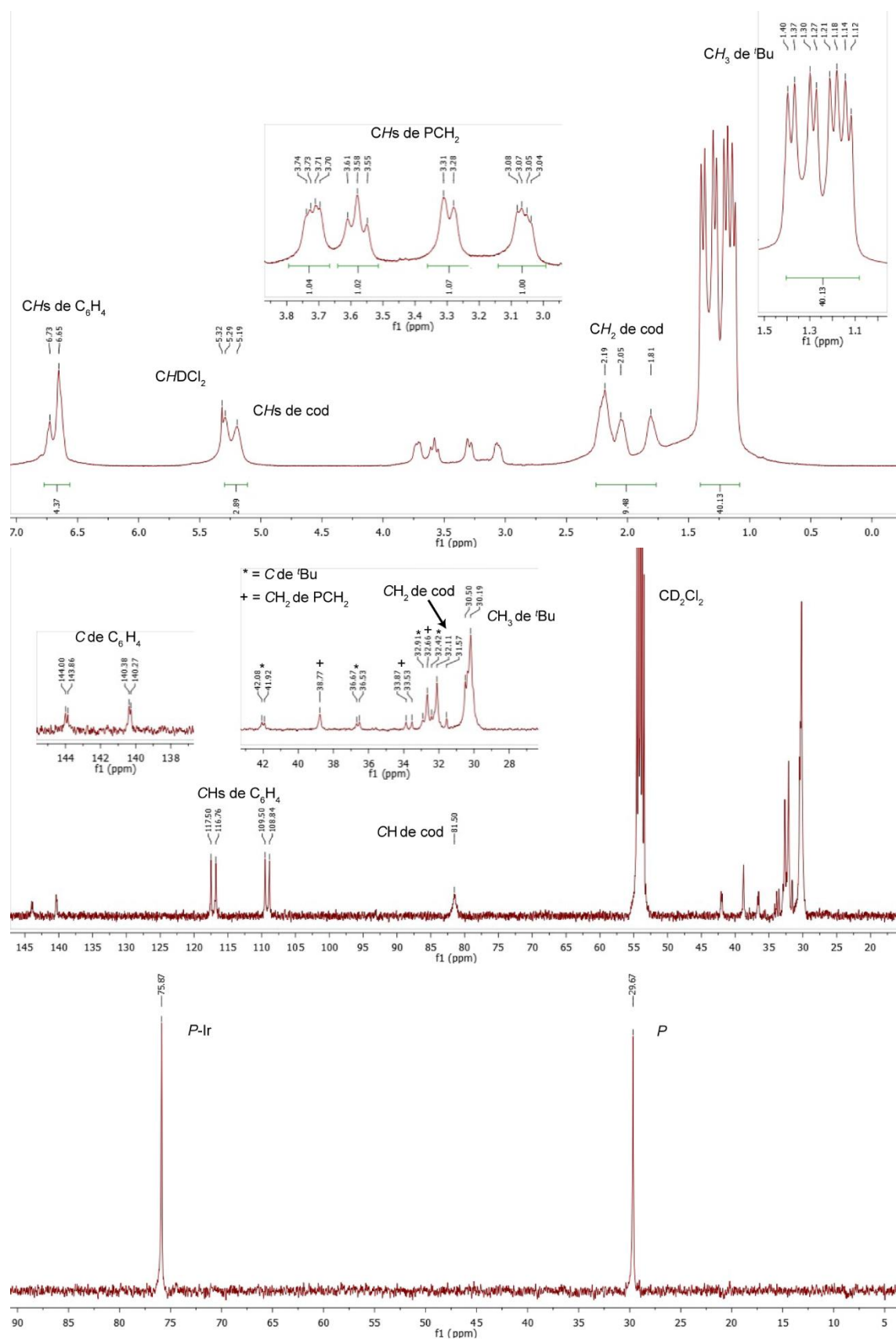


Figura A1.21. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[\text{IrCl}(\kappa^2\text{P}, \text{Ge-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}'\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{cod})]$ (2.11) (C_6D_6 , 293 K)

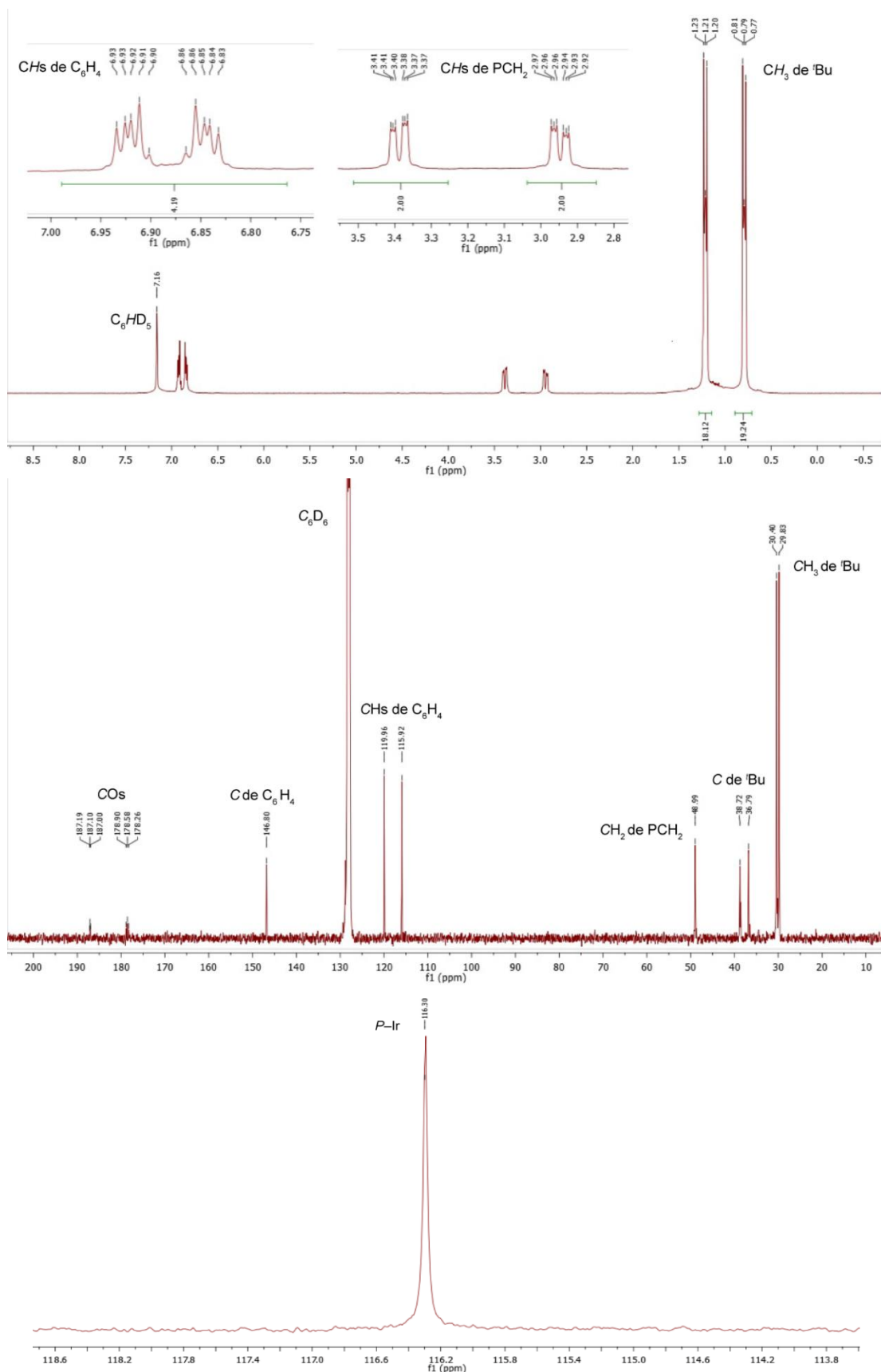


Figura A1.22. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[IrCl\{\kappa^2P,Ge-GeCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}(CO)_2]$ (**2.12**) (C_6D_6 , 293 K)

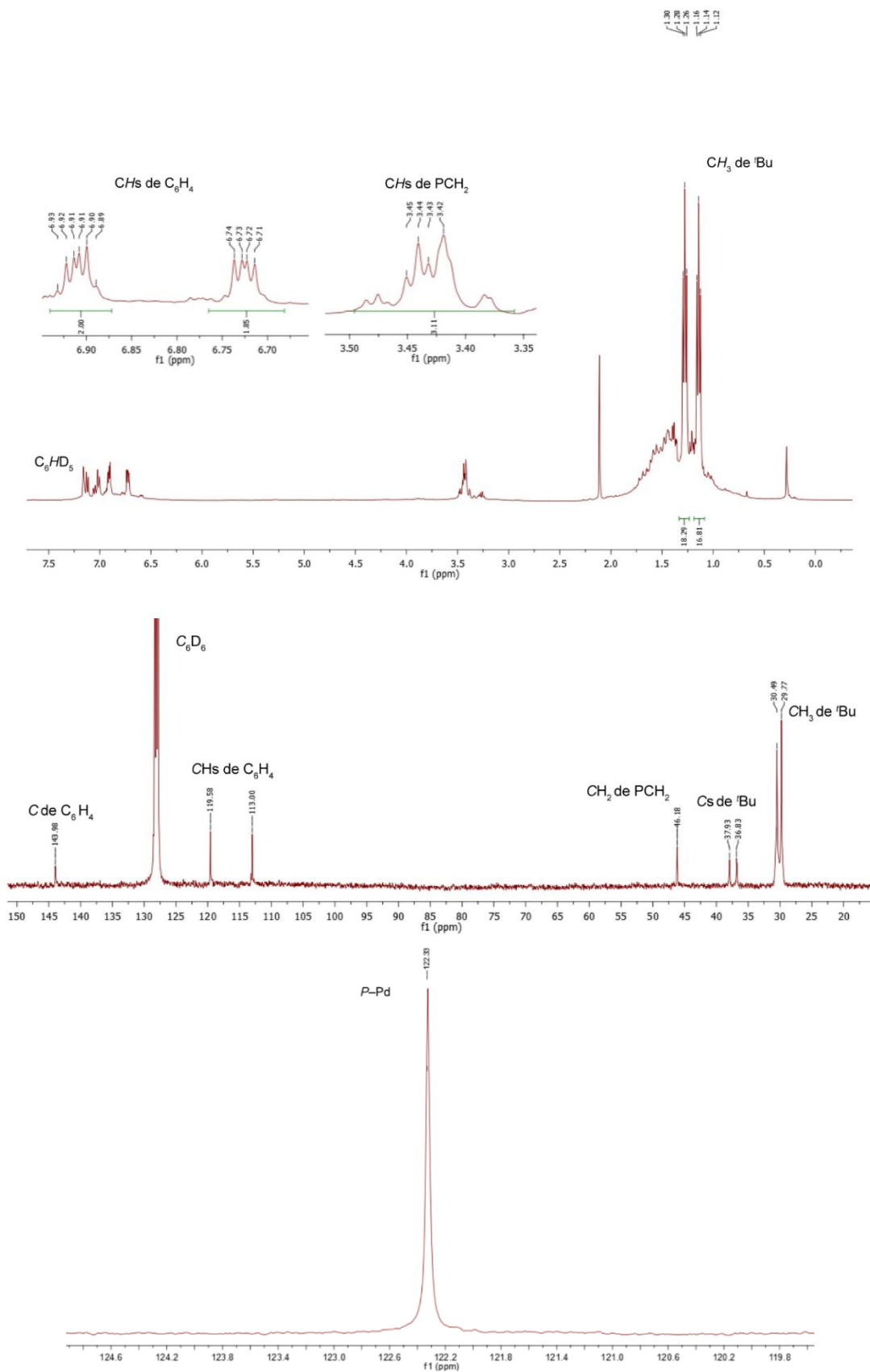


Figura A1.23. Espectros de RMN de 1H (arriba, 400.5 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 162.1 MHz) de $[PdCl\{\kappa^3P, Ge, P-GeCl(NCH_2P^tBu_2)_2C_6H_4\}]$ (**2.14**) (C_6D_6 , 293 K)

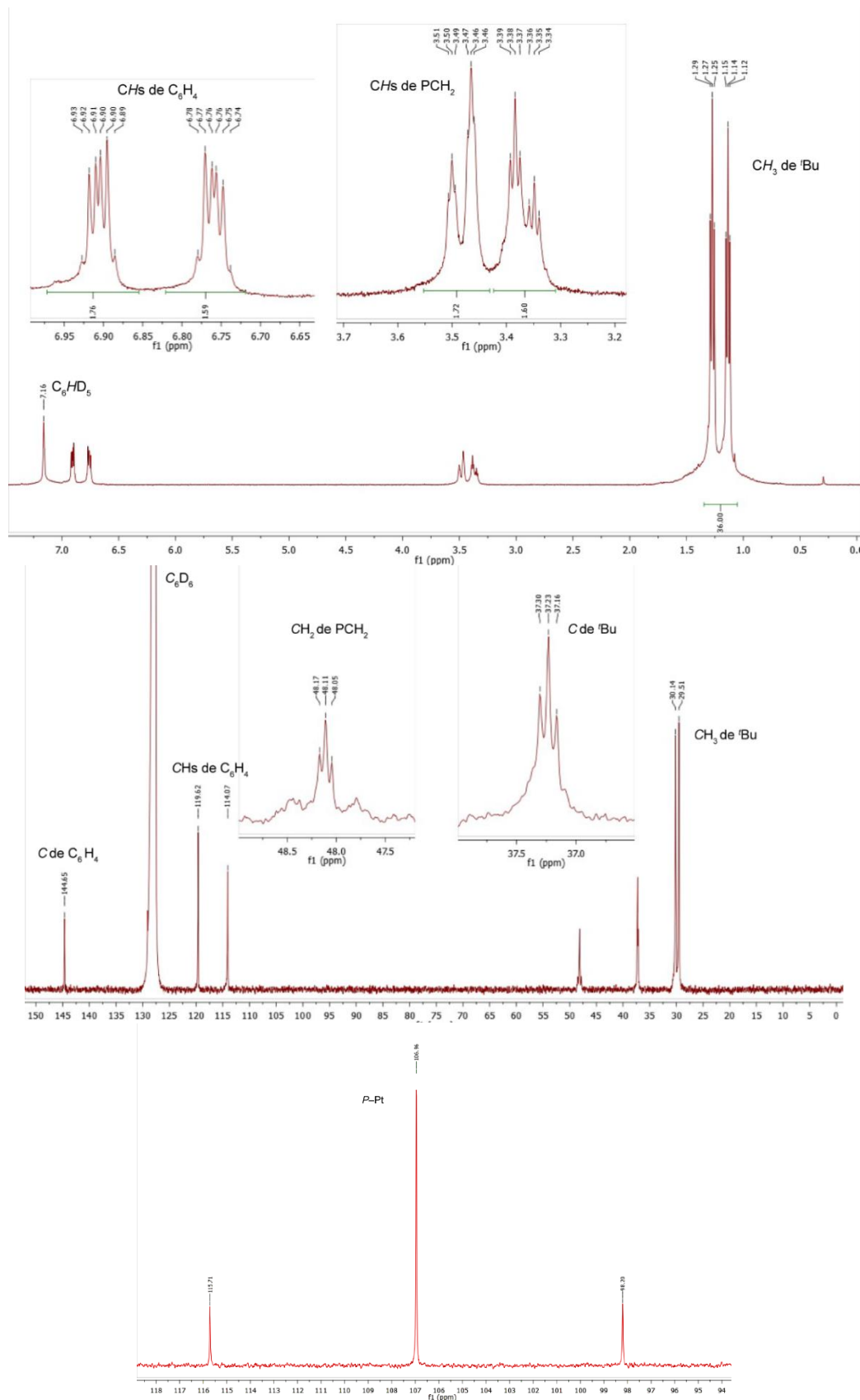


Figura A1.24. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[\text{PtCl}\{\kappa^3\text{P,Ge},P\text{-GeCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (**2.15**) (C_6D_6 , 293 K)

