

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Programa de Doctorado Síntesis y Reactividad Química
UNIVERSIDAD DE OVIEDO



**Benzamidinatogermilenos: nuevas
implicaciones en química de
coordinación y catálisis**

TESIS DOCTORAL
LUCÍA ÁLVAREZ RODRÍGUEZ
2018

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1 El contexto de los tetrilenos pesados	3
1.2 Características de los tetrilenos pesados	5
1.3 Desarrollo de la química de coordinación de los tetrilenos pesados	7
1.4 Revisión bibliográfica sobre la química de coordinación de los amidinato-tetrilenos pesados	11
1.5 Objetivos y planteamiento de la memoria	35
2. Resultados y discusión	37
2.1 Capítulo 1. Preparación de complejos con metales del grupo 11	39
2.2 Capítulo 2. Preparación de complejos con metales del grupo 8 (Ru ^{II}), grupo 9 (Rh ^I , Ir ^I e Ir ^{III}) y grupo 10 (Pd ^{II}) y aplicaciones en catálisis	47
2.3 Capítulo 3. Preparación de complejos de tipo rutenio-alquilideno, análogos a los catalizadores de Grubbs y aplicaciones en metátesis de olefinas	59
2.4 Capítulo 4. Reactividad con diferentes carbenos de Fischer de cromo y wolframio	73
3. Parte experimental	94
3.1 Procedimientos generales	95
3.2 Difracción de rayos X	96
3.3 Cálculos teóricos	97
3.4 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 1	98
3.5 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 2	101

3.6 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 3, reacciones con Grubbs-I y con 3.2	105
3.7 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 4	109
4. Anexo I	119
5. Anexo II	157
6. Anexo III	175
7. Referencias	179

LISTA DE ABREVIATURAS

°C	grado Celsius
a	ancho
Ad	adamantilo
Ar	arilo
bzam	benzamidinato
cm	centímetro
CNH	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
cod	1,5-ciclooctadieno
coe	cicloocteno
Cp	ciclopentadienilo
Cp*	1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo
Cy	ciclohexilo
d	débil
D	grupo dador
DFT	Density Functional Theory
diip	2,6-di- <i>isopropil</i> fenilo
Diip ₂ tbam	1,3-bis(2,6-di-(<i>iso-propil</i>)fenil)-2- <i>tert</i> -
DMAP	4-dimetilaminopiridina
dme	1,2-dimetoxietano
dmpe	1,2-bis(dimetilfosfano)etano
DRX	Difracción de Rayos X
ENH	tetrileno pesado <i>N</i> -heterocíclico
Et	etilo
f	fuerte
Fc	ferroceno
h	hombro
HMDS	hexametildisilazanuro
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertzio

ⁱ Pr	isopropilo
ⁱ Pr ₂ Diaam	1,3-di-(iso-propil)-2-di-(iso-propil)aminoamidinato
IR	Infrarrojo
K	grado Kelvin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	metal de transición
m	intensidad media o multiplete
Me	metilo
mf	muy fuerte
min	minuto
min	minuto
nbd	2,5-norbornadieno
OTf	triflato
Ph	fenilo
ppm	parte por millón
py	piridina
q	cuatriplete
Rc	resorcinol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	separador
s	singlete
t	triplete
ta	temperatura ambiente
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
^t BuDiipdmaam	1- <i>tert</i> -butil-3-(2,5-di-(iso-propil)fenil)-2-dimetilaminoamidinato
thf	tetrahidrofurano
tht	tetrahidrotiofeno
tmeda	tetrametiletildiamina
tol	tolueno
TP	tetrileno pesado

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El contexto de los tetrienos pesados

Los tetrienos son especies neutras provistas de un átomo de carbono, silicio, germanio, estaño o plomo con sólo seis electrones en su capa de valencia. Dada su insaturación, son especies muy reactivas.

En lo que se refiere a los tetrienos de carbono, es decir, los carbenos, los primeros ejemplares en estado libre fueron preparados por los grupos de Bertrand¹ y Arduengo² en 1988 y 1991, respectivamente, concretamente el (fosfino)(silil)carbeno acíclico **A** y el bis(amino)carbeno cíclico **B** (Figura 1). Los carbenos acíclicos (como **A**), aunque se han preparado gran cantidad de ellos y su química organometálica ha sido estudiada con cierta profundidad, han encontrado pocas aplicaciones,³ sobre todo en comparación con los carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs) (como **B**), porque son más difíciles de manejar y dan lugar a complejos poco estables,⁴ lo que ha desaconsejado su uso como ligandos en catálisis.⁵ Todo lo contrario ha ocurrido con los CNHs, cuya aparición marcó un antes y un después en la química organometálica moderna.⁵⁻⁷ Por ejemplo, los CNHs han demostrado ser dadores más fuertes⁸ que los fosfanos,⁹ lo que da lugar a complejos menos lábiles¹⁰ y más estables frente a procesos de descomposición térmica y oxidación.¹¹ Además, como consecuencia de la mayor riqueza electrónica del centro metálico, los complejos generados cuentan con una mayor capacidad para involucrarse en procesos de activación de enlaces a través de adiciones oxidantes.¹² En cuanto a sus propiedades estéricas, a diferencia de los fosfanos, que tienen un perfil estérico cónico, los CNHs cuentan con un perfil estérico anisotrópico con forma de abanico, donde los sustituyentes de los átomos unidos al carbono carbénico están más orientados hacia el metal.^{8,13} Esto implica que, para sustituyentes similares, los CNHs ejercen una mayor presión estérica sobre el metal que los fosfanos, lo que es crucial para favorecer, por ejemplo, procesos de eliminación reductora que cierran muchos ciclos catalíticos.

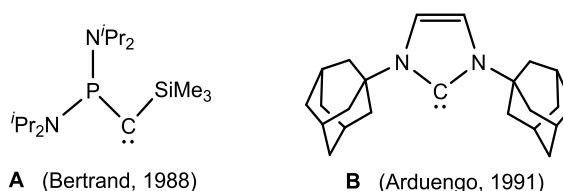


Figura 1. Primeros carbenos aislados: acíclico (**A**) y cíclico (**B**)

Debido a estas excelentes propiedades, los CNHs han permitido preparar miles de complejos CNH-M¹⁴ y, lo que es más importante, muchos de ellos se han convertido en catalizadores de referencia, siendo generalmente mejores que sus complejos análogos con fosfanos para muchos procesos catalíticos de gran importancia.⁷ Cabe destacar el papel representado por los CNHs en

dos reacciones galardonadas con el premio Nobel de Química de 2005, la metátesis de olefinas catalizada por rutenio,^{7d,e} y el de 2010, las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio.^{7b,i}

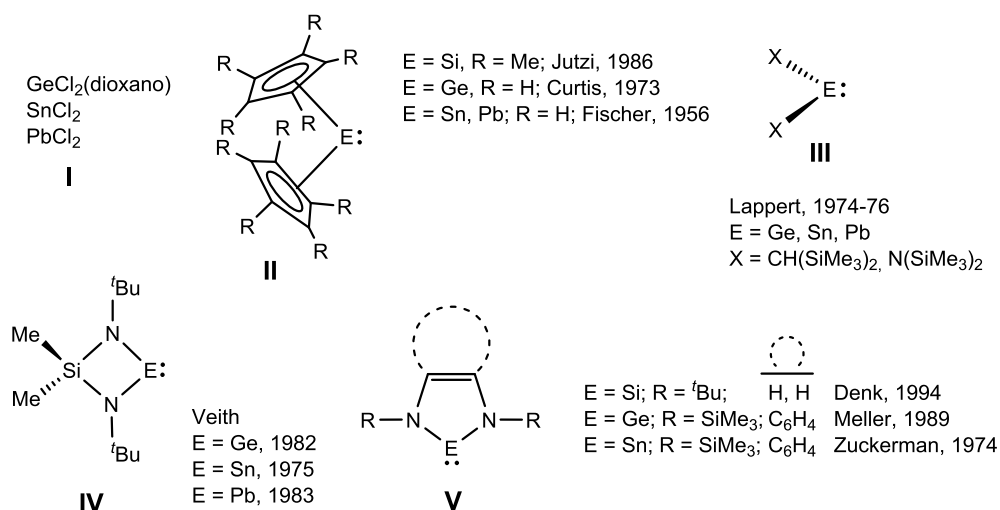


Figura 2. Algunos ejemplos de los primeros TPs acíclicos y cíclicos aislados

Por otro lado, en lo que se refiere a los tetrilenos más pesados que los carbenos, los llamados sililenos, germilenos, estannilenos y plumbilenos o, de forma genérica, tetrilenos pesados (TPs) o metalenos del grupo-14,^{15,16} estos fueron aislados en estado libre mucho antes que sus parientes de carbono (Figura 2), seguramente porque la estabilidad del estado de oxidación +2 de los elementos del grupo 14 en los tetrilenos aumenta al bajar en el grupo. De hecho, mientras que los dicloruros de Ge (como aducto con dioxano¹⁷), Sn y Pb son compuestos estables y conocidos desde hace muchos años, el SiCl_2 sólo es estable en fase gas a altas temperaturas¹⁸ y solo ha podido ser aislado como aducto con CHNs muy voluminosos en el año 2009.¹⁹ El fácil acceso a los dihalogenuros de Ge, Sn y Pb (**I** en la Figura 2) permitió la síntesis ya en los años 50 y 70 de otros derivados con distintos sustituyentes, como los TPs acíclicos $\text{E}(\eta^5\text{-Cp})_2$ (**II**; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), preparados por Fischer²⁰ y Curtis²¹, y los dialquil- y diamido-TPs de Lappert²² EX_2 (**III**; $\text{X} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Poco después aparecieron TPs *N*-heterocíclicos (ENHs), como los derivados con anillos de cuatro miembros de Veith $\text{E}\{(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2\}$ (**IV**; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)²³ o los benzoanulados de cinco miembros $\text{E}(\text{NSiMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**V**; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$), descritos por Meller y Zuckerman.^{24,25} La síntesis de sililenos requiere utilizar precursores de silicio (**IV**) y llevar a cabo una reducción, lo cual retrasó su aparición. Los primeros ejemplos fueron el decametilsilicoceno $\text{Si}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2$ (**II**), descrito en 1986 por Jutzi,²⁶ y el ENH tipo

2-silaimidazol-2-ilideno $\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{C}_2\text{H}_2$ (**V**), cuya síntesis fue publicada por Denk en 1994,²⁷ poco después de la del carbeno de Arduengo **B**.²

Teniendo en cuenta que se conocía una gran cantidad de TPs estables mucho antes de la preparación de los primeros CNHs, era de esperar que su química de coordinación se desarrollara, al menos, paralelamente. Sin embargo, aunque la química de TPs se ha estudiado en gran profundidad,^{15,16} tanto implicando moléculas libres como complejos de coordinación TP–M, su desarrollo está muy lejos del alcanzado por la química derivada de los carbenos metálicos, en particular, de los CNHs.^{5–7} De hecho, aunque en los últimos 40 años se ha preparado una gran cantidad de complejos TP–M,¹⁶ su aplicación en catálisis homogénea ha sido poco explorada.^{16a,c-f}

En los siguientes apartados de esta introducción se describirán las características generales de los TPs y las razones históricas que han llevado al menor desarrollo de su química de coordinación en comparación con la de los carbenos, sobre todo con la de los CNHs.

1.2 Características generales de los TPs

Como se ha mencionado anteriormente, los TPs, que en su forma más simple responden a la fórmula general EX_2 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} =$ grupo aniónico), son los análogos pesados de los carbenos. Sin embargo, TPs y carbenos tienen, por lo general, un comportamiento químico muy diferente. A diferencia de los carbenos, cuyo estado fundamental puede ser singlete o triplete dependiendo de los sustituyentes unidos al átomo de carbono,^{6ll} los TPs se encuentran, salvo raras excepciones,²⁸ en estado singlete (la separación energética existente entre los orbitales s y p aumenta al bajar en el grupo).²⁹ Por lo tanto, como los carbenos singletes, los TPs tienen potencialmente un carácter ambifílico o anfótero: por un lado, el átomo E es un centro nucleófilo (debido al par de electrones) y, por otro lado, es un electrófilo (debido al orbital p vacante). Sin embargo, la reactividad de los TPs, a diferencia de la de los carbenos singlete, está dominada por su capacidad para actuar como ácidos de Lewis ya que: (i) las posibles interacciones de tipo mesomérico entre el orbital vacante p del átomo E y los orbitales llenos con simetría π presentes en los sustituyentes (grupos halogenuro, alcóxido, amida, etc.)³⁰ son menos efectivas al bajar en el grupo (el orbital p aumenta de tamaño) y (ii) su fortaleza como bases de Lewis no es muy elevada debido al aumento del carácter s del par de electrones al bajar en el grupo, lo que los hace relativamente inertes.³¹ Además, el mayor tamaño de los elementos E (y en consecuencia 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 se traduce en que los grupos X de los TPs tienen mayor facilidad para ser reemplazados o para participar en reacciones (por ejemplo, solvólisis, adiciones, transmetalaciones, etc.).¹⁵ La Figura 3 muestra las características generales de los TPs, las cuales se acentúan cuanto más se baja en el grupo 14.

(a) **orbital p vacío** (fuerte carácter ácido):

- configuración triplete desfavorecida
- estabilización mesomérica ineficaz

(b) **par de electrones** (débil carácter básico):

- elevado carácter s
- relativamente inerte

(c) **grupos X** (potencialmente transferibles):

- enlace EX débil y muy polar

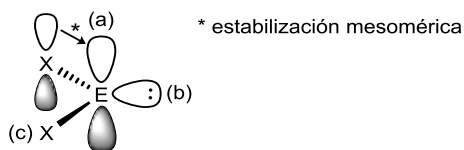


Figura 3. Características generales de los TPs simples

Como se mencionó anteriormente, la reactividad de los TPs está dominada por su carácter de ácidos de Lewis, lo que les permite, imitando el comportamiento de los boranos, formar fácilmente aductos estables con bases de Lewis.^{15c-e,h,n,16i} Por esta razón, es importante diferenciar tres tipos generales de TPs (Figura 4): (i) los simples (S-TP), (ii) los estabilizados por dadores intermolecularmente (D-TP_{inter}), pudiendo ser en ambos casos cíclicos o acíclicos y (iii) los estabilizados por dadores intramolecularmente (D-TP_{intra}). En los estabilizados por dadores (D), el átomo dador interacciona con el orbital p del átomo E formando un aducto ácido-base, lo que conlleva a una mayor basicidad y a una mayor estabilidad del D-TP (ya que el átomo E es al menos tricoordinado) con respecto a los S-TPs. Estos tres tipos pueden acoger numerosas variaciones más complejas.

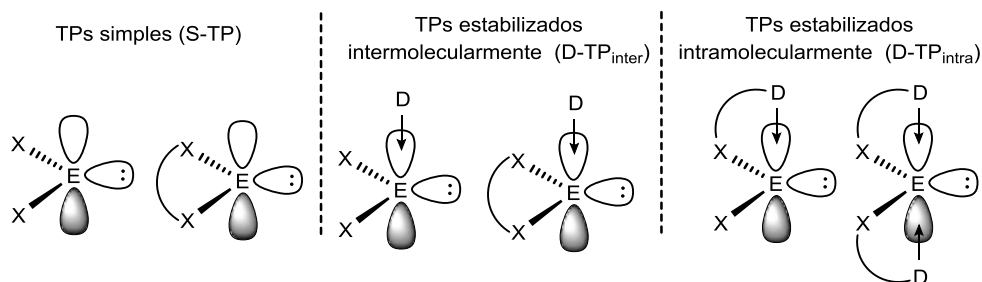


Figura 4. Tipos generales de TPs

Así, por las características descritas antes, la versatilidad ofrecida por la existencia de cuatro átomos E distintos y que los grupos X pueden ser virtualmente cualquier resto aniónico, la reactividad general de los TPs es muy amplia y ha sido recogida en diversas revisiones bibliográficas.^{15,16} Por ejemplo, los TPs han demostrado, entre otras cosas, que: (i) activan moléculas pequeñas de gran interés (H_2 ,³² CO_2 ,^{15j,33} CO ,³⁴ NH_3 ,³⁵ etc.), (ii) se pueden insertar en enlaces σ orgánicos e inorgánicos (activando enlaces inertes como C-F o C-H),³⁶ (iii) promueven procesos de cicloadición y/o acoplamiento con sustratos insaturados (cetonas, alquenos, alquinos, etc.), dando lugar a metalaciclos,³⁷ (iv) son organocatalizadores activos en reacciones de

hidroboración,³⁸ polimerización de lactidas y otros ésteres cíclicos,³⁹ etc., y (ν) por supuesto, pueden actuar como ligandos en complejos de metales de transición (Figura 5).¹⁶

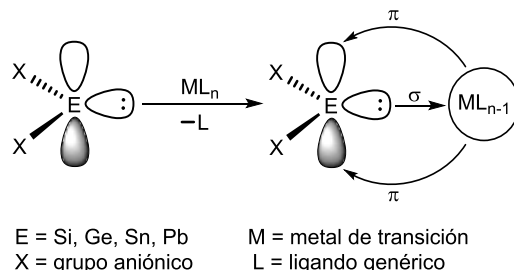


Figura 5. Coordinación de TPs a metales de transición (M)

1.3 Desarrollo de la química de coordinación de los TPs

En el apartado 1.1 de esta tesis doctoral se ha comentado que la química de coordinación de los TPs está mucho menos desarrollada que la de los CNHs, especialmente en cuanto a estudios de reactividad y catálisis. Este subdesarrollo se debe fundamentalmente a: (*i*) la menor estabilidad a nivel general de los complejos TP–M, habiéndose descrito procesos de hidrólisis,⁴⁰ oxidación⁴¹ o desplazamiento del ligando TP⁴² (los enlaces E–X son más débiles y más polares que los C–X y la fortaleza de los enlaces E–M es en general menor que la de los enlaces C–M, tanto menor cuanto más abajo esté E en la tabla de periodos)⁴³, y (*ii*) a que mientras que la mayoría de los carbenos no necesitan ser aislados para la preparación de sus complejos metálicos (p. ej., los CNHs se pueden preparar *in situ* a partir de sales de azolio^{6a,d} y los carbenos clásicos de Fischer a partir de carbonilos metálicos⁴⁴), la preparación de complejos TP–M requiere el aislamiento previo del TP en la mayor parte de los casos,¹⁶ con los problemas de inestabilidad frente al aire y la humedad que eso conlleva. A pesar de estos obstáculos, la química de coordinación de los TPs no ha dejado de avanzar, ya que, a diferencia de los CNHs, los TPs presentan la posibilidad de participar activamente con el M en sus reacciones^{45,46} y, además, en los últimos años han surgido nuevas generaciones de TPs, fundamentalmente del tipo D-TP_{intra}, que han demostrado ser más estables y más dadores^{46a,47,48} (tanto o más que los CNHs⁴⁸) que otros TPs más clásicos.

En los párrafos que siguen se recogen ejemplos representativos de TPs utilizados como ligandos en química de coordinación (algunos de ellos ya se han mencionado en la Figura 2). De la mayoría de los TPs representados se conocen sus versiones con plomo, sin embargo, estos han sido mucho menos estudiados.^{15c,16h-j}

En lo que se refiere a **TPs acíclicos** (S-TP o D-TP_{inter}) en complejos de metales de transición, se pueden destacar (Figura 6):

- Los dihalogenuro-TPs (p. ej., $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxano}$ y SnCl_2 ; I), cuyo uso como ligandos frente a metales de transición se conoce desde los inicios de la química de coordinación de los TP. ¹⁶ⁱ Sin embargo, éstos se usan principalmente, tanto en su estado libre como ya coordinados a metales de transición, para la síntesis de TP o TP–Ms más complejos, respectivamente, mediante procesos de metátesis de los grupos halogenuro. ^{15n,16i} Por su parte, los dihalogenurosilenos (SiX_2) son especies que no han podido ser aisladas a temperatura ambiente, ya que se condensan para formar SiX_2 polimérico o se desproporcionan a Si metal y SiX_4 . ⁴⁹ Sin embargo, los grupos de Roesky ^{19a} y Filippou ^{19b} han conseguido recientemente estabilizar SiCl_2 y SiBr_2 , respectivamente, mediante la formación de aductos con CNHs muy voluminosos y, aunque apenas se han utilizado como precursores para preparar otros silenos en estado libre, ya han demostrado tener una excelente capacidad para actuar como ligandos frente a metales de transición, ^{15h,i} especialmente los aductos $\text{SiCl}_2 \cdot \text{CNH}$ (I en la Figura 6).

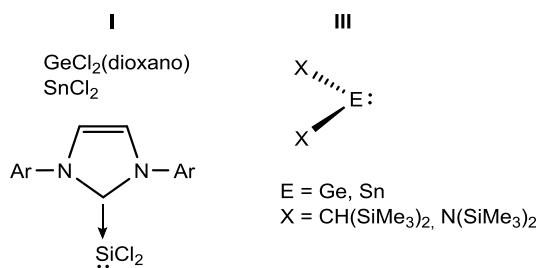


Figura 6. Ejemplos representativos de TP's acíclicos utilizados en química de coordinación

- Los diamido- y dialquil-TPs, desarrollados por Lappert y colaboradores en los años 70 (III), y derivados similares provistos también de grupos X muy voluminosos como alcóxidos o ariltiolatos. Estos TP's están provistos de sustituyentes muy voluminosos unidos al átomo E para aumentar su estabilidad. Esta familia de germilenos y estannilenos es la que ha dado lugar al mayor número de complejos metálicos con TP's acíclicos. ^{16h-j} En lo que se refiere a TP's acíclicos de silicio no estabilizados por dadores adicionales, su alta inestabilidad ha dificultado su uso como ligandos. Por ejemplo, la versión de silicio de los diamido-TP's de Lappert, concretamente el silileno $\text{Si}(\text{HMDS})_2$, ⁵⁰ que fue caracterizado por West en 2003, tiene una vida media es de 12 h a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y de unos pocos minutos a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

En lo que se refiere a **TPs cíclicos** (S-TP o D-TP_{inter}) en química de coordinación, hay varios tipos que destacar (Figura 7):

• Los TPs de Veith, que responden a la fórmula $E\{(N^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2\}$ ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$; **IV**).^{15w} Estos TPs, que han sido utilizados como ligandos en numerosos complejos de metales de transición desde los años 80,⁵¹ están estabilizados por un fragmento dimetil-*N,N'*-bis(*tert*-butil)siladiazanuro que se une en forma de quelato al átomo E formando un anillo de cuatro miembros. De nuevo, cabe mencionar que la versión de silicio de los TPs de Veith sólo es estable a temperaturas inferiores a 77 K.⁵²

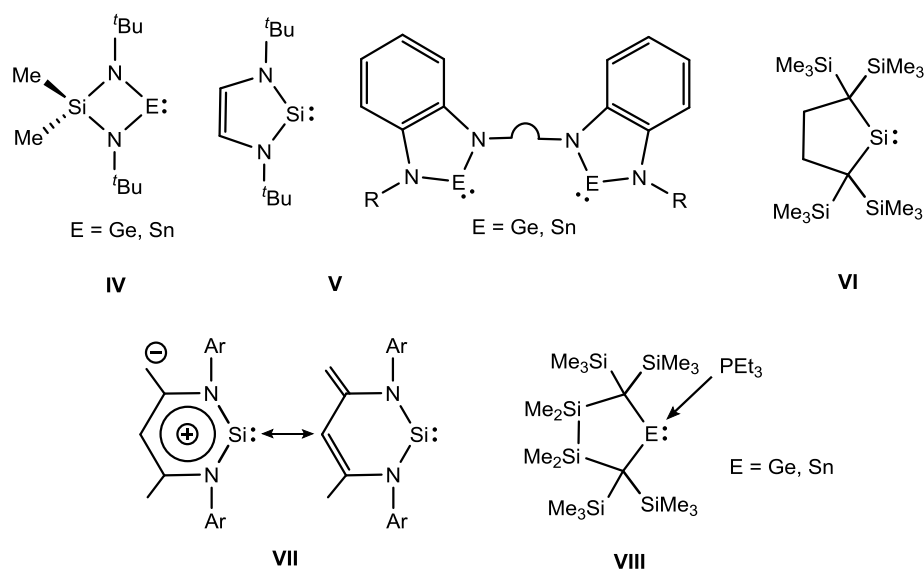


Figura 7. Ejemplos representativos de TPs cíclicos utilizados en química de coordinación

• Como se mencionó anteriormente, la síntesis del primer silileno cíclico simple estable, en concreto, el derivado análogo a los carbenos de Arduengo $\text{Si}\{(N^t\text{Bu})_2\text{C}_2\text{H}_2\}$ (**V**), fue llevada a cabo por el grupo de Denk en 1994.²⁷ Este hecho supuso un gran avance en la química de coordinación de los TPs en general. La química de coordinación de este silileno y de sistemas similares equipados con diferentes grupos N–R, ciclos saturados, ciclos benzoanulados, etc., ha sido ampliamente desarrollada por diferentes grupos de investigación,^{15k,r,s,16e} dando incluso lugar a algunas aplicaciones catalíticas.^{40d,47a,53} Los germilenos y estannilenos tipo ENH con anillos de 5 miembros fueron sintetizados antes que el propio silileno de Denk (ver Figura 2),^{24,25} sin embargo, su química de coordinación se ha desarrollado en menor medida,^{15o,q,54} destacando las aportaciones durante la primera década de los 2000 del grupo de Hahn, usando, entre otros, ligandos bidentados con ciclos benzoanulados (**V**).^{15o}

• En 1999, Kira y colaboradores consiguieron aislar el primer silileno cíclico no estabilizado por átomos de nitrógeno, el derivado dialquilo $\text{Si}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (**VI**).⁵⁵ Dada la baja estabilidad

de este silileno, su química de coordinación se ha desarrollado muy poco, restringiéndose fundamentalmente a complejos de los grupos 10 y 11 de la tabla periódica.^{15m,56} Los análogos de germanio⁵⁷ y estaño⁵⁸ también existen, pero no se conoce ningún complejo derivado de los mismos.⁵⁹

- El grupo de Driess descubrió en 2006 el primer silileno estable de tipo heterofulveno (VII),⁶⁰ que ha permitido llevar a cabo estudios de reactividad muy interesantes con sus complejos,^{15k,16e} principalmente con derivados de níquel e iridio. Su análogo de germanio también ha sido descrito,⁶¹ pero no se conoce ningún complejo derivado del mismo.⁵⁹

- Finalmente, merece la pena destacar una clase emergente de germilenos y estannilenos disililo cíclicos estabilizados con PEt_3 (VIII),⁶² que han sido descubiertos en 2011 por el grupo de Marschner y que ya han sido usados como ligandos en varios complejos metálicos.^{15c} Las reacciones de estos TPs como ligandos se caracterizan por la migración de la PEt_3 del átomo E al centro metálico. El análogo de silicio no es estable.⁶³

Por último, en lo que se refiere a **TPs-cíclicos** de tipo $\text{D-TP}_{\text{intra}}$, como ya se ha mencionado anteriormente, poseen un fragmento aniónico XD (Figura 4) unido como quelato al átomo E, donde, en alguna de sus formas resonantes, el átomo dador D interacciona con el orbital p vacío del átomo E formando un aducto ácido-base. Entre otros, los que más se han utilizado en química de coordinación (Figura 8) son aquellos que poseen como fragmentos aniónicos grupos β -

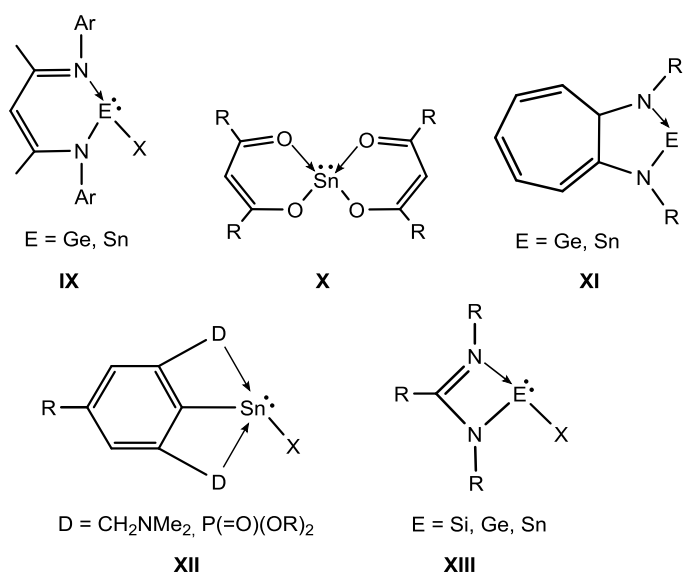


Figura 8. Ejemplos representativos de TPs estabilizados intramolecularmente ($\text{D-TP}_{\text{intra}}$) utilizados en química de coordinación

dicetiminato (**IX**),^{15ll,ñ,p,q} β-dicetonato (**X**),¹⁶ⁱ aminotropominato (**XI**),^{15p,q} 2,6-bis(D)fenilo [D = CH₂NMe₂ o P(=O)(OⁱPr)₂] (**XII**),⁶⁴ y amidinato (**XIII**).^{16a-e} Dentro de los estabilizados por fragmentos β-dicetiminato (**IX**), la mayor parte de los ejemplos (grupo de Roesky⁶⁵ y otros⁶⁶) involucran a germilenos y estannilenos coordinados a metales de transición de los grupos 6, 8 y 11 de la tabla periódica. También se conocen complejos de β-dicetiminato-sililenos aunque estos han sido preparados a partir de sililenos cíclicos simples de tipo heterofulveno (**VII** en Figura 7) coordinados a metal (grupo de Driess).^{45a,48h,i,67}

La química de coordinación de los TPs estabilizados por fragmentos β-dicetonato (**X**) se ha estudiado desde los 70 y la mayoría de los ejemplos conocidos son derivados de estaño coordinados a metales de los grupos 6–10.¹⁶ⁱ Con grupos aminotropiminato (**XI**) destacan las contribuciones del grupo de Dias con metales del grupo 11.⁶⁸ Los ligandos del tipo **XII** han sido utilizados por los grupos de Jambor y Jurskschat⁶⁴ y, aunque los ejemplos se restringen casi en su totalidad al uso de estannilenos con metales de los grupos 6–10, se han hecho numerosos estudios de reactividad con los complejos preparados.^{64c,f,j} Finalmente, de los ejemplos descritos, los estabilizados por fragmentos amidinato (**XIII**) son los más relevantes y se puede decir que han revolucionado la química de coordinación de los TPs en general, tal y como se detallará en el siguiente apartado de esta tesis doctoral. De hecho, desde la síntesis en 2006 por el grupo de Roesky del primer amidinatosilileno,⁶⁹ la química de coordinación de este tipo de TPs ha crecido exponencialmente, estando hoy en día representada por multitud de complejos y, lo que es más importante, monopolizando la mayoría de las aplicaciones catalíticas que utilizan TPs. Por ejemplo, algunos complejos de amidinato-TPs han demostrado ser catalíticamente activos en acoplamientos Sonogashira,^{46a} Kumada y Negishi,⁷⁰ en hidrosililación de cetonas,^{46b,48f} en cicloadiciones [2+2+2]^{47c} y en reacciones de borilación de arenos,^{47d} entre otras reacciones catalíticas.^{48a,71}

1.4 Revisión bibliográfica sobre la química de coordinación de los amidinato-TPs

Como se ha mencionado en el apartado anterior, dentro de la familia de los TPs, aquellos que contienen un fragmento amidinato (tipo **XIII** en la Figura 8) son los que actualmente están jugando un papel más destacado en química de coordinación.