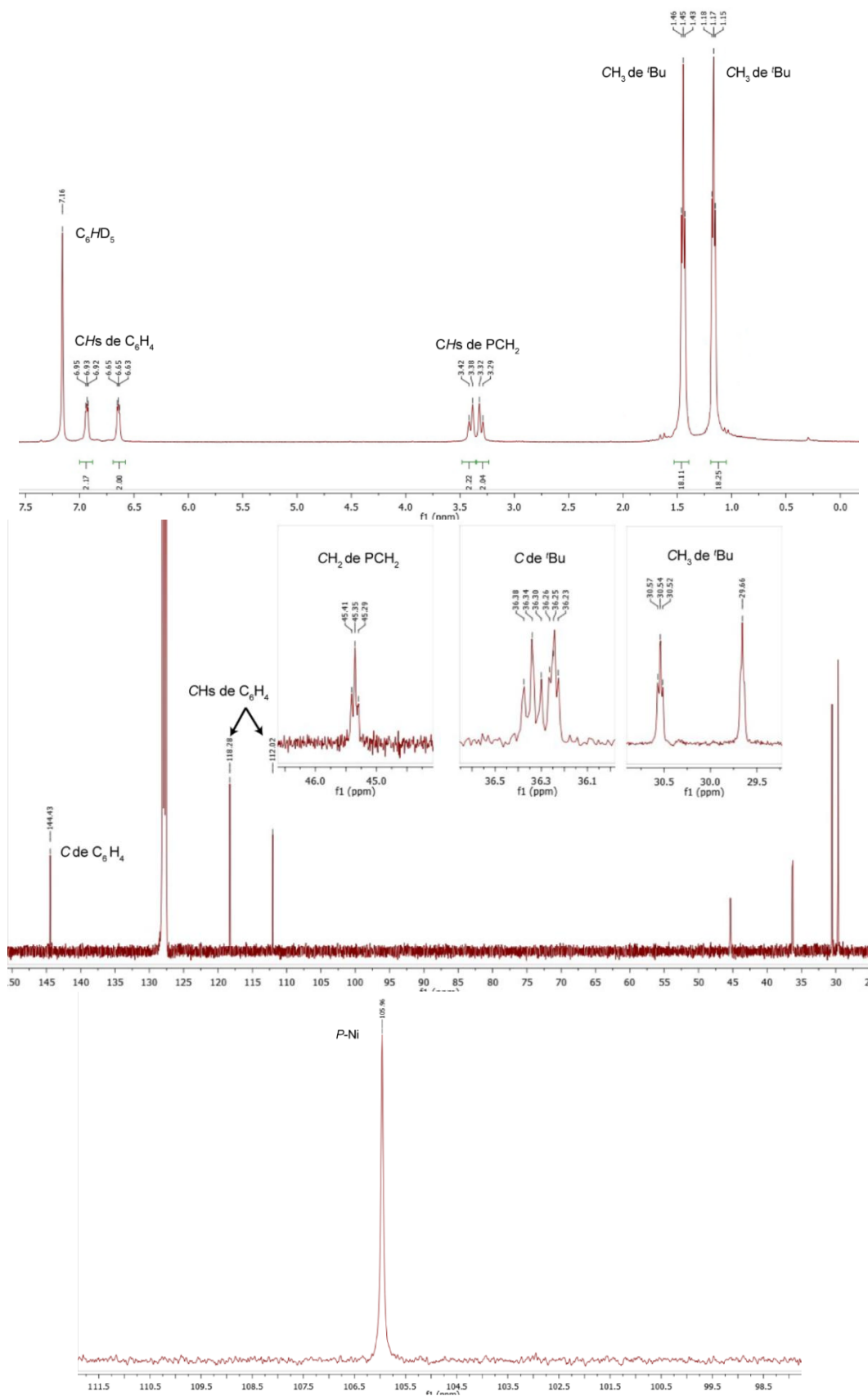


Figura A1.25. Espectros de RMN de 1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[Ni_2Cl_2\{\mu-(\kappa^3P, Ge, P-Ge(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4)_2O\}]$ (**2.16**) (C_6D_6 , 293 K)

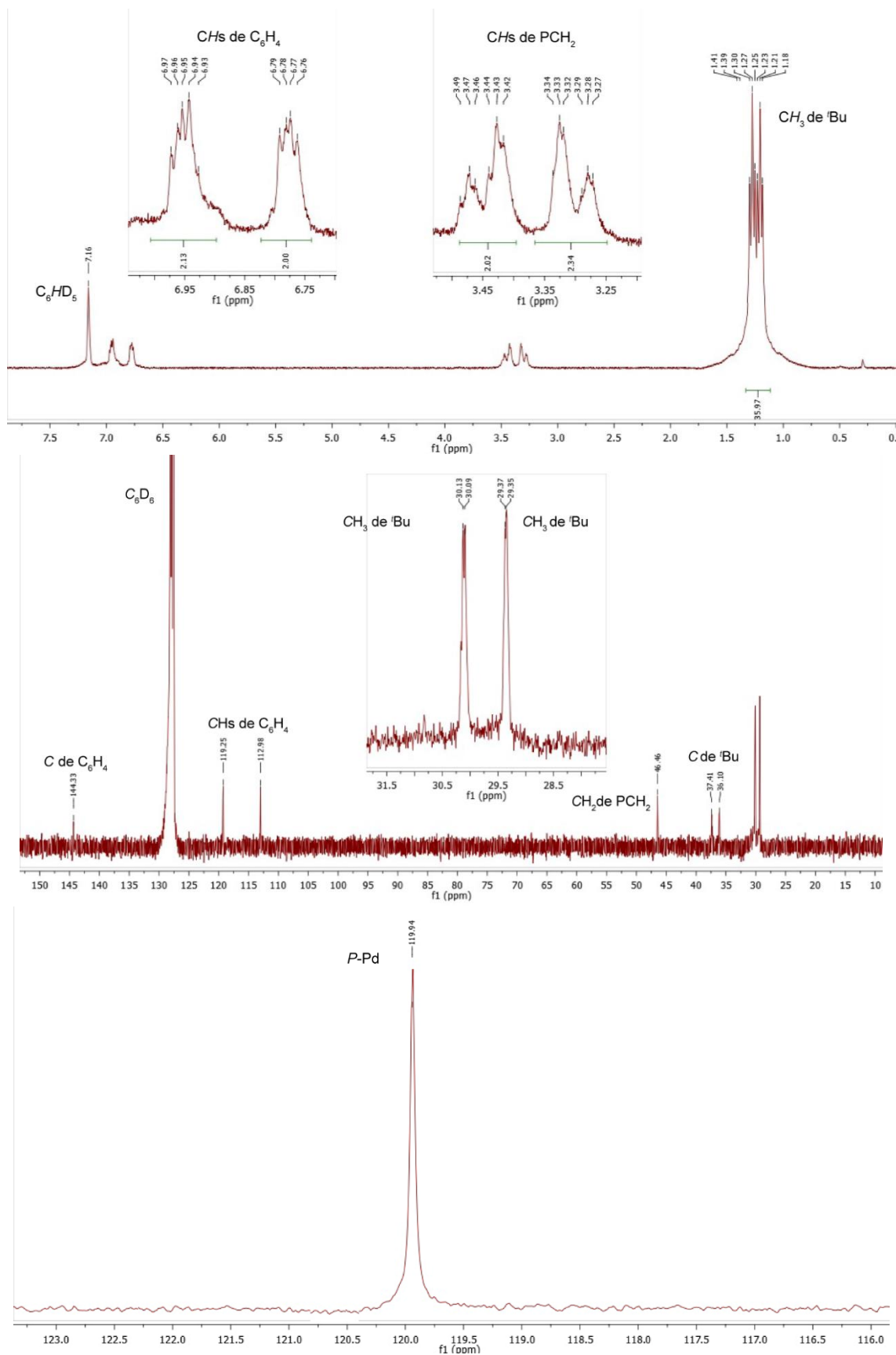


Figura A1.26. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[PdCl\{\kappa^3P, Ge, P-Ge(OH)(NCH_2P^iBu_2)_2C_6H_4\}]$ (**2.17**) (C_6D_6 , 293 K)

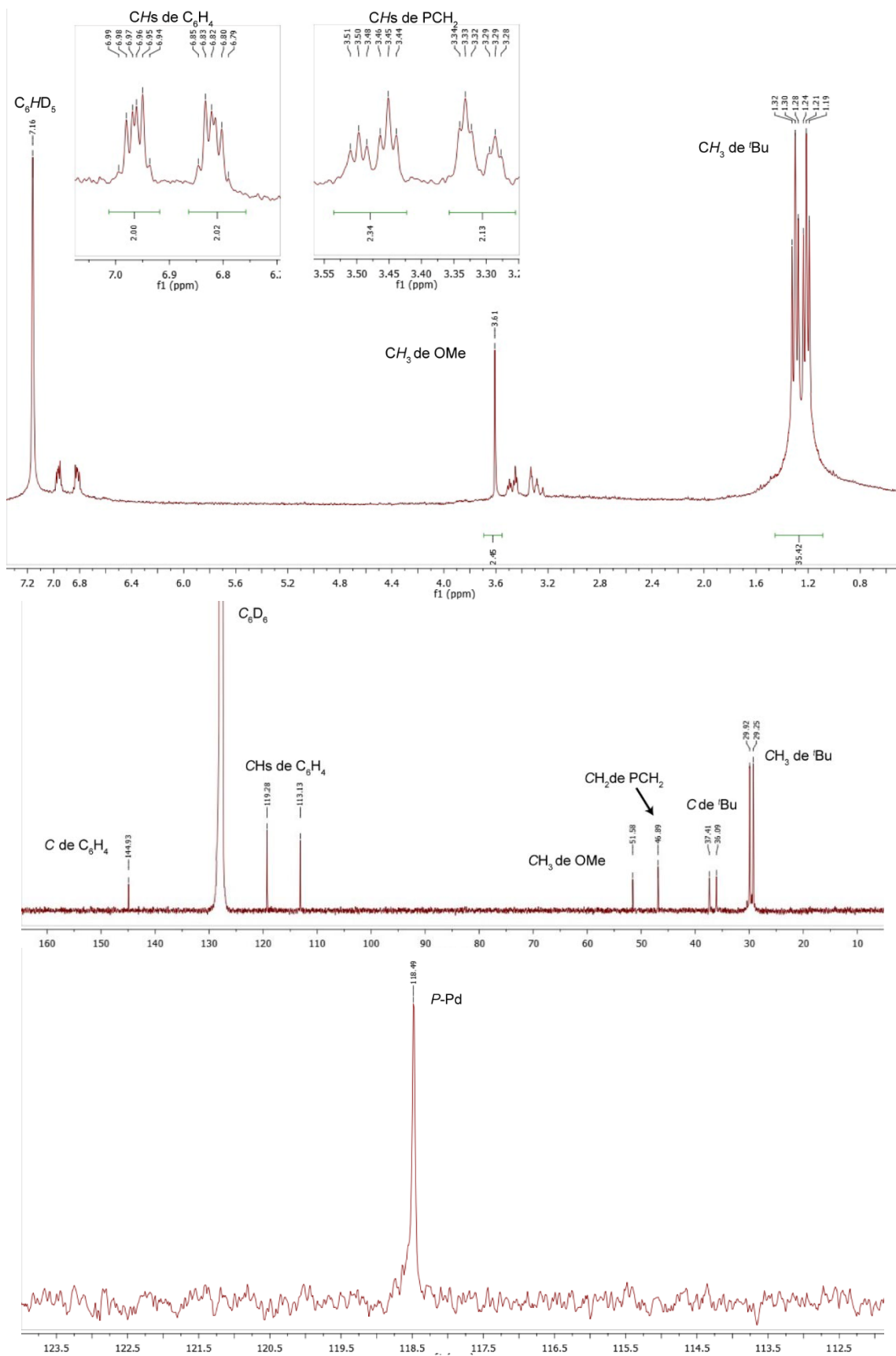


Figura A1.27. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[PdCl\{k^3P, Ge, P-Ge(OMe)(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}]$ (**2.18**) (C_6D_6 , 293 K)

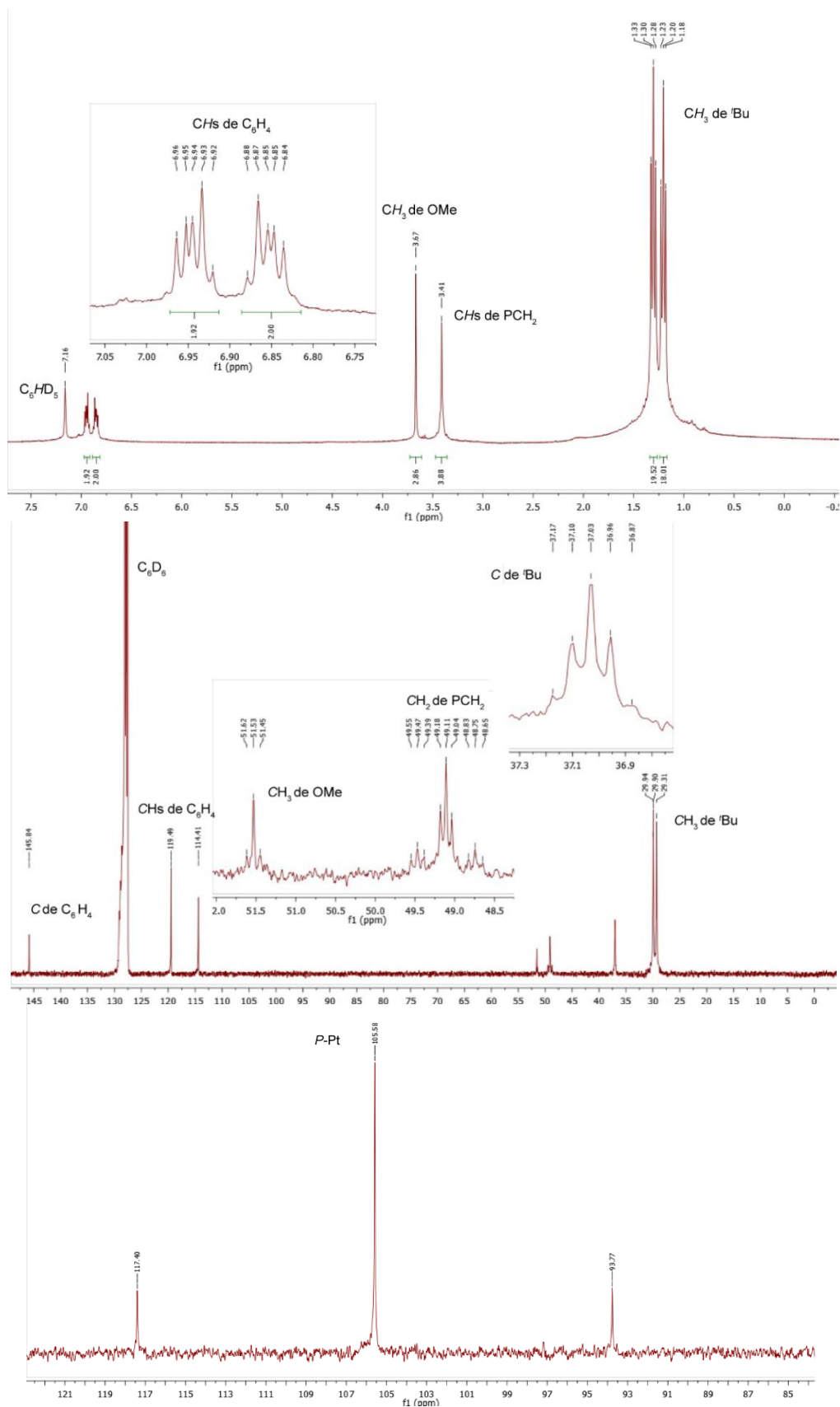


Figura A1.28. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[PtCl\{\kappa^3P, Ge, P-Ge(OMe)(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}]$ (**2.19**) (C_6D_6 , 293 K)