Esta tesis doctoral está basada en estudios de reactividad de un amidinato-TP, concretamente el germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (^tBu₂bzam = *N,N'*-di(tert-butil)benzamidinato). Por ello, hemos considerado oportuno llevar a cabo una revisión bibliográfica sobre la química de coordinación de los amidinato-TPs con complejos de metales de transición. Con esta revisión, que abarca hasta el comienzo de este trabajo de investigación (aproximadamente finales del año

2014), pretendemos, no solo aportar información más detallada sobre el área de trabajo en la que se enmarca esta tesis doctoral, sino también justificar los objetivos planteados.

Primero, cabe mencionar las vías más comunes de síntesis de los amidinato-TPs (Figura 9). Los germilenos, estannilenos y plumbilenos se preparan normalmente por transmetalación de amidinatos litiados con el dihaluro del elemento del grupo 14 correspondiente, dando lugar, en función de la estequiometría utilizada, al amidinato-TP homoléptico o heteroléptico. Sin embargo, no existen precursores viables de silicio(II) y por ello, la síntesis de amidinatosilenos requiere un paso adicional, que es la reducción de intermedios de silicio(IV) usando reductores fuertes (p. ej., K, KC_8 , Mg, etc.) o, como se muestra en la Figura 9, bases fuertes que promuevan procesos de deshidrocloración. Es importante destacar que la derivatización de los cloroamidinato-TPs mediante la sustitución del cloruro por un resto aniónico es un método muy útil y versátil que ha permitido la síntesis de gran variedad de amidinato-TPs que, manteniendo el fragmento amidinato original, pueden diferir en sus características estéricas y electrónicas.

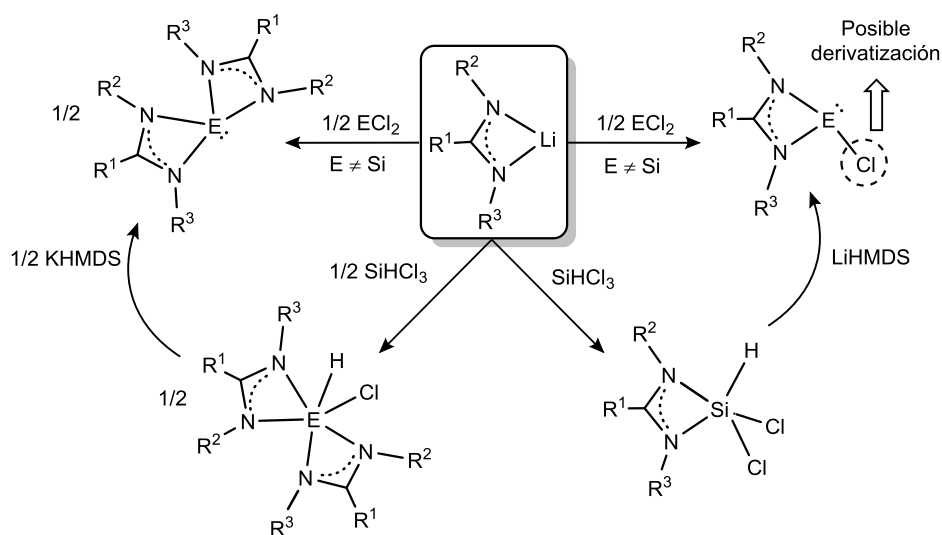


Figura 9. Rutas de síntesis más comunes de los amidinato-TPs

Dentro de la multitud de amidinato-TPs que se conocen, la Tabla 1 recoge los ligandos de este tipo que, hasta finales del 2014, fueron usados como reactivos para preparar complejos con metales de transición. En ella no se incluyen amidinatos que resultan de la modificación de amidinato-TPs ya coordinados (p. ej., la sustitución del cloruro en complejos con cloro(amidinato)-TPs).

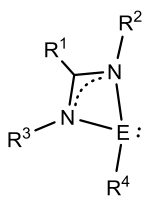


Tabla 1. Amidinato-TPs que han sido utilizados como reactivos para preparar complejos de amidinato-TPs con metales de transición

TP	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
C	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	Cl
D	Si	Ph	ⁱ Pr	ⁱ Pr	
E	Si	N ⁱ Pr ₂	ⁱ Pr	ⁱ Pr	
F	Ge	Ph	SiMe ₃	SiMe ₃	Cl
G	Ge	^t Bu	Diip	Diip	Cl
H	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	
I	Ge	Ph	ⁱ Pr	ⁱ Pr	^t Bu
J	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	NPh ₂
K	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	O ^t Bu
L	Sn	Ph	^t Bu	^t Bu	Cl
M	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	
N	Ge	Ph	^t Bu	^t Bu	

Tabla 1 (cont). Amidinato-TPs que han sido utilizados como reactivos para preparar complejos de amidinato-TPs con metales de transición

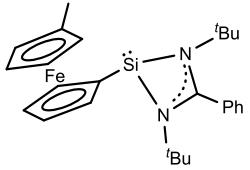
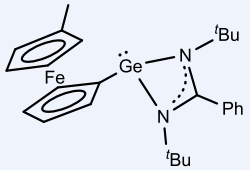
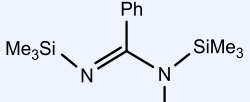
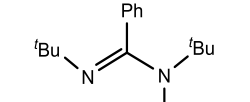
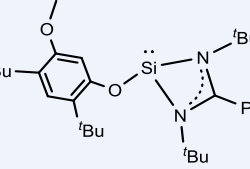
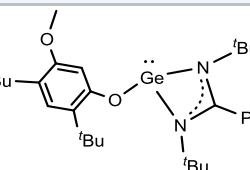
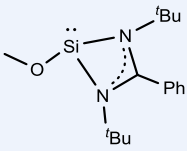
TP	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
O	Ge	Ph	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	HMDS
P	Ge	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	HMDS
Q	Ge	Ph	<i>t</i> Bu	Et	HMDS
R	Ge	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
S	Si	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	
T	Ge	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	
U	Si	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	HMDS
V	Ge	Ph	SiMe ₃	SiMe ₃	
W	Ge	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	
X	Si	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	
Y	Ge	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	

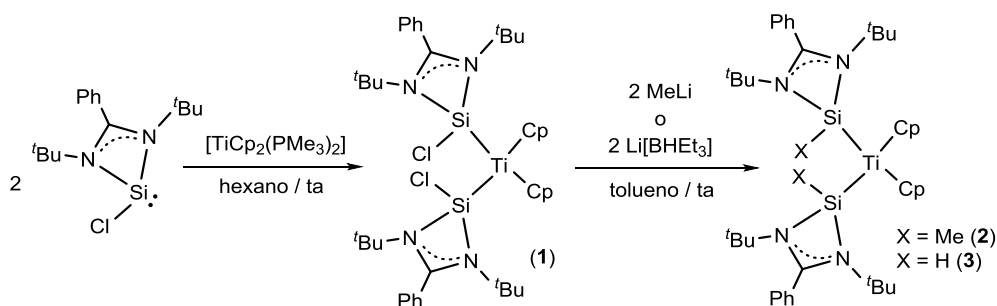
Tabla 1 (cont). Amidinato-TPs que han sido utilizados como reactivos para preparar complejos de amidinato-TPs con metales de transición

TP	E	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Z	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	
AA	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	P(SiMe ₃) ₂
AB	Si	Ph	^t Bu	^t Bu	NMe ₂

En los siguientes párrafos se recogen de un modo breve los complejos de metales de transición con amidinato-TPs que se conocían hasta el comienzo de esta tesis doctoral (desde entonces se han preparado muchos otros, de los cuales algunos de ellos se mencionan en la misma), indicando sus vías de síntesis y otros aspectos destacados. Este resumen está ordenado de acuerdo con el grupo de la tabla periódica al que pertenece el metal de cada complejo.

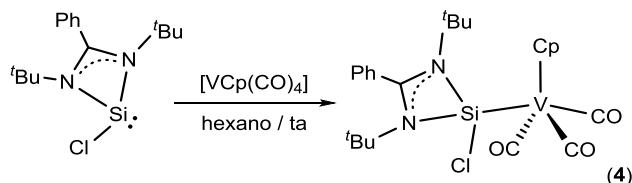
Grupo 3: No se conocen ejemplos.

Grupo 4: Existen tres ejemplos derivados de titanio que responden a la fórmula [TiCp₂{Si(^tBu₂bzam)X}]₂ siendo X = Cl (**1**), Me (**2**) y H (**3**) (Esquema 1). El complejo **1** fue preparado mediante la reacción de [TiCp₂(PMe₃)₃] con dos equivalentes del silileno **C**. Las reacciones de transmetalación de **1** con MeLi y Li[BHEt₃] dieron lugar a los complejos **2** y **3**, respectivamente. La síntesis de estos tres complejos fue publicada en 2012 por Driess e Inoue.⁷²



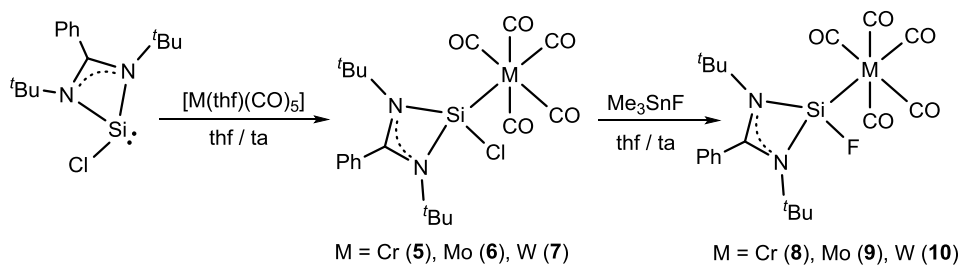
Esquema 1. Síntesis de los complejos 1–3

Grupo 5: Solo se conoce un ejemplo con un metal de este grupo. Se trata del silileno-complejo de vanadio [VCp(CO)₃{Si(^tBu₂bzam)Cl}] (**4**) (Esquema 2), que fue preparado mediante la reacción de [VCp(CO)₄] con **C**, por simple sustitución de un CO. Su síntesis fue publicada en 2012 por Roesky y Stalke.⁷³



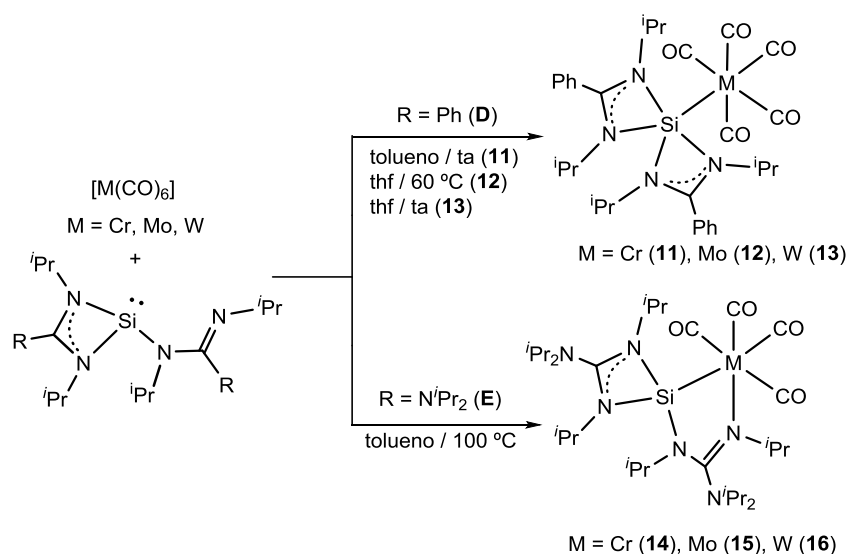
Esquema 2. Síntesis del complejo 4

Grupo 6: En el caso del grupo 6 existen varios ejemplos. Las reacciones de los precursores $[M(\text{thf})(\text{CO})_5]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) con el silileno **C** dieron lugar a complejos de fórmula $[M(\text{CO})_5\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}]$ ($M = \text{Cr}$ (**5**), Mo (**6**), W (**7**)) y las reacciones de transmetalación de estos complejos con Me_3SnF condujeron a los fluoro-derivados correspondientes $[M(\text{CO})_5\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{F}\}]$ ($M = \text{Cr}$ (**8**), Mo (**9**), W (**10**)). La síntesis de estos compuestos fue llevada a cabo por Roesky, Stalke y Ghadwal en el año 2012. Cabe destacar que **8–10** son los primeros fluorosilileno-complejos que se han caracterizado (Esquema 3).⁷⁴



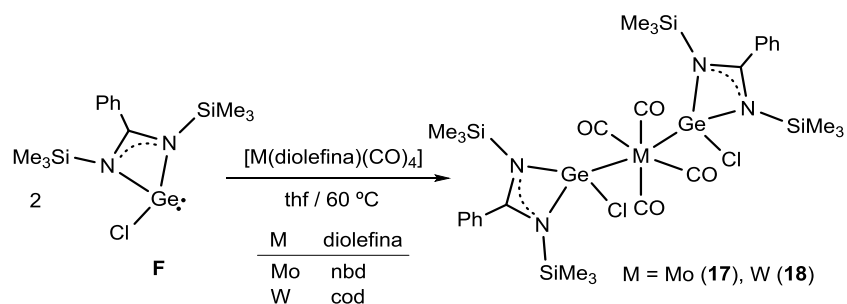
Esquema 3. Síntesis de los complejos 5–10

Entre los años 2012 y 2014, el grupo de Tacke publicó la reactividad de los hexacarbonilos del grupo 6 con los bis (amidinato/guanidinato)sililenos **D** y **E**, donde sólo uno de los dos fragmentos amidinato o guanidinato están quelatando al átomo de silicio. Por un lado, las reacciones de $[M(\text{CO})_6]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) con **D** dieron lugar a derivados monosustituidos de fórmula $[M(\text{CO})_5\{\text{Si}(\text{tPr}_2\text{bzam})_2\}]$ ($M = \text{Cr}$ (**11**), Mo (**12**), W (**13**)), donde los dos grupos amidinato están quelatando al átomo de silicio.^{75,76} Sin embargo, las reacciones que se llevaron a cabo con **E** a 110 °C dieron lugar a derivados disustituidos de fórmula $[M(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{tPr}_2\text{Diaam})_2\}]$ ($M = \text{Cr}$ (**14**), Mo (**15**), W (**16**)),⁷⁷ donde uno de los grupos guanidinato está puente entre el átomo de silicio y el átomo metálico (Esquema 4). Los complejos **11–13** no evolucionan a derivados similares a **14–15** tras largos periodos de tiempo a 110 °C.



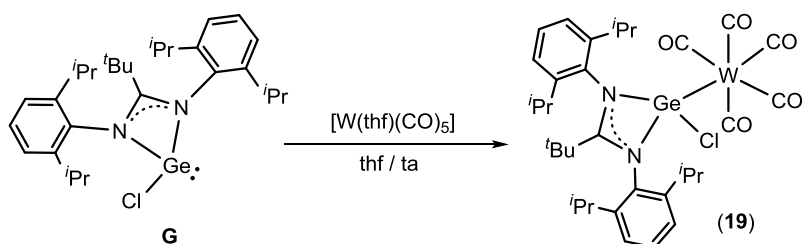
Esquema 4. Síntesis de los complejos 11–16

En 2010, el grupo de Castel preparó dos *trans*-digermilenos cuya fórmula es $[M(CO)_4\{Ge(SiMe_3)_2bzam\}Cl]_2$ ($M = Mo$ (17), W (18))⁷⁸ (Esquema 5). Los complejos 17 y 18 se obtuvieron mediante las reacciones de $[Mo(nbd)(CO)_4]$ y $[W(cod)(CO)_4]$, respectivamente, con **F** a 60 °C.



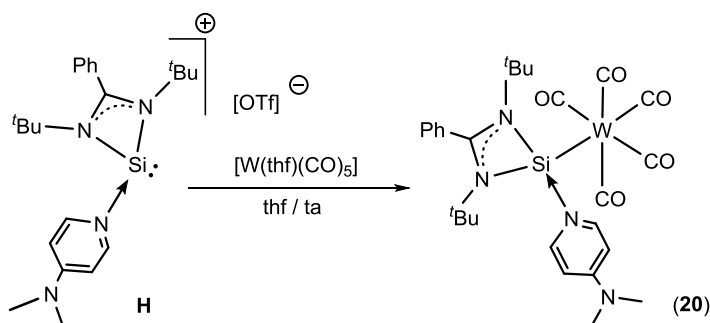
Esquema 5. Síntesis de los complejos 17 y 18

La reacción de $[W(thf)(CO)_5]$ con el germileno **G** dio lugar al compuesto monosustituido $[W(CO)_5\{Ge(Diip_2tbam)Cl\}]$ (19) (Esquema 6). Su síntesis fue publicada en 2008 por el grupo de Jones y merece la pena destacar que 19, junto con el compuesto de hierro 29, que se describirá más adelante, fueron los primeros complejos metálicos derivados de amidinato-TPs.⁷⁹



Esquema 6. Síntesis del complejo 19

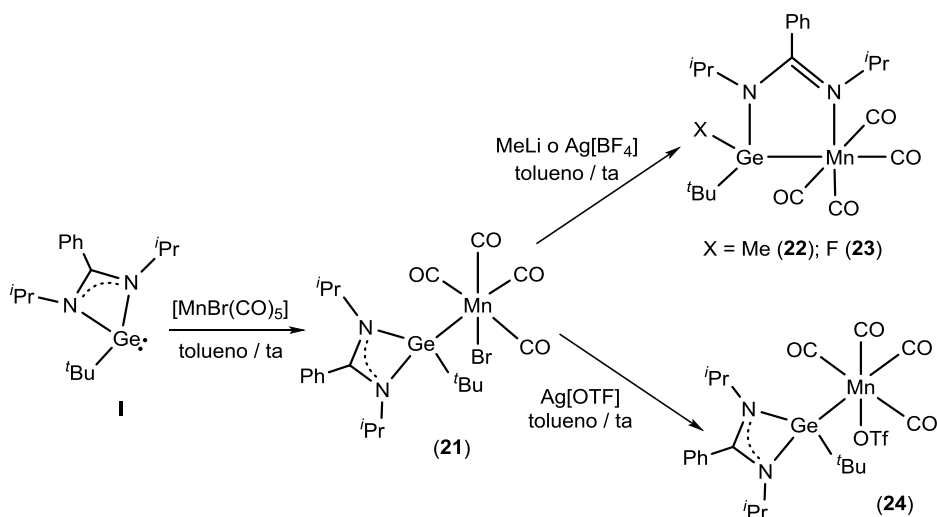
El último complejo de este grupo se trata de una sal de wolframio, de fórmula $[W(CO)_5\{Si(tBu)_2bzam\}(DMAP)][OTf]$ (**20**), sintetizado en 2014 por el grupo de So.⁸⁰ Se preparó tratando el silileno catiónico **H** con $[W(thf)(CO)_5]$ (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis del complejo 20

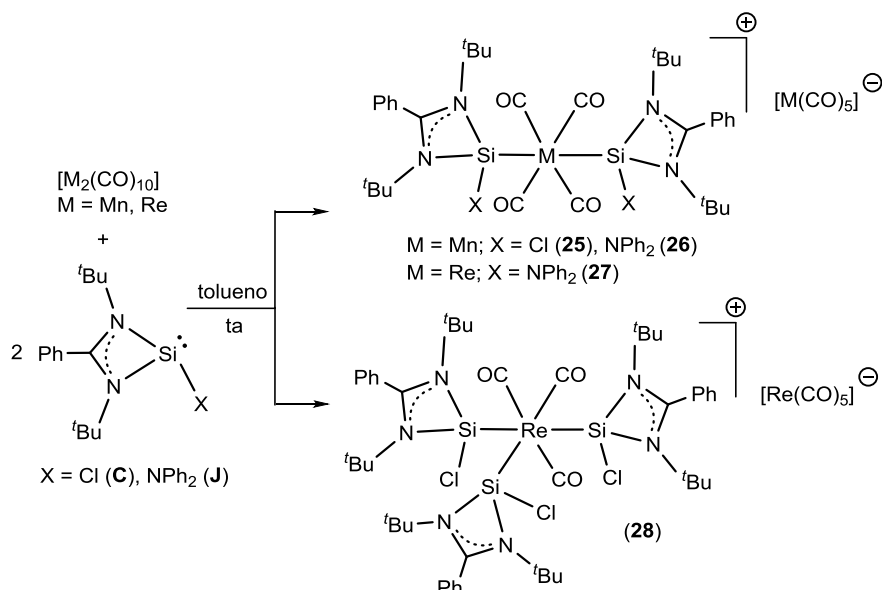
Grupo 7: En este grupo existen ejemplos tanto con manganeso como con renio. Nuestro grupo de investigación describió en el año 2014 la transformación de un ligando $\kappa^1 Ge$ -amidinatogermileno, dador de dos electrones, en un ligando aniónico quelato dador de tres electrones tipo $\kappa^2 N, Ge$ -iminogermanato(II). Esta transformación, que nunca se había descrito para amidinato-TPs, tiene lugar tratando el complejo de manganeso $[MnBr(CO)_4\{Ge(iPr)_2bzam\}tBu]$ (**21**), que se prepara por reacción de $[MnBr(CO)_5]$ con el germileno **I**, con MeLi o $Ag[BF_4]$, dando lugar a los compuestos $[Mn(CO)_4\{\kappa^2 Ge, N-GeX(iPr)_2bzam\}tBu]$ ($X = Me$ (**22**); F (**23**)) (Esquema 8).^{40b} Para la formación de los complejos **22** y **23** se consideraron dos posibles mecanismos: (i) la sustitución del anión Br^- en **21** por el nucleófilo correspondiente (en la formación de **23** la fuente de F^- es el anión $[BF_4]^-$) y su posterior transferencia al átomo de Ge, lo que provocaría la migración de un brazo del fragmento amidinato al átomo de Mn, o (ii) o un ataque directo del nucleófilo al átomo de germanio, lo que provocaría la migración de un brazo del fragmento amidinato al átomo de Mn, forzando la salida del anión Br^- . Sin embargo, el seguimiento de estas reacciones mediante espectroscopia de IR a baja temperatura permitió

detectar especies del tipo $[\text{MnX}(\text{CO})_4\{\text{Ge}(\text{iPr}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (X = ligando aniónico) análogas a **21**, lo que sumado al hecho de que cálculos DFT sitúan el LUMO de **21** en el enlace Mn–Br, avala el mecanismo (*i*) para la formación de **22** y **23**. La transformación del germileno descrita no ocurre siempre, ya que utilizando otros reactivos, como $\text{Ag}[\text{OTf}]$, **21** se convierte en $[\text{Mn}(\text{OTf})(\text{CO})_4\{\text{Ge}(\text{iPr}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**24**), en el que el nucleófilo que ha reemplazado al ligando bromuro permanece unido al metal y el germileno original permanece inalterado (Esquema 8).^{40b}



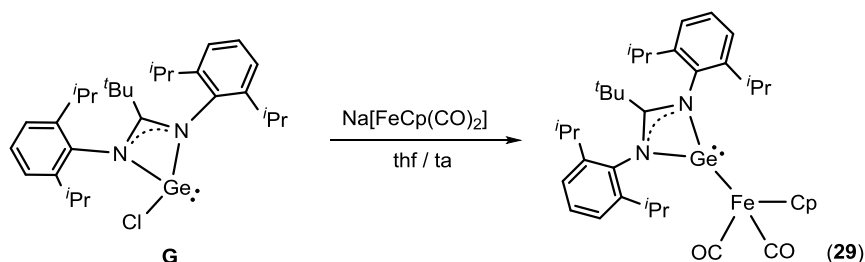
Esquema 8. Síntesis de los complejos **21–24**

En 2011 y 2012, los grupos de Roesky y Stalke estudiaron la reactividad de los silileno **C** y **J** con $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$. De estas reacciones se obtuvieron las sales resultantes de procesos de desproporciónación $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}\}_2][\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn}$; $\text{X} = \text{Cl}$ (**25**),⁸¹ NPh_2 (**26**);⁸² $\text{M} = \text{Re}$; $\text{X} = \text{NPh}_2$ (**27**)⁸²) y $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}_3][\text{Re}(\text{CO})_5]$ (**28**)⁸² (Esquema 9). El grado de sustitución en los fragmentos catiónicos depende tanto del tamaño del átomo M como del volumen del silileno. Por ello, solo se observa la sustitución de tres ligandos CO cuando $\text{M} = \text{Re}$ y el ligando es el silileno **C**, cuyo tamaño es menor que el de **J**.



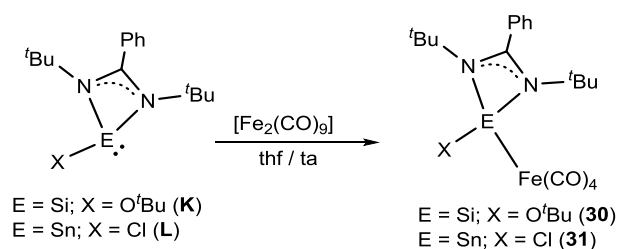
Esquema 9. Síntesis de los complejos 25–28

Grupo 8: Este grupo es el que cuenta con más ejemplos, siendo la mayoría con hierro. En 2008, el grupo de Jones publicó la síntesis del ferrilgermileno $[FeCp\{Ge(Diip_2tbam)\}(CO)_2]$ (**29**) por reacción de $Na[FeCp(CO)_2]$ con el germileno **G** (Esquema 10).⁷⁹

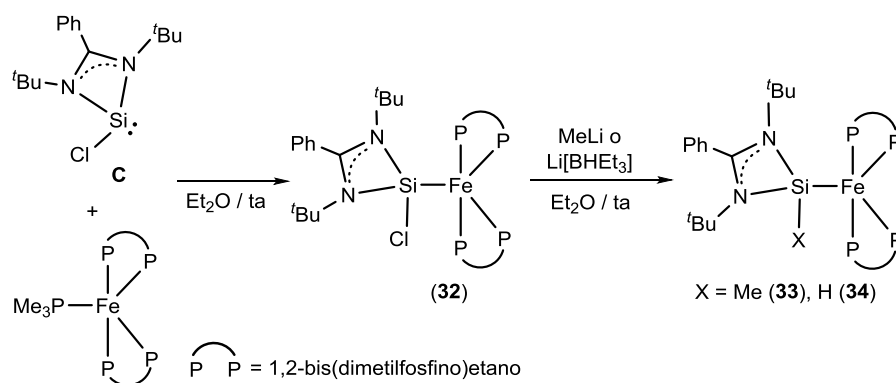


Esquema 10. Síntesis del complejo 29

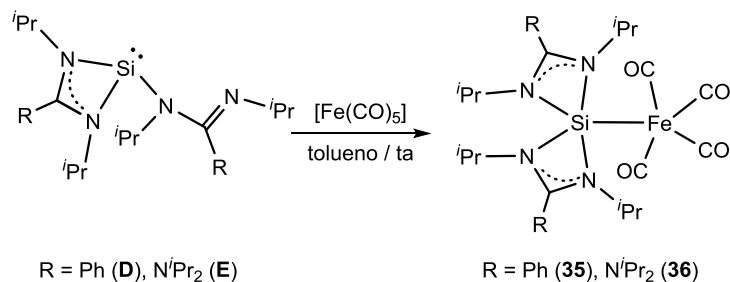
En 2009 y 2010, el grupo de Roesky preparó dos complejos mononucleares de hierro tratando $[Fe_2(CO)_9]$ con el silileno **K** y el estannileno **L**. Estos responden a la fórmula $[Fe(CO)_4\{E(tBu_2bzam)X\}]$ ($E = Si, X = O^tBu$ (**30**); $E = Sn, X = Cl$ (**31**)) (Esquema 11).^{83,84} Merece la pena destacar que **31**⁸⁴ fue el primer complejo metálico con un ligando amidatoestannileno.

Esquema 11. Síntesis de los complejos **30** y **31**

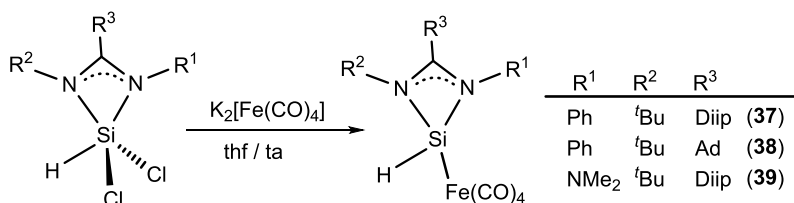
En 2013, el grupo de Driess publicó la síntesis del complejo de hierro $[\text{Fe}(\text{dmpe})_2\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}]$ (**32**), el cual se obtuvo haciendo reaccionar el silileno **C** con $[\text{Fe}(\text{dmpe})_2(\text{PMe}_3)]$. Sus reacciones con MeLi y Li[BHEt₃] dieron lugar a los productos de transmetalación $[\text{Fe}(\text{dmpe})_2\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}\}]$ (X = Me (**33**), H (**34**)) (Esquema 12).^{46b} Cabe destacar que el complejo **34** ha sido utilizado como precatalizador en la hidrosililación de varias cetonas con HSi(OEt)₃. Su actividad catalítica es comparable a la de otros sistemas con hierro, dando lugar a los correspondientes alcoholes con excelentes conversiones, incluso a temperatura ambiente.^{46b}

Esquema 12. Síntesis de los complejos **32–34**

En ese mismo año, el grupo de Tacke preparó dos complejos de hierro utilizando los sililenos **D** y **E** y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Estos complejos responden a las fórmulas $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{tPr}_2\text{bzam})_2\}]$ (**35**)⁷⁶ y $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{tPr}_2\text{Diiam})_2\}]$ (**36**)⁷⁷ y se caracterizan porque su ligando silileno posee, a diferencia de los ligandos en estado libre, los dos fragmentos amidinato (en **35**) o guanidinato (en **36**) quelato al átomo de silicio.

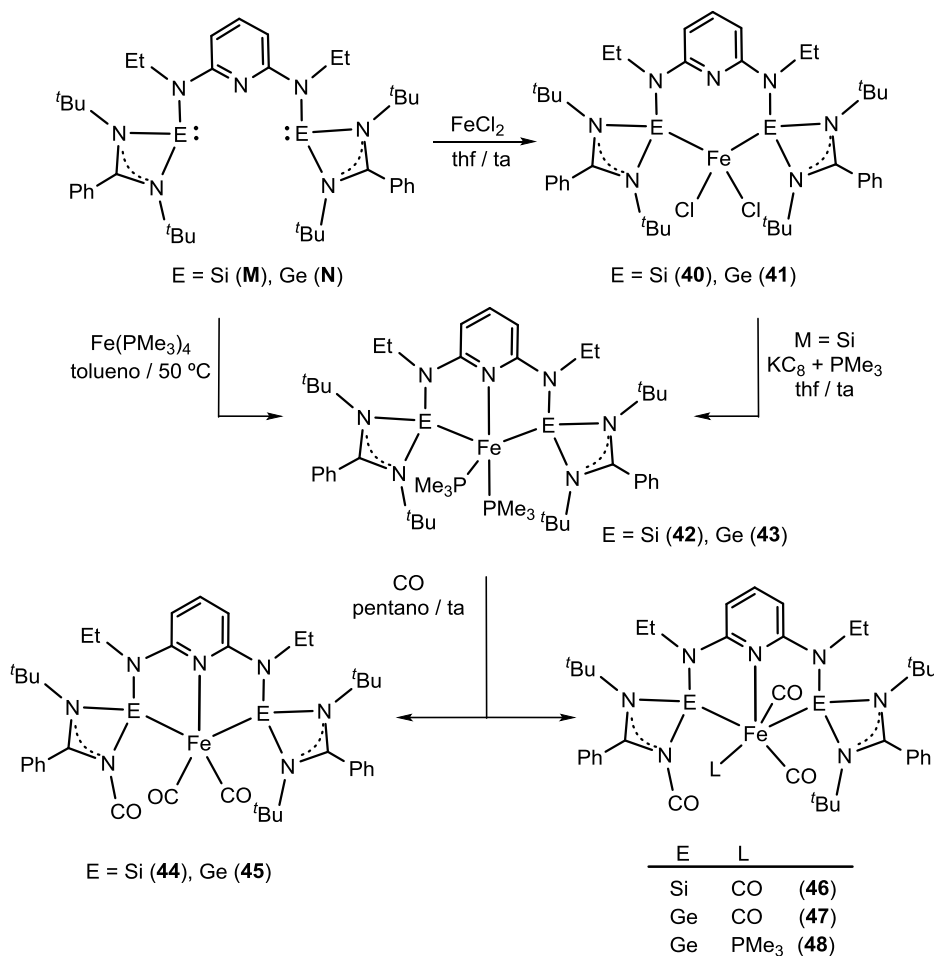
Esquema 13. Síntesis de los complejos **35** y **36**

Ya en 2014, el grupo de Driess publicó la síntesis de tres complejos de hierro que contienen hidruro(amidinato)silenos con fragmentos amidinato asimétricos. Estos complejos, que responden a las fórmulas $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{R}^2\text{R}^3\text{bzam})\text{H}\}]$ ($\text{R}^2 = \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Diip}$ (**37**), $\text{R}^2 = \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Ad}$ (**38**)) y $[\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{}^t\text{BuDiipdmaam})\text{H}\}]$ (**39**) se prepararon por reacción de $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ con los amidinatosilanos $\text{Si}(\text{R}^2\text{R}^3\text{bzam})\text{HCl}_2$ ($\text{R}^2 = \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Diip}$, $\text{R}^2 = \text{}^t\text{Bu}$; $\text{R}^3 = \text{Ad}$) y $\text{Si}(\text{}^t\text{BuDiipdmaam})\text{HCl}_2$, respectivamente (Esquema 14).⁸⁵ Cabe destacar que la reducción de estos clorosilanos usando los métodos tradicionales no conduce a los correspondientes silenos.

Esquema 14. Síntesis de los complejos **37–39**

Este mismo grupo también describió la síntesis de los primeros complejos de metales de transición con pincers del tipo LNL (L = TP), los cuales se prepararon a partir del disileno- y del digermilenopiridinas **M** y **N** y precursores de hierro (Esquema 15).^{48f} Las reacciones de FeCl_2 con **M** y **N** dieron lugar a los complejos $[\text{FeCl}_2\kappa^2E,E\text{-}(\text{E}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{bzam})\text{NEt})_2\text{py}]$ (E = Si (**40**), Ge (**41**)), en los que los ligandos se coordinan únicamente a través de los átomos E. Sin embargo, usando el precursor de hierro(0) $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ se pudieron aislar los derivados de tipo pincer $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\{\kappa^3E,N,E\text{-}(\text{E}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{bzam})\text{NEt})_2\text{py}\}]$ (E = Si (**42**), Ge (**43**)), en los que los ligandos se coordinan a través de los tetrilenos y del fragmento piridina. Alternativamente, **42** se puede preparar mediante reducción del complejo **40** con KC_8 en presencia de PMe_3 . Por último, los complejos **42** y **43** se hicieron reaccionar con CO a presión atmosférica, dando lugar a los productos $[\text{Fe}(\text{CO})_2\{\kappa^3E,N,E\text{-}(\text{E}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{bzam})\text{NEt})_2\text{py}\}]$ (E = Si (**44**), Ge (**45**)) y $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{\kappa^2Si,Si\text{-}(\text{E}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{bzam})\text{NEt})_2\text{py}\}]$ (E = Si (**46**), Ge (**47**)). Mientras que **44** y **45**, con sólo dos ligandos

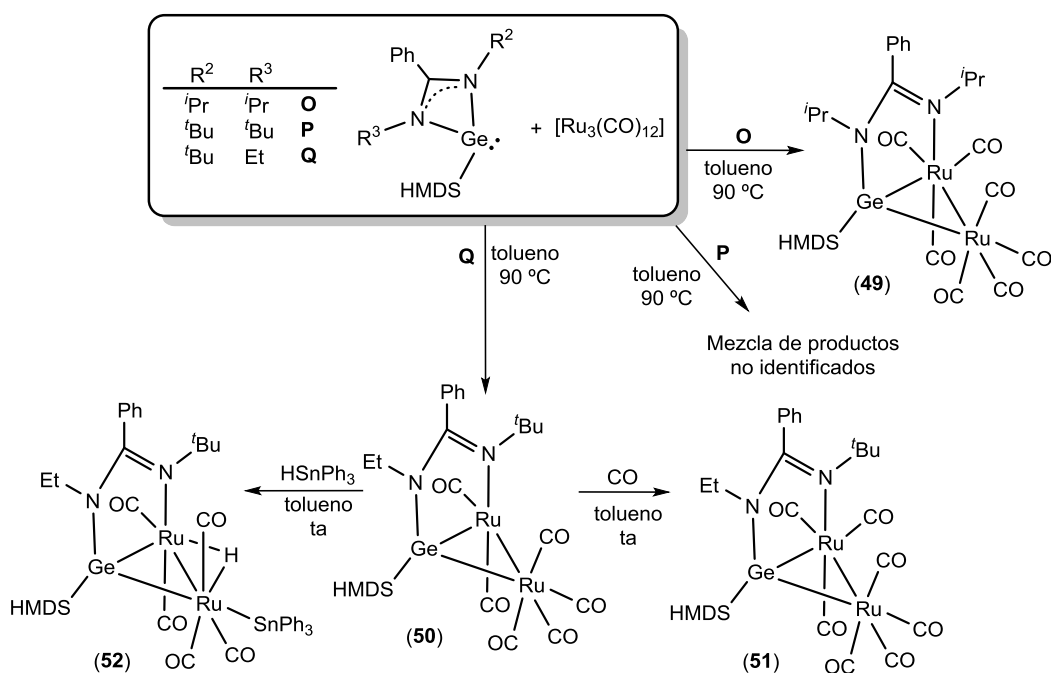
carbonilo, conservan la coordinación pincer de los ligandos, en **46** y **47**, con tres carbonilos, el fragmento piridina no está coordinado. A partir del germileno **43** se obtuvo además otro producto de fórmula $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\{\kappa^2\text{Ge,Ge}-(\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{NEt})_2\text{py}\}]$ (**48**), provisto de dos ligandos carbonilo y una fosfina. Cabe destacar, que el complejo **42** se utilizó como precursor catalítico para la hidrosililación de numerosas acetofenonas a 70 °C, obteniéndose excelentes conversiones^{48f} con cargas de catalizador más bajas que las utilizadas con el complejo anteriormente mencionado **34**.^{46b}



Esquema 15. Síntesis de los complejos **40–48**

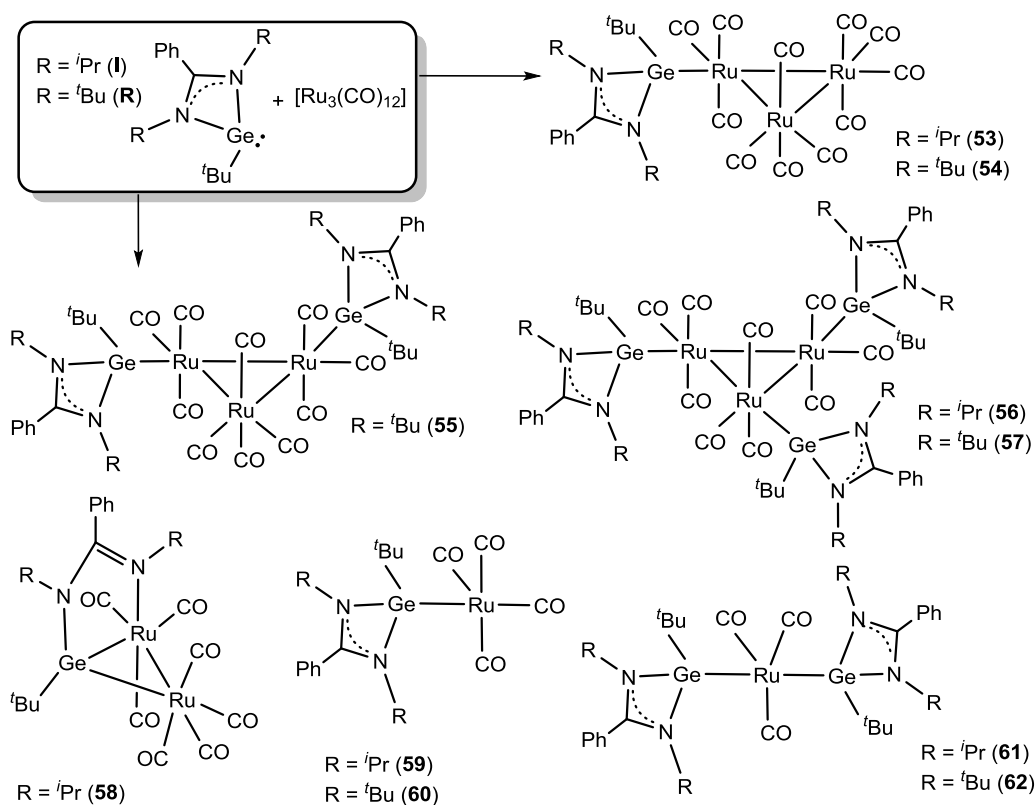
En el caso del rutenio, nuestro grupo de investigación publicó los primeros estudios de reactividad de amidinato-TPs con clusters de metales de transición, concretamente, con

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.^{86,87} En estas reacciones se utilizaron tres germilenos **O**, **P** y **Q**, que contienen un grupo HMDS muy voluminoso y distintos grupos R unidos a los átomos de nitrógeno de los fragmentos amidinato. Las reacciones se llevaron a cabo a 90 °C (no hubo reacción o esta era muy lenta a temperaturas inferiores) y dieron lugar a: (i) el complejo binuclear heptacarbonilo $[\text{Ru}_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-Ge}(^i\text{Pr}_2\text{bzam})(\text{HMDS})\}]$ (**49**) usando **O**, (ii) una mezcla de complejos no identificados con el germileno **P**, y (iii) el complejo insaturado binuclear hexacarbonilo $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-Ge}(\text{Et}^t\text{Bubzam})(\text{HMDS})\}]$ (**50**) con el germileno **Q** (Esquema 16). Los compuestos **49** y **50** se caracterizan por poseer un triángulo GeRu₂ con una de las aristas Ge–Ru puenteadas por el fragmento amidinato. En la formación de **49** y **50** los germilenos **O** y **Q**, en un principio monodentados al estar provistos únicamente de un par de electrones sobre el átomo de germanio, se han transformado en ligandos bidentados $\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-germileno-imina}$, proceso que no tenía precedentes para amidinato-TPs. El complejo **50** posee una vacante coordinativa *cis* al grupo N^tBu unido a rutenio, la cual está parcialmente protegida por dicho fragmento ^tBu. Esta vacante puede ser ocupada al hacer reaccionar **50** con CO, formándose el compuesto heptacarbonilo análogo a **49** $[\text{Ru}_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-Ge}(\text{Et}^t\text{Bubzam})(\text{HMDS})\}]$ (**51**). Este compuesto, a diferencia de **49**, pierde CO con facilidad para formar **50**. También se describió la reacción de **50** con HSnPh₃, que dio lugar al derivado insaturado $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\text{SnPh}_3)(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-Ge}(\text{Et}^t\text{Bubzam})(\text{HMDS})\}]$ (**52**) (Esquema 16).⁸⁷



Esquema 16. Síntesis de los complejos 49–52

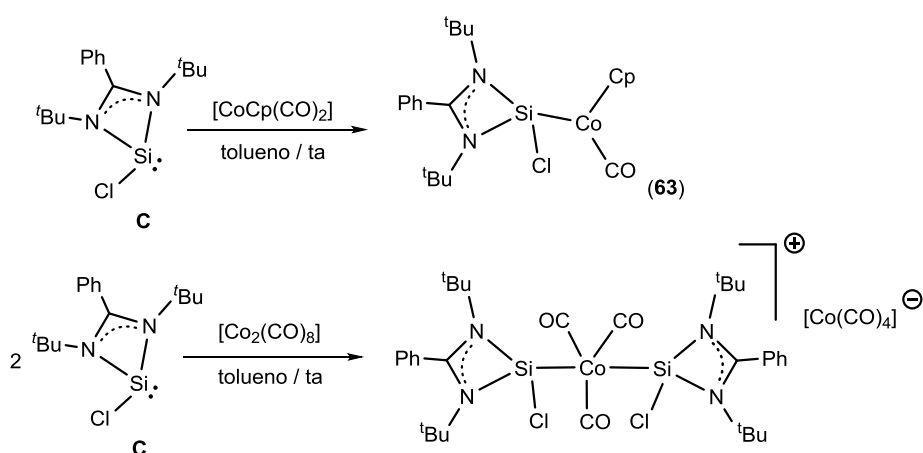
Posteriormente, se estudió la reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con los germilenos $\text{Ge}(\text{R}_2\text{bzam})^t\text{Bu}$ ($\text{R} = i\text{Pr}$ (**I**), $\text{R} = t\text{Bu}$ (**R**)), que contienen un grupo $t\text{Bu}$ unido al átomo de germanio.^{48e} La introducción del grupo $t\text{Bu}$ unido al germanio modificó dramáticamente la reactividad del germileno, ya que, mientras que las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con **O**, **P** y **Q** sólo ocurrían de manera apreciable a 90 °C, las reacciones con **I** y **R** tenían lugar a temperatura ambiente. Estas permitieron detectar y/o aislar derivados tri-, bi- y/o mononucleares de rutenio con diferentes grados de sustitución (complejos **53–62**, Esquema 17). En todos estos complejos, excepto en el binuclear **58** que contiene un ligando bidentado $\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge,N}$ -germileno-imina derivado de **I**, los germilenos se coordinan en modo $\kappa^1\text{Ge}$ -terminal. En ningún caso se observó esta coordinación bidentada usando el germileno **R**. Adicionalmente, se estableció, por comparación de los espectros de IR (zona de $\nu(\text{CO})$) de algunos de los complejos preparados con los de otros compuestos análogos provistos de fosfanos o CNHs en vez de germilenos, que la basicidad de **I** y **R** es muy elevada, mayor que la de trialquilfosfanos y similar a la de CNHs.^{48e}



Esquema 17. Síntesis de los complejos **53–62**

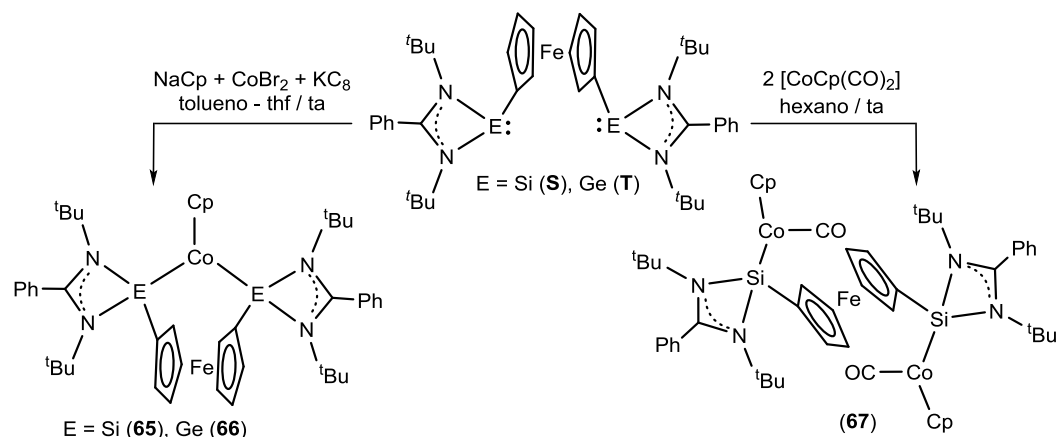
Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con **I**, **O**, **P**, **Q** y **R** pusieron de manifiesto la gran importancia que tiene el volumen de los grupos NR del fragmento amidinato y la naturaleza estérica y electrónica del grupo R^4 unido al germanio en el resultado de las reacciones y en la estabilidad de los productos de reacción. Entre otras cosas, se demostró que el proceso de apertura que conduce a complejos con ligandos $\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge,N}$ -germileno-imina solo es posible si al menos uno de los dos grupos NR es menos voluminoso que un N^tBu .

Grupo 9: En 2012, Roesky y Stalke prepararon el complejo neutro de cobalto(I) $[\text{CoCp}(\text{CO})\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}]$ (**63**) y la sal de desproporción $[\text{Co}(\text{CO})_3\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (**64**) mediante reacciones del clorosilileno **C** con $[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, respectivamente (Esquema 18).⁷³



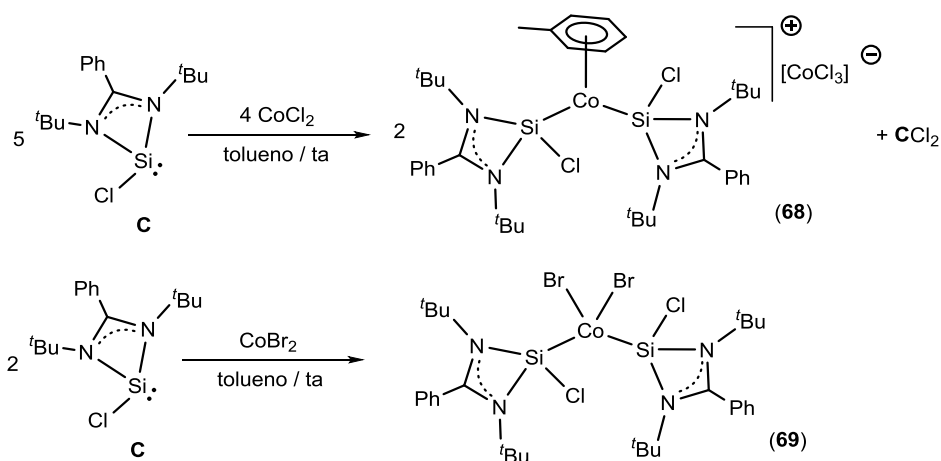
Esquema 18. Síntesis de los complejos **63** y **64**

En ese mismo año, Driess publicó la síntesis de los complejos $[\text{CoCp}\{\kappa^2E,E\text{-}(E(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{Fc}\}]$ ($E = \text{Si}$ (**65**), Ge (**66**)), que contienen un disilileno y un digermileno, respectivamente, unidos como quelatos al centro metálico de cobalto (Esquema 19).^{47c} Estos complejos se obtuvieron mediante reacciones de los tetrileno **S** y **T** con un fragmento "CpCo" generado *in situ*. Además, la reacción de **S** con $[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ en una relación 2:1 permitió aislar el complejo $[\text{Co}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Si},\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{Fc}\}]$ (**67**), en el que el ligando hace de puente entre dos unidades $\text{CoCp}(\text{CO})$ (Esquema 19).^{47c} Es importante destacar que los complejos **65** y **66** fueron utilizados como precursores catalíticos para la trimerización de fenilacetileno y para la cicloadición $[2+2+2']$ de fenilacetileno y de acetonitrilo. Las conversiones alcanzadas con el complejo **65** fueron elevadas, pero el germileno **66** resultó ser catalíticamente inactivo.



Esquema 19. Síntesis de los complejos 65–67

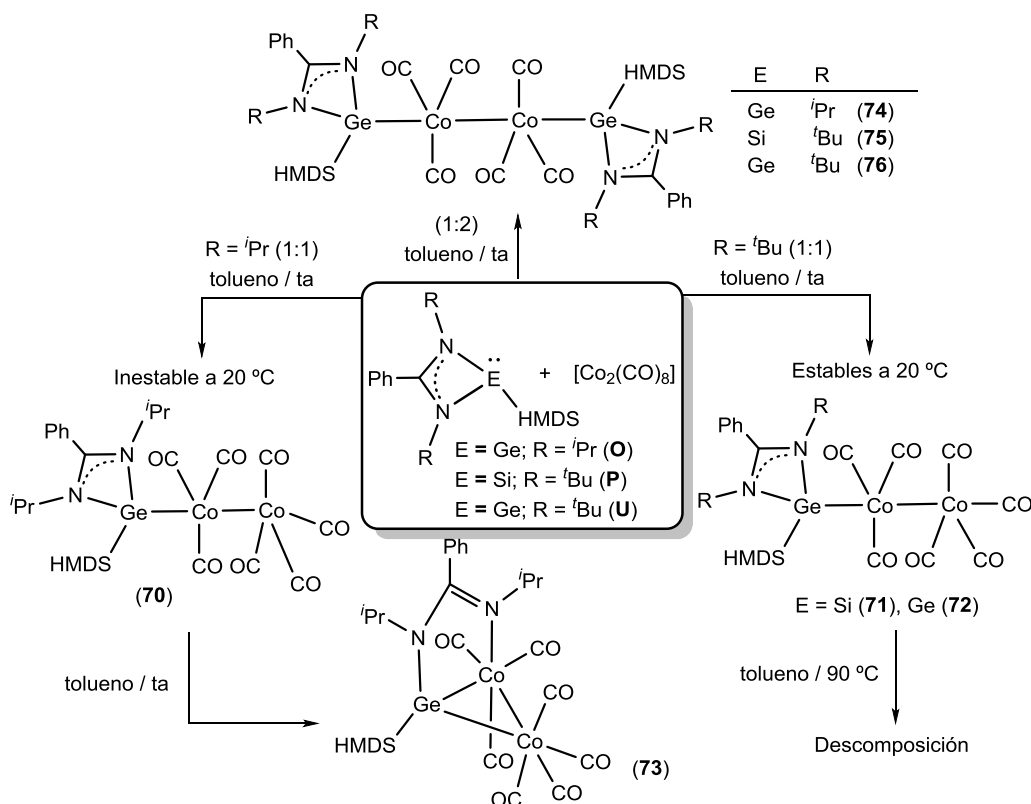
Un año después, Roesky y Stalke publicaron la síntesis del primer complejo de cobalto libre de carbonilos cuya fórmula es $[\text{Co}(\eta^6\text{-tol})\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}_2][\text{CoCl}_3]$ (**68**). Este se prepara tratando CoCl_2 con el silileno **C**, el cual actúa como ligando neutro y también como reductor, liberándose el silano CCl_2 en el proceso. Sin embargo, la reacción análoga con CoBr_2 dio lugar a la formación del aducto $[\text{CoBr}_2\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}_2]$ (**69**) (Esquema 20).⁸⁸



Esquema 20. Síntesis de los complejos 68 y 69

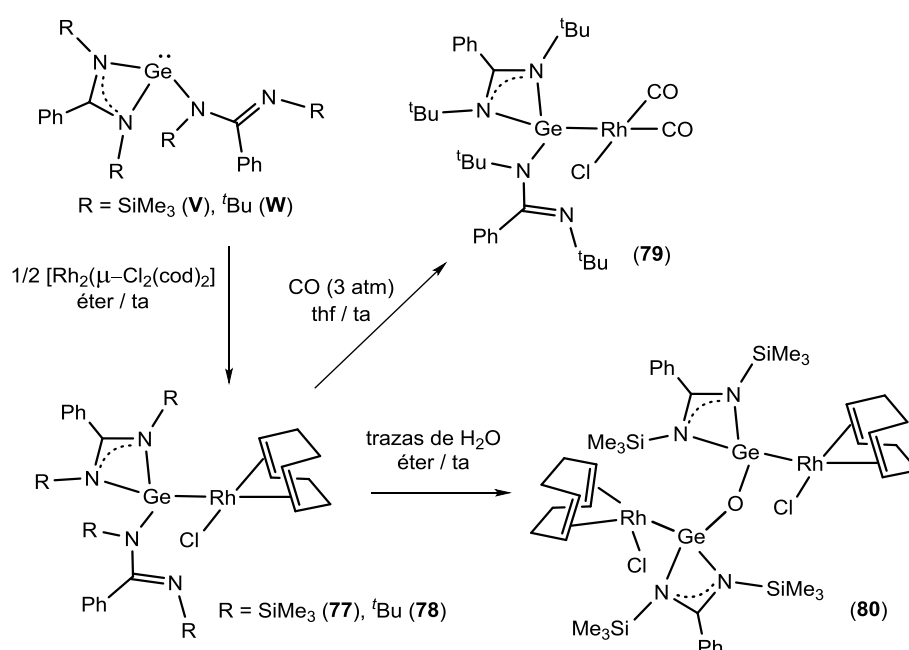
En los años 2013 y 2014, nuestro grupo de investigación describió la reactividad de los tetrilenos **O**, **P** y **U** con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, evaluando además la estabilidad térmica de los productos resultantes.^{48g,86} Las reacciones de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ con un equivalente de los tetrilenos citados dieron lugar a los complejos monosustituídos $[\text{Co}_2(\text{CO})_7\{\text{E}(\text{R}_2\text{bzam})(\text{HMDS})\}]$ (E = Ge; R = *t*Pr (**70**), E = Si; R

= ^tBu (**71**). E = Ge; R = ^tBu (**72**)), mientras que con dos equivalentes se obtuvieron los derivados disustituídos [$\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\text{E}(\text{R}_2\text{bzam})(\text{HMDS})\}_2$] (E = Ge; R = ⁱPr (**74**). E = Si; R = ^tBu (**75**). E = Ge; R = ^tBu (**76**)).^{48g} Cabe destacar que los complejos **71** y **72** son estables a temperatura ambiente y se descomponen a 90 °C, mientras que el derivado **70** evoluciona de forma cuantitativa al derivado [$\text{Co}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-Ge}(\text{Pr}_2\text{bzam})(\text{HMDS})\}$] (**73**), que de forma análoga a los compuestos binucleares de rutenio **49**, **50** y **58** está provisto de un ligando bidentado $\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-germilen-imina}$ (Esquema 21).^{48g, 86} Como ocurría con **49**, la formación de **73** implica que el ligando **O** ha pasado de ser monodentado $\kappa^1\text{Ge-germilen}$ (en **70**) a bidentado $\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge}, N\text{-germilen-imina}$ (en **73**). Se pudo demostrar por medio de cálculos DFT que la transformación $\kappa^1\text{E}$ a $\mu\text{-}\kappa^2\text{E}, N$ de ligandos del tipo $\text{E}(\text{R}_2\text{bzam})(\text{HMDS})$ (E = Si, Ge) en complejos binucleares de cobalto no depende del átomo E y que está fuertemente condicionada por el volumen de los grupos NR del fragmento amidinato, siendo posible sólo si el volumen del grupo NR es más pequeño que un N^tBu. Esto justifica la diferencia de estabilidad observada para **70–73** y está de acuerdo con los resultados anteriormente descritos con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (Esquemas 16 y 17).