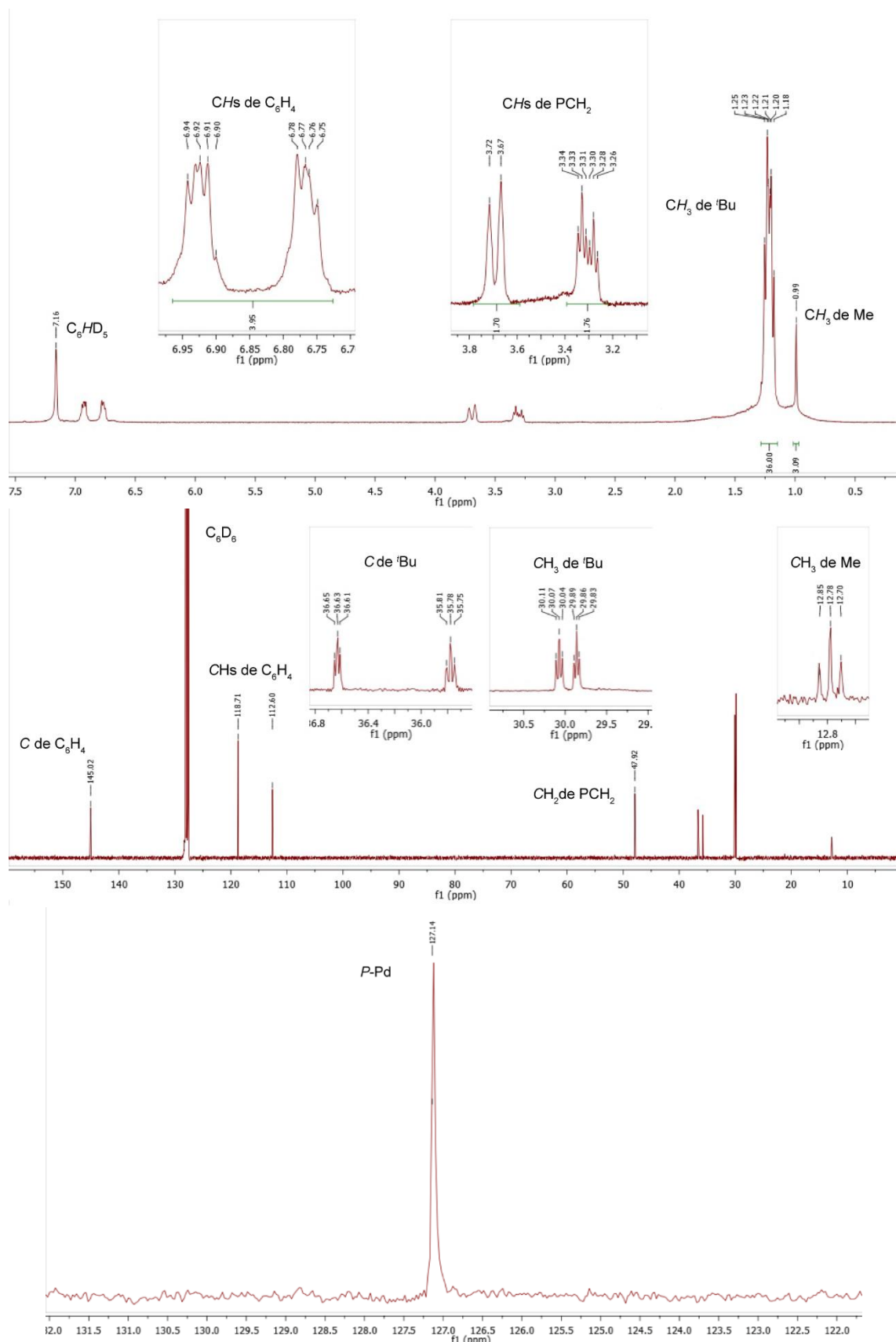


Figura A1.29. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[\text{PdCl}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GeMe}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (**2.20**) (C_6D_6 , 293 K)

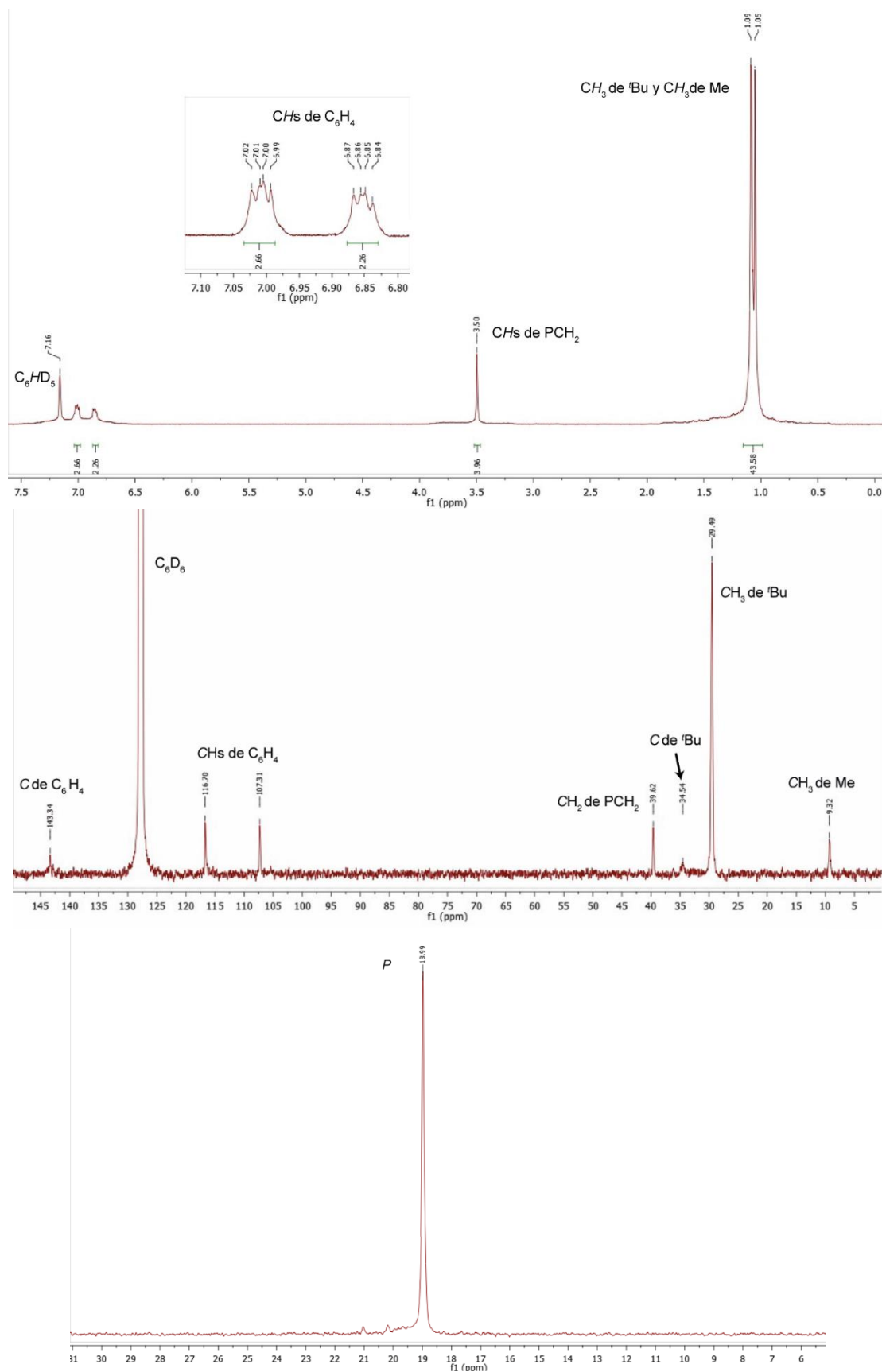


Figura A1.30. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.1 MHz) de $\text{GeMe}_2(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.24**) (C_6D_6 , 293 K)

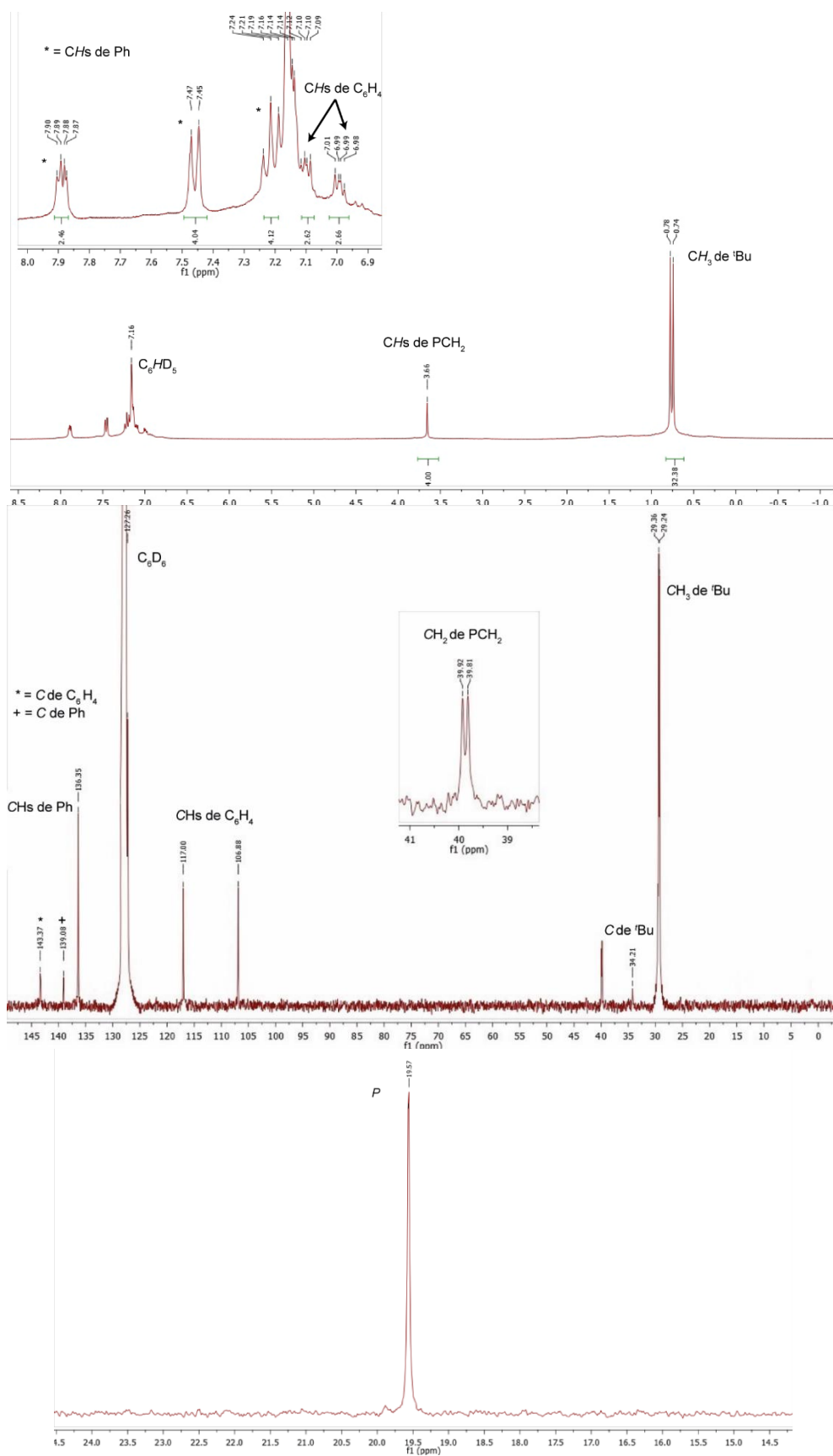


Figura A1.31. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.5 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.1 MHz) de $\text{GePh}_2(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**2.25**) (C_6D_6 , 293 K)

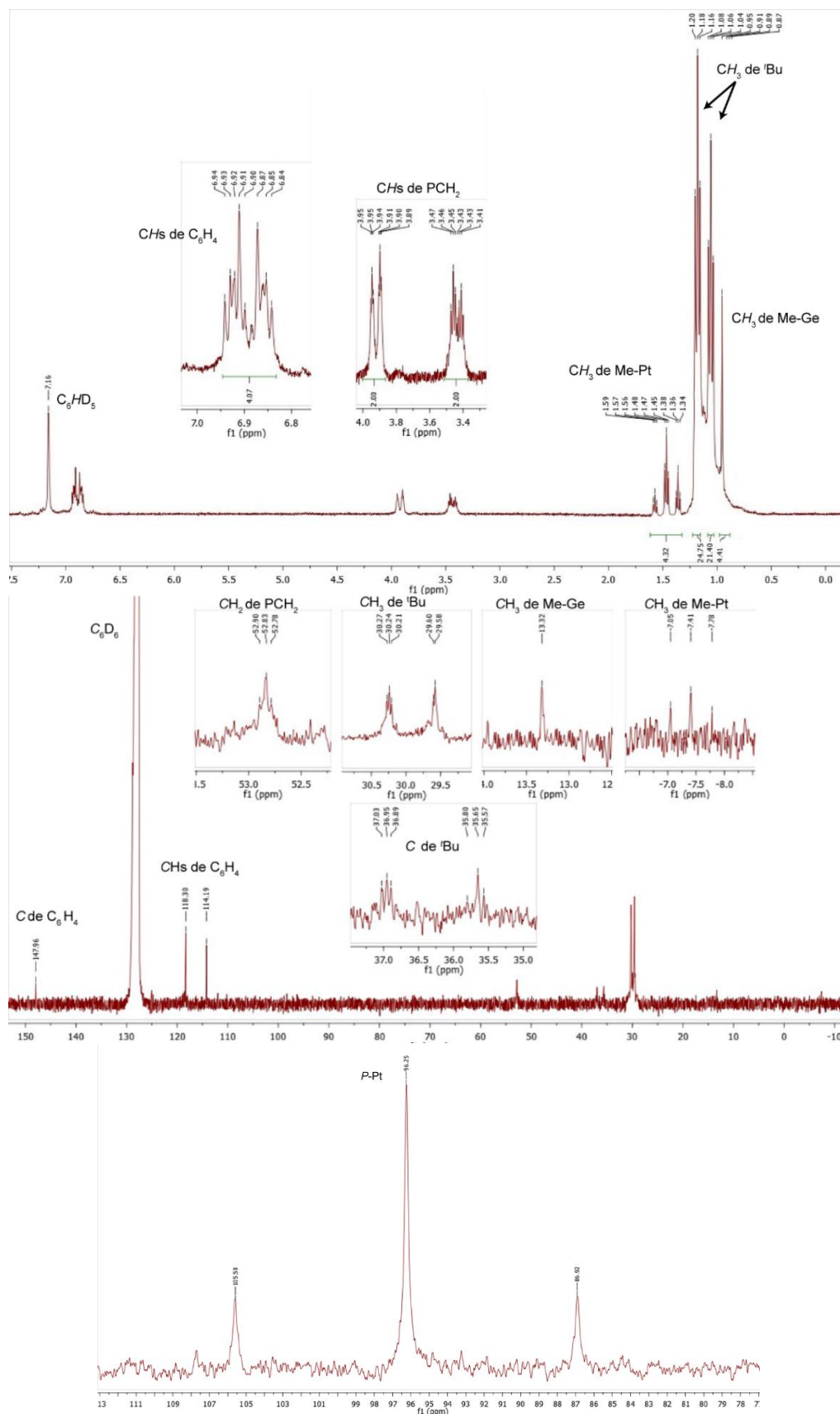


Figura A1.32. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[\text{PtMe}\{\kappa^3\text{P,Ge},\text{P-GeMe}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (**226**) (C_6D_6 , 293 K)