Esquema 21. Síntesis de los complejos 70–76

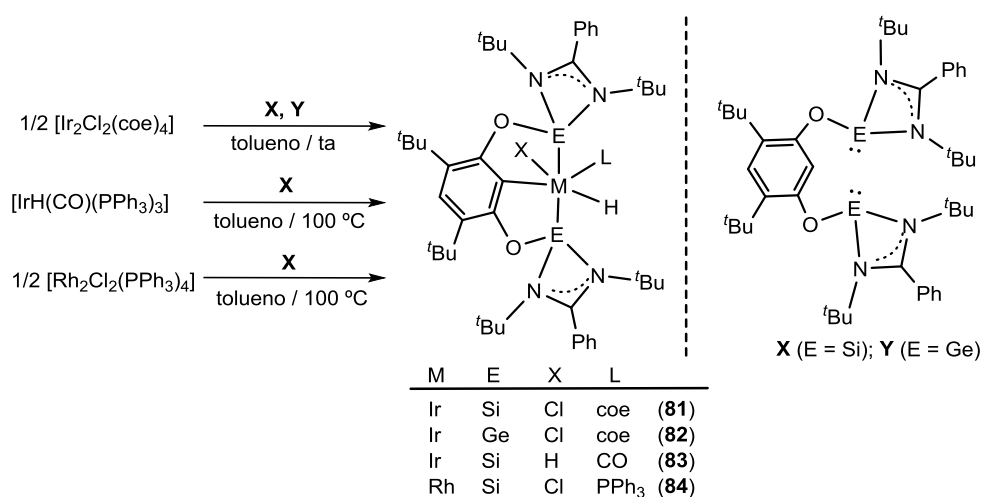
En el año 2012, el grupo de Castel publicó que las reacciones del dímero $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ con los bis(amidinato)germilenos **V** y **W** conducen a los complejos monoméricos de rodio (I) $[\text{RhCl}(\text{cod})\{\text{Ge}(\text{R}_2\text{bzam})_2\}]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ (**77**), ^tBu (**78**)) (Esquema 22).^{40c} En el caso de **78**, se pudo demostrar en el caso de **78**, que la estructura del germileno **W**, donde sólo uno de los dos fragmentos amidinato está quelatando al átomo de germanio, se mantiene en el complejo metálico. **77** y **78** se descomponen rápidamente en disolución para formar los productos derivados sin germanio $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{R}_2\text{bzam})]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, ^t\text{Bu}$). Esta descomposición es más rápida en **77**, que además reacciona rápidamente con trazas de agua para formar el derivado $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge,Ge}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_2\text{bzam})_2\text{O}\}]$ (**80**), provisto de un ligando μ -oxo-digermileno. También se describió la reacción de **78** con CO, que da lugar al dicarbonilo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})_2\}]$ (**79**) (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis de los complejos **77-80**

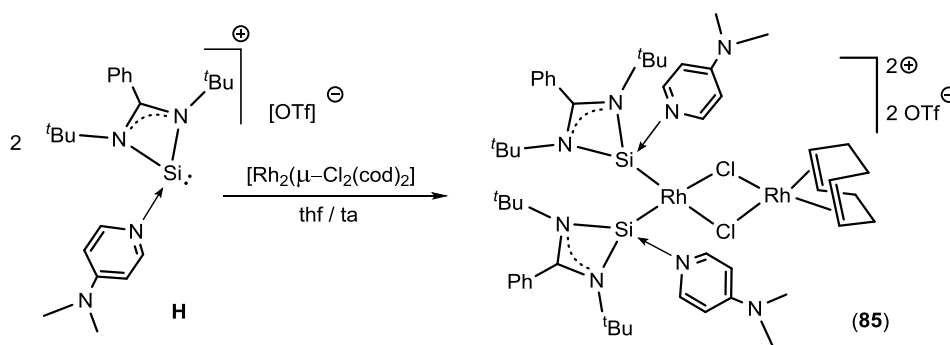
Hartwig, Driess y colaboradores describieron los primeros complejos de iridio y rodio con ligandos pincer de tipo ECE ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) $[\text{IrHCl}(\text{coe})\{\kappa^3\text{E,C,E}(\text{E}(^t\text{Bu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}]$ ($\text{E} = \text{Si}$ (**81**), Ge (**82**)), $[\text{IrH}_2(\text{CO})\{\kappa^3\text{Si,C,Si}(\text{Si}(^t\text{Bu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}]$ (**83**) y $[\text{RhHCl}(\text{PPh}_3)\{\kappa^3\text{Si,C,Si}(\text{Si}(^t\text{Bu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}]$ (**84**) (Esquema 23),^{47d} que se prepararon a partir de los ditetrilenos **X** e **Y**, donde dos grupos amidinato-TP están conectados por un fragmento arildialcóxido derivado del resorcinol, con distintos precursores de iridio y rodio. Todos son compuestos octaédricos provistos de un ligando

pincer ECE (resultado de, entre otros procesos, una activación C–H del anillo resorcinol que incorpora un hidruro en la esfera de coordinación del metal), un ligando neutro *trans* al grupo arilo (coe, CO o PPh₃) y dos ligandos aniónicos *cis* a los átomos E (hidruro y cloruro o dos hidruros). Los complejos **81** y **82** demostraron ser activos como precursores catalíticos en la borilación del benceno con pinacolborano a 100 °C. La actividad de ambos es similar y las conversiones catalíticas mejoran si la reacción se lleva a cabo en presencia de coe, que actúa como abstractor de hidrógeno. También son capaces de borilar tolueno, pero no arenos más sustituidos, lo que los autores atribuyeron al gran volumen de los ligandos empleados.



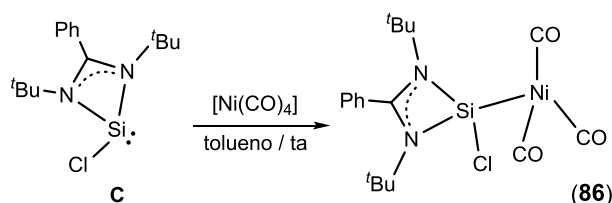
Esquema 23. Síntesis de los complejos **81–84**

Por último, en 2014 el grupo de So aisló la sal $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})(\text{DMAP})\}_2][\text{OTf}]_2$ (**85**) fruto de la reacción $\text{H}[\text{OTf}]$ con el dímero $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ (Esquema 24).⁸⁰



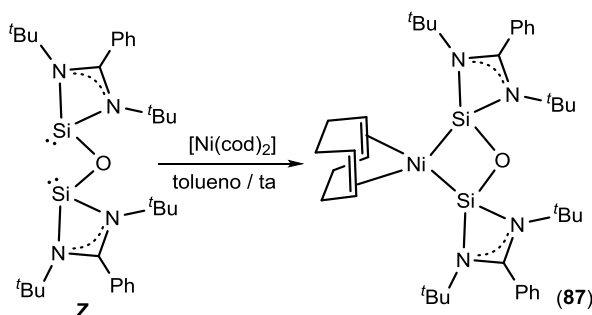
Esquema 24. Síntesis del complejo **85**

Grupo 10: El primer ejemplo con un metal del grupo 10 fue descrito por Roesky en el año 2010. Se trata de $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}]$ (**86**), que se obtuvo haciendo reaccionar $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ con un equivalente de silileno **C** (Esquema 25).⁸⁹



Esquema 25. Síntesis del complejo **86**

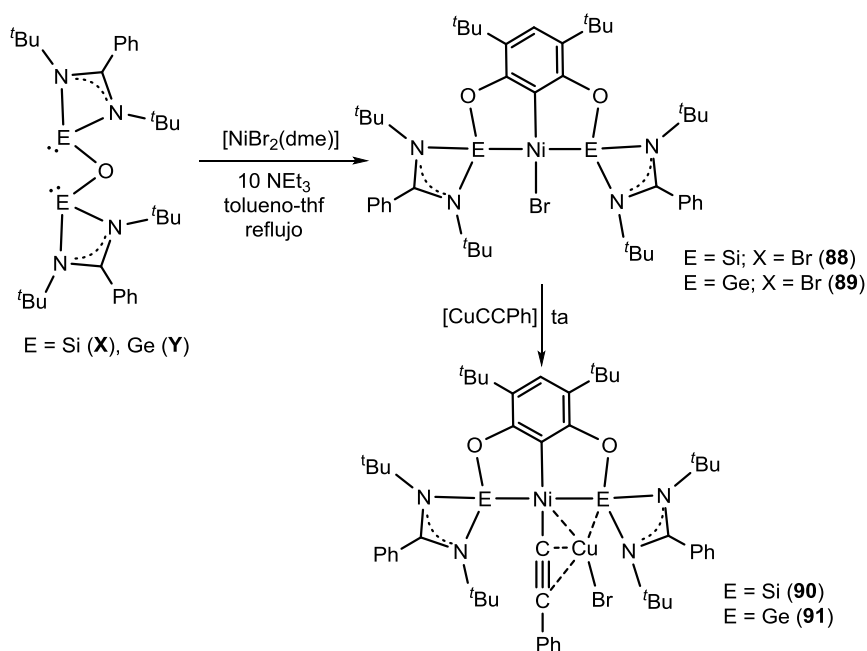
En ese mismo año, el grupo de Driess describió la síntesis del derivado de níquel $[\text{Ni}(\text{cod})\{\kappa^2\text{Si},\text{Si}(\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{O}\}]$ (**77**)⁹⁰ a partir disilileno **Z** y $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (Esquema 26). Este complejo fue probado como catalizador por los grupos de Enthaler e Inoue en acoplamientos de Kumada y Negishi, demostrando una elevada actividad y selectividad en condiciones suaves (70 °C) con una gran cantidad de sustratos RX (excepto con halogenuros de alquilo).⁷⁰



Esquema 26. Síntesis del complejo **87**

En 2013, Hartwing, Driess y colaboradores prepararon los primeros complejos de níquel equipados con ligandos pincer tipo ECE (E = Si, Ge).^{46a} Para ello, hicieron reaccionar los tetrilenos **X** e **Y** con $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ en presencia de NEt_3 en exceso, obteniendo así los complejos isoestructurales de fórmula $[\text{NiBr}\{\kappa^3\text{E},\text{C},\text{E}-\text{E}(\text{tBu}_2\text{bzam})_2\text{Rc}\}]$ (E = Si (**88**), Ge (**89**)), que son compuestos plano-cuadrados provistos de un ligando pincer ECE y un halogenuro, cuya formación implica, entre otros procesos, una activación C–H del anillo resorcinol que incorpora un hidruro en la esfera de coordinación del metal y que es posteriormente eliminado como $[\text{HNEt}_3]\text{Br}$. **88** y **89** fueron utilizados como precatalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira, en particular, en el acoplamiento de fenilacetileno y (E)-1-iodo-1-octeno a (E)-dec-3-en-1-il-benceno, obteniéndose conversiones en torno a un 40–50 %. Sin

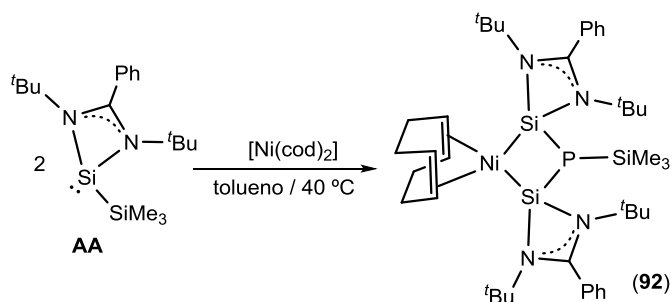
embargo, lo más relevante de este trabajo^{46a} consistió, gracias a la capacidad no espectadora de los TPs, en el aislamiento de la especie catalíticamente activa, que resultó ser el aducto entre el producto de transmetalación y CuBr, $[\text{Ni}(\text{CCPh})\{\kappa^3\text{E},\text{C},\text{E}-(\text{E}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}]\cdot[\text{CuBr}]$ (E = Si (**90**), Ge (**91**)), el cual se mantiene gracias a la interacción entre los átomos de níquel, cobre, E y el resto alquinilo (Esquema 27). **90** y **91** se prepararon por reacción de **88** y **89** con diferentes acetiluros de cobre(I).



Esquema 27. Síntesis de los complejos **88–91**

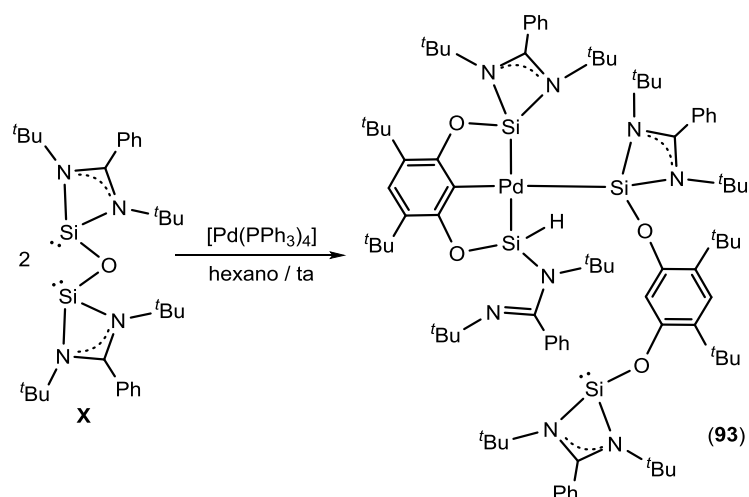
En este mismo año, Inoue y colaboradores publicaron la reacción del silileno **AA** con $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, que dio lugar al derivado $[\text{Ni}(\text{cod})\{\kappa^2\text{Si},\text{Si}-(\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{P}(\text{SiMe}_3)\}]\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ (**92**) (Esquema 28).⁹¹ Este complejo contiene un novedoso ligando disilileno puenteado por un grupo fosfinideno, cuya formación implica el acoplamiento formal de dos ligandos **AA** con eliminación de $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$.

En lo que se refiere a paladio, Driess e Inoue publicaron en 2012 un complejo de paladio(II) que contiene un ligando mixto $\text{Si}^{\text{II}}\text{-C-Si}^{\text{IV}}$ tipo pincer, con funcionalidades de tipo silileno, arilo y sililo, que responde a la fórmula $[\text{Pd}\{\kappa^3\text{Si},\text{C},\text{Si-Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{RcSi}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{H}\}\{\kappa^1\text{Si}-(\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{Rc}\}]\text{X}$ (**93**) (Esquema 29). Este se preparó por reacción de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ con el disilileno **X**.^{47e} La esfera de coordinación de **93** se completa con un ligando **X** coordinado únicamente a través de uno de sus grupos silileno.



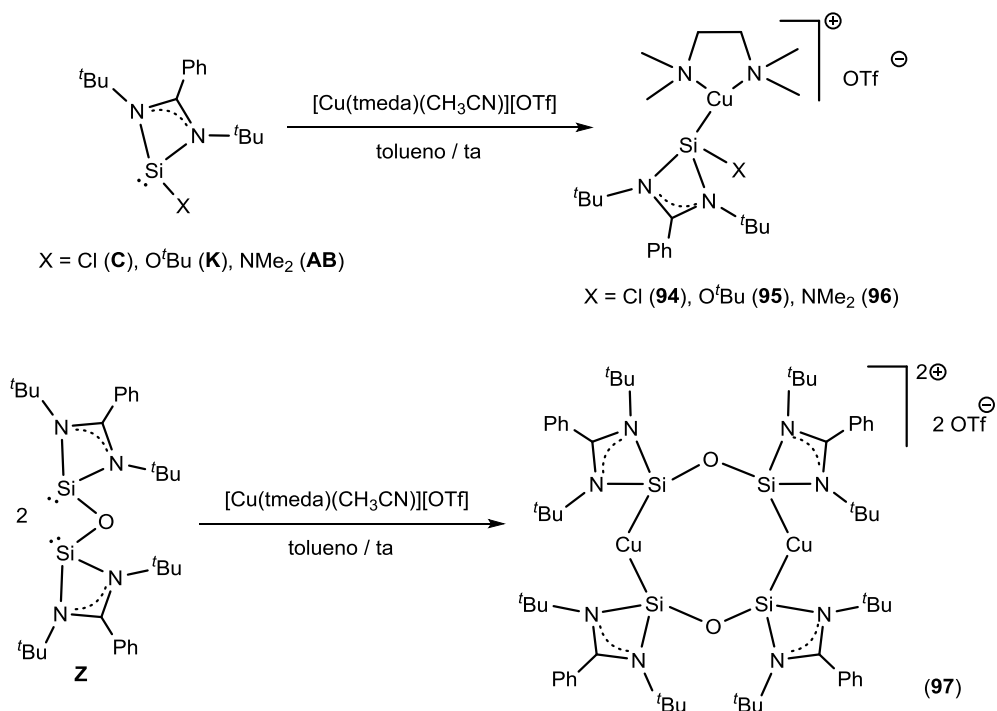
Esquema 28. Síntesis del complejo 92

El ligando mixto $\text{Si}^{\text{II}}\text{-C-Si}^{\text{IV}}$ resulta de, entre otros procesos, (i) la activación C–H del anillo resorcinol, que incorpora un hidruro a la esfera de coordinación del metal, y (ii) la migración 1,2 de dicho hidruro del paladio al silicio para formar el grupo de silicio(IV) del ligando.



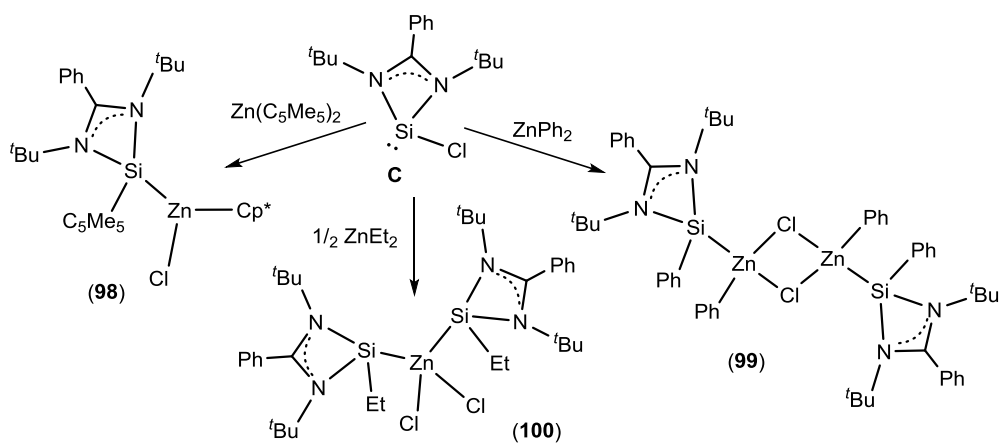
Esquema 29. Síntesis del complejo 93

Grupo 11: Hasta la fecha cubierta por esta revisión, sólo se conocían cuatro ejemplos con elementos del grupo 11, que son sales de cobre con silileno. Estas se obtuvieron en reacciones de $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{MeCN})][\text{OTf}]$ con disilileno **C**, **K** y **AB** que dieron lugar a los derivados isoestructurales $[\text{Cu}(\text{tmeda})\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}\}][\text{OTf}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**94**), O^tBu (**95**), NMe_2 (**96**)), y en la reacción de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{OTf}]$ con el disilileno **Z**, que condujo a la sal $[\text{Cu}_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{Si}_2\text{Si}(\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{O}_2\}][\text{OTf}]_2$ (**97**) (Esquema 30).⁹² En **97** se encontraron interacciones fuertes entre los átomos de cobre y los aniones OTf.



Esquema 30. Síntesis de los complejos 94–97

Grupo 12: Sólo se conocen tres ejemplos, todos ellos con cinc. Fueron sintetizados por el grupo de Roesky en el año 2014 y son el resultado de las reacciones del silileno **C** con Zn(C₅Me₅)₂, ZnPh₂



Esquema 31. Síntesis de los complejos 98–100

y ZnEt_2 . Responden a las fórmulas $[\text{ZnCl}(\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})(\text{C}_5\text{Me}_5)\}]$ (**98**), $[\text{Zn}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ph}_2\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Ph}\}_2]$ (**99**) y $[\text{ZnCl}_2\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Et}\}_2]$ (**100**) (Esquema 31).⁹³ En estas reacciones, la coordinación del silileno al centro metálico viene siempre acompañada por un intercambio entre el cloruro del silileno **C** y uno de los grupos R del precursor ZnR_2 utilizado.

La química de coordinación derivada de TPs, a pesar de que se conocían multitud de TPs mucho antes del aislamiento de los primeros carbenos por Bertrand y Arduengo, no está tan desarrollada como la de los CNHs. Los problemas de estabilidad de los complejos TP–M descritos desde los primeros estudios realizados están detrás de este subdesarrollo, lo que, entre otras cosas, minó su uso como ligandos en catálisis.

Sin embargo, la reciente aparición de nuevas generaciones de TPs, fundamentalmente del tipo D-TP_{intra}, está reavivando el interés de la comunidad científica en el uso de TPs como ligandos, también en catálisis. Esto se debe a que los D-TP_{intra}, sobre todo en comparación con los S-TPs, han demostrado ser más estables en estado libre (la interacción D–E interna hace que el átomo E sea menos electrófilo y esté más protegido estéricamente, lo que facilita su viabilidad sintética y manejo) y tanto o más dadores que los CNHs en sus complejos (aumentando la fortaleza del enlace con el centro metálico). De entre todos los D-TP_{intra}, los estabilizados por fragmentos amidinato son, a pesar de su reciente descubrimiento, los más relevantes, estando su química de coordinación representada por multitud de complejos y, lo que es más importante, monopolizando la mayoría de las aplicaciones catalíticas conocidas utilizando TPs.

1.5 Objetivos y planteamiento de la memoria

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, nos planteamos como objetivo general **ampliar los conocimientos existentes sobre la química de coordinación de los tetrilenos pesados**. Este objetivo, lo orientamos hacia **la síntesis, caracterización y estudio de propiedades catalíticas de nuevos complejos con ligandos amidinatogermilenos**, menos estudiados que los amidinatosililenos. Aunque como se ha demostrado en el apartado 1.4, la química de coordinación derivada de amidinato-estannilenos y -plumbilenos está totalmente inexplorada, descartamos el uso de estos TPs por la excesiva inestabilidad de sus complejos, a cuenta de su menor capacidad dadora y mayor tendencia a sufrir procesos de hidrólisis (los enlaces E–X son más débiles y más polares y la fortaleza de los enlaces E–M es, en general, menor cuanto más abajo esté E en la tabla de periodos) y por los problemas medioambientales y de salud derivados del uso de plomo.

Para llevar a cabo los objetivos planteados, decidimos utilizar como ligando el benzamidinatogermileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) porque:

- a) **R** posee una capacidad dadora muy elevada (mayor que la de trialquilfosfanos y similar a la de CNHs) y es mucho más reactivo que otros germilenos similares (p. ej., mientras que la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})(\text{HMDS})$ (**P**), análogo a **R** pero con un grupo HMDS unido al germanio, sólo ocurre de manera apreciable a 90 °C, con **R** tiene lugar a temperatura ambiente).
- b) **R**, provisto de grupos N^tBu en el fragmento amidinato, a priori, no debería sufrir procesos de apertura de dicho fragmento. Por lo tanto, actuará como un ligando $\kappa^1\text{Ge}$ -monodentado, lo que nos permitirá comparar su reactividad con la de fosfanos y CNHs monodentados.

Los resultados descritos en esta tesis doctoral se estructuran en:

Capítulo 1: Preparación de complejos con metales del grupo 11.

Capítulo 2: Preparación de complejos con metales del grupo 8 (Ru^{II}), grupo 9 (Rh^{I} , Ir^{I} e Ir^{III}) y grupo 10 (Pd^{II}) y aplicaciones en catálisis.

Capítulo 3: Preparación de complejos derivados de tipo rutenio-alquilideno, análogos a los catalizadores de Grubbs, y aplicaciones en metátesis de olefinas.

Capítulo 4: Reactividad con diferentes carbenos de Fischer de cromo y wolframio.

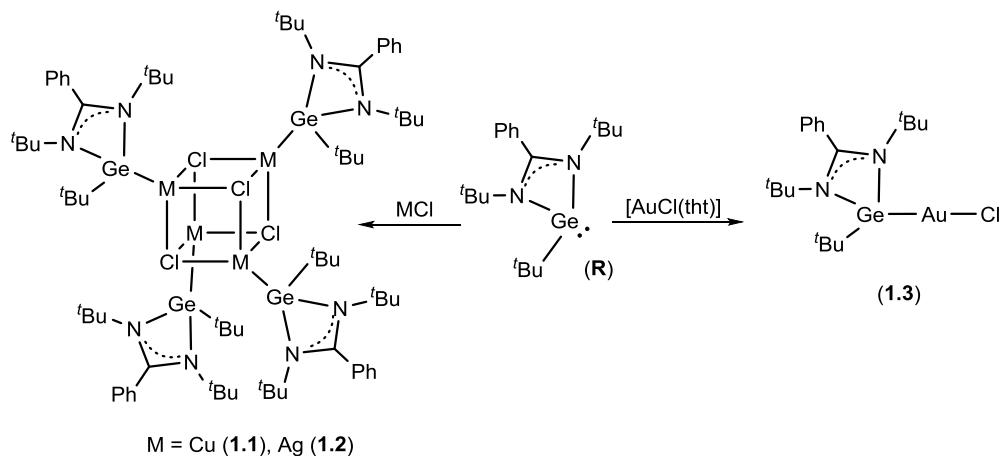
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Capítulo 1. Preparación de complejos con metales del grupo 11

Como ya se ha comentado en la introducción, el avance de la química de los amidinato-TPs con metales de transición ha sido muy notable en los últimos años.^{16a-e} Sin embargo, hasta el momento de empezar esta tesis doctoral, los complejos de metales del grupo 11 con amidinato-TPs eran tan solo cuatro sales de cobre(I) con benzamidatosililenos (Esquema 31; Driess, 2014).⁹² Por lo tanto, escogimos el grupo 11 como objetivo para comenzar nuestros estudios con amidinatogermilenos en complejos de metales de transición.

Antes de utilizar el germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**), comenzamos nuestro estudio evaluando la capacidad coordinativa del clorogermileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$, que es el precursor de **R**. Sus reacciones en tolueno a temperatura ambiente con CuCl , AgCl y $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ dieron lugar, tras 1 h de reacción, a la desaparición de los productos de partida. Sin embargo, no se pudo aislar ningún complejo derivado de $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$ en forma pura. En todos los casos, a pesar de haber trabajado bajo atmósfera de argón y con disolventes y material de vidrio cuidadosamente secos, se obtuvieron mezclas de productos en las que se pudieron detectar productos de hidrólisis (los análisis realizados por RMN de ^1H de los crudos indicaban la presencia del catión benzamidinio, $[\text{tBu}_2\text{bzamH}_2]^+$, entre otros compuestos). De hecho, el único producto puro que se pudo aislar de estas reacciones es la sal $[\text{tBu}_2\text{bzamH}_2]\text{Cl}$ (ver anexos I y II) y creemos que su formación puede ser debida a reacciones del tipo $[\text{MCl}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MCl} + \text{GeO} + [\text{tBu}_2\text{bzamH}_2]\text{Cl}$ por la presencia de trazas de H_2O en los disolventes y/o en el material de vidrio utilizado. Cabe mencionar que no se conocen complejos de este germileno con metales de transición, pero sí existen muchos con el análogo de silicio (ver introducción). Esta diferencia puede ser debida a que: (i) el átomo de germanio es más electrófilo que el átomo de silicio y tiene una mayor tendencia a ampliar su índice de coordinación, lo que se traduce en que los complejos que contienen un germileno son más susceptibles de sufrir procesos de hidrólisis por ataque de moléculas de agua que sus análogos con silicio, y (ii) la menor electronegatividad del germanio hace que los enlaces $\text{Ge}-\text{Cl}$ y $\text{Ge}-\text{N}$ de estos amidinato-TPs sean más polares y por tanto más susceptibles de ser hidrolizados que los enlaces análogos con silicio. Además, en el caso concreto de los complejos clorogermileno- $\text{M}-\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$), el pequeño tamaño del ligando cloruro del fragmento MCl y el bajo índice de coordinación del metal no proporcionan ninguna protección de tipo estérico al germileno. Por último, la tensión del anillo de cuatro miembros GeN_2C del amidinatogermileno puede ser otra causa de la inestabilidad de estos complejos, ya que sí se conocen complejos del tipo clorogermileno- $\text{M}-\text{X}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) donde el átomo de germanio está formando parte de anillos de cinco^{68b,c,94} o seis miembros,^{65a,66a-c,95} que están menos tensionados.