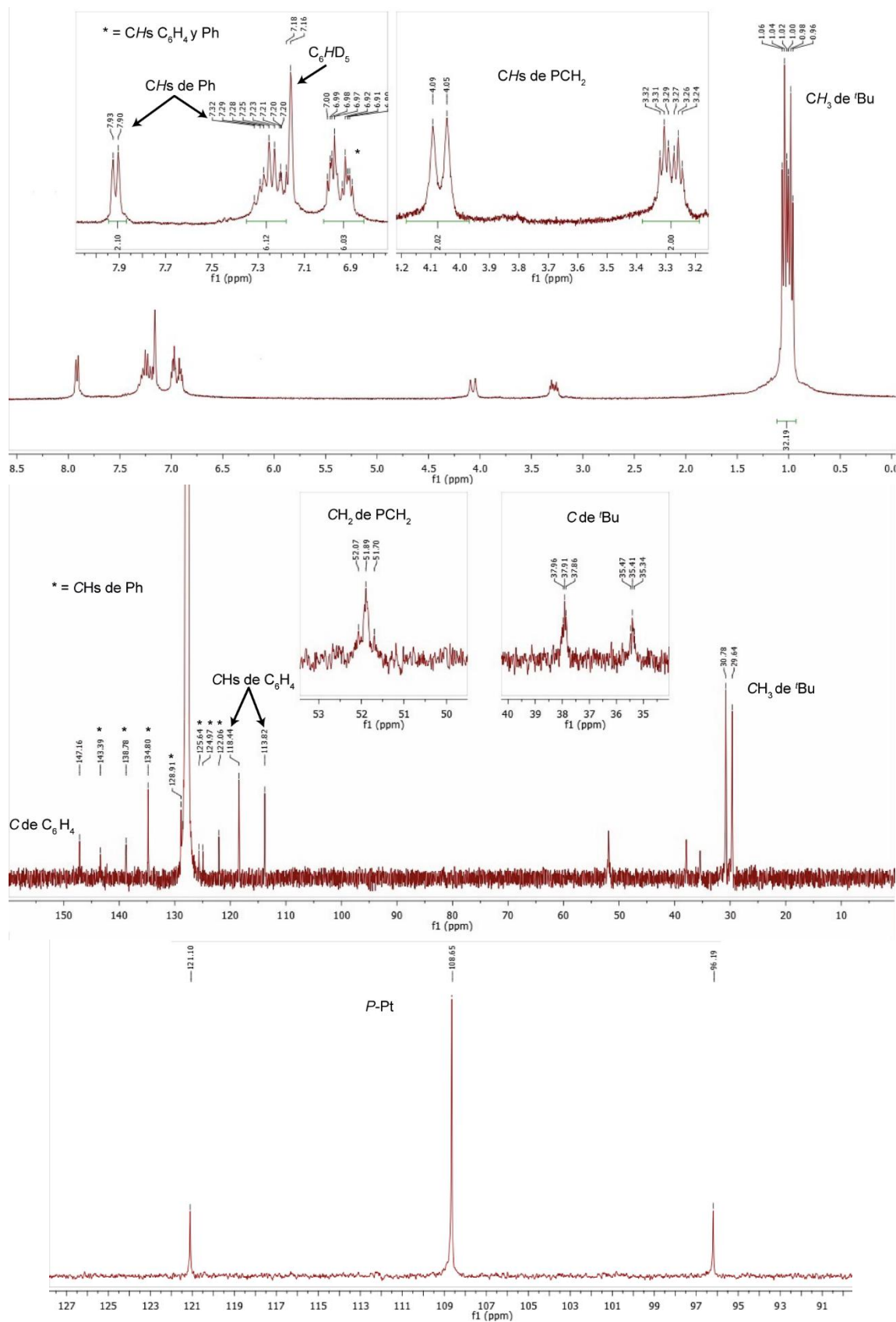


Figura A1.33. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.7 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[\text{PtPh}\{\kappa^3\text{P,Ge,P-GePh}(\text{NCH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (**2.27**) (C_6D_6 , 293 K)

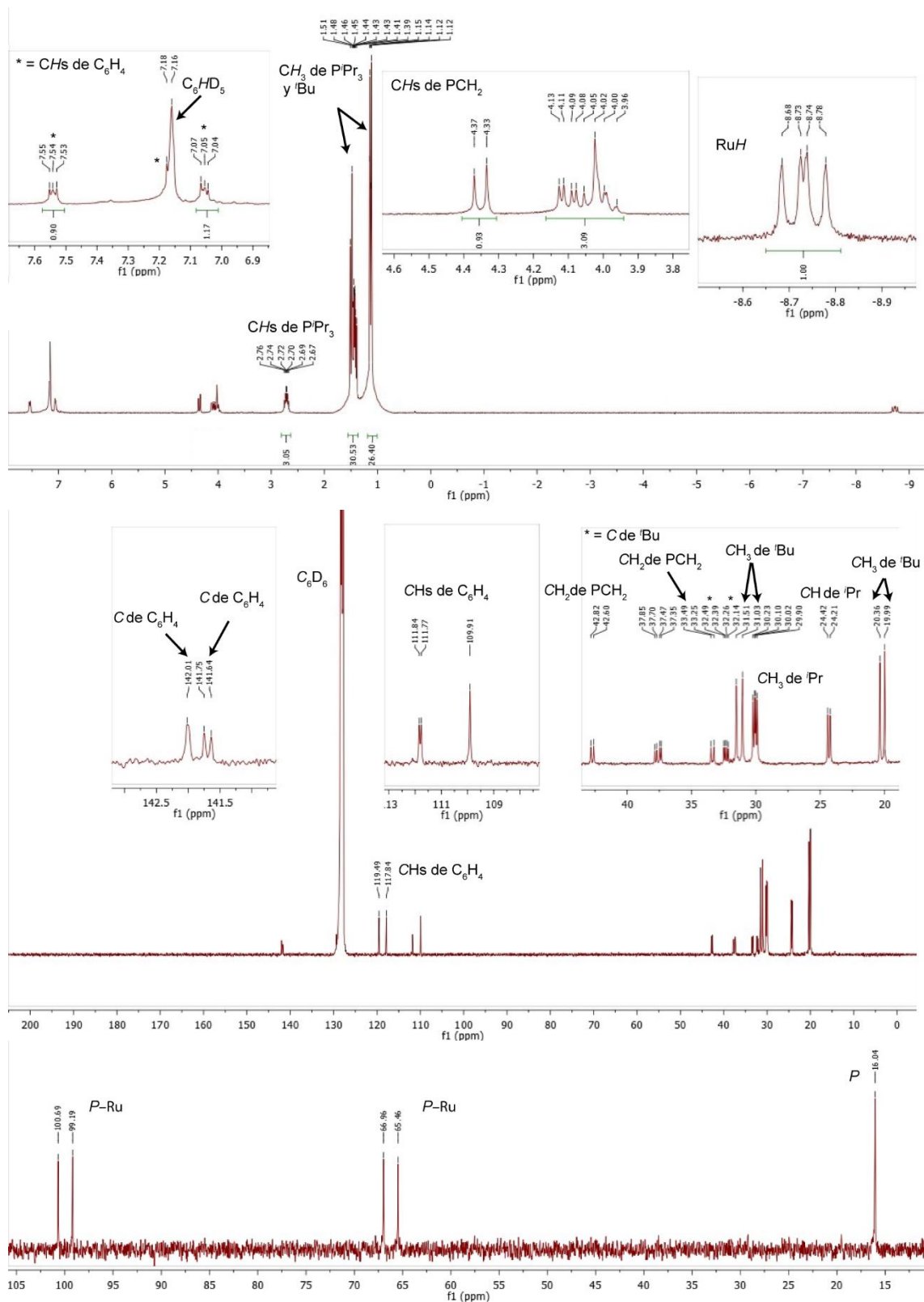


Figura A1.34. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 400.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[\text{RuHCl}\{\kappa^2\text{Ge}, P\text{-Ge}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ (**2.28**) (C_6D_6 , 293 K)

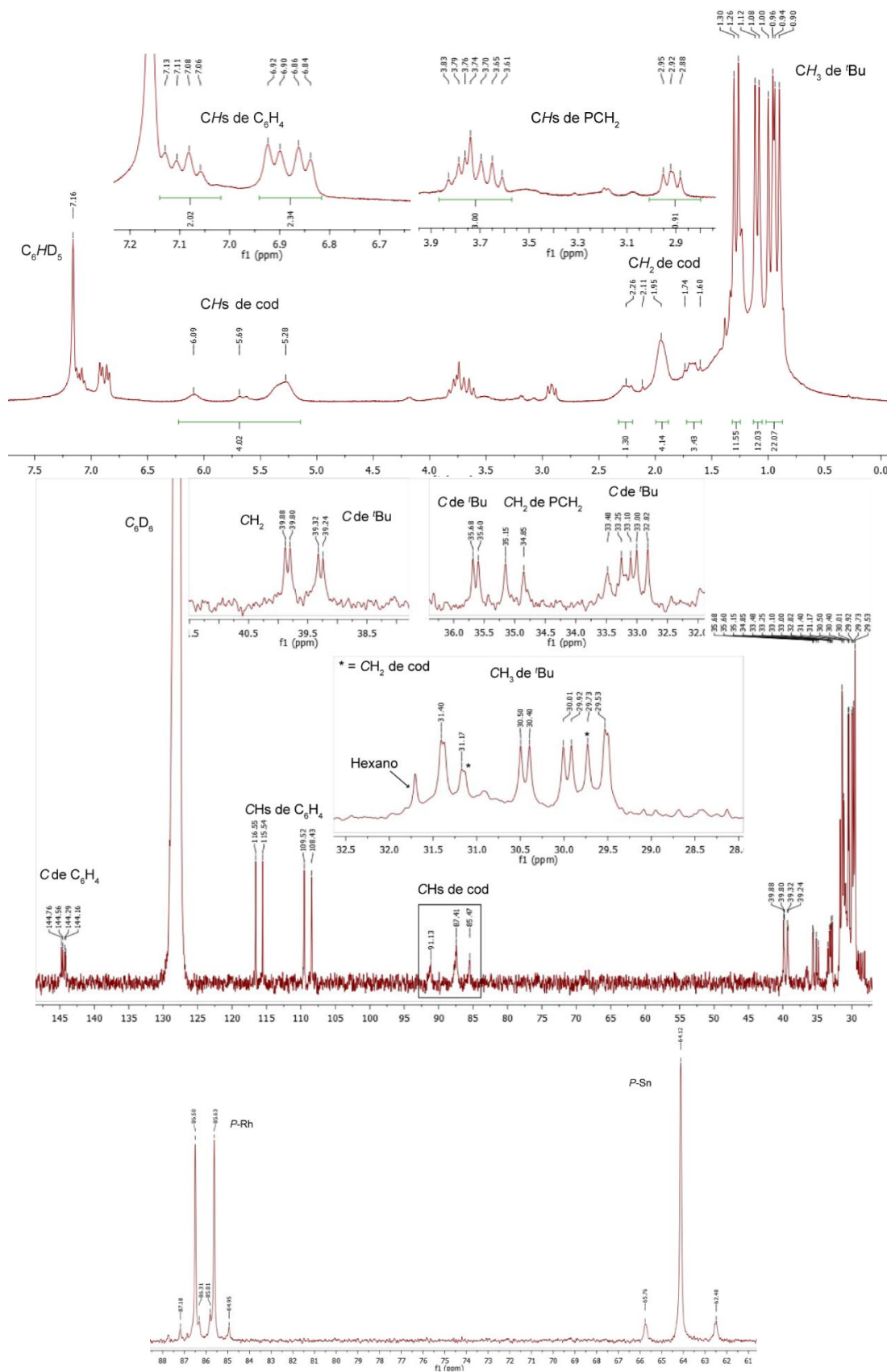


Figura A1.35. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 162.0 MHz) de $[\text{Rh}\{\kappa^2\text{Sn}, P\text{-SnCl}(\text{NCH}_2\text{P}'\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cod})]$ (**2.29**) (C_6D_6 , 293 K)

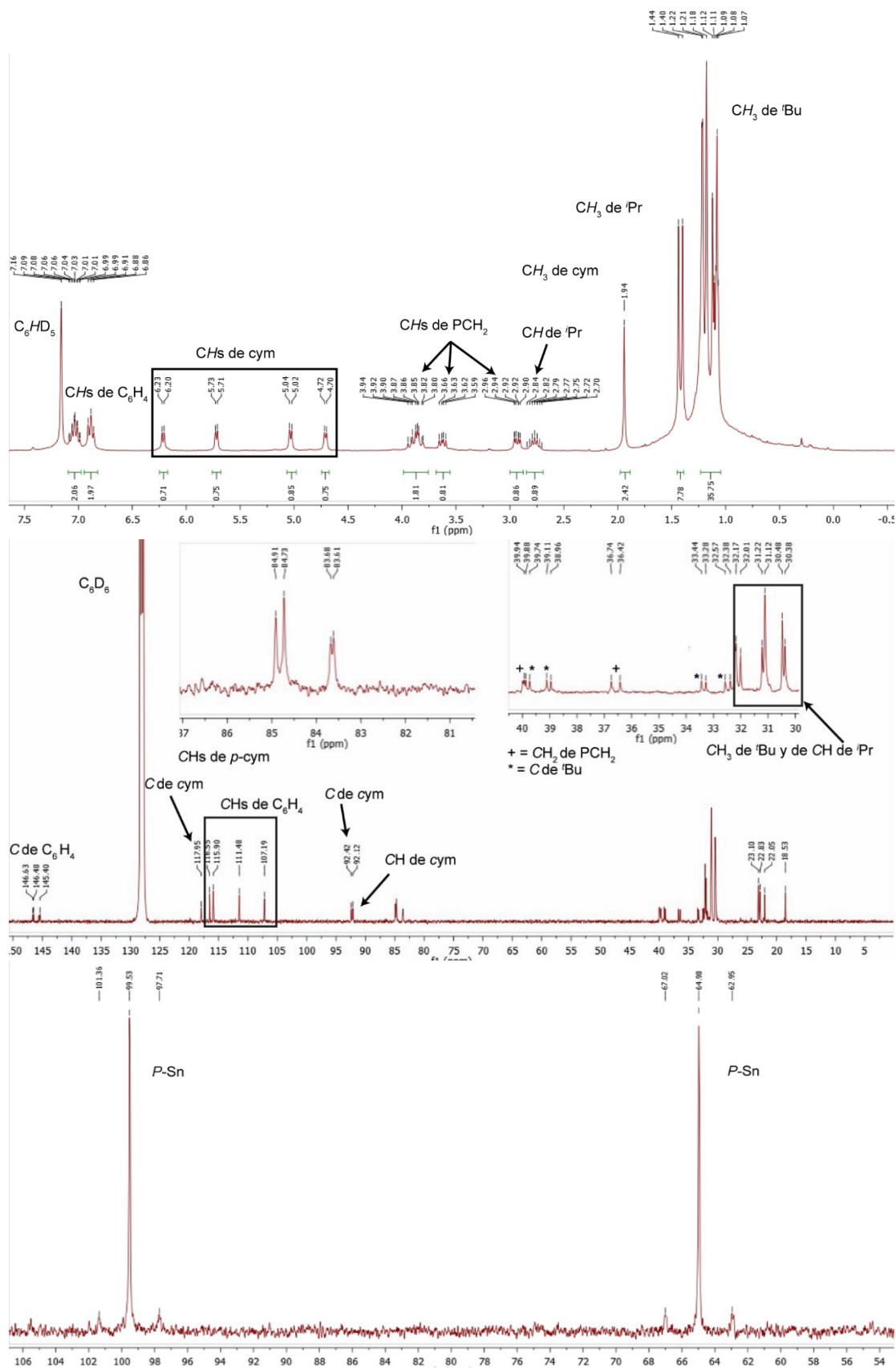


Figura A1.36. Espectros de RMN de ^1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{P}, \text{Sn}, \text{P-SnCl}(\text{NCH}_2\text{P}^i\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{cym})]$ (**2.30**) (C_6D_6 , 293 K)

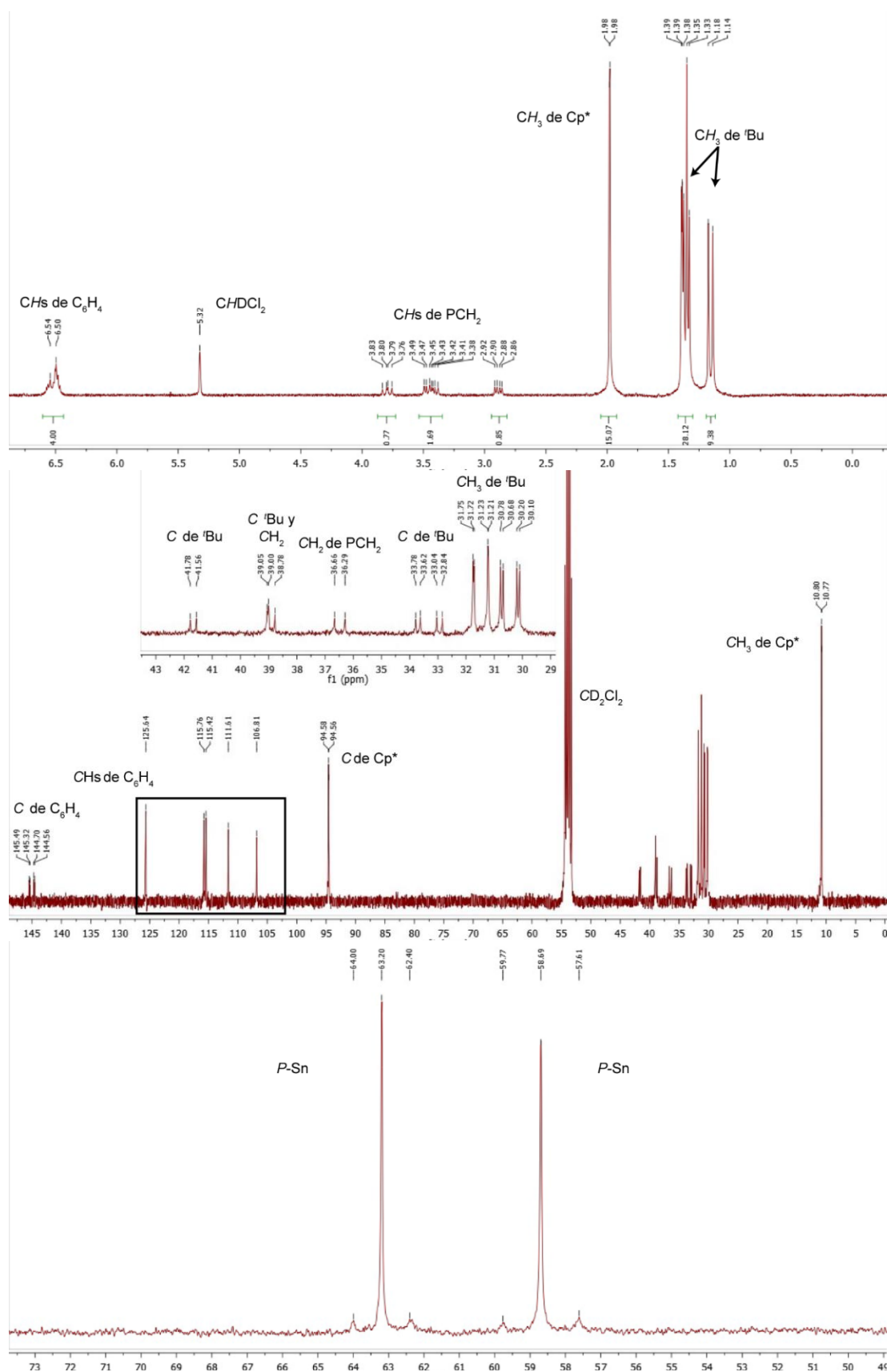


Figura A1.37. Espectros de RMN de 1H (arriba, 300.1 MHz), $^{13}C\{^1H\}$ (centro, 100.6 MHz) y $^{31}P\{^1H\}$ (abajo, 121.5 MHz) de $[IrCl\{\kappa^2-Sn, P-SnCl(NCH_2P^tBu)_2C_6H_4\}(C_5Me_5)]$ (**2.31**) (CD_2Cl_2 , 293 K)

6.2. ESTUDIOS DE FLUXIONALIDAD

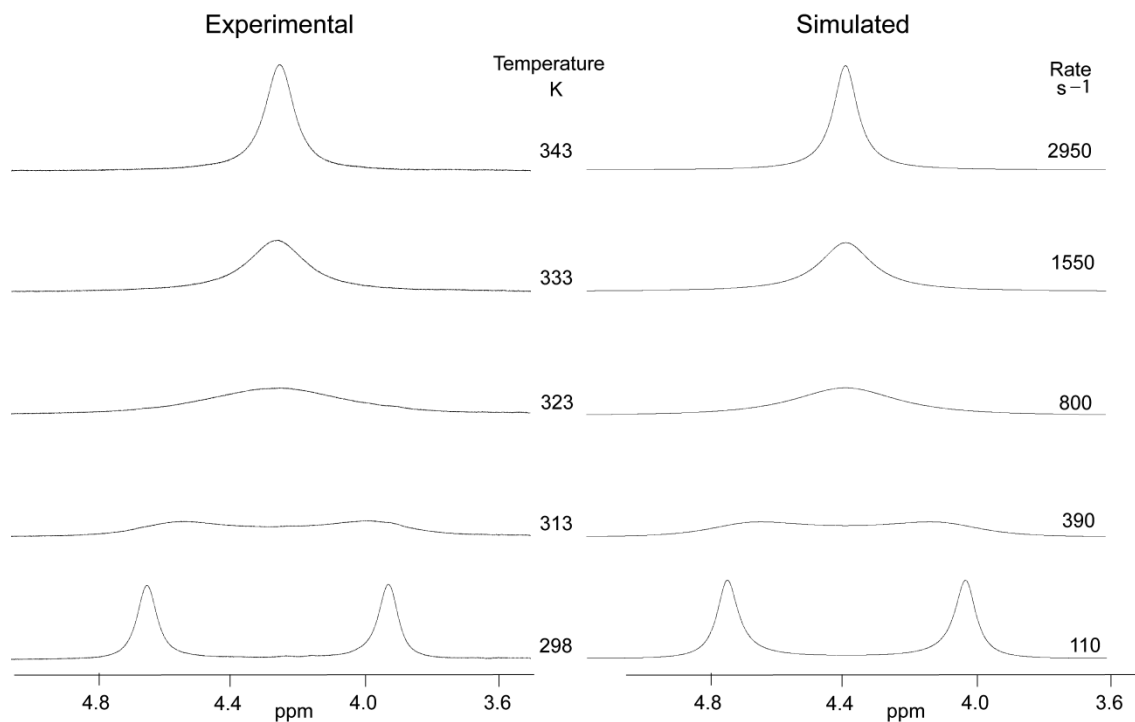
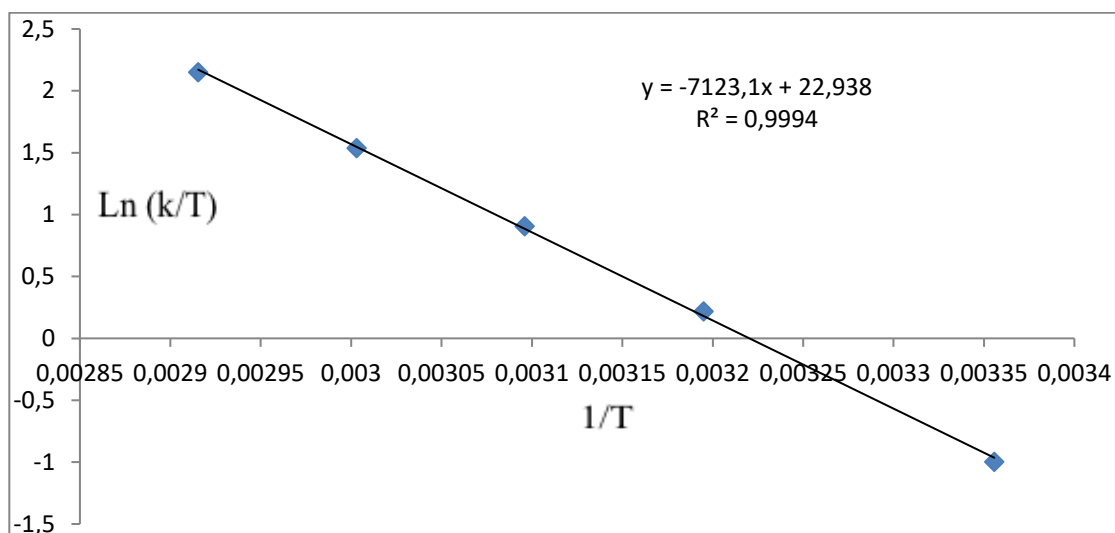


Figura A2.1. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izquierda) y simuladas (derecha) de los protones olefínicos del ligando cod de $[\text{Rh}(\{\kappa^3\text{N}, \text{H}, \text{H}\}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.2**) a diferentes temperaturas en C_7D_8 (400.54 MHz)

T	1/T	k	k/T	Ln (k/T)	Ln k
298	0.003356	110	0.369128	0.996613	4.700480
313	0.003195	390	1.24601	0.219944	5.966147
323	0.003096	800	2.476780	0.906959	6.684612
333	0.003003	1550	4.654655	1.53787	7.34601
343	0.002916	2950	8.60058	2.151830	7.989560



$$\Delta H^\ddagger = 14.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -1.6 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 14.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A2.2. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del ligando cod de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (1.2) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN –TV de ^1H (^{11}B))

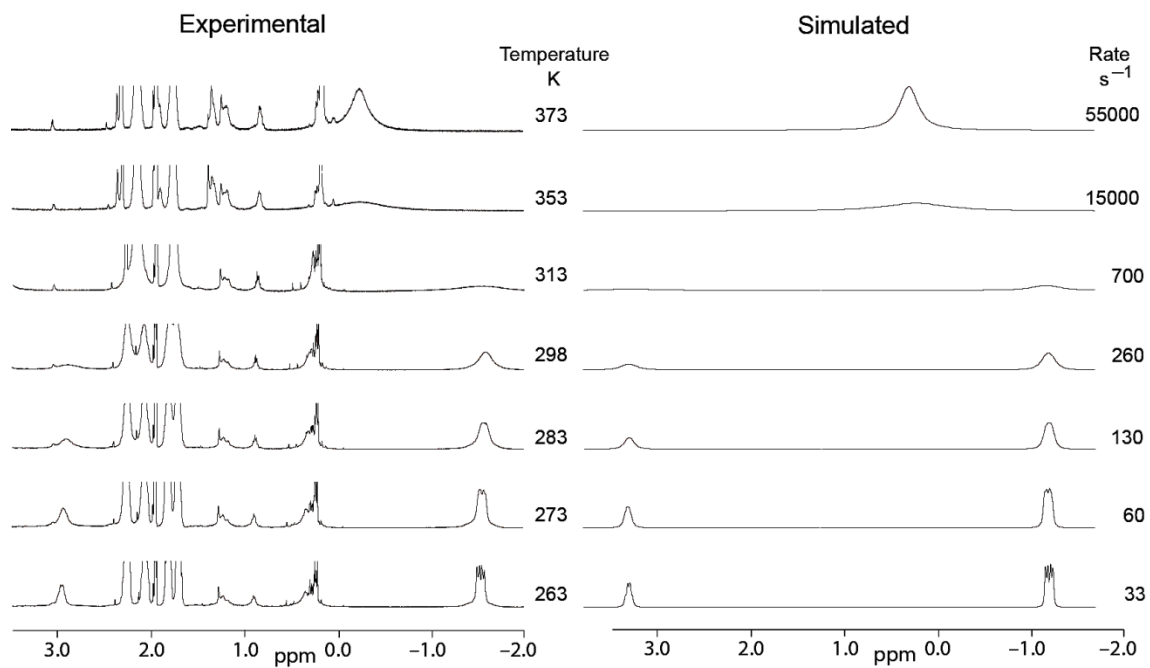
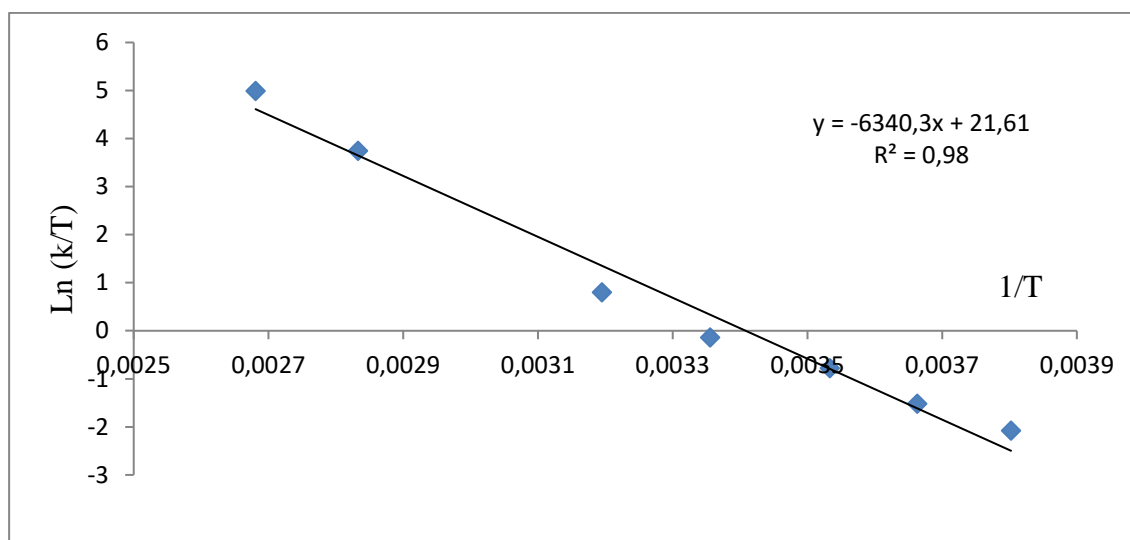


Figura A2.3. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izquierda) y simuladas (derecha) de los protones del grupo BH_3 de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.2**) a diferentes temperaturas en C_7D_8 (400.54 MHz)

T (K)	1/T	k	k/T	Ln k/T	Ln k
263	0.003802281	33	0.125475285	-2.07564647	3.496507561
273	0.003663004	60	0.219780220	-1.51512723	4.094344562
283	0.003533569	130	0.459363958	-0.77791244	4.867534450
298	0.003355705	260	0.872483221	-0.13641185	5.560681631
313	0.003194888	700	2.236421725	0.80487714	6.551080335
353	0.002832861	15000	42.49291785	3.74933742	9.615805480
373	0.002680965	55000	147.4530831	4.993510045	10.91508846



$$\Delta H^\ddagger = 12.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -4.1 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 13.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A2.4. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del grupo BH₃ de [Rh(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (1.2) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN-TV de ¹H(¹¹B))