Los problemas de estabilidad observados usando el clorogermileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$ se pudieron solucionar utilizando el germileno **R**. Así, las reacciones de **R** con los precursores CuCl , AgCl y $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, en tolueno a temperatura ambiente, dieron lugar, tras 1 h de reacción, a los derivados $[\text{M}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (**1.1**), Ag (**1.2**)) y $[\text{AuCl}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**1.3**), que se pudieron aislar con buenos rendimientos (Esquema 32).



Esquema 32. Síntesis de los complejos **1.1–1.3**

Los tres compuestos pudieron ser caracterizados por DRX. En estado sólido, los complejos **1.1** y **1.2** tienen la misma estructura molecular (Figuras 10 y 11). Ésta consiste en un pseudocubano $\text{M}_4(\mu_3\text{-Cl})_4$ cuyas caras son rombos distorsionados en los cuales los átomos M y Cl alternan sus posiciones, estando cada átomo M unido a un germileno. Este tipo de estructura es bastante común para la familia de complejos del tipo $[\text{MXL}]_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{halogenuro}$; $\text{L} = \text{ligando neutro dador de dos electrones}$).⁹⁶ Aunque son pocos ejemplos, ya han sido descritos previamente otros halogenuros de cobre(I) que contienen germilenos.⁹⁷ Cabe destacar que se conoce otro halogenuro de plata(I) con un ligando germileno.^{97c} Esta estructura tetramérica parece que se mantiene en disolución, ya que el espectro de masas (+)-FAB de **1.2** contiene picos que corresponden a fragmentos bi- y trinucleares, como $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{Ag}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]^+$ y $[\text{M} - \text{Cl} - 2\text{Ag}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]^+$. Los espectros de masas (ESI o FAB) de **1.1** no proporcionaron información estructural alguna, posiblemente por procesos de descomposición en las matrices empleadas. En cuanto a los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1.1** y **1.2**, estos son prácticamente idénticos y confirman la presencia de un solo tipo de germileno.

En el caso de oro, **R** desplaza el ligando tht del precursor [AuCl(tht)], dando lugar al derivado **1.3** (Esquema 32). Su estructura de DRX (Figura 12) confirma que se trata de un complejo mononuclear donde el metal presenta una coordinación lineal del cloruro y del germileno al átomo de oro, lo cual es habitual para complejos del tipo [AuXL] (X = halogenuro; L = ligando neutro dador de dos electrones).⁹⁸ Se conocen pocos ejemplos de oro(I) que contengan germilenos^{65a,95,99} y ninguno de ellos es un amidinatogermileno.

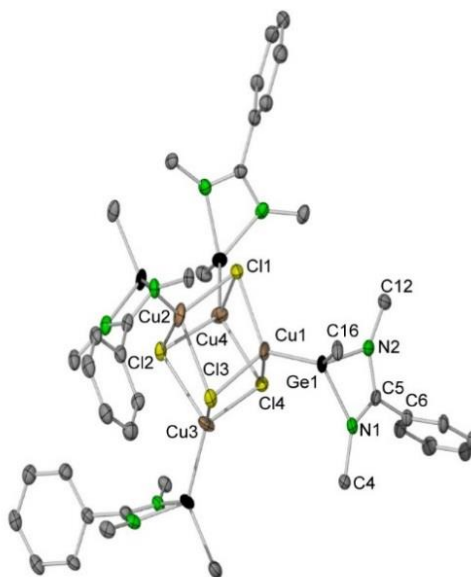


Figura 10. Estructura molecular del compuesto **1.1** (los elipsoides térmicos están representados al 25 % de probabilidad y los átomos de H y los grupos Me han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Cu1–Cl1 2.364(2), Cu1–Cl3 2.401(2), Cu1–Cl4 2.549(2), Cu1–Ge1 2.2765(9), Ge1–C16 2.026(6), Ge1–N1 1.992(5), Ge1–N2 1.988(5), N1–C4 1.479(7), N1–C5 1.324(7), C5–C6 1.506(8), N2–C5 1.331(7), N2–C12 1.470(7); N1–Ge1–N2 66.0(2), N1–Ge1–C16 103.8(2), N2–Ge1–C16 103.7(2), N1–Ge1–Cu1 118.8(1), N2–Ge1–Cu1 118.8(1), C16–Ge1–Cu1 128.5(2), N1–C5–N2 109.4(5), Cl1–Cu1–Ge1 127.07(6), Cl1–Cu1–Cl3 101.60(6), Cl1–Cu1–Cl4 92.64(5), Cl3–Cu1–Ge1 119.28(6), Cl3–Cu1–Cl4 96.45(5), Cl4–Cu1–Ge1 112.91(5).

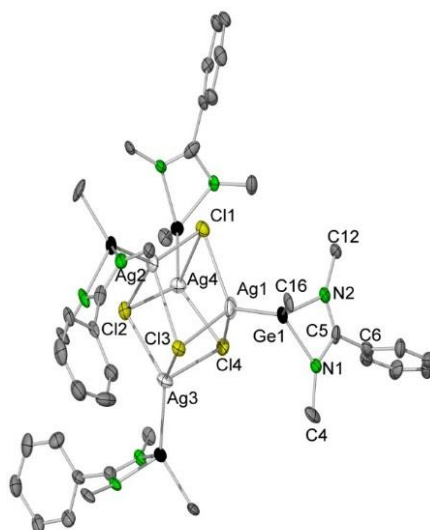


Figura 11. Estructura molecular del compuesto **1.2** (los elipsoides térmicos están representados al 25 % de probabilidad y los átomos de H y los grupos Me han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Ag1–Cl1 2.619(8), Ag1–Cl3 2.749(8), Ag1–Cl4 2.594(7), Ag1–Ge1 2.424(4), Ge1–C16 2.01(3), Ge1–N1 1.99(2), Ge1–N2 1.94(2), N1–C4 1.43(4), N1–C5 1.31(4), C5–C6 1.51(5), N2–C5 1.24(4), N2–C12 1.50(4); N1–Ge1–N2 64(1), N1–Ge1–C16 105(1), N2–Ge1–C16 105(1), N1–Ge1–Ag1 119.6(7), N2–Ge1–Ag1 116.5(7), C16–Ge1–Ag1 128.3(8), N1–C5–N2 110(3), Cl1–Ag1–Ge1 124.2(2), Cl1–Ag1–Cl3 101.6(2), Cl1–Ag1–Cl4 95.5(2), Cl3–Ag1–Ge1 106.9(2), Cl3–Ag1–Cl4 101.9(2), Cl4–Ag1–Ge1 123.2(2).

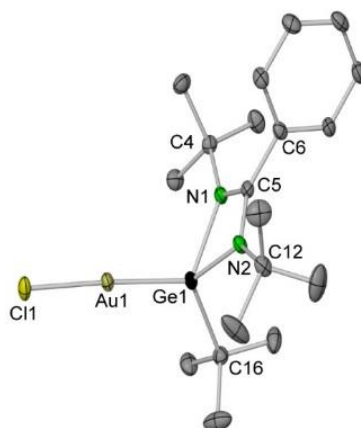
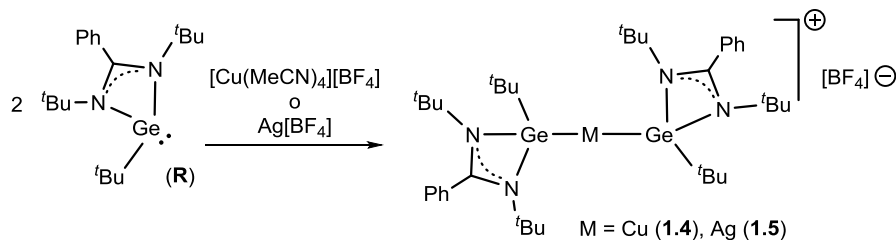


Figura 12. Estructura molecular del compuesto **1.3** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Au1–Cl1 2.3205(9), Au1–Ge1 2.3271(4), Ge1–C16 1.977(4), Ge1–N1 1.961(3), Ge1–N2 1.962(3), N1–C4 1.472(5), N1–C5 1.338(5), C5–C6 1.490(5), N2–C5 1.339(5), N2–C12 1.480(5); N1–C5–N2 108.9(3), N1–Ge1–N2 67.4(1), N1–Ge1–C16 108.6(2), N2–Ge1–C16 110.1(2), N1–Ge1–Au1 119.15(9), N2–Ge1–Au1 118.1(1), C16–Ge1–Au1 121.4(1), Cl1–Au1–Ge1 177.41(3).

Con el propósito de extender la familia de complejos del grupo 11 con amidinatogermilenos, nos propusimos preparar complejos que contuvieran dos ligandos. Para ello, se llevaron a cabo reacciones de los precursores $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ y $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ con 2 equivalentes de **R**, en tolueno a temperatura ambiente. Se obtuvieron los derivados $[\text{M}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (**1.4**), Ag (**1.5**)) con buenos rendimientos (Esquema 33). Cabe destacar que $[\text{Cu}\{\text{Ge}(\text{N}^i\text{PrCMe}_2\text{CH})\text{Me}\}_2]^{66\text{c}}$ y $[\text{Ag}\{\text{Ge}(\text{NDiipCMe}_2\text{CH})\text{C}_2\text{Ph}\}_2][\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^{65\text{a}}$ son los únicos precedentes de complejos mononucleares con metales del grupo 11 que contienen dos ligandos germileno.



Esquema 33. Síntesis de los complejos **1.4** y **1.5**

El compuesto **1.5** fue caracterizado por DRX (Figura 13). Su estructura revela que el anión $[\text{BF}_4]^-$ está muy cerca del átomo de Ag (dos de los átomos de F están a una distancia de tan sólo 3.02 Å del átomo de Ag). Dicha cercanía hace que el grupo $\text{Ge}-\text{Ag}-\text{Ge}$ no sea completamente lineal, desviándose 16.3° , reduciéndose así los impedimentos estéricos entre el anión y los germilenos. Se han encontrado complejos donde se observa también esta desviación por la presencia de interacciones $\text{BF}_4 \cdots \text{M}$, como, por ejemplo, en las sales $[\text{M}(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$. En éstas, los ángulos $\text{P}-\text{M}-\text{P}$ son 123.25° ($\text{M} = \text{Cu}$),¹⁰⁰ 156.65° ($\text{M} = \text{Ag}$)¹⁰¹ y 167.36° ($\text{M} = \text{Au}$),¹⁰² lo que indica que el carácter iónico de la interacción $\text{BF}_4 \cdots \text{M}$ crece del cobre al oro. El espectro de masas (+)-FAB de **1.5** presenta el catión $[\text{Ag}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2]^+$ como el pico de mayor peso molecular. Sin embargo, los espectros de masas (ESI o FAB) del derivado de cobre **1.4**, al igual que había ocurrido con **1.1**, no proporcionaron información estructural alguna. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1.4** y **1.5** son prácticamente idénticos y en ellos se observa que los dos germilenos son equivalentes.

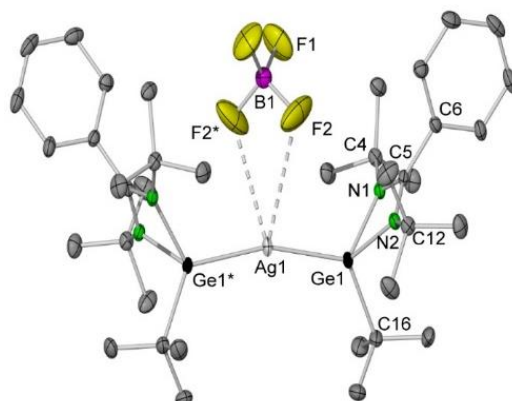


Figura 13. Estructura molecular del compuesto **1.4** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Ag1–Ge1 2.4539(3), Ag1...F2 3.02(2), Ge1–C16 2.007(3), Ge1–N1 1.970(2), Ge1–N2 1.960(2), N1–C4 1.483(4), N1–C5 1.328(4), C5–C6 1.488(4), N2–C5 1.333(4), N2–C12 1.480(4), B1–F1 1.332(5), B1–F2 1.349(5); Ge1–Ag1–Ge1* 163.70(2), N1–C5–N2 108.9(2), N1–Ge1–N2 66.9(1), N1–Ge1–C16 106.7(1), N2–Ge1–C16 106.1(1), N1–Ge1–Ag1 118.68(7), N2–Ge1–Ag1 117.81(7), C16–Ge1–Ag1 125.70(9).

Por último, intentamos sintetizar el complejo de oro análogo a **1.4** y **1.5** utilizando como precursor $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{BF}_4]$, añadiendo 2 equivalentes de **R** o haciendo reaccionar el compuesto **1.3** con **R** en presencia de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$. Sin embargo, en ambos casos se obtuvo una mezcla de productos que no se pudieron separar.

Conclusiones

En nuestro intento de sintetizar los primeros derivados con metales del grupo 11 que contuvieran amidinatogermilenos, comenzamos trabajando con el clorogermileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$. Sin embargo, posiblemente porque los complejos generados son extremadamente susceptibles de sufrir procesos de hidrólisis, no se pudieron obtener en forma pura. Afortunadamente, usando **R** se han preparado los primeros complejos del grupo 11 que contienen amidinatogermilenos de una manera muy efectiva. La mayor protección estérica y reducción del carácter electrófilo proporcionados por el grupo tBu unido a Ge de **R**, dificultan posibles ataques nucleofílicos a sus complejos que desembocarían en procesos de descomposición (p. ej. por moléculas de agua), lo que explica los resultados observados. Además, la gran capacidad dadora de **R**, que como se ha comentado en la Introducción, es comparable a la de fosfinas muy básicas o incluso a la de CNHs, dará lugar complejos menos lábiles, sobre todo en comparación con los derivados de $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$, cuya capacidad dadora es muy inferior por la

presencia del grupo electrón-atractor Cl unido a Ge. Este aspecto se volverá a poner claramente de manifiesto en el capítulo **3**.

2.2 Capítulo 2. Preparación de complejos con metales del grupo 8 (Ru^{II}), grupo 9 (Rh^I, Ir^I e Ir^{III}) y grupo 10 (Pd^{II}) y aplicaciones en catálisis

Tal y como se ha puesto de manifiesto en la revisión incluida en la introducción de esta tesis doctoral, la aplicación en catálisis homogénea de complejos TP–M, en comparación con la de complejos con CNHs, ha sido muy poco investigada.^{16a,c-f} Esta desigualdad está sin duda causada por la menor estabilidad de los complejos TP–M.

Tanto en la introducción como en el capítulo 1 se ha demostrado que las características estéricas y electrónicas del germileno **R** (capacidad dadora elevada para formar enlaces M–Ge fuertes y gran tamaño para estabilizar cinéticamente los complejos formados) son idóneas para incrementar la estabilidad de complejos derivados germilenos. Por este motivo, nos propusimos la síntesis de complejos que fuesen lo suficientemente estables en disolución y a baja concentración como para ser utilizados en catálisis homogénea. Para ello, utilizamos el germileno **R** y metales de transición generalmente activos en catálisis, como rodio, iridio, rutenio y paladio.

Síntesis de los complejos

Los primeros precursores metálicos que probamos fueron los dímeros de Rh e Ir de fórmula $[M_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$. Las reacciones de ambos con el germileno **R** se llevaron a cabo en tolueno a temperatura ambiente y, tras 30 min, dieron lugar de modo cuantitativo a los monómeros $[MCl(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}(t\text{Bu}_2\text{bzam})t\text{Bu}\}]$ (M = Rh (**2.1**), Ir (**2.2**)) (Esquema 34). El complejo **2.1** pudo ser caracterizado por DRX de monocristal (Figura 14), siendo su estructura la de un típico complejo plano-cuadrado de rodio(I). En ella, el ^tBu unido a Ge y el átomo de Cl unido a Rh están dispuestos en una conformación *sin*, con un ángulo de torsión C16–Ge1–Rh1–Cl1 de 34.32(6)°. La distancia Rh–Ge, que es 2.4153(2) Å, se encuentra dentro del rango de distancias de enlaces Rh–Ge publicadas previamente para otros complejos de rodio que contienen germilenos terminales y que han sido caracterizados por DRX.^{40c,51b,103a} Las distancias Rh–C del grupo olefínico situado *trans* al germileno son aproximadamente 0.1 Å más largas que las distancias Rh–C del grupo olefínico situado *trans* al átomo de cloro, lo que refleja la mayor influencia *trans* del germileno. El espectro de RMN de ¹H del complejo **2.1** muestra una única señal para los dos grupos N^tBu ($\delta(^1\text{H})$ 1.19 (s, 18 H)) y dos señales anchas para los cuatro protones olefínicos ($\delta(^1\text{H})$ 5.70 (2 H), 4.34 (2 H)), lo que indica que el germileno rota en torno al enlace Rh–Ge. No se pudieron obtener cristales del complejo **2.2**, pero su estructura ha de ser similar a la de **2.1** debido a la similitud de sus espectros de RMN. Actualmente solo se conocen once complejos del tipo $[MCl(\eta^4\text{-cod})(\text{TP})]$ (M = Rh, Ir), cinco de los cuales contienen germilenos^{40c,103} y seis de ellos sililenos.¹⁰⁴

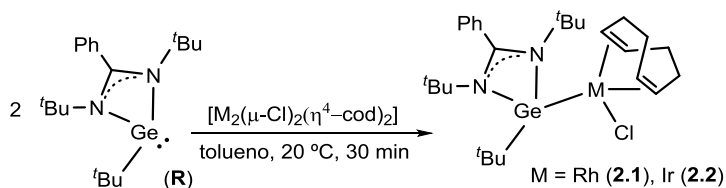
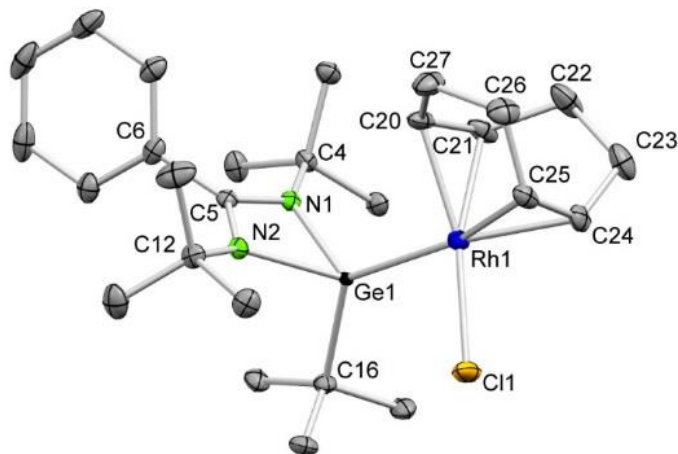
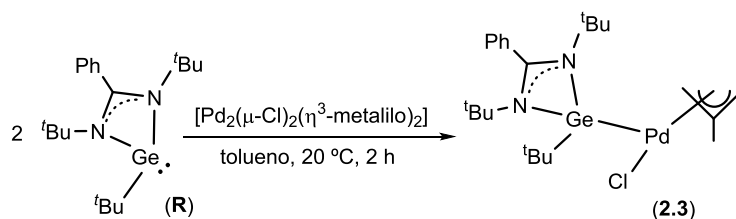
Esquema 34. Síntesis de los complejos **2.1** y **2.2**

Figura 14. Estructura molecular del compuesto **2.1** (los elipsoides térmicos están representados al 40 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): Rh1–Ge1 2.4153(2), Rh1–Cl1 2.3577(5), Rh1–C20 2.110(2), Rh1–C21 2.121(2), Rh1–C24 2.215(2), Rh1–C25 2.213(2), C20–C21 1.398(3), C21–C22 1.519(3), C22–C23 1.530(4), C23–C24 1.509(3), C24–C25 1.365(3), C25–C26 1.508(3), C26–C27 1.532(3), C20–C27 1.513(3), Ge1–C16 2.017(2), Ge1–N1 1.991(2), Ge1–N2 1.980(2), N1–C4 1.487(2), N1–C5 1.330(2), N2–C5 1.336(2), N2–C12 1.486(2), C5–C6 1.493(3); Rh1–Ge1–N1 121.59(4), Rh1–Ge1–N2 117.69(5), C16–Ge1–Rh1 128.57(6), C16–Ge1–N1 102.84(7), C16–Ge1–N2 102.38(7), N1–Ge1–N2 66.23(6), Ge1–N1–C5 92.3(1), Ge1–N2–C5 92.6(1), N1–C5–N2 108.9(2).

Nuestra siguiente prueba fue con el precursor de paladio $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-metalilo})_2]$ (Esquema 35). De nuevo, la reacción se llevó a cabo en tolueno a temperatura ambiente y, tras 2 h de reacción, los compuestos de partida habían desaparecido por completo. La suspensión amarilla inicial se volvió más oscura debido a la formación de un sólido negro, posiblemente paladio(0), que se pudo eliminar por filtración, aislándose así el compuesto monómero $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-metalilo})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**2.3**) con un 72 % de rendimiento. No se pudieron obtener cristales adecuados para caracterizarlo por DRX; sin embargo, su composición y estructura se pudieron deducir gracias a una combinación de datos analíticos y espectroscópicos. En el espectro de RMN de ^1H de **2.3**, el grupo 2-metilalilo muestra cinco señales, 4.48 (s, a, 1 H), 3.53

(s, a, 1 H), 3.33 (s, a, 1 H), 2.13 (s, a, 1 H), 1.60 (s, a, 3 H), lo que indica que tanto los hidrógenos *sin* como los *anti* no son equivalentes, tal y como se espera para un ligando η^3 -alilo en un complejo de paladio(II) asimétrico. Además, la anchura de estas señales podría indicar la existencia de un proceso dinámico, que posiblemente será la rotación del ligando alilo.¹⁰⁵ A diferencia de lo observado con **2.1** y **2.2**, los grupos N^tBu no son equivalentes, 1.15 (s, 9 H), 1.09 (s, 9H), lo que indica que el giro del ligando en torno al enlace Ge–Pd está impedido. Por último, destacar que sólo se conocen cuatro complejos del tipo [PdCl(η^3 -alilo)(TP)], los cuales contienen un silileno,^{40d} un estannileno^{16j,64g} o un plumbileno,^{16j} siendo **2.3** el primer derivado con un germileno.



Esquema 35. Síntesis de los complejos **2.3**

Por último, probamos los precursores de rutenio(II) [Ru₂Cl₂(μ -Cl)₂(η^6 -cim)₂] e iridio(III) [Ir₂Cl₂(μ -Cl)₂(η^5 -Cp*)₂]. Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno a temperatura ambiente, se dejaron agitar durante 30 min y dieron lugar de modo cuantitativo los complejos monómeros [RuCl₂(η^6 -cim){Ge(^tBu₂bzam)^tBu}] (**2.4**) e [IrCl₂(η^5 -Cp*){Ge(^tBu₂bzam)^tBu}] (**2.5**) (Esquema 36). Ambos complejos pudieron ser caracterizados por DRX de monocristal. La estructura molecular del complejo de rutenio **2.4** (Figura 15) muestra la característica geometría de banqueta de tres patas observada en otros complejos [RuCl₂(η^6 -areno)L] (L = ligando dador de dos electrones). La distancia del enlace Ru–Ge, 2.4338(5) Å, está en el límite alto del rango de distancias Ru–Ge, 2.2821(6)–2.4363(7) Å, encontrado para complejos de rutenio que contienen germilenos como ligandos terminales y que han sido caracterizados por DRX.^{48e,71a,103a,106} El plano definido por el carbono cuaternario del fragmento Ge^tBu, el átomo de Ge y el de Ru divide aproximadamente en dos partes iguales el ángulo Cl–Ru–Cl, minimizando así posibles impedimentos estéricos. La conformación de **2.4** en estado sólido no es la misma que en disolución, puesto que en su espectro de RMN de ¹H sólo se observa una señal para los dos grupos N^tBu, 1.18 (s, 18 H), y dos señales para los cuatro H del anillo de *p*-cimeno, 5.52 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 5.38 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H), lo que indica libre giro del ligando *p*-cimeno. Merece la pena destacar que, en los complejos existentes del tipo [RuCl₂(η^6 -areno)(TP)], el TP en un estannileno.^{64g,107}

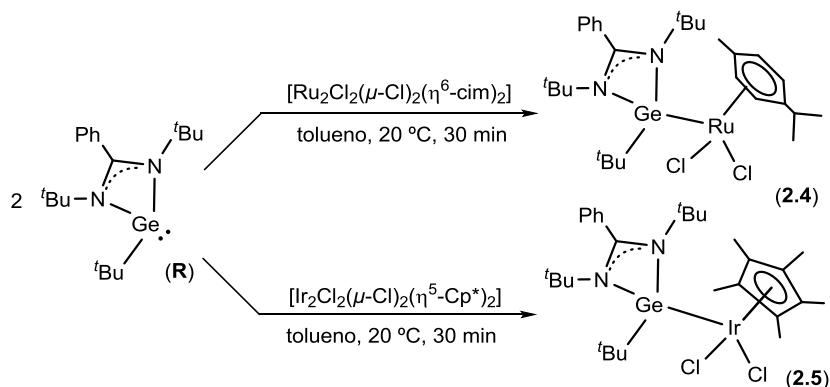
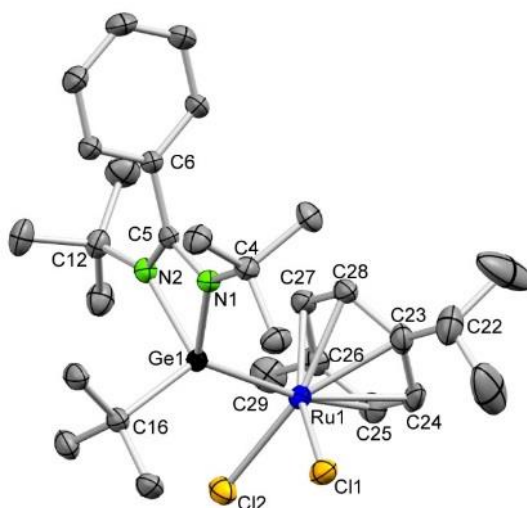
Esquema 36. Síntesis de los complejos **2.4** y **2.5**

Figura 15. Estructura molecular del compuesto **2.4** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$): Ru1–Ge1 2.4338(5), Ru1–Cl1 2.408(1), Ru1–Cl2 2.407(1), Ru1–C23 2.204(4), Ru1–C24 2.252(4), Ru1–C25 2.264(4), Ru1–C26 2.229(4), Ru1–C27 2.177(4), Ru1–C28 2.165(4), C–C(areno)_{av} 1.41(3), C22–C23 1.507(8), C26–C29 1.527(7), Ge1–C16 2.029(4), Ge1–N1 1.989(3), Ge1–N2 2.006(3), N1–C4 1.488(5), N1–C5 1.326(5), N2–C5 1.330(5), N2–C12 1.487(5), C5–C6 1.496(5); Ru1–Ge1–N1 118.54(9), Ru1–Ge1–N2 119.05(9), C16–Ge1–Ru1 129.6(1), C16–Ge1–N1 103.5(2), C16–Ge1–N2 102.3(2), N1–Ge1–N2 65.8(1), Ge1–N1–C5 92.7(2), Ge1–N2–C5 91.8(2), N1–C5–N2 109.7(3).

La estructura molecular del complejo de iridio **2.5** se muestra en la Figura 16, la cual puede ser descrita a partir de la estructura de **2.4** reemplazando el fragmento “Ru(η^6 -areno)” por “Ir(η^5 -

Cp*)". En **2.5**, el plano definido por el carbono cuaternario del fragmento Ge^tBu, el átomo de Ge y el de Ru divide aproximadamente en dos partes iguales el ángulo Cl–Ir–Cl, lo que otorga a la molécula una simetría C_s. La distancia del enlace Ir–Ge, 2.4203(3) Å, es más larga que las encontradas en los otros complejos de iridio que contienen germilenos terminales y que han sido caracterizados mediante DRX.^{103b,108} Como cabe esperar, el RMN de ¹H confirma la simetría de **2.5** también en disolución, dado que los dos grupos N^tBu son equivalentes, 1.18 (s, 18 H). Cabe destacar que **2.5** es el primer complejo de fórmula [IrCl₂(η⁵-Cp*)(TP)] que se ha descrito.

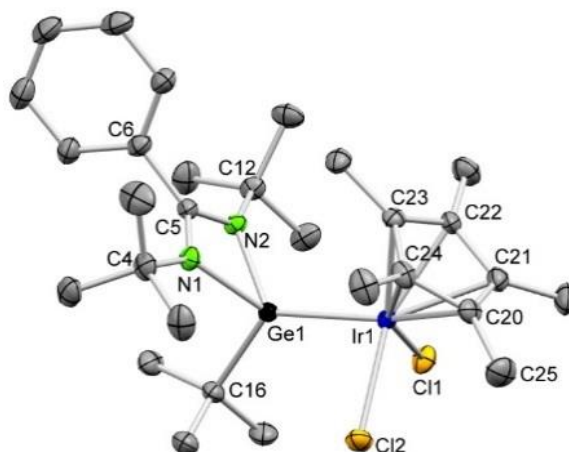


Figura 16. Estructura molecular del compuesto **2.5** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Ir1–Ge1 2.4203(3), Ir1–Cl1 2.4009(7), Ir1–Cl2 2.4184(7), Ir1–C20 2.248(3), Ir1–C21 2.248(3), Ir1–C22 2.165(3), Ir1–C23 2.156(3), Ir1–C24 2.167(3), C–C(Cp*)_{av} 1.44(2), C20–C25 1.493(5), Ge1–C16 2.025(3), Ge1–N1 2.002(2), Ge1–N2 1.992(2), N1–C4 1.485(4), N1–C5 1.333(4), N2–C5 1.326(4), N2–C12 1.488(4), C5–C6 1.498(4); Ir1–Ge1–N1 121.38(7), Ir1–Ge1–N2 120.58(7), C16–Ge1–Ir1 126.63(8), C16–Ge1–N1 102.1(1), C16–Ge1–N2 104.0(1), N1–Ge1–N2 65.7(1), Ge1–N1–C5 92.3(2), Ge1–N2–C5 92.9(2), N1–C5–N2 109.1(2).

Pruebas de estabilidad de los complejos

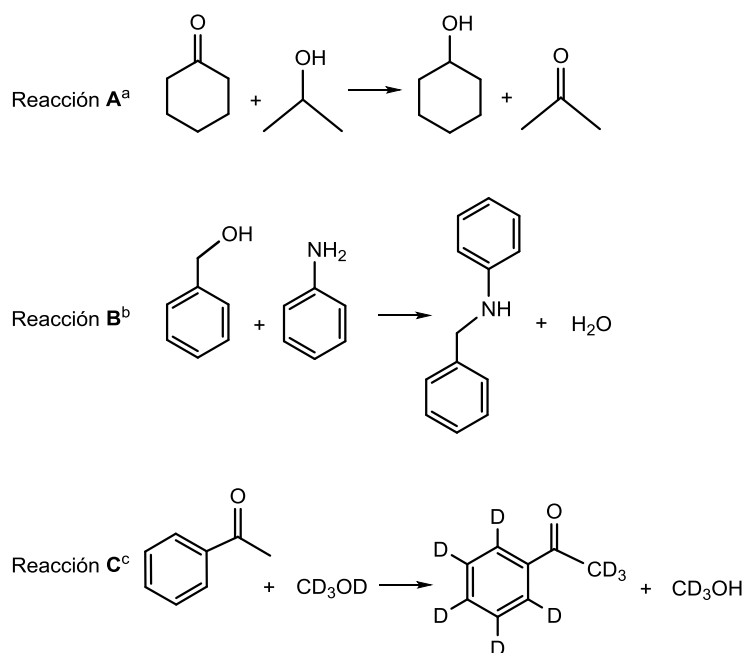
Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, la síntesis de los complejos **2.1–2.5** tenía como finalidad su aplicación en catálisis homogénea. Teniendo en cuenta que, en una reacción catalítica en disolución, la concentración del catalizador es muy pequeña y puesto que es sabido que los complejos M–TP tienen tendencia a reaccionar tanto con el oxígeno⁴¹ como con la humedad,⁴⁰ incluso pequeñas trazas de agua y oxígeno presentes en sustratos y disolventes cuidadosamente secados y desoxigenados podrían degradar un porcentaje muy significativo del catalizador. Por esta razón, decidimos evaluar en primer lugar la estabilidad de estos complejos frente a su hidrólisis. Para ello, se dejaron al aire durante una semana muestras sólidas de los

complejos **2.1–2.5** y, también, disoluciones en tolueno de los mismos durante un día. En el caso de las disoluciones, se observó la formación de una cantidad de sólido variable en todos los casos. Después de evaporar el disolvente en la línea de vacío, los residuos resultantes fueron analizados por RMN de ^1H , lo que demostró la total desaparición de los complejos **2.1**, **2.2** y **2.3** y que **2.4** y **2.5** eran las especies mayoritarias en sus muestras respectivas. Por otro lado, las muestras sólidas apenas presentaron descomposición tras una semana al aire, con la excepción del complejo de iridio(I) **2.2**, el cual apareció acompañado por otros productos en proporción considerable (análisis por RMN de ^1H). La naturaleza de las especies fruto de la descomposición (tanto de los ensayos en estado sólido como en disolución) no fue investigada en detalle, aunque sí se puede confirmar la presencia de benzamidina, $^t\text{Bu}_2\text{bzamH}$, en algunas muestras (Figura 4.2.10 en el anexo I).¹⁰⁹ Tras comprobar que los complejos **2.4** y **2.5** eran los más estables, decidimos evaluar si estos se degradarían en un disolvente prático al aire. Para ello, se dejaron al aire disoluciones de **2.4** y **2.5** en alcohol isopropílico durante un día, ensayo que reveló (análisis por RMN de ^1H : Figura 4.2.11 en el anexo I) que ambos complejos apenas habían sufrido procesos de descomposición.¹⁰⁹ Por lo tanto, de los cinco complejos sintetizados, **2.4** y **2.5** demostraron ser lo suficientemente estables en disolución como para investigar su capacidad como catalizadores.

Estudios catalíticos

La alta estabilidad observada para los complejos **2.4** y **2.5** en disolución, incluso en alcohol isopropílico, nos impulsó a investigar su actividad como catalizadores en reacciones que utilizan alcoholes como disolventes o como sustratos, lo que nunca se había llevado a cabo con complejos M-TP por la baja estabilidad que se les atribuye. Teniendo en cuenta que complejos análogos a **2.4** y **2.5** provistos de un CNH como ligando neutro son catalizadores efectivos, por ejemplo, en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas con alcoholes,¹¹⁰ en alquilación de aminas con alcoholes¹¹¹ y en reacciones de intercambio de H/D entre sustratos orgánicos y fuentes de deuterio,¹¹² decidimos estudiar la hidrogenación por transferencia de ciclohexanona con isopropanol (reacción A), la N-alquilación de anilina con alcohol bencílico (reacción B) y la deuteración de la acetofenona con metanol- d_4 (reacción C) (Esquema 37).

Las reacciones de hidrogenación por transferencia (reacción A) se llevaron a cabo en isopropanol a 50 °C, con una carga de catalizador de 2 mol %. Las conversiones obtenidas están representadas en la Tabla 2 donde se puede observar que, en ausencia de aditivos, el complejo **2.4** convirtió el 55% de la ciclohexanona en ciclohexanol después de un día (entrada 1), mientras que el precursor metálico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-cim})_2]$ no mostró conversión alguna (entrada 2). El complejo **2.5** demostró ser mucho más activo, llegando al 99 % de conversión en 90 min (91 % de conversión en 15 min; entrada 3), siendo considerablemente más rápido que su precursor



Esquema 37. Reacciones catalíticas estudiadas. ^a2 mol % cat, ⁱPrOH, 50 °C. ^b1 mol % cat, tolueno, 110 °C. ^c2 mol % cat, CD₃OD, 110 °C.

Tabla 2. Resultados de las reacciones de hidrogenación por transferencia^a

entrada	catalizador	tiempo	conversión (%)
1	2.4	15 min	0
		90 min	19
		24 h	55
2	[Ru ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂ (η ⁶ -cim) ₂]	90 min	0
		24 h	0
3	2.5	15 min	91
		90 min	>99
4	[Ir ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂ (η ⁵ -Cp*) ₂]	90 min	39
		24 h	>99
5	2.4 + 3 AgOTf	90 min	0
6	2.5 + 3 AgOTf	90 min	0

^a2 mol % cat, 50 °C, isopropanol. Las conversiones fueron determinadas por RMN de ¹H usando un estándar interno.

(entrada 4). Nos propusimos entonces aumentar la eficiencia de nuestros complejos, por lo que añadimos AgOTf para facilitar la salida de los ligandos cloruros y activar así el catalizador. Sin embargo, en ambos casos se observó una desactivación completa del catalizador (entradas 5 y 6). Es destacable la actividad catalítica del complejo **2.5**, dado que, al contrario de lo que sucede normalmente con complejos análogos con CNHs,¹¹⁰ no requiere la presencia de una base ni de un abstractor de halogenuros.

Generalmente, solo no se requiere base cuando el proceso transcurre a través de un mecanismo bifuncional donde cooperan metal y ligando, ya que uno de los grupos dadores del ligando (p. ej., usando quelatos tipo amina)¹¹³ actúa como centro básico. El grupo de Peris ha publicado que complejos de tipo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CNH})]$ también son capaces de hidrogenar cetonas e iminas en ausencia de base, aunque requieren de la presencia de AgOTf en exceso para activar el catalizador.^{110j} El diseño de catalizadores para la reacción de transferencia de hidrógeno en ausencia de base es de gran importancia, ya que la adición de base hace que la reacción no sea viable cuando el sustrato es sensible a la presencia de la misma.

Las reacciones de N-alquilación (reacción B) se llevaron a cabo en tolueno a 110 °C, con una carga de catalizador de 1 mol %. Ambos complejos, **2.4** y **2.5**, fueron más activos que sus correspondientes precursores metálicos en ausencia de aditivos (Tabla 3; entradas 1 y 3 frente a entradas 2 y 4, respectivamente). Aun así, comprobamos que **2.4** y **2.5** son mucho más lentos que sus complejos análogos con CNHs.¹¹¹ De hecho, empleando el complejo **2.4** se alcanzó una conversión del 30% tras 4 días y empleando el complejo **2.5** se alcanzó el 95% después de 7 días. Esto puede ser atribuido al impedimento estérico alrededor del centro metálico debido al gran volumen del germileno, lo cual también ha justificado la baja actividad observada en reacciones de borilación C-H de arenos catalizadas por complejos pincers LCL, donde L es un amidinatosilileno o -germileno.^{47d} Cabe destacar la diferencia de actividad de ambos complejos: mientras que **2.4** parece que se desactiva (dado que la conversión a las 48 h es similar a la de 4 días; entrada 1), el complejo de iridio **2.5** llega, aunque lentamente, a la conversión completa (entrada 3). Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos en pruebas de estabilidad térmica realizadas con ambos complejos, en las que sus disoluciones fueron calentadas en tolueno a 110 °C durante 24 h. En el caso del derivado de iridio **2.5**, el RMN de ¹H no mostró ningún tipo de descomposición ni evolución hacia otros productos; sin embargo, el complejo de rutenio **2.4** evolucionó cuantitativamente al derivado $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-tolueno})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$, en el que el $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ de **2.4** ha sido desplazado por un molécula de tolueno (Figura 4.2.12 en el anexo 1).¹⁰⁹ Aunque es de esperar que la actividad catalítica del derivado $\eta^6\text{-tolueno}$ sea comparable a la de **9**,^{111a} puede que éste sea menos estable, ya que se conoce que la labilidad de los arenos en complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{CNH})]$ aumenta cuanto menos sustituidos estén esos arenos.^{110f}

Tabla 3. Resultados de las reacciones de N-alquilación^a

entrada	catalizador	tiempo	conversión (%)
1	2.4	24 h	18
		48 h	22
		4 días	30
2	[Ru ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂ (η ⁶ -cim) ₂]	24 h	4
		48 h	15
3	2.5	24 h	31
		48 h	52
		4 días	76
		7 días	95
4	[Ir ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂ (η ⁵ -Cp*) ₂]	24 h	3
		48 h	5
5	2.4 + 3 AgOTf	24 h	1
6	2.5 + 3 AgOTf	24 h	15

^a1 mol % cat, 110 °C, tolueno. Las conversiones fueron determinadas por RMN de ¹H usando un estándar interno.

Con la finalidad de mejorar las actividades catalíticas observadas, decidimos llevar a cabo las reacciones de N-alquilación en presencia de AgOTf. Sin embargo, al igual que ocurrió en las reacciones de hidrogenación por transferencia, las conversiones decrecieron drásticamente (entradas 5 y 6). No tenemos una explicación para justificar por qué la adición de AgOTf inhibe las reacciones A y B, pero se han descrito casos similares. Por ejemplo, el grupo de O'Connor publicó que la reducción de acetofenona catalizada por complejos de tipo [IrCl(Cp*)(piridilsulfonamida)] llega a conversiones del 63% en ausencia de AgOTf y se reduce a un 3% en presencia de la sal de plata.^{113a}

Por último, teniendo en cuenta la mayor actividad catalítica mostrada por el complejo de iridio **2.5** y que la mayoría de las reacciones de intercambio H/D son catalizadas por complejos de iridio,¹¹⁴ decidimos probar únicamente **2.5** en la reacción C, la cual se llevó a cabo en metanol-*d*₄ a 110 °C, con una carga de catalizador de 2 mol %. Tras 24 h de reacción, el complejo **2.5** consiguió intercambios de H por D en las posiciones *meta* y *para* del anillo de la acetofenona con conversiones más altas que utilizando el precursor metálico [Ir₂Cl₂(μ-Cl)₂(η⁵-Cp*)₂], mientras que el grado de deuteración en la posición *orto* y en el metilo, es similar con ambos complejos (Tabla 4; entradas 1 y 2). Realizando la misma reacción en ausencia de catalizador (blanco), se alcanzó un 59% de deuteración en el grupo metilo, pero no se observó deuteración en el anillo aromático. Esto indica claramente que la deuteración del anillo es un proceso que requiere de catalizador, mientras que la deuteración del metilo resulta de la existencia de un equilibrio ceto-

enólico, el cual se inhibe en presencia del complejo metálico. Para esta reacción, la adición de AgOTf tuvo un efecto positivo (entrada 3), incrementando la incorporación de deuterio en el metilo con respecto a lo observado en el blanco. En el caso de los H del anillo, el grado de deuteración no se vio alterado con respecto al obtenido usando sólo **2.5**. En general, la actividad catalítica del complejo **2.5** en la deuteración de acetofenona con metanol- d_4 es comparable a la observada con complejos análogos del tipo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CNH})]$ bajo condiciones de reacción similares.^{112c}

Tabla 4. Resultados de las reacciones de intercambio H/D

entrada	catalizador	tiempo	conversión (%)
1	2.5	24 h	30 (<i>Me</i>)
			32 (<i>orto</i>)
			85 (<i>meta</i>)
			82 (<i>para</i>)
2	$[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$	24 h	32 (<i>Me</i>)
			37 (<i>orto</i>)
			35 (<i>meta</i>)
			32 (<i>para</i>)
3	2.5 + 3 AgOTf	24 h	78 (<i>Me</i>)
			38 (<i>orto</i>)
			84 (<i>meta</i>)
			84 (<i>para</i>)

^a2 mol % cat, 110 °C, CD₃OD. Las conversiones fueron determinadas por RMN de ¹H usando un estándar interno.

Conclusiones

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de cinco complejos de metales de transición que contienen el germileno **R** (**2.1–2.5**), que han sido preparados utilizando dímeros metálicos de rodio(I), iridio(I), paladio(II), rutenio(II) e iridio(III) como precursores. Es importante destacar que, a pesar del importante papel que la familia de complejos del tipo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CNH})]$ está tomando en el campo de la catálisis moderna,^{110–112,114} no existen complejos para este propósito que contengan TPs como ligandos.

Cabe destacar que los derivados de rutenio(II) (**2.4**) e iridio(III) (**2.5**) han demostrado ser muy estables frente a la hidrólisis del germileno, probablemente como consecuencia de la protección estérica proporcionada por los grupos ^tBu al átomo de germanio^{48e} y por la saturación (18 electrones) del átomo M. Esto permitió la evaluación de su actividad catalítica en procesos

catalíticos que, como consecuencia de la tradicional baja estabilidad de los complejos M–TP en disolventes próticos, nunca habían sido investigados usando complejos M–TP como precursores catalíticos.

La actividad catalítica presentada por estos dos compuestos es claramente superior a la obtenida utilizando los precursores metálicos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-cim})_2]$ y $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]$, lo que avala la importancia del ligando germileno. Por otro lado, salvo en el caso de la hidrogenación por transferencia de ciclohexanona catalizada por el complejo **2.5**, el resto de resultados (tanto con el complejo **2.4** como con el **2.5**) no son destacables si los comparamos con los obtenidos por derivados análogos que contienen CNHs. Sin embargo, este trabajo ha demostrado por primera vez que se pueden usar complejos M–TP, tradicionalmente considerados como muy inestables al aire y a la humedad, como catalizadores en reacciones que involucran alcoholes como disolventes o como sustratos.

2.3 Capítulo 3. Preparación de complejos de tipo rutenio-alquilideno, análogos a los catalizadores de Grubbs, y aplicaciones en metátesis de olefinas

La aparición a principios de los años 90 de la metátesis de olefinas con complejos alquilideno de rutenio *trans*-[RuCl₂(CHPh)(PR₃)₂], conocidos como catalizadores de Grubbs de primera generación (Grubbs-I, Figura 17),¹¹⁵ impulsó el uso de estos catalizadores en síntesis orgánica y química de polímeros.¹¹⁶ La estabilidad y actividad catalítica inicial fue mejorada con los catalizadores de Grubbs de segunda generación, *trans*-[RuCl₂(CHPh)(CNH)(PR₃)₂] (Grubbs-II, Figura 17), que surgen de la sustitución de uno de los fosfanos por un CNH.^{7d,e} Esta mejora se atribuye a que los CNHs tienen: *i*) una mayor capacidad dadora, lo que hace que estén muy unidos al átomo metálico, *ii*) un gran volumen, lo que proporciona una mayor protección estérica al metal. Estas características consiguen que la velocidad de descomposición del catalizador sea menor, además de aumentar la afinidad de las especies intermedias de rutenio coordinativamente insaturadas por sustratos alqueno π -aceptores.

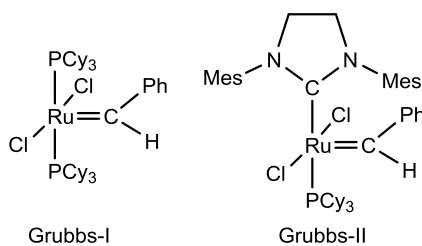


Figura 17. Ejemplos representativos de los catalizadores de Grubbs de primera (Grubbs-I) y segunda (Grubbs-II) generación

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente en esta tesis doctoral, se ha demostrado recientemente que algunos TPs, concretamente sililenos y germilenos estabilizados por dadores de tipo D-TP_{intra}, son también ligandos muy dadores,^{46a,47,48} incluso más que los CNHs.⁴⁸

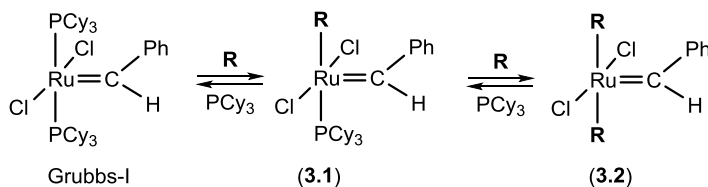
Considerando todos los aspectos descritos anteriormente, nos planteamos la síntesis de los primeros complejos alquilideno de rutenio(II), análogos a los de Grubbs, que en lugar de fosfanos y/o CNHs, contengan TPs muy básicos como ligandos, para posteriormente evaluar su actividad catalítica en metátesis de olefinas. Hasta donde sabemos, la preparación de este tipo de complejos solo se ha intentado una vez: Hill y colaboradores hicieron reaccionar el complejo *trans*-[RuCl₂(CHPh)(PCy₃)₂] (Grubbs-I; Figura 17) con el silileno no estabilizado 1,3-bis(tertbutil)-2-silaimidazol-2-ilideno, Si(N^tBu)₂C₂H₂, pero en lugar de obtener el producto de sustitución del

fosfano, aislaron el producto de sustitución del alquilideno *trans*-[RuHCl-Si(N^tBu)₂C₂H₂](PCy₃)₂].¹¹⁷

Síntesis de los complejos

Uno de los métodos más habituales para la preparación de catalizadores de Grubbs de segunda generación consiste en la sustitución de una de las fosfinas presentes en los de primera generación por CNHs.^{7d,c}

Conocida la gran capacidad dadora del germileno **R**,^{48e} que es mayor que la de fosfinas trialquílicas, este se hizo reaccionar con el complejo *trans*-[RuCl₂(CHPh)(PCy₃)₂] (**Grubbs-I**), en relación molar 1:1 y a temperatura ambiente. Tras 1 h, esta reacción dio lugar a una mezcla de los tres complejos indicados en el Esquema 38, que no se pudieron separar. Sin embargo, cuando la reacción se hizo en relación 1:2.3 (**Grubbs-I**:**R**), se obtuvo únicamente el derivado disustituido *trans*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂zam)^tBu₂}] (**3.2**), que fue aislado con un rendimiento del 82 %. Sus espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} son sencillos, ya que las señales de los ligandos germileno presentan un singlete para los grupos metilo de los fragmentos Ge^tBu y otro singlete para los de los fragmentos N^tBu, lo cual indica que ambos ligandos son equivalentes y que hay libre giro alrededor de los enlaces Ge–Ru. Por otro lado, las señales del grupo CH del fragmento bencilideno Ru=CH aparecen a desplazamientos químicos altos (δ_{H} 20.43 (s) y δ_{C} 290.0 ppm en C₆D₆), valores similares a los observados para el precursor **Grubbs-I** (δ_{H} 20.02 (s) y δ_{C} 294.7 ppm en CD₂Cl₂).^{115a,b}



Esquema 38. Equilibrios resultantes de la reacción de **Grubbs-I** con **R**

La estructura de DRX de **3.2** se muestra en la Figura 18. El átomo de Ru está en el centro de una pirámide de base cuadrada distorsionada, donde el bencilideno ocupa la posición apical y los cloruros y los germilenos están en los vértices de la base manteniendo una disposición *trans* entre ellos. El átomo de Ru está 0.212(1) Å desviado de la base hacia el grupo bencilideno. Todos los parámetros geométricos de **3.2** son muy parecidos a los ya publicados para derivados del tipo *trans*-[RuCl₂(CHPh)L₂] (L = fosfina o CNH).^{115a,b,118} La distancia Ru–C_{carbónico} es 1.845 Å, que está en el límite superior del rango de distancias Ru–C conocidas para complejos similares, 1.818(4) a 1.845(2),^{115a,b,118} siendo ligeramente más larga que la observada en **Grubbs-I**, 1.841(2) Å.^{118c} Las

distancias Ru–Ge, 2.4575(9) y 2.5043(9) Å, son más largas que las conocidas para los otros complejos de rutenio que contienen germilenos como ligandos terminales y que han sido caracterizados por DRX.^{48c,71a,c,103a,106a-e}

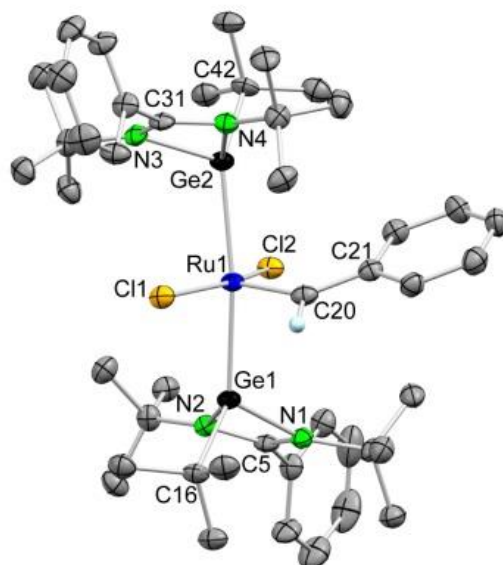
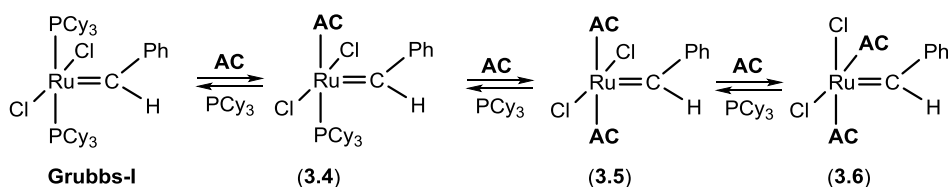


Figura 18. Estructura molecular del compuesto **3.2** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad salvo el correspondiente al C20). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Ru1–C20 1.845(7), Ru1– Cl1 2.408(2), Ru1–Cl2 2.392(2), Ru1–Ge1 2.4575(9), Ru1–Ge2 2.5043(9), C5–N1 1.339(9), C5–N2 1.331(8), C16–Ge1 2.014(7), C20–C21 1.45(1), C31–N3 1.326(9), C31–N4 1.333(9), C42–Ge2 2.024(7), Ge1–N1 1.976(5), Ge1–N2 1.977(6), Ge2–N3 1.984(5), Ge2–N4 1.971(6), C20–Ru1–Cl1 90.8(2), C20–Ru1–Cl2 107.1(2), C20–Ru1–Ge1 89.2(2), C20–Ru1–Ge2 99.3(2), Cl1–Ru1–Ge1 90.06(5), Cl1–Ru1–Ge2 89.91(5), Cl2–Ru1–Cl1 161.88(6), Cl2– Ru1–Ge1 87.46(5), Cl2–Ru1–Ge2 89.94(5), Ge1–Ru1–Ge2 171.55(3).

Teniendo en cuenta que los complejos bis(CNH) *trans*-[RuCl₂(CHPh)(CNH)₂] son, por lo general, menos activos en metátesis de olefinas que los derivados mixtos de tipo CNH–fosfano,^{7d,e} nos propusimos buscar una vía de síntesis para preparar un derivado mixto TP–fosfano con nuestro germileno (complejo **3.1** en el Esquema 38). Para ello, tomamos como referencia una publicación que describe la formación del complejo CNH–fosfano *trans*-[RuCl₂(CHPh)(SIMes)(PCy₃)] mediante la reacción del derivado bis(CNH) *trans*-[RuCl₂(CHPh)(SIMes)₂] (SIMes = 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno) con **Grubbs-I** a 70 °C,^{118g} e hicimos reaccionar **3.2** con **Grubbs-I** con la intención de obtener **3.1** como único producto. Sin embargo, aunque se observó claramente la formación de **3.1**, incluso a temperatura ambiente, cantidades significativas de **3.2** y de **Grubbs-I** sin reaccionar seguían presentes en el medio de reacción, por lo que, de nuevo, la purificación de **3.1** no fue posible (Figura 4.3.4 en el anexo I).

También intentamos su síntesis utilizando los complejos $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{piridina})_n]$ ($n = 1, 2$),¹¹⁹ que son precursores más lábiles, pero estas pruebas tampoco resultaron satisfactorias.

Continuando con nuestro objetivo de conseguir un derivado mixto, y teniendo en cuenta que se ha descrito que la formación de derivados bis(CNH) a partir de **Grubbs-I** depende de las propiedades estéricas y electrónicas de los CNHs,^{118g,120} nos propusimos utilizar otros germilenos con características diferentes a las de **R**. En concreto, probamos con $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$, ya visto en el capítulo 1, y $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (**AC**), germileno que no se conocía y que preparamos por reacción de $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}$ con $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$. En el caso del clorogermileno no se observó reacción con **Grubbs-I**, ni siquiera calentando a 60 °C durante 18 h, lo que indica su baja basicidad. Sin embargo, **AC** reaccionó a temperatura ambiente con **Grubbs-I**, dando lugar, tras 1 h (en relación 1:1 molar) a la mezcla de los complejos indicada en el Esquema 39, que no se pudieron separar. Cuando la reacción se hizo en relación 1:2.3 (**Grubbs-I**:**AC**) se obtuvo únicamente el derivado disustituido *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2]$ (**3.6**), que fue aislado como un compuesto puro con un rendimiento del 89 %.



Esquema 39. Equilibrios resultantes de la reacción de **Grubbs-I** con **AC**

La estructura de DRX de **3.6** se muestra en la Figura 19. El átomo de Ru está en un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada, igual que sucede en el complejo **3.2**, donde el bencilideno ocupa la posición apical. Sin embargo, en este caso, los cloruros y los germilenos se encuentran en los vértices de la base manteniendo una disposición *cis* entre ellos. El átomo de rutenio está 0.269(2) Å desviado del plano de la base hacia el grupo bencilideno. Por otro lado, el ligando bencilideno, que tiene su grupo fenilo próximo a los ligandos cloruro, tiene su carbono carbénico (C20) notablemente desplazado hacia los germilenos (los ángulos C20–Ru–C11 y C20–Ru–C12 son aproximadamente 30° más grandes que los ángulos C20–Ru–Ge1 y C20–Ru–Ge2). La molécula tiene una simetría aproximada C_s , con el plano de simetría definido por los átomos del grupo bencilideno. Las distancias Ru–Ge, 2.3876(5) Å y 2.3904(5) Å, son más parecidas entre ellas de lo que lo son en **3.2**, 2.4575(9) Å y 2.5043(9) Å, además de claramente más cortas. Esto indica que, entre otros factores, el carácter electrón-atractor de los cloruros fortalece los enlaces Ru–Ge situados *trans* a los mismos. La distancia Ru–C, 1.862(4) Å, es ligeramente más larga que la misma distancia en **3.2**, pero está dentro del rango de distancias Ru–C publicadas para compuestos análogos con una configuración *cis*.^{118i,f,121–123} Sus espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, al igual que

los del complejo **3.2**, son sencillos. Sin embargo, en este caso, aunque los dos germilenos son equivalentes (se observa un solo paquete de señales englobando a los dos ligandos), los grupos N^tBu de cada fragmento amidinato no lo son, lo que indica que la simetría aproximada C_s observada en estado sólido también se mantiene en disolución y que no hay libre giro alrededor de los enlaces Ge–Ru.