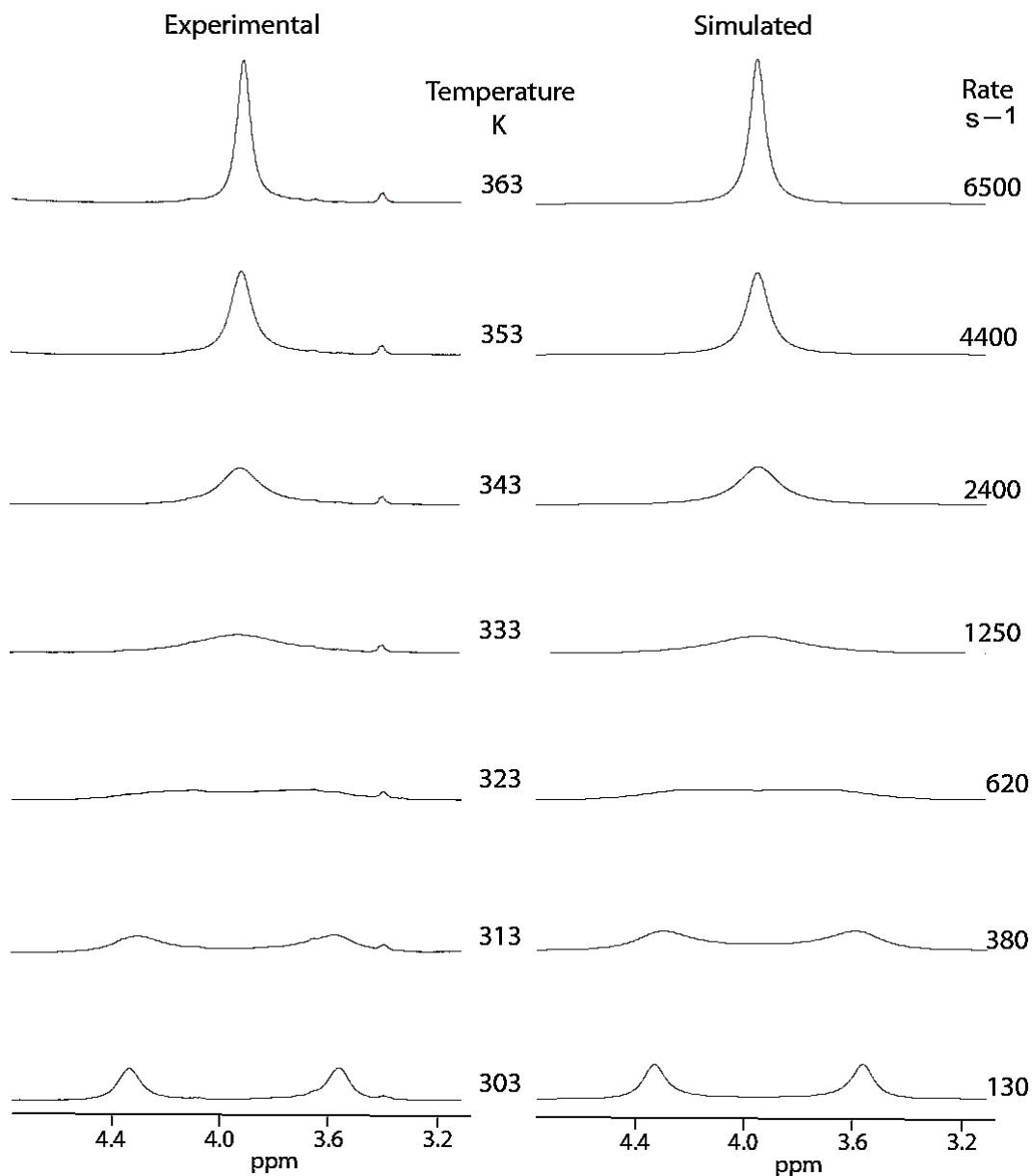
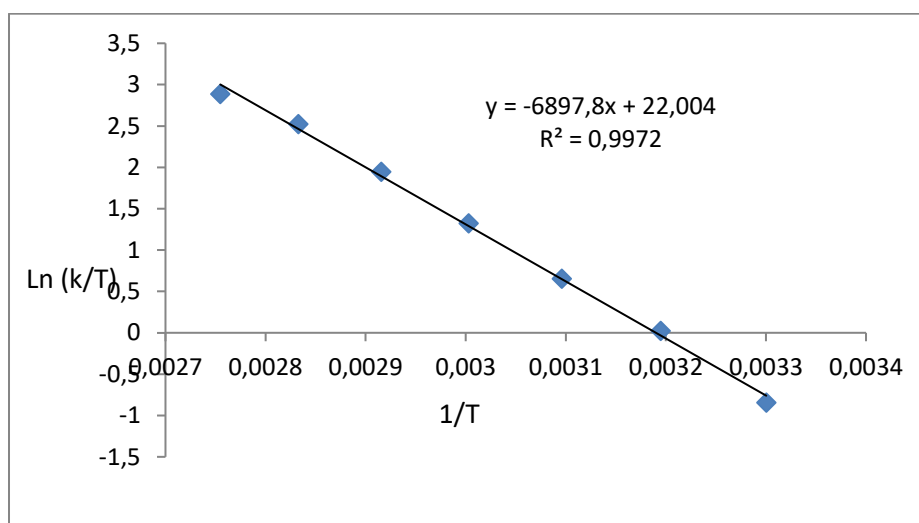


Figura A2.5. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izquierda) y simuladas (derecha) de los protones olefínicos del ligando cod de $[\text{Ir}((\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod}))]$ (**1.3**) a diferentes temperaturas en C_7D_8 (400.54 MHz)

T (K)	1/T	k	k/T	Ln k/T	Ln k
303	0.003300	130	0.429043	-0.84619836	4.867534450
313	0.003195	320	1.022364	0.022117805	5.768320996
323	0.003096	620	1.919505	0.652067155	6.429719478
333	0.003003	1250	3.753754	1.322756340	7.130898830
343	0.002915	2400	6.997085	1.945493569	7.783224016
353	0.002833	4400	12.46459	2.522891763	8.389359820
363	0.002755	6500	17.90634	2.885154622	8.779557456



$$\Delta H^\ddagger = 13.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -3.5 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 14.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A2.6. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del ligando cod de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}-\text{mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.3**) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN -TV de ^1H (^{11}B))

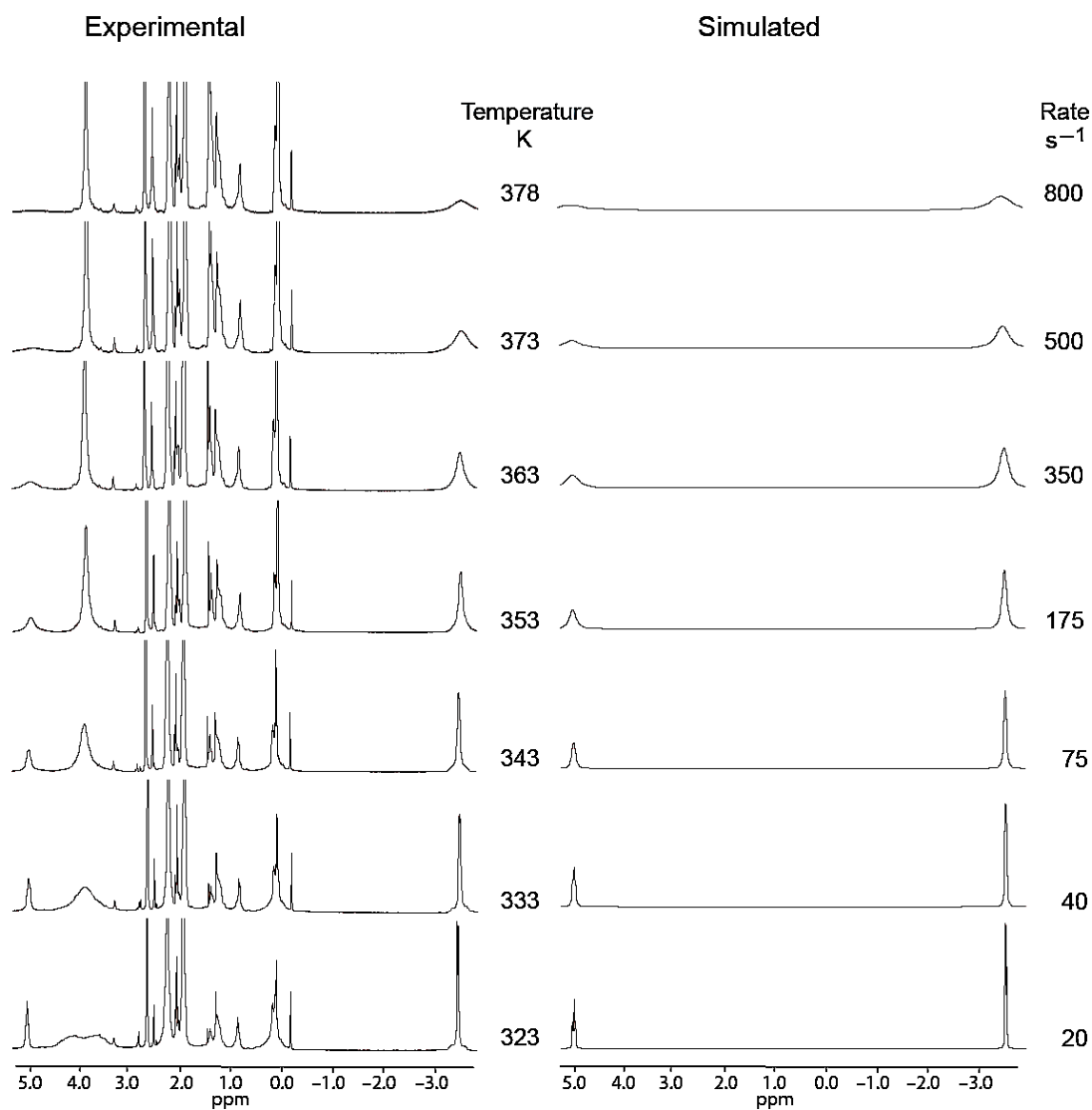
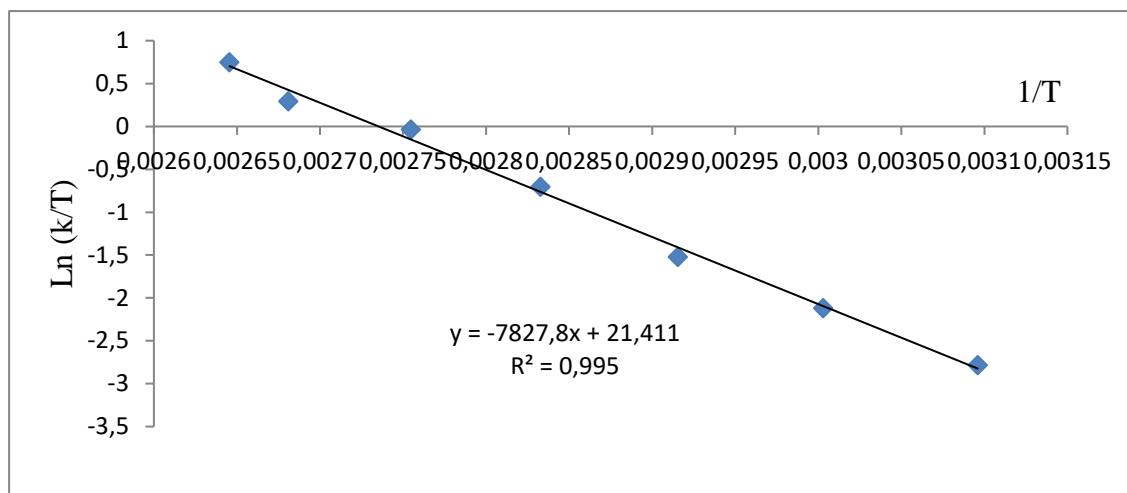


Figura A2.7. Señales de RMN de $^1\text{H}(^{11}\text{B})$ experimentales (izquierda) y simuladas (derecha) de los protones del grupo BH_3 de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.3**) a diferentes temperaturas en C_7D_8 (400.54 MHz)

T(K)	1/T	k	k/T	Ln k/T	Ln k
323	0.003095975	20	0.061919505	-2.78192005	2.995732274
333	0.003003003	40	0.120120120	-2.11926303	3.688879454
343	0.002915452	75	0.218658892	-1.52024233	4.317488114
353	0.002832861	175	0.495750708	-0.70168208	5.164785974
363	0.002754821	350	0.964187328	-0.03646968	5.857933154
373	0.002680965	500	1.340482574	0.29302967	6.214608098
378	0.002645503	800	2.116402116	0.74971753	6.684611728



$$\Delta H^\ddagger = 15.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -4.5 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 16.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A2.8. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del grupo BH₃ de [Ir(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (**1.3**) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN-TV de ¹H{¹¹B})

6.3. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Datos cristalográficos del compuesto 1.2

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **1.2** en tolueno a 25 °C. Todos los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de Fourier y fueron refinados libremente.

Tabla A3.1. Datos cristalográficos del compuesto **1.2**

	1.2
fórmula	C ₁₄ H ₂₂ BN ₂ Rh
peso molecular	332.05
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.052(1)
<i>b</i> , Å	7.3434(2)
<i>c</i> , Å	21.467(2)
α , (°)	90
β , (°)	135.21(2)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	1338.4(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	680
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.648
μ , mm ⁻¹	10.150
tamaño cristal, mm	0.18 x 0.12 x 0.09
<i>T</i> , K	156(2)
θ límites, (°)	4.25 a 69.62
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14/14, -8/8, -20/25
no. reflexiones medidas	6290
no. reflexiones únicas	2464
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2374
no. parámetros/restricciones	251/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.132
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.030
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.090
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.317/0.717

Datos cristalográficos del compuesto 1.3

Se utilizó un monocristal de color marrón, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **1.3** en tolueno a 25 °C. Los átomos de hidrógeno correspondientes al grupo BH₃ se localizaron en mapas de Fourier y fueron refinados libremente. El resto de átomos de hidrógeno se fijaron en posiciones calculadas sobre sus átomos padre.

Tabla A3.2. Datos cristalográficos del compuesto **1.3**

1.3	
fórmula	C ₁₄ H ₂₂ BIrN ₂
peso molecular	421.34
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.0435(3)
<i>b</i> , Å	7.3330(1)
<i>c</i> , Å	17.5013(5)
α , (°)	90
β , (°)	120.175(4)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	1336.18(7)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	808
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	2.094
μ , mm ⁻¹	19.177
tamaño cristal, mm	0.12 x 0.11 x 0.07
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	4.25 a 69.33
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-19/14, -8/7, -21/18
no. reflexiones medidas	6091
no. reflexiones únicas	2540
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2187
no. parámetros/restricciones	176/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.014
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.022
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.054
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.045/0.542

Datos cristalográficos del compuesto 1.4

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **1.4** en THF a 25 °C. Los átomos de hidrógeno correspondientes al grupo BH₃ se localizaron en mapas de Fourier y fueron refinados libremente. El resto de átomos de hidrógeno se fijaron en posiciones calculadas sobre sus átomos padre.

Tabla A3.3. Datos cristalográficos del compuesto **1.4**

	1.4
fórmula	C ₉ H ₁₀ BMnN ₂ O ₃
peso molecular	259.94
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	C2/c
a, Å	13.2584(3)
b, Å	12.7142(3)
c, Å	13.3824(3)
α, (°)	90
β, (°)	98.196(2)
γ, (°)	90
V, Å ³	2232.83(9)
Z	8
F(000)	1056
D _{calcd} , g cm ⁻³	1.547
μ, mm ⁻¹	9.572
tamaño cristal, mm	0.37 x 0.12 x 0.07
T, K	145(2)
θ límites, (°)	4.84 a 69.73
mín./máx. h, k, l	-16/8, -15/11, -16/15
no. reflexiones medidas	4899
no. reflexiones únicas	2059
no. reflexiones con I > 2σ(I)	1950
no. parámetros/restricciones	158/0
GOF (en F ²)	1.077
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.027
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.077
mín./máx. Δρ, e Å ⁻³	-0.393/0.257

Datos cristalográficos del compuesto 1.5

Se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por precipitación a partir de una disolución del complejo **1.5** en tolueno almacenada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los átomos de hidrógeno correspondientes al grupo BH_3 y al ligando hidruro se localizaron en mapas de Fourier y fueron refinados libremente. El resto de átomos de hidrógeno se fijaron en posiciones calculadas sobre sus átomos padre.