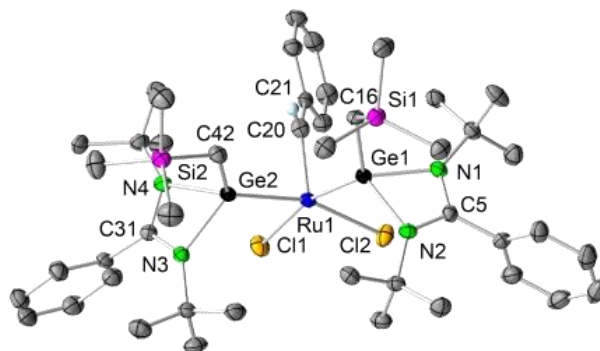


Figura 19. Estructura molecular del compuesto **3.6** (los elipsoides térmicos están representados al 35 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad salvo el correspondiente al C20). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Ru1–C20 1.862(4), Ru1– Cl1 2.406(1), Ru1–Cl2 2.385(1), Ru1–Ge1 2.3876(5), Ru1–Ge2 2.3904(5), C5–N1 1.313(5), C5–N2 1.341(5), C16–Ge1 1.989(4), C16–Si1 1.869(4), C20–C21 1.466(6), C31–N3 1.345(5), C31–N4 1.318(5), C42–Ge2 1.967(4), C42–Si2 1.872(5), Ge1–N1 1.974(4), Ge1–N2 1.990(3), Ge2–N3 1.964(3), Ge2–N4 1.980(3), C20–Ru1–Cl1 115.1(1), C20–Ru1–Cl2 111.7(1), C20–Ru1–Ge1 83.3(1), C20–Ru1–Ge2 84.0(1), Cl1–Ru1–Ge1 86.27(3), Cl1– Ru1–Ge2 160.95(3), Cl2–Ru1–Cl1 86.24(4), Cl2–Ru1–Ge1 165.03(3), Cl2–Ru1–Ge2 86.65(3), Ge1–Ru1–Ge2 96.37(2).

Por otro lado, las señales del CH del fragmento bencilideno aparecen a desplazamientos químicos mucho más bajos que en **3.2** (δ_H 14.94 (s) y δ_C 277.6 ppm en C_6D_6). Debe tenerse en cuenta que el desplazamiento químico del hidrógeno Ru=CH es un buen indicador de la estereoquímica en este tipo de sistemas, ya que, para complejos de tipo *trans*-[RuCl₂(CHAr)LL'] (L = fosfano o CNH, con L = L' o L ≠ L'),^{115a,b,118,121,124,125} este está entre 19 y 21 ppm, mientras que para análogos de tipo *cis*, este está entre 15 y 17 ppm aproximadamente.^{118f,i,121–123}

Por otro lado, llama la atención que los complejos **3.2** y **3.6** tengan estructuras diferentes a pesar de que los dos germilenos son relativamente similares en cuanto a basicidad y tamaño (R es ligeramente más voluminoso que AC). Decidimos entonces, comparar la estabilidad termodinámica de los estereoisómeros *trans* y *cis* derivados de los ligandos R y AC (*trans*-**3.2** y *cis*-**3.3**, *trans*-**3.5** y *cis*-**3.6**; Figura 20). Para ello, se optimizaron las estructuras moleculares de estos cuatro complejos mediante cálculos DFT. Estos estudios teóricos indicaron que para [RuCl₂(CHPh)R₂], el isómero *trans* (**3.2**) es 8.9 kcal/mol más estable que el isómero *cis* (**3.3**), mientras que para [RuCl₂(CHPh)(AC)₂], el isómero *trans* (**3.5**) es 2.9 kcal/mol menos estable que

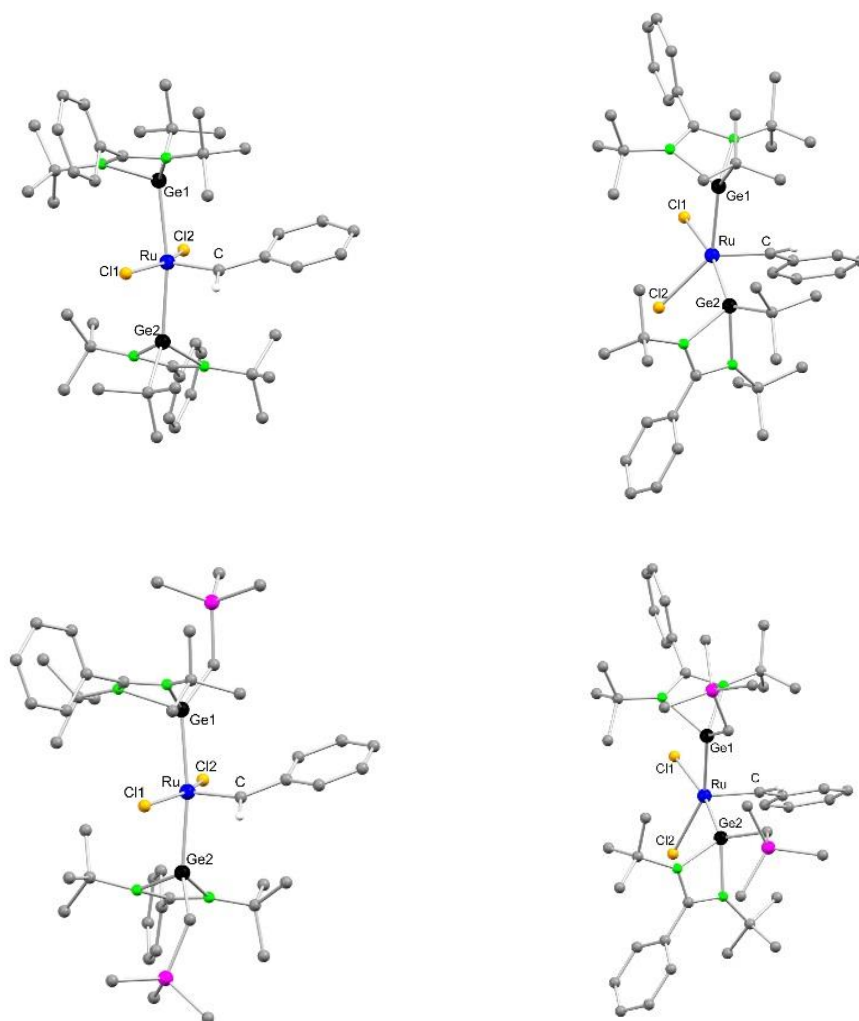


Figura 10. Estructuras moleculares optimizadas mediante cálculos DFT de los complejos **3.2** (arriba, izquierda), **3.3** (arriba, derecha), **3.5** (abajo, izquierda) y **3.6** (abajo, derecha). En todos los casos, los átomos de H han sido omitidos por claridad salvo el correspondiente al átomo de carbono carbénico. Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Complejo **3.2**: Ru–Cl1 2.444, Ru–Cl2 2.442, Ru–Ge1 2.497, Ru–Ge2 2.460, Ru–C 1.825, C–Ru–Ge1 99.4, C–Ru–Ge2 90.6, C–Ru–Cl1 89.6, C–Ru–Cl2 109.4, Cl1–Ru–Cl2 160.8, Ge1–Ru–Ge2 170.0, Cl1–Ru–Ge2 89.5, Cl2–Ru–Ge1 89.3. Complejo **3.3**: Ru–Cl1 2.428, Ru–Cl2 2.417, Ru–Ge1 2.397, Ru–Ge2 2.458, Ru–C 1.850, C–Ru–Ge1 86.4, C–Ru–Ge2 83.9, C–Ru–Cl1 103.8, C–Ru–Cl2 132.8, Cl1–Ru–Cl2 83.9, Ge1–Ru–Ge2 105.3, Cl1–Ru–Ge2 167.7, Cl2–Ru–Ge1 140.8. Complejo **3.5**: Ru–Cl1 2.438, Ru–Cl2 2.44, Ru–Ge1 2.473, Ru–Ge2 2.450, Ru–C 1.823, C–Ru–Ge1 96.3, C–Ru–Ge2 92.2, C–Ru–Cl1 92.3, C–Ru–Cl2 108.5, Cl1–Ru–Cl2 159.0, Ge1–Ru–Ge2 171.5, Cl1–Ru–Ge2 85.5, Cl1–Ru–Ge2 87.6. Complejo **3.6**: Ru–Cl1 2.423, Ru–Cl2 2.420, Ru–Ge1 2.389, Ru–Ge2 2.390, Ru–C 1.847, C–Ru–Ge1 86.8, C–Ru–Ge2 82.1, C–Ru–Cl1 109.1, C–Ru–Cl2 117.4, Cl1–Ru–Cl2 87.3, Ge1–Ru–Ge2 93.4, Cl1–Ru–Ge2 155.5, Cl1–Ru–Ge2 155.5.

el isómero *cis* (**3.6**). Por lo tanto, podemos concluir que las reacciones de **Grubbs-I** con los ligandos **R** y **AC** dan lugar al correspondiente producto termodinámico (**3.2** y **3.6**, respectivamente). Un análisis de las cuatro estructuras optimizadas muestra que los parámetros geométricos de los productos *trans* **3.2** y **3.5** son muy similares, posiblemente porque ambos germilenos están muy alejados el uno del otro en cada molécula. Sin embargo, para colocar los dos ligandos **R** en una disposición *cis*, la estructura de pirámide de base cuadrada de **3.3** está mucho más distorsionada (derivando hacia una bipirámide trigonal) que la del complejo análogo con **AC** (**3.6**), ya que **AC** es ligeramente más pequeño que **R**. En lo que se refiere a la fortaleza de los enlaces Ru–Ge, los índices de Wiberg¹²⁶ de los enlaces Ru–Ge de los isómeros *cis* (1.32 y 1.24 (**3.3**), 1.30 y 1.29 (**3.6**)) son mayores que los de los isómeros *trans* (1.18 y 1.15 (**3.2**), 1.15 y 1.19 (**3.5**)). Además, la energía de disociación de **R** en el complejo **3.2** es considerablemente más pequeña (43.0 kcal mol⁻¹) que la de **AC** en el complejo **3.6** (52.57 kcal mol⁻¹). Por lo tanto, en ausencia de impedimentos estéricos, los ligandos cloruro prefieren estar en una disposición *trans* a los germilenos, lo que lleva a que los enlaces Ru–Ge sean más cortos y más fuertes, como ocurre en **3.6**.

Estudios de RMN de ³¹P{¹H} y ¹H

Con el fin de obtener más información sobre la formación del complejo **3.2**, se hizo un seguimiento por RMN de ³¹P{¹H} y ¹H de reacciones donde, sobre una disolución de **Grubbs-I** en C₆D₆, se fueron añadiendo diferentes cantidades de **R** (Figura 21):

- a) Tras adición de 1 equivalente de **R**, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 h y a continuación se analizó el crudo de reacción por RMN:
- en el espectro de ³¹P{¹H} se observa la presencia de **Grubbs-I** (36.3 ppm), PCy₃ libre (10.0 ppm) y otro producto (**3.1**; 34.9 ppm).
 - en el espectro de ¹H (región Ru=CH) se observan tres señales, que corresponden al grupo bencilideno Ru=CH de los compuestos **Grubbs-I** (20.59 ppm), **3.2** (20.43 ppm) y otro producto (**3.1**; 20.36 ppm), que es el mayoritario.

Tras 18 h de reacción, los espectros de RMN son idénticos a los obtenidos tras 1 h. El compuesto mayoritario, **3.1**, de las mezclas de reacción obtenidas con esta estequiometría no pudo ser aislado puro.

- b) Se añadió entonces un segundo equivalente de **R**, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 h y a continuación se analizó el crudo de reacción por RMN:
- en el espectro de ³¹P{¹H} se observa la presencia de PCy₃ libre (10.0 ppm) y una cantidad mínima correspondiente al producto **3.1** (34.9 ppm). No hay presencia de **Grubbs-I**.

- en el espectro de ^1H (región $\text{Ru}=\text{CH}$) se observan únicamente dos señales, que corresponden al grupo bencilideno $\text{Ru}=\text{CH}$ de los compuestos **3.2** (20.43 ppm) y **3.1** (20.36 ppm), en una proporción 4:1.

Tras 18 h de reacción, los espectros de RMN son idénticos a los obtenidos tras 1 h.

- c) Por último, se añadieron 0.5 equivalentes más de **R** (2.5 equiv. en total), se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 h y a continuación se analizó el crudo de reacción por RMN:
- en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa únicamente la presencia de PCy_3 libre (10.0 ppm).
 - en el espectro de ^1H (región $\text{Ru}=\text{CH}$) se observa únicamente una señal, que corresponde al grupo bencilideno $\text{Ru}=\text{CH}$ del compuesto **3.2** (20.43 ppm).

Este estudio de RMN nos permitió observar la formación del compuesto intermedio **3.1**, el cual desaparece tras la adición de más equivalentes de **R** para dar **3.2** de forma exclusiva. Proponemos que **3.1** es el complejo mixto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}(\text{PCy}_3)]$ (Esquema 38). Esta propuesta viene además avalada por: (i) **3.1** cuenta con una señal en el espectro de ^{31}P a 34.9 ppm, (ii) analizando el espectro de RMN de ^1H resultante de la reacción de **Grubbs-I** con un equivalente de **R** se observa que el componente mayoritario, **3.1**, posee las señales correspondientes a un ligando germileno coordinado (diferentes de las correspondientes a los germilenos de **3.2**) en relación 1:1 con la señal del hidrógeno CH del grupo bencilideno; y (iii) el desplazamiento químico del hidrógeno $\text{Ru}=\text{CH}$, 20.36 ppm, está dentro del rango habitual (19–21 ppm) para complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CHAr})\text{LL}']$ (L = fofano o CNH, con L = L' o L \neq L'),^{115a,b,118,121,124,125} con estereoquímica *trans* de sus ligandos.

Por lo tanto, este estudio de RMN avala el equilibrio descrito en el Esquema 38, donde la sustitución de PCy_3 por un germileno (formándose así el complejo **3.1** a partir de **Grubbs-I** y **R**) ocurre a una velocidad similar que la sustitución de la segunda fosfina por un segundo germileno (formándose así el complejo **3.2** a partir de **3.1** y **R**). Además, se puede afirmar que no existe participación de ningún derivado con estereoquímica *cis*, ya que no se observan señales correspondientes a hidrógenos $\text{Ru}=\text{CH}$ en torno a 15–17 ppm. Existen antecedentes de reacciones de **Grubbs-I** con CNHs donde los derivados bis(CNH) son los únicos que se consiguen obtener de forma pura.^{118e,k} Sin embargo, con otros CNHs,^{118g,125b,d,e} la velocidad de sustitución de la segunda fosfina decrece drásticamente, de tal forma que, aunque se añada un gran exceso de CNH, sólo se consiguen preparar derivados mixtos de tipo CNH–fosfano.^{118g,124} En estos casos, para conseguir incorporar dos CNHs al complejo rutenio alquilideno se pueden utilizar precursores más lábiles como *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2]$ ^{118d} o $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{CNH})(\text{piridina})_2]$.^{118b,g,h}

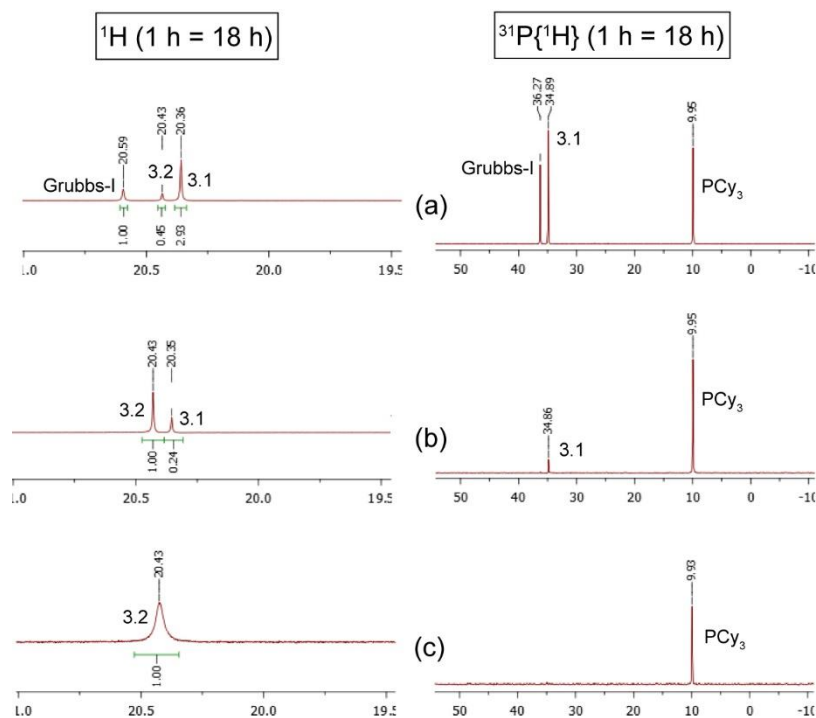


Figura 21. Espectros de RMN de ^1H (izquierda, 400.1 MHz, sólo la región Ru=CH) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha, 162.1 MHz) a 293 K de muestras obtenidas tras añadir a **Grubbs-I** en C_6D_6 : (a) 1 equiv. de **R** y agitar durante 1 h, (b) 1 equiv. de **R** a la mezcla anterior y agitar durante 1 h, y (c) 0.5 equiv. de **R** a la mezcla anterior y agitar durante 1 h. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm.

Tal y como se hizo con el complejo **3.2**, también nos propusimos obtener más información sobre la formación del complejo **3.6**. Para ello, se hizo un estudio de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ análogo, analizando el resultado de la adición de diferentes cantidades de **AC** sobre una disolución de **Grubbs-I** en C_6D_6 (Figura 22). A diferencia de lo observado con **R**, los espectros obtenidos transcurridas 1 h y 18 h después de cada adición de **AC** son diferentes.

- a)** Tras la adición de 1 equivalente de **AC**, la disolución se agitó a temperatura ambiente y se analizó por RMN tras 1 h y 18 h.

Tras 18 h se observó:

- en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la presencia de **Grubbs-I** (36.2 ppm), PCy_3 libre (10.0 ppm) y otro producto (**3.4**; 33.6 ppm).
- en el espectro de ^1H (región Ru=CH), tres señales que corresponden al grupo bencilideno Ru=CH de los compuestos **Grubbs-I** (20.58 ppm), otro producto (**3.4**; 20.24 ppm) y **3.6** (14.94 ppm). Siguiendo el mismo razonamiento que hicimos para

conocer la naturaleza de **3.1**, dedujimos que el compuesto con señales a 20.24 ppm (RMN de ^1H) y 33.6 ppm (RMN de ^{31}P) es el derivado mixto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}(\text{PCy}_3)]$ (**3.4**).

- b)** Se añadió entonces un segundo equivalente de **AC**, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se analizó el crudo de reacción por RMN tras 1 h y 18 h.

Tras 18 h se observó:

- en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la presencia de **Grubbs-I** (36.2 ppm) y **3.4** (33.6 ppm), ambos en pequeñas proporciones, y gran cantidad de PCy_3 libre (10.0 ppm).
- en el espectro de ^1H (región $\text{Ru}=\text{CH}$), tres señales, que corresponden al grupo bencilideno $\text{Ru}=\text{CH}$ de los compuestos **Grubbs-I** (20.58 ppm), **3.4** (20.24 ppm), cuyas concentraciones han decrecido notablemente con respecto a la adición de un solo equivalente de **AC**, y **3.6** (14.94 ppm) como producto mayoritario (49 %) de los provistos con bencilideno.

- c)** Por último, se añadieron 0.5 equivalentes más de **AC** (2.5 equiv. en total) se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se analizó RMN tras 1 h y 18 h.

Tras 18 h se observó:

- en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, únicamente PCy_3 libre.
- en el espectro de ^1H (región $\text{Ru}=\text{CH}$), **3.6** (14.94 ppm) de manera casi exclusiva.

En lo que se refiere a los espectros de ^1H , región $\text{Ru}=\text{CH}$, obtenidos tras 1 h de reacción después de cada adición de **AC** (Figura 22) se observa, además de las señales de los compuestos anteriormente indicados (**Grubbs-I**, **3.4** y **3.6**), una señal minoritaria a 19.22 ppm, que no se observa transcurridas 18 h después de cada adición de ligando. En lo que se refiere a los espectros de ^{31}P obtenidos tras 1 h de reacción después de cada adición de **AC** (Figura 22), no se observan señales diferentes de las correspondientes a **Grubbs-I**, **3.4** y PCy_3 . Por lo tanto, proponemos que la señal a 19.22 ppm corresponde a un complejo bencilideno de rutenio con dos gemilinos situados en *trans*, es decir, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2]$ (**3.5**). Se trata de un producto de control cinético, ya que evoluciona lentamente a temperatura ambiente hacia el derivado *cis* **3.6**. Posteriormente, comprobamos que dicha transformación es irreversible, porque **3.5** nunca se detectó en disoluciones de **3.6**. Estas isomerizaciones *trans-cis* han sido descritas para otros complejos de este tipo y requieren tratamientos térmicos o de tiempos prolongados de reacción a temperatura ambiente.^{121,127,128} Por lo tanto, este estudio de RMN avala el equilibrio descrito en el Esquema 39, donde la sustitución de PCy_3 por **AC** da lugar a **3.4** y luego **3.5**, complejo que sufre una isomerización *trans-cis* para dar lugar al producto aislado **3.6**.

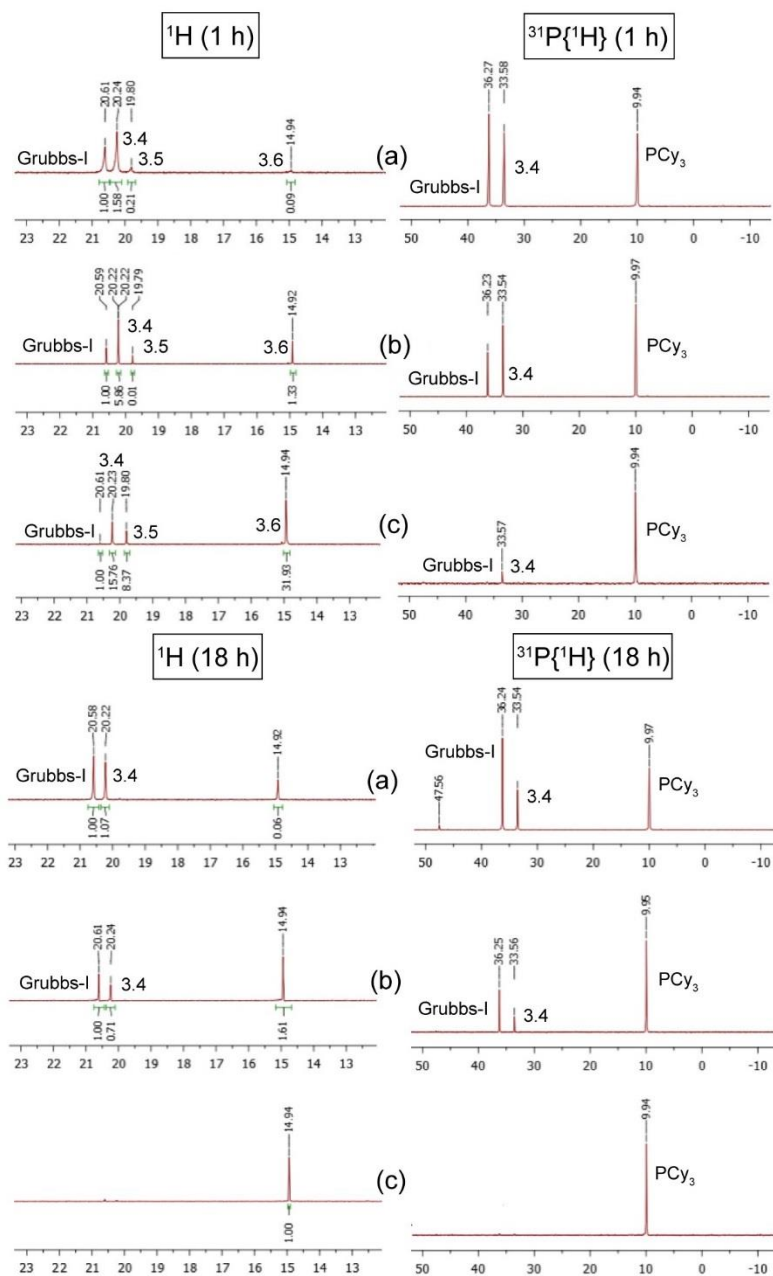


Figura 22. Espectros de RMN de ^1H (izquierda, 400.1 MHz, solo la región Ru=CH) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha, 162.1 MHz) a 293 K de muestras obtenidas tras añadir a **Grubbs-I** en C₆D₆: (a) 1 equiv. de **AC** y agitar durante 1 h y 18 h, (b) 1 equiv. de **AC** a la mezcla anterior y agitar durante 1 h y 18 h, y (c) 0.5 equiv. de **AC** a la mezcla anterior y agitar durante 1 h y 18 h. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm.

Estudios catalíticos

Con los complejos **3.2** y **3.6** sintetizados, nos planteamos probarlos como precursores catalíticos en metátesis de olefinas. Para ello, tomamos como reacciones de referencia la ciclación de 2,2-dialilmalonato de dietilo a ciclopent-3-en-1,1-dicarboxilato de dietilo (ejemplo de metátesis de cierre de anillo) y la polimerización de norborneno (ejemplo de polimerización de olefinas cíclicas). Las condiciones utilizadas para estas reacciones fueron 1 mol% de catalizador en CD₂Cl₂ a 30 °C para la reacción de RCM, y 1 mol% de catalizador en CD₂Cl₂ a 25 °C para la reacción de ROMP, que son las descritas por los grupos de Grubbs¹²⁹ y Herrmann^{118k} en publicaciones de referencia en el área. Para ambas reacciones (Tablas 5 y 6), las conversiones fueron bajas o moderadas en los primeros minutos de reacción (5–30 minutos) y crecieron lentamente (o nada) a tiempos de reacción más largos (1–24 h), indicando la descomposición del catalizador empleado en cada caso. Estas actividades catalíticas son muy bajas en comparación con las alcanzadas por los mejores catalizadores de rutenio de metátesis de olefinas, con los que, en las mismas condiciones, se alcanzan conversiones completas dentro de los primeros 30 min de reacción.^{118k,129} La baja actividad catalítica alcanzada con los compuestos **3.2** y **3.6** puede estar causada por la fuerte capacidad dadora de los germilenos, que puede dificultar la generación de la especie de 14 electrones necesaria para iniciar los ciclos catalíticos. Se han descrito bajas actividades catalíticas para complejos análogos bis(CNH) de rutenio,^{7d,e,118d,e,g} pero este problema se soluciona aumentando la temperatura de reacción para facilitar la disociación de uno de los dos CNHs. Así que, teniendo esto en cuenta, llevamos a cabo la reacción de metátesis de cierre de anillo a 80 °C en tolueno-*d*₈; sin embargo, se observó la casi total desactivación del complejo **3.2** (Tabla 5, entrada 3) y no se mejoró la actividad de **3.6** (Tabla 5, entrada 4). Probablemente, la alta temperatura reduce la estabilidad de los complejos precursores del catalizador y/o la de los germilenos libres (liberados de los precursores del catalizador), que son moléculas muy reactivas. Bajando la temperatura a 50 °C se obtuvieron resultados similares con ambos precursores catalíticos.

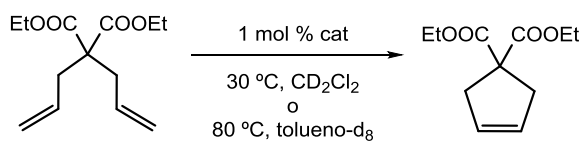


Tabla 5. Resultados de las reacciones de metátesis de cierre de anillo^a

entrada	catalizador	T (°C)	tiempo	conversión (%)
1	3.2	30	5 min	19
			30 min	28
			4 h	46
			24 h	59
2	3.6	30	5 min	9
			30 min	30
			4 h	65
			24 h	76
3	3.2	80	10 min	10
			30 min	12
			1 h	12
4	3.6	80	10 min	17
			30 min	43
			1 h	53
			24 h	62

^aLas conversiones fueron determinadas por RMN de ¹H usando un estándar interno

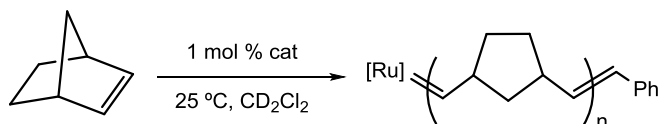


Tabla 6. Resultados de la reacción de polimerización de olefinas cíclicas^a

entrada	catalizador	T (°C)	tiempo	conversión (%)
1	3.2	25	5 min	53
			15 min	62
			2 h	85
			18 h	91
2	3.6	25	5 min	34
			15 min	38
			2 h	50
			18 h	56

^aLas conversiones fueron determinadas por RMN de ¹H usando un estándar interno

Conclusiones

En este capítulo se describe la síntesis de los primeros derivados de tipo Grubbs que contienen germilenos como ligandos. Estos complejos son los derivados bis(germileno) *trans*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)^tBu}₂] (**3.2**) y *cis*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)CH₂SiMe₃}₂] (**3.6**) y han sido obtenidos con altos rendimientos a partir del catalizador de Grubbs de primera generación *trans*-[RuCl₂(CHPh)(PCy₃)₂] (**Grubbs-I**). Curiosamente, estos complejos presentan una estereoquímica diferente, a pesar de que **R** y **AC** son ligandos con un tamaño y basicidad similares. Dicha diferencia se pudo explicar mediante cálculos DFT, que han mostrado que, para complejos de este tipo, es más estable la estereoquímica en *cis* solo cuando no existe impedimento estérico entre los germilenos. Por lo tanto, la diferente estereoquímica de **3.2** y **3.6** es consecuencia de la diferencia de volumen entre **R** y **AC**, siendo el primero ligeramente mayor que el segundo.