Tabla A3.4. Datos cristalográficos del compuesto **1.5**

	1.5
fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{BN}_2\text{OPRu}$
peso molecular	411.28
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	$P2_1/n$
a , Å	7.4628(2)
b , Å	15.8516(3)
c , Å	16.3342(3)
α , ($^{\circ}$)	90
β , ($^{\circ}$)	92.340(2)
γ , ($^{\circ}$)	90
V , Å ³	1930.68(7)
Z	4
$F(000)$	856
D_{calcd} , g cm ⁻³	1.415
μ , mm ⁻¹	7.361
tamaño cristal, mm	0.16 x 0.12 x 0.09
T , K	151(2)
θ límites, ($^{\circ}$)	3.89 a 69.54
mín./máx. h, k, l	-7/9, -18/18, -14/19
no. reflexiones medidas	8817
no. reflexiones únicas	3556
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3401
no. parámetros/restricciones	222/0
GOF (en F^2)	1.041
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.023
wR_2 (en F^2 , todos los datos)	0.056
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.656/0.833

Datos cristalográficos del compuesto 2.4

Se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.4** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.5. Datos cristalográficos del compuesto **2.4**

	2.4
fórmula	C ₂₄ H ₄₄ GeN ₂ P ₂
peso molecular	495.14
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	C2/c
<i>a</i> , Å	19.373(3)
<i>b</i> , Å	13.288(1)
<i>c</i> , Å	14.152(2)
α , (°)	90
β , (°)	133.29(3)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2652(1)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1056
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.240
μ , mm ⁻¹	2.788
tamaño cristal, mm	0.13 x 0.11 x 0.05
<i>T</i> , K	138(2)
θ límites, (°)	4.57 a 69.43
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-23/18, -15/14, -17/16
no. reflexiones medidas	5685
no. reflexiones únicas	2372
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	1945
no. parámetros/restricciones	138 /0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.316
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.042
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.162
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.213/0.654

Datos cristalográficos del compuesto 2.5

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.5** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.6. Datos cristalográficos del compuesto **2.5**

	2.5 (C₇H₈)
fórmula	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ P ₂ Sn·(C ₇ H ₈)
peso molecular	633.37
sistema cristalino	ortorrómbico
grupo espacial	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	23.5126(3)
<i>b</i> , Å	11.8347(1)
<i>c</i> , Å	23.8529(3)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	6637.4(1)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	2656
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.268
μ , mm ⁻¹	7.175
tamaño cristal, mm	0.39 x 0.29 x 0.20
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	3.71 a 69.82
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-28/25, -13/14, -17/28
no. reflexiones medidas	20205
no. reflexiones únicas	6173
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5683
no. parámetros/restricciones	338/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.023
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.032
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.084
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.589/0.547

Datos cristalográficos del compuesto 2.6

Se utilizó un monocristal de color rojo, obtenido por precipitación a partir de una disolución del complejo **2.6** en tolueno almacenada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla A3.7. Datos cristalográficos del compuesto **2.6**

	2.6 ·(C ₇ H ₈)
fórmula	C ₃₂ H ₄₄ GeMn ₂ N ₂ O ₈ P ₂ ·(C ₇ H ₈)
peso molecular	921.23
sistema cristalino	triclínico
grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	11.2224(3)
<i>b</i> , Å	12.3774(5)
<i>c</i> , Å	16.3412(6)
α , (°)	98.265(3)
β , (°)	109.005(3)
γ , (°)	99.290(3)
<i>V</i> , Å ³	2070.6(1)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	952
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.478
μ , mm ⁻¹	6.903
tamaño cristal, mm	0.10 x 0.06 x 0.05
<i>T</i> , K	141(2)
θ límites, (°)	3.70 a 69.58
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13/9, -15/13, -18/19
no. reflexiones medidas	16902
no. reflexiones únicas	7600
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	6879
no. parámetros/restricciones	500/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.086
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.037
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.116
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.552/1.171

Datos cristalográficos del compuesto 2.7

Se utilizó un monocristal de color rojo, obtenido en una disolución del complejo **2.7** en tolueno almacenada a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos obtenidos fueron de mala calidad (R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$) = 0.093), probablemente a causa de un maclado que no pudo ser tratado. Se aplicaron restricciones sobre los parámetros térmicos de los átomos de carbono de los grupos carbonilo debido a su tendencia a dar elipsoides definidos no-positivos.

Tabla A3.8. Datos cristalográficos del compuesto **2.7**

	2.7
fórmula	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{GeN}_2\text{O}_6\text{P}_2$
peso molecular	781.06
sistema cristalino	ortorrómbico
grupo espacial	<i>Pbca</i>
a , Å	17.295(1)
b , Å	17.5482(8)
c , Å	22.8262(9)
α , ($^{\circ}$)	90
β , ($^{\circ}$)	90
γ , ($^{\circ}$)	90
V , Å ³	6927.5(7)
Z	8
$F(000)$	3216
D_{calcd} , g cm ⁻³	1.498
μ , mm ⁻¹	9.660
tamaño cristal, mm	0.13 x 0.10 x 0.06
T , K	145(2)
θ límites, ($^{\circ}$)	3.87 a 69.71
mín./máx. h, k, l	-15/15, -20/16, -27/18
no. reflexiones medidas	10802
no. reflexiones únicas	4632
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3180
no. parámetros/restricciones	376/0
GOF (en F^2)	1.058
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.093
wR_2 (en F^2 , todos los datos)	0.353
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.897/1.517

Datos cristalográficos del compuesto 2.8

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.8** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.9. Datos cristalográficos del compuesto **2.8**

	2.8
fórmula	C ₃₂ H ₅₆ ClGeN ₂ P ₂ Rh
peso molecular	741.67
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	14.5188(2)
<i>b</i> , Å	17.9914(2)
<i>c</i> , Å	13.3164(2)
α , (°)	90
β , (°)	92.922(1)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	3473.90(8)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1544
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.418
μ , mm ⁻¹	6.650
tamaño cristal, mm	0.13 x 0.05 x 0.05
<i>T</i> , K	151(2)
θ límites, (°)	3.05 a 68.62
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17/17, -21/21, -16/12
no. reflexiones medidas	18304
no. reflexiones únicas	6419
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	5805
no. parámetros/restricciones	364/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.040
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.031
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.079
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.553/1.478

Datos cristalográficos del compuesto 2.10

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido en una disolución del complejo **2.10** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.10. Datos cristalográficos del compuesto **2.10**

	2.10
fórmula	C ₂₅ H ₄₄ ClGeN ₂ OP ₂ Rh
peso molecular	661.51
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.9709(1)
<i>b</i> , Å	20.7798(3)
<i>c</i> , Å	14.2744(2)
α , (°)	90
β , (°)	98.872(1)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2922.17(7)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1360
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.504
μ , mm ⁻¹	7.859
tamaño cristal, mm	0.11 x 0.08 x 0.05
<i>T</i> , K	152(2)
θ límites, (°)	3.79 a 69.67
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11/11, -24/23, -14/17
no. reflexiones medidas	14287
no. reflexiones únicas	5396
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4857
no. parámetros/restricciones	310/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.020
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.027
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.067
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.706/1.099

Datos cristalográficos del compuesto 2.11

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.11** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Los metilos de un grupo *tert*-butilo (C8 es su carbono cuaternario) estaban desordenados en dos posiciones (con un ratio de ocupación de 68:32) siendo necesario aplicar restricciones en sus parámetros geométricos y térmicos.

Tabla A_{3.11}. Datos cristalográficos del compuesto **2.11**

	2.11
fórmula	C ₃₂ H ₅₆ ClGeIrN ₂ P ₂
peso molecular	830.96
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	14.5267(1)
<i>b</i> , Å	18.0079(2)
<i>c</i> , Å	13.3482(1)
α , (°)	90
β , (°)	93.090(1)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	3486.75(5)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1672
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.583
μ , mm ⁻¹	10.078
tamaño cristal, mm	0.19 x 0.13 x 0.07
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	3.05 a 69.66
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14/17, -21/21, -16/15
no. reflexiones medidas	18914
no. reflexiones únicas	6480
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	6111
no. parámetros/restricciones	399/6
GOF (en <i>F</i> ²)	1.081
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.021
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.051
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.025/0.673

Datos cristalográficos del compuesto 2.12

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.12** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Las moléculas de tolueno encontradas estaban desordenadas en torno a centros de simetría y fue necesario aplicar restricciones en sus parámetros geométricos y térmicos.

Tabla A3.12. Datos cristalográficos del compuesto **2.12**

	2.12 (C ₇ H ₈) _{0.75} ·
fórmula	C ₂₆ H ₄₄ ClGeIrN ₂ O ₂ P ₂ ·(C ₇ H ₈) _{0.75}
peso molecular	847.95
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	26.1512(8)
<i>b</i> , Å	10.0811(2)
<i>c</i> , Å	26.2975(8)
α , (°)	90
β , (°)	90.749(3)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	6932.3(3)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	3388
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.625
μ , mm ⁻¹	10.200
tamaño cristal, mm	0.12 x 0.10 x 0.05
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	3.36 a 69.87
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-31/29, -9/12, -26/31
no. reflexiones medidas	38524
no. reflexiones únicas	12885
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	11148
no. parámetros/restricciones	738/67
GOF (en <i>F</i> ²)	1.017
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.037
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.102
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-2.093/1.381

Datos cristalográficos del compuesto 2.14

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.14** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Una de las 5 moléculas de tolueno presentes en la celda unidad estaba desordenada en torno a un centro de simetría.

Tabla A3.13. Datos cristalográficos del compuesto **2.14**

	2.14 (C ₇ H ₈) _{1.25} ·
fórmula	C ₂₄ H ₄₄ Cl ₂ GeN ₂ P ₂ Pd ·(C ₇ H ₈) _{1.25}
peso molecular	787.61
sistema cristalino	triclínico
grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	11.7387(6)
<i>b</i> , Å	17.267(1)
<i>c</i> , Å	18.697(1)
α , (°)	74.296(5)
β , (°)	80.993(4)
γ , (°)	80.308(4)
<i>V</i> , Å ³	3571.6(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1626
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.465
μ , mm ⁻¹	7.499
tamaño cristal, mm	0.15 x 0.15 x 0.10
<i>T</i> , K	149(2)
θ límites, (°)	3.85 a 69.81
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14/14, -20/20, -22/21
no. reflexiones medidas	43518
no. reflexiones únicas	13241
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	11788
no. parámetros/restricciones	757/99
GOF (en <i>F</i> ²)	1.020
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.027
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.067
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.691/0.601

Datos cristalográficos del compuesto 2.15

Se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.15** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.14. Datos cristalográficos del compuesto **2.15**

2.15	
fórmula	C ₂₄ H ₄₄ Cl ₂ GeN ₂ P ₂ Pt
peso molecular	761.13
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	10.6009(2)
<i>b</i> , Å	16.8885(2)
<i>c</i> , Å	16.4403(4)
α , (°)	90
β , (°)	102.338(2)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2875.4(1)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1504
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.758
μ , mm ⁻¹	13.127
tamaño cristal, mm	0.20 x 0.16 x 0.12
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	3.80 a 66.49
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12/12, -15/20, -16/19
no. reflexiones medidas	14018
no. reflexiones únicas	5314
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4622
no. parámetros/restricciones	301/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.020
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.030
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.075
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.361/1.656

Datos cristalográficos del compuesto 2.16

Se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.16** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Una de las moléculas de tolueno encontradas en la unidad asimétrica estaba desordenada en dos posiciones (con un ratio de ocupación de 51:49) siendo necesario aplicar restricciones es sus parámetros geométricos y térmicos. Los átomos de carbono de esta molécula de tolueno se mantuvieron isotrópicos debido a su tendencia a dar elipsoides definidos no positivos.

Tabla A3.15. Datos cristalográficos del compuesto **2.16**

	2.16 (C₇H₈)₃·
fórmula	C ₄₈ H ₈₈ Cl ₂ Ge ₂ N ₄ Ni ₂ OP ₄ ·(C ₇ H ₈) ₃
peso molecular	1471.00
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	21.4682(3)
<i>b</i> , Å	13.7471(2)
<i>c</i> , Å	25.2457(4)
α , (°)	90
β , (°)	99.623(1)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	7345.8(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	3104
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.330
μ , mm ⁻¹	3.331
tamaño cristal, mm	0.34 x 0.14 x 0.04
<i>T</i> , K	140(2)
θ límites, (°)	2.96 a 69.67
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-26/25, -16/16, -23/30
no. reflexiones medidas	40512
no. reflexiones únicas	13659
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	11791
no. parámetros/restricciones	766/40
GOF (en <i>F</i> ²)	1.067
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.043
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.122
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.732/1.190

Datos cristalográficos del compuesto 2.17

Se utilizó un monocristal de color rojo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.17** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.16. Datos cristalográficos del compuesto **2.17**

	2.17
fórmula	C ₂₄ H ₄₅ ClGeN ₂ OP ₂ Pd
peso molecular	654.00
sistema cristalino	ortorrómbico
grupo espacial	Fdd2
a, Å	33.730(1)
b, Å	28.585(1)
c, Å	12.1563(4)
α, (°)	90
β, (°)	90
γ, (°)	90
V, Å ³	11720.6(7)
Z	16
F(000)	5376
D _{calcd} , g cm ⁻³	1.483
μ, mm ⁻¹	8.222
tamaño cristal, mm	0.17 x 0.07 x 0.06
T, K	150(2)
θ límites, (°)	4.05 a 66.58
mín./máx. h, k, l	-39/40, -34/34, -14/13
no. reflexiones medidas	14586
no. reflexiones únicas	4977
no. reflexiones con I > 2σ(I)	4593
no. parámetros/restricciones	302/1
GOF (en F ²)	1.090
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.050
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.140
mín./máx. Δρ, e Å ⁻³	-1.234/1.300

Datos cristalográficos del compuesto 2.19

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.19** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.17. Datos cristalográficos del compuesto **2.19**

	2.19
fórmula	C ₂₅ H ₄₇ ClGeN ₂ OP ₂ Pt
peso molecular	761.19
sistema cristalino	ortorrómbico
grupo espacial	<i>P</i> na21
<i>a</i> , Å	15.7859(1)
<i>b</i> , Å	10.9577(1)
<i>c</i> , Å	16.9055(1)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2924.27(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1504
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.719
μ , mm ⁻¹	12.108
tamaño cristal, mm	0.20 x 0.09 x 0.06
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	4.91 a 69.69
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-19/13, -13/13, -19/20
no. reflexiones medidas	24607
no. reflexiones únicas	5325
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	5259
no. parámetros/restricciones	311/1
GOF (en <i>F</i> ²)	1.054
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.027
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.067
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.245/1.245

Datos cristalográficos del compuesto 2.20

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.20** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Los datos obtenidos fueron de baja calidad (R_1 (on F , $I > 2\sigma(I)$) = 0.093) debido a la débil difracción del cristal (el porcentaje máximo de reflexiones con $I > 2^*\sigma(I)$ por cada capa de resolución = 70.25 %).

Tabla A3.18. Datos cristalográficos del compuesto **2.20**

2.20	
fórmula	C ₂₅ H ₄₇ ClGeN ₂ P ₂ Pd
peso molecular	652.02
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 21/n
<i>a</i> , Å	10.7003(8)
<i>b</i> , Å	33.067(4)
<i>c</i> , Å	16.393(2)
α , (°)	90
β , (°)	90.416(9)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	5800(1)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	2688
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.493
μ , mm ⁻¹	8.277
tamaño cristal, mm	0.03 x 0.02 x 0.02
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	3.01 a 62.50
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12/9, -37/36, -18/18
no. reflexiones medidas	23014
no. reflexiones únicas	9196
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	4208
no. parámetros/restricciones	603/0
GOF (en <i>F</i> ²)	0.868
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.093
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.339
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.579/1.524

Datos cristalográficos del compuesto 2.24

Se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.24** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.19. Datos cristalográficos del compuesto **2.24**

	2.24
fórmula	C ₂₆ H ₅₀ GeN ₂ P ₂
peso molecular	525.21
sistema cristalino	ortorrómbico
grupo espacial	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	8.6516(8)
<i>b</i> , Å	17.0093(14)
<i>c</i> , Å	39.658(8)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	5836(1)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	2256
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.196
μ , mm ⁻¹	2.559
tamaño cristal, mm	0.17 x 0.03 x 0.02
<i>T</i> , K	150(2)
θ límites, (°)	4.46 a 71.46
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-3/10, -17/20, -33/32
no. reflexiones medidas	10126
no. reflexiones únicas	3919
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2257
no. parámetros/restricciones	294/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.040
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.054
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.171
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-0.684/0.664

Datos cristalográficos del compuesto 2.27

Se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.27** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Una de las dos moléculas de tolueno encontradas en la unidad asimétrica estaba desordenada en dos posiciones (con un ratio de ocupación 51:49) siendo necesario aplicar restricciones en sus parámetros geométricos y térmicos.

Tabla A3.20. Datos cristalográficos del compuesto **2.27**

	2.27 ·(C ₇ H ₈)
fórmula	C ₃₆ H ₅₄ GeN ₂ P ₂ Pt ·(C ₇ H ₈)
peso molecular	936.56
sistema cristalino	triclínico
grupo espacial	P-1
a, Å	10.3071(2)
b, Å	20.4935(4)
c, Å	20.7006(3)
α, (°)	107.604(2)
β, (°)	92.818(2)
γ, (°)	102.175(2)
V, Å ³	4044.0(1)
Z	4
F(000)	1896
D _{calcd} , g cm ⁻³	1.538
μ, mm ⁻¹	8.269
tamaño cristal, mm	0.13 x 0.12 x 0.07
T, K	150(2)
θ límites, (°)	3.73 a 64.99
mín./máx. h, k, l	-11/12, -24/24, -24/24
no. reflexiones medidas	36975
no. reflexiones únicas	13752
no. reflexiones con I > 2σ(I)	11778
no. parámetros/restricciones	902/36
GOF (en F ²)	1.018
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.038
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.103
mín./máx. Δρ, e Å ⁻³	-1.861/1.224

Datos cristalográficos del compuesto 2.28

Se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.28** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C.

Tabla A3.21. Datos cristalográficos del compuesto **2.28**

	2.28
fórmula	C ₃₄ H ₆₆ ClGeN ₂ OP ₃ Ru
peso molecular	820.90
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	8.5316(3)
<i>b</i> , Å	18.5242(6)
<i>c</i> , Å	24.9795(8)
α , (°)	90
β , (°)	94.748(3)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	3934.2(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1720
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.386
μ , mm ⁻¹	6.031
tamaño cristal, mm	0.09 x 0.03 x 0.01
<i>T</i> , K	154(2)
θ límites, (°)	2.98 a 69.96
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-4/10, -22/22, -30/29
no. reflexiones medidas	18384
no. reflexiones únicas	7228
no. reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	4842
no. parámetros/restricciones	409/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.141
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.058
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.241
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-2.611/1.837

Datos cristalográficos del compuesto 2.29

Se utilizó un monocristal de color rojo, obtenido por evaporación muy lenta a partir de una disolución del complejo **2.29** en tolueno almacenada en caja seca en un vial abierto a 25 °C. Los átomos de carbono de las moléculas de tolueno se mantuvieron isotrópicos debido a su tendencia a dar elipsoides definidos no positivos. Las moléculas de tolueno encontradas estaban desordenadas en torno a centros de simetría y fue necesario aplicar restricciones en sus parámetros geométricos y térmicos.

Tabla A3.22. Datos cristalográficos del compuesto **2.29**

	2.29 ·(C ₇ H ₈)
fórmula	C ₃₄ H ₅₈ Cl ₂ N ₂ P ₂ RuSn ·(C ₇ H ₈) _{0.5}
peso molecular	1786.97
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	C2/c
a, Å	27.890(1)
b, Å	19.6719(7)
c, Å	16.2784(5)
α, (°)	90
β, (°)	98.159(4)
γ, (°)	90
V, Å ³	8840.7(5)
Z	4
F(000)	3672
D _{calcd} , g cm ⁻³	1.343
μ, mm ⁻¹	9.239
tamaño cristal, mm	0.17 x 0.08 x 0.03
T, K	150(2)
θ límites, (°)	3.73 a 66.69
mín./máx. h, k, l	-30/33, -23/16, -18/19
no. reflexiones medidas	22033
no. reflexiones únicas	8179
no. reflexiones con I > 2σ(I)	6150
no. parámetros/restricciones	339/0
GOF (en F ²)	1.061
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.050
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.174
mín./máx. Δρ, e Å ⁻³	-1.800/1.323

6.4. ESTUDIOS DE DFT

Tabla A4.1. Distancias (Å) y ángulos (°) interaniónicos experimentales (DRX) y calculados (DFT) en $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.2**).

Atoms	DRX	ZORA/PW91/ QZ4P	wB97XD/SDD/cc- pVTZ
Rh1...B1	2.257(4)	2.240	2.260
Rh1-C1	2.161(3)	2.174	2.171
Rh1-C2	2.152(3)	2.158	2.151
Rh1-C5	2.113(3)	2.130	2.125
Rh1-C6	2.104(3)	2.116	2.106
Rh1-N2	2.069(3)	2.083	2.097
Rh1-H200	1.95(4)	1.870	1.919
Rh1-H300	1.94(3)	1.884	1.900
B1-N1	1.525(5)	1.533	1.538
B1-H100	1.09(4)	1.204	1.200
B1-H200	1.18(4)	1.275	1.262
B1-H300	1.17(4)	1.277	1.263
C1-C2	1.392(5)	1.408	1.391
C5-C6	1.428(6)	1.426	1.411
H200-Rh1-H300	62(2)	68.2	66.5
Rh1-H200-B1	89(3)	88.1	88.3
Rh1-H300-B1	90(2)	88.7	89.0
H200-B1-H300	116(3)	11.0	111.9

Tabla A4.2. Distancias (Å) y ángulos (°) interaniónicos experimentales (DRX) y calculados (DFT) en $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**1.3**).

Atoms	XRD	ZORA/PW91/ QZ4P	wB97XD/SDD/cc- pVTZ
Ir1...B1	2.218(4)	2.219	2.232
Ir1-C1	2.138(4)	2.168	2.143
Ir1-C2	2.141(4)	2.157	2.167
Ir1-C5	2.116(4)	2.128	2.115
Ir1-C6	2.105(4)	2.113	2.101
Ir1-N2	2.054(4)	2.077	2.094
Ir1-H200	1.93(6)	1.862	1.876
Ir1-H300	1.89(5)	1.841	1.862
B1-N1	1.519(6)	1.529	1.530
B1-H100	1.08(5)	1.203	1.196
B1-H200	1.33(6)	1.297	1.284
B1-H300	1.26(6)	1.302	1.286
C1-C2	1.406(7)	1.419	1.407
C5-C6	1.435(7)	1.444	1.433
H200-Ir1-H300	70(3)	70.3	69.11
Ir1-H200-B1	84(3)	87.4	87.8
Ir1-H300-B1	87(3)	88.1	88.3
H200-B1-H300	116(4)	110.3	111.08

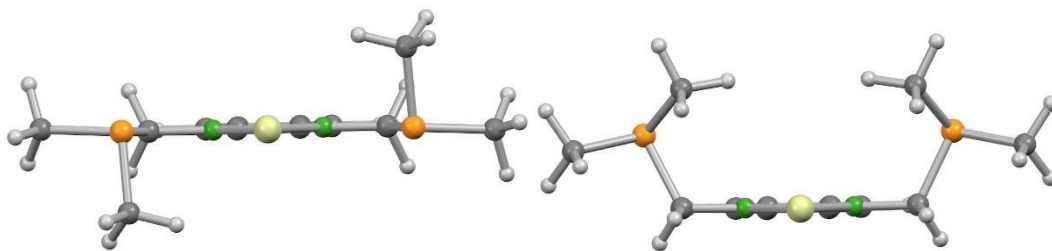


Figura A4.1. Estructuras optimizadas por DFT de los conforméros **SiMe-pl** (izquierda) y **SiMe-npl** (derecha)

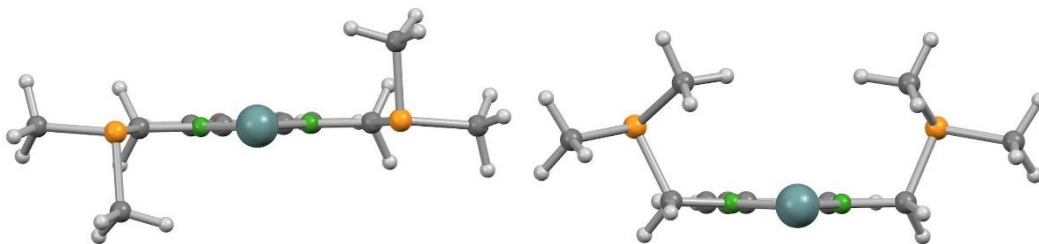


Figura A4.2. Estructuras optimizadas por DFT de los conforméros **GeMe-pl** (izquierda) y **GeMe-npl** (derecha)

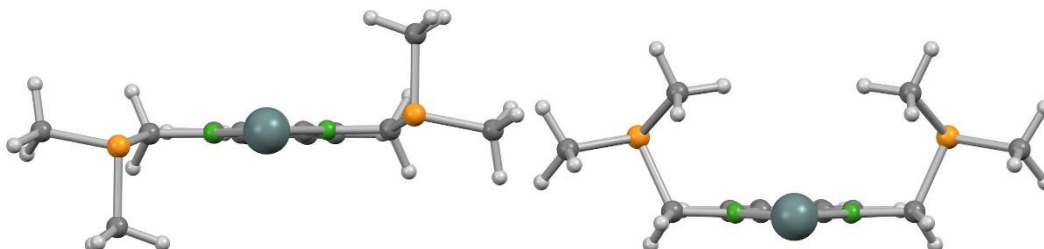


Figura A4.3. Estructuras optimizadas por DFT de los conforméros **SnMe-pl** (izquierda) y **SnMe-npl** (derecha)

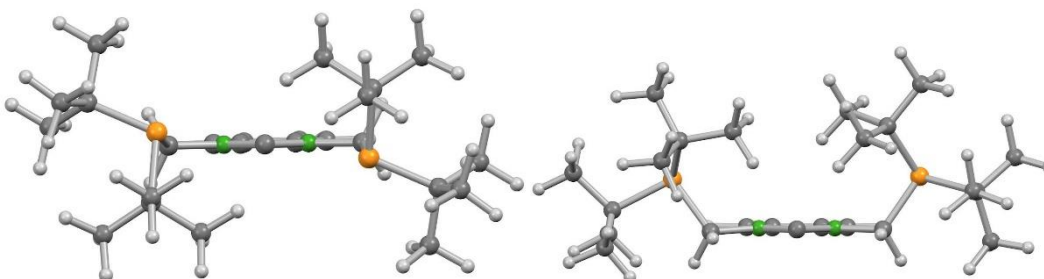


Figura A4.4. Estructuras optimizadas por DFT de los conforméros **C_tBu-pl** (izquierda) y **C_tBu-npl** (derecha)

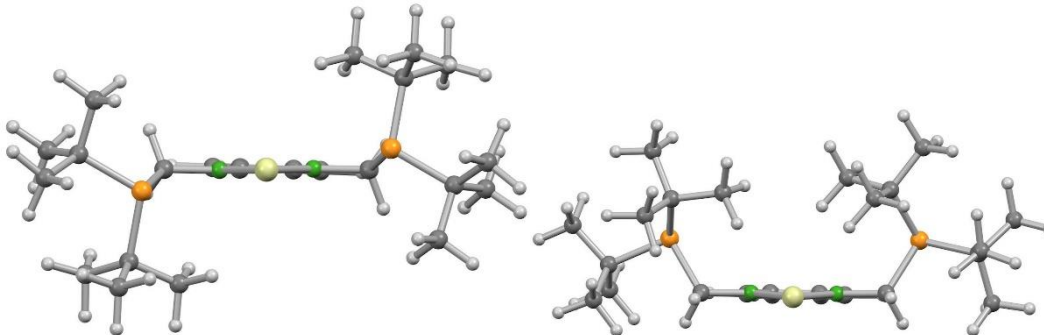


Figura A4.5. Estructuras optimizadas por DFT de los conforméros **Si_tBu-pl** (izquierda) y **Si_tBu-npl** (derecha)

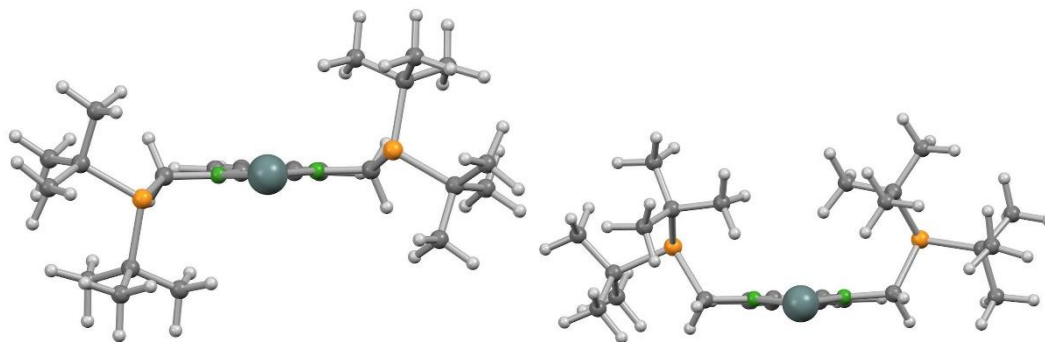


Figura A4.6. Estructuras optimizadas por DFT de los conformeros $\text{Sn}_{t\text{Bu-pl}}$ (izquierda) y $\text{Sn}_{t\text{Bu-npl}}$ (derecha)

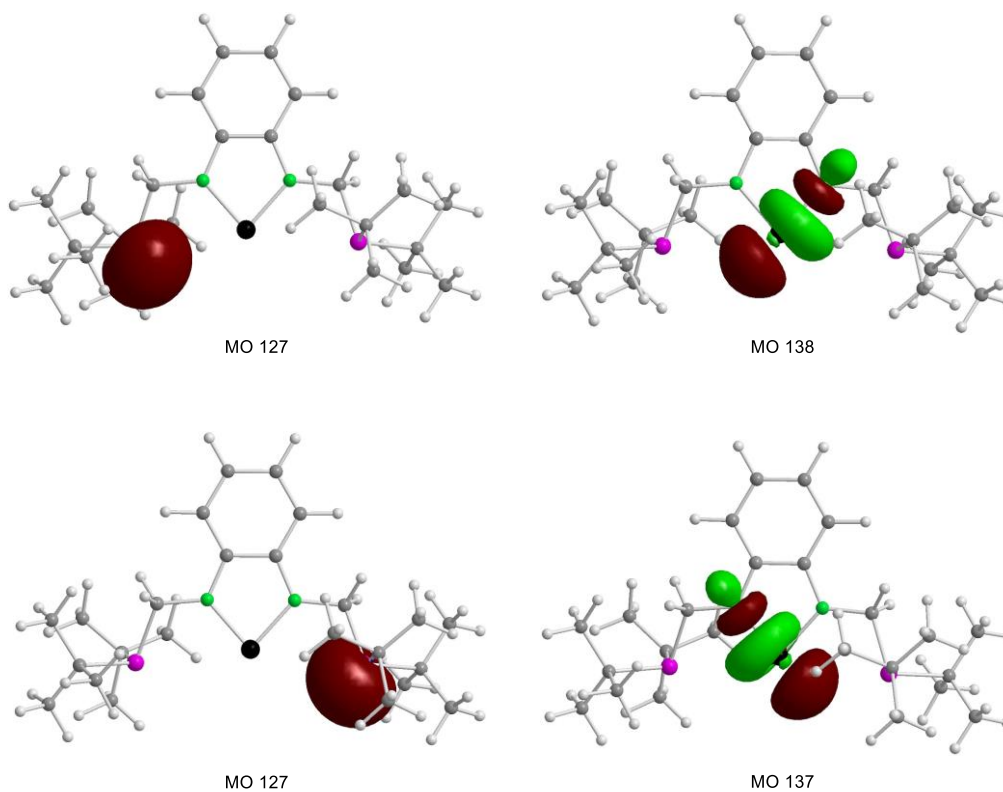


Figura A4.7. Orbitales de los átomos de fósforo (izquierda) y orbitales $\sigma^*(\text{Ge-N})$ (derecha) involucrados en las interacciones débiles dador-aceptor $\text{P}\cdots\text{Ge}$ en el conformero $\text{Ge}_{t\text{Bu-pl}}$ de **2.4** (análisis NBO). El orbital de cada átomo de fósforo se solapa a la vez con MO137 y MO138 (ver tabla 4.2)