Además, mediante el seguimiento de las reacciones por RMN, hemos sido capaces de identificar como intermedios de reacción los complejos mixtos *trans*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)^tBu}(PCy₃)] (**3.1**), *trans*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)CH₂SiMe₃}(PCy₃)] (**3.4**) y el derivado disustituido *trans*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)CH₂SiMe₃}₂] (**3.5**). Aunque no hemos podido aislar ninguno de ellos, su detección nos permite confirmar las secuencias de reacciones **Grubbs-I** + **R** → **3.1** → **3.2** y **Grubbs-I** + **AC** → **3.4** → **3.5** → **3.6**. Se pudieron evaluar las actividades catalíticas de los complejos **3.2** y **3.6** en reacciones de metátesis de cierre de anillo de 2,2-dialilmalonato de dietilo y en polimerización de norborneno. Todas fueron bajas posiblemente por la existencia de procesos de descomposición del catalizador.

Estos resultados no son relevantes desde el punto de vista catalítico, pero muestran que los TPs (en este caso, dos germilenos), pueden ser utilizados como ligandos en la preparación de complejos de tipo Grubbs. Teniendo en cuenta el gran potencial los TPs y la gran versatilidad que ofrecen tanto a nivel electrónico como estérico, estos resultados abren camino hacia futuras investigaciones sobre el uso de TPs en reacciones de metátesis.

2.4 Capítulo 4. Reactividad con diferentes carbenos de Fischer de cromo y wolframio

En los últimos años, el grupo de M. A. Sierra (Universidad Complutense de Madrid), entre otros, ha llevado a cabo numerosos estudios de reactividad de alcoxycarbenos de Fischer con CNHs.¹³⁰ En este contexto, se han podido observar diversos patrones de reactividad que varían fundamentalmente en función del resto R unido al carbono carbénico. Así, si el grupo R es un alquino, el producto resultante de la reacción con un CNH es un alenilo zwitteriónico, si el grupo R es un alquilo o arilo, se obtiene un producto donde se ha producido la sustitución del ligando carbono y si el grupo R es un alqueno, el producto resultante es un vinilo zwitteriónico (Figura 23).

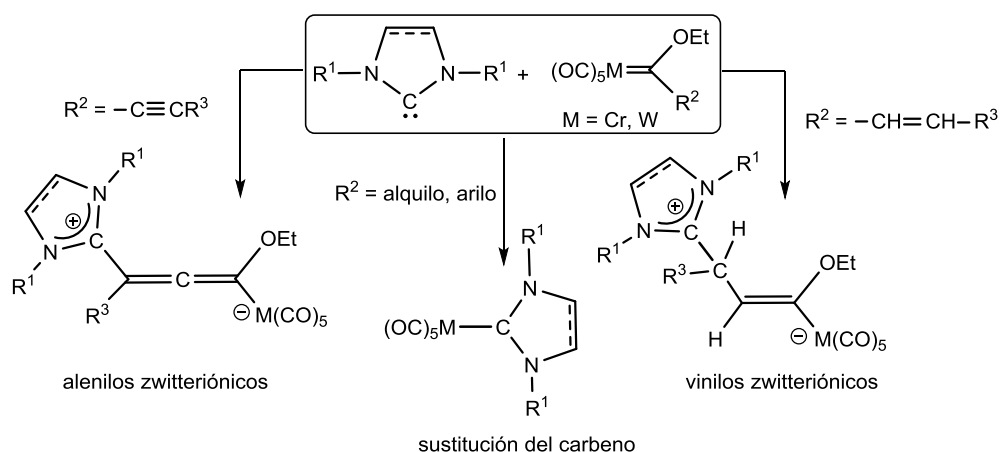


Figura 23. Reactividad general de los alcoxycarbenos de Fischer con CNHs

Teniendo en cuenta estos antecedentes y dada la similitud entre CNHs y TPs, nos propusimos estudiar la reactividad de **R** con distintos carbenos de Fischer de cromo y wolframio con el objetivo de compararla con la descrita utilizando CNHs. Para nuestro estudio decidimos emplear carbenos de Fischer con diferentes características electrónicas y estéricas, concretamente, los alcoxycarbenos $[M(CO)_5C(OEt)R]$ ($M = Cr, W$; $R = Me, CHC(Ph)H, CPh, CCFc$) y los aminocarbenos $[M(CO)_5C(NMe_2)R]$ ($M = Cr, W$; $R = Me, Ph$) (Figura 24).

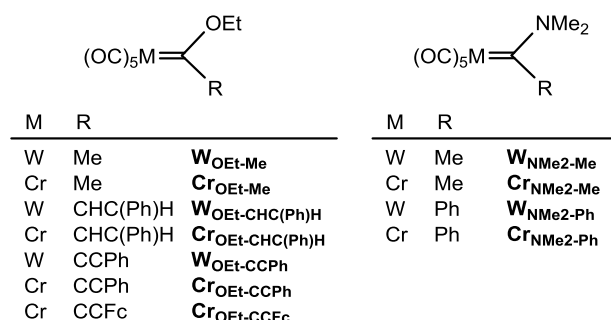
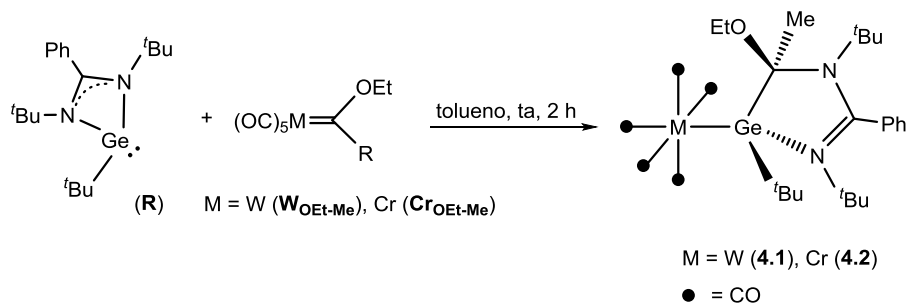


Figura 24. Carbenos de Fischer del grupo 6 utilizados en este trabajo

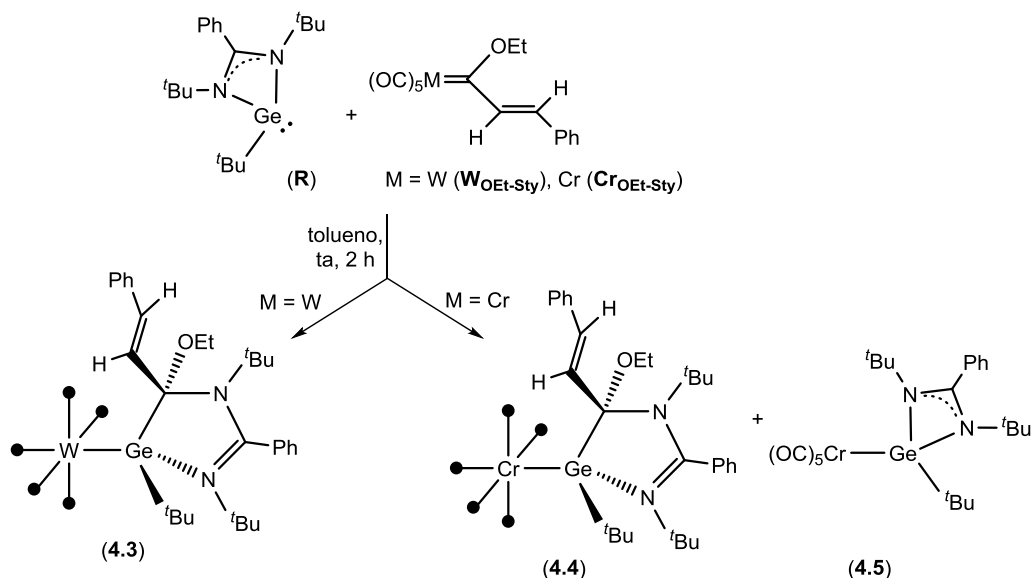
Reacciones con alcoxycarbenos de Fischer

Las reacciones con los metil(etoxi)carbenos **W**_{OEt-Me} y **Cr**_{OEt-Me} con **R** en tolueno a temperatura ambiente dieron lugar, tras 2 h de reacción, a un único producto en cada caso, los complejos pentacarbonílicos [M(CO)₅{Ge(^tBu)₂zamC(OEt)Me)^tBu}] (M = W (**4.1**), Cr (**4.2**); Esquema 40). Estos productos, que poseen dos centros estereogénicos en sus germilenos, se formaron como un solo diastereoisómero y fueron aislados con buenos rendimientos. En el caso de las reacciones con los estiril(etoxi)carbenos **W**_{OEt-Sty} y **Cr**_{OEt-Sty}, se formaron también complejos análogos a **4.1** y **4.2**, concretamente los derivados [M(CO)₅{Ge(^tBu)₂zamC(OEt)CHC(Ph)H)^tBu}] (M = W (**4.3**), Cr (**4.4**); Esquema 41), pero, mientras que **4.3** era el único producto de reacción (rendimiento espectroscópico cuantitativo) y se pudo aislar con buen rendimiento y como un solo diastereoisómero, **4.4** formaba parte de una mezcla en la que también se encontraba un 30 % del producto de sustitución del carbeno por el germileno **R**, [Cr(CO)₅{Ge(^tBu)₂zam)^tBu}] (**4.5**), lo que impidió el aislamiento de **4.4** como producto puro.



Esquema 40. Síntesis de los compuestos **4.1** y **4.2**

La identidad del compuesto **4.5** pudo confirmarse tras su preparación directa mediante la reacción de [Cr(CO)₅(thf)] con **R** (tolueno, 20 °C, 18 h).



Esquema 41. Reacciones de **R** con **W_{OEt-Sty}** y **Cr_{OEt-Sty}**

El patrón de bandas $\nu(CO)$ en los espectros de IR de los compuestos **4.1–4.3** es muy similar, lo que indica que la disposición de los ligandos CO es parecida en todos los casos. En los espectros de RMN de 1H de **4.1–4.3** se observa que los protones del grupo metileno del resto OEt son diastereotópicos, lo cual sugiere la formación de una estructura cíclica asimétrica. Además, en los espectros de RMN de ^{13}C se observa que no hay señal correspondiente al carbono carbénico (400–210 ppm), los cinco ligandos CO siguen presentes (se observan dos señales en torno a 200 ppm con una relación 4:1), existe asimetría en el fragmento amidinato (se observan dos señales diferentes para los fragmentos N^tBu) y, además, aparece una nueva señal (102.5 (**4.1**), 103.4 (**4.2**) ó 99.9 (**4.3**) ppm) que posteriormente se asignó al átomo de carbono del fragmento GeCN. En lo que se refiere al complejo **4.5**, los espectros de RMN de 1H y ^{13}C solo muestran las señales correspondientes al germileno y los carbonilos, destacando que, a diferencia de **4.1–4.3**, no existe asimetría en el fragmento amidinato del germileno (se observa una sola señal para los dos grupos N^tBu), lo que está de acuerdo con la estructura propuesta. La naturaleza del complejo **4.4**, que como se comentó anteriormente no se pudo aislar puro, se pudo deducir debido a la similitud de sus espectros de RMN de 1H y ^{13}C con los de **4.1–4.3** (en el RMN de 1H se observa que las señales del grupo metileno del resto OEt son diastereotópicas y en el RMN de ^{13}C ya no se observa la señal del carbono carbénico, se observan dos señales de CO en relación 4:1, existe asimetría en el fragmento amidinato y aparece la nueva señal (100.6 ppm) perteneciente al fragmento GeCN).

Las estructuras moleculares de los complejos **4.1–4.3** fueron determinadas mediante DRX (Figuras 25–27). Los tres compuestos contienen un fragmento $M(\text{CO})_5$ unido al átomo de germanio de un nuevo germileno provisto de un anillo de cinco miembros GeNCNC que puede ser formalmente descrito como el resultado de la inserción del fragmento $\text{C}(\text{OEt})\text{R}$ del carbeno original en un enlace Ge–N del amidinatogermileno. Como era de esperar, la diferencia de volumen entre Cr y W afecta a las distancias de enlace. Así, la distancia Cr–Ge del complejo **4.2**, 2.5677(3) Å, es más corta que las distancias W–Ge de los complejos **4.1** y **4.3**, que son 2.7073(4) y 2.6931(6) Å, respectivamente.

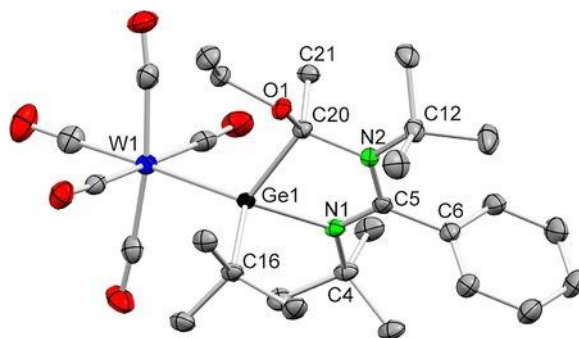


Figura 25. Estructura molecular del compuesto **4.1** (los elipsoides térmicos están representados al 40 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): W1–Ge1 2.7073(4), Ge1–C16 2.044(3), Ge1–C20 2.036(3), Ge1–N1 2.032(3), C5–N1 1.323(4), C5–N2 1.351(4), C20–N2 1.510(4), N1–Ge1–C20 80.09(11), C5–N1–Ge1 111.5(2), C5–N2–C20 113.0(3), N1–C5–N2 119.8(3), N2–C20–Ge1 106.47(19), C16–Ge1–W1 115.30(10), C20–Ge1–C16 108.48(13), N1–Ge1–C16 100.89(12), C20–Ge1–W1 119.08(9), N1–Ge1–W1 127.16(7).

Cabe destacar que las reacciones que conducen a los complejos **4.1–4.3** son completamente estereoselectivas, puesto que solo dan lugar, como mezcla racémica, a uno de los dos posibles diastereoisómeros, a pesar de la existencia de dos centros estereogénicos, que son el átomo de Ge y el átomo de C que inicialmente era el carbono carbénico (Ge1 y C20 en las Figuras 25–27). Curiosamente, mientras que la estereoquímica del átomo de Ge es la misma en los tres casos, la de C20 en **4.1** y **4.2** es distinta de la de **4.3**, puesto que el grupo C–OEt está en disposición *syn* con respecto al grupo $\text{Ge–}^t\text{Bu}$ en **4.1** y **4.2**, pero *anti* en **4.3**. La distancia Ge1–C20 en **4.3** es aprox. 0.02 Å mayor que las distancias Ge1–C20 en **4.1** y **4.2**, lo que posiblemente se debe al mayor tamaño del grupo estirilo unido a C20 y a la distinta estereoquímica de este átomo en **4.3**. La reacción que da lugar al complejo no aislado **4.4** también es diastereoselectiva, formándose únicamente el diastereoisómero análogo a **4.3**, lo que se pudo establecer por la gran similitud de sus espectros de RMN, además de que la única diferencia fundamental entre ambos es el metal que contienen. Analizando los espectros de ^1H se observa que en aquellos complejos donde el grupo C–OEt está en disposición *syn* con respecto al grupo $\text{Ge–}^t\text{Bu}$, la separación de las señales

de los protones diastereotópicos del resto OEt es aproximadamente 0.15 ppm (3.88 y 3.74 ppm en **4.1**; 3.89 y 3.77 ppm en **4.2**), mientras que, en los complejos donde el grupo C–OEt está en disposición *anti* con respecto al grupo Ge–*t*Bu, dicha separación es aproximadamente 1 ppm (4.47 y 3.50 ppm en **4.3**). Por lo tanto, teniendo en cuenta que la separación en el complejo **4.4** es aproximadamente 1 ppm (4.44 y 3.53 ppm), se puede concluir que la estereoquímica de **4.4** es análoga a la de **4.3**.

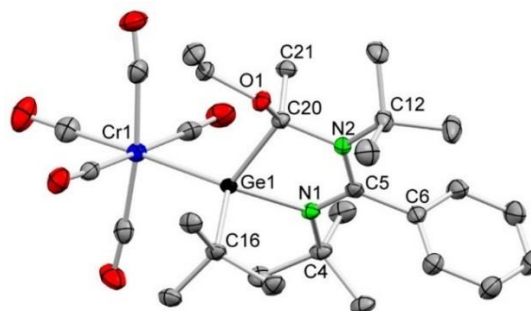


Figura 26. Estructura molecular del compuesto **4.2** (los elipsoides térmicos están representados al 40 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Cr1–Ge1 2.5677(3), Ge1–C16 2.0535(13), Ge1–C20 2.0353(14), Ge1–N1 2.0359(11), C5–N1 1.3345(4), C5–N2 1.3549(18), C20–N2 1.5054(17), N1–Ge1–C20 79.75(5), C5–N1–Ge1 111.11(9), C5–N2–C20 112.47(11), N1–C5–N2 119.73(12), N2–C20–Ge1 106.85(8), C16–Ge1–Cr1 117.18(4), C20–Ge1–C16 109.41(6), N1–Ge1–C16 99.38(5), C20–Ge1–Cr1 116.57(4), N1–Ge1–Cr1 128.17(3).

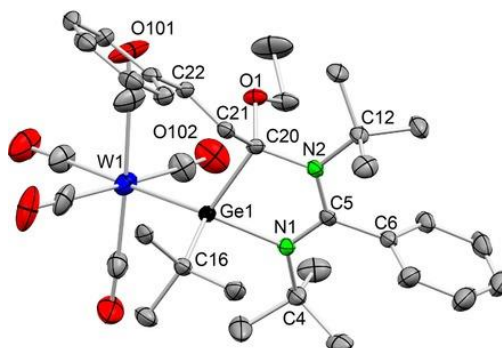


Figura 27. Estructura molecular del compuesto **4.3** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): W1–Ge1 2.6931(6), Ge1–C16 2.061(5), Ge1–C20 2.060(5), Ge1–N1 2.026(4), C5–N1 1.324(7), C5–N2 1.370(7), C20–N2 1.477(7), N1–Ge1–C20 82.17(19), C5–N1–Ge1 111.8(3), C5–N2–C20 115.0(4), N1–C5–N2 120.6(5), N2–C20–Ge1 106.8(3), C16–Ge1–W1 117.81(16), C20–Ge1–C16 108.2(2), N1–Ge1–C16 100.24(19), C20–Ge1–W1 115.82(13), N1–Ge1–W1 126.51(13).

Con el fin de conocer el mecanismo de las novedosas transformaciones que dan lugar a **4.1–4.4** y la razón de la distinta estereoquímica observada en cada caso, se llevaron a cabo cálculos DFT (B3LYP-D/def2-SVP, usando tolueno como disolvente), en los que, como modelo simplificado del germileno **R**, se utilizó el germileno Ge(Me₂bzam)^tBu (**Ge_{Me}**), que tiene grupos metilo en los átomos de N del amidinato.

En la Figura 28 se muestra el mecanismo calculado para la reacción que partiendo de **W_{OEt-sy}** y **Ge_{Me}** da el complejo [W(CO)₅{Ge(Me₂bzamC(OEt)CHC(Ph)H)^tBu}] (**4.3_{Me}**), el cual tiene la misma estereoquímica que el complejo **4.3** tanto para el átomo de Ge como para el que fue el carbono carbénico. El primer paso (**ET1**) es un ataque nucleófilico del germileno al C carbénico del complejo de Fischer. El intermedio resultante (**I1**), en el cual las distancias W1–Ge1 y Ge1–C20 son 3.228 y 1.979 Å, respectivamente, evoluciona a través de **ET2** de manera que W1 se acerca a Ge1 (2.707 Å en **I2**) al mismo tiempo que C20 se descoordina de W1 (3.441 Å en **I2**) y N1 se separa de Ge1 (2.878 Å en **I2**). El paso a través de **ET2** es fundamental, puesto que implica a dos centros diastereogénicos: el carbono C20, quiral en **I1**, y el átomo Ge1, que ahora pasa a ser quiral. En el paso final (**ET3**), N1 se vuelve a unir a Ge1 mientras que N2 se transfiere de Ge1 a C20 para dar el producto final **4.3_{Me}**. Las barreras de energía calculadas para estos tres pasos son lo suficientemente pequeñas ($\Delta G^\ddagger < 13 \text{ kcal mol}^{-1}$) como para que la reacción ocurra a temperatura ambiente. En conjunto, el proceso está termodinámicamente muy favorecido ($\Delta G^\circ = -28.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Por otro lado, en la Figura 29 se muestra el mecanismo de reacción calculado para la reacción que da lugar al otro posible diastereoisómero, que tiene los grupos C–OEt y Ge–^tBu en disposición *syn* (**4.3'_{Me}**), que es la estereoquímica opuesta a la observada en el complejo aislado **4.3**. Los pasos de reacción son muy similares a los que aparecen en la Figura 28, con la diferencia de que el germileno ataca al carbeno en el primer paso (**ET1'**) por la cara opuesta del fragmento carbénico, llegando así al intermedio **I1'**, que tiene la configuración opuesta a la de **I1** en el átomo de C quiral. Este intermedio evoluciona a través de **ET2'** dando lugar a un centro estereogénico en Ge1, el cual tiene la misma estereoquímica que en **ET2**. Así, **ET2** y **ET2'** son estados de transición diastereoméricos (Figura 30).

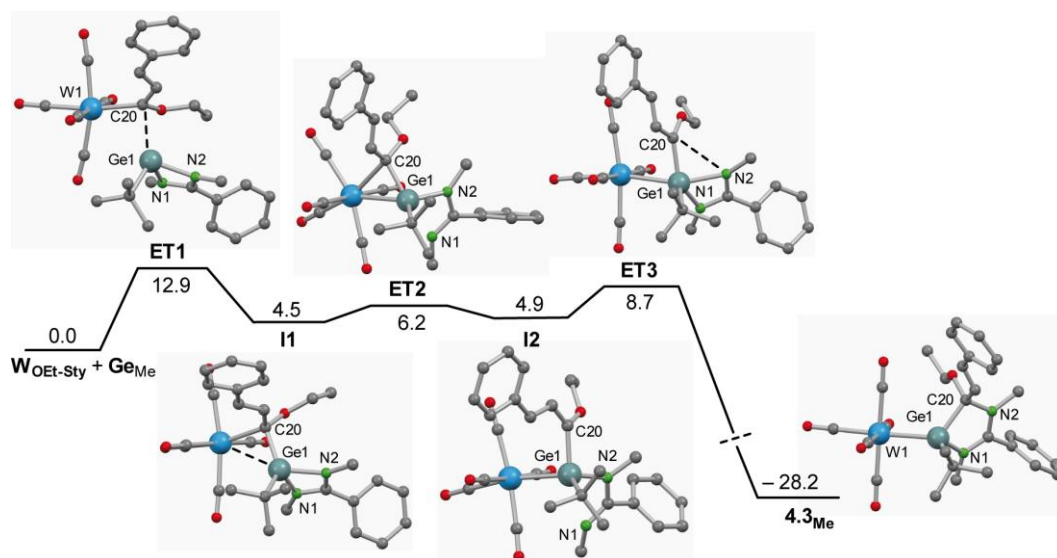


Figura 28. Perfil energético y mecanismo de reacción calculados por DFT (B3LYP-D/def2-SVP) que conduce al compuesto **4.3_{Me}** a partir de **W_{OEt-Sty}** y **Ge_{Me}**. Los átomos de H han sido omitidos por claridad. Las energías de Gibbs (kcal mol⁻¹) fueron corregidas para el disolvente (tolueno) usando el modelo de solvatación PCM y son relativas a la suma de las energías de **W_{OEt-Sty}** y **Ge_{Me}**.

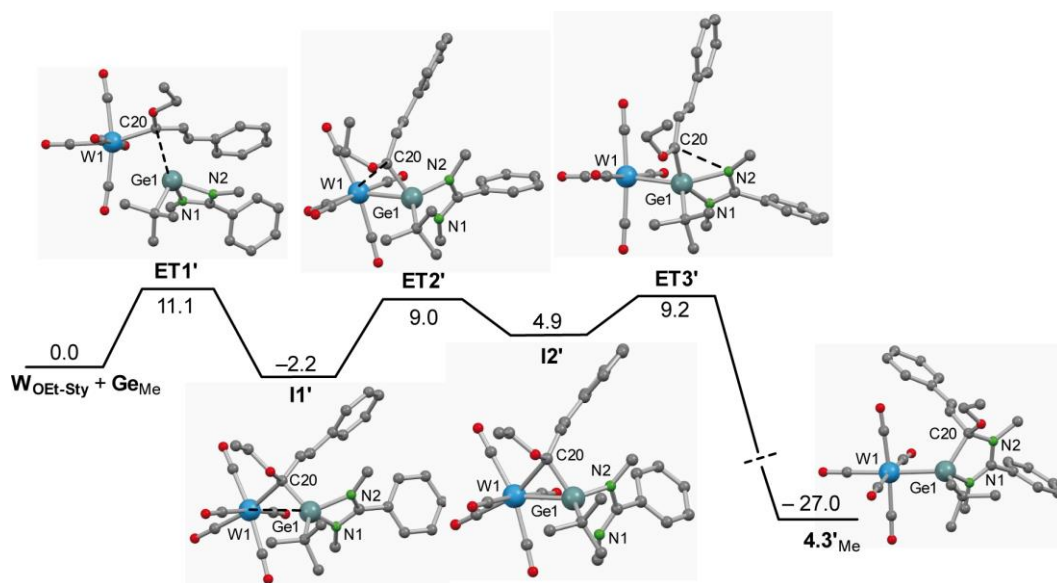


Figura 29. Perfil energético y mecanismo de reacción calculados por DFT (B3LYP-D/def2-SVP) que conduce al compuesto **4.3'_{Me}** a partir de **W_{OEt-Sty}** y **Ge_{Me}**. Los átomos de H han sido omitidos por claridad. Las energías de Gibbs (kcal mol⁻¹) fueron corregidas para el disolvente (tolueno) usando el modelo de solvatación PCM y son relativas a la suma de las energías de **W_{OEt-Sty}** y **Ge_{Me}**.

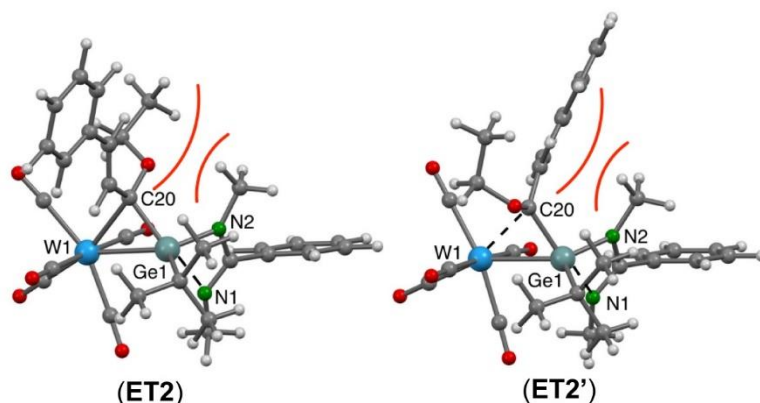
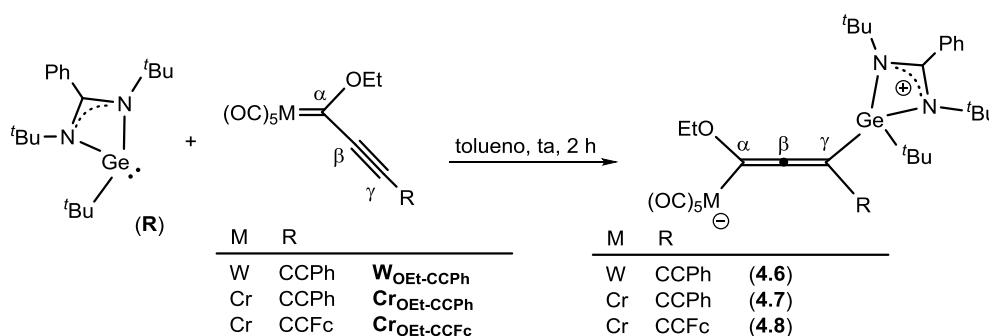


Figura 30. Estados de transición **ET2** y **ET2'**, donde se muestran los impedimentos estéricos del grupo N2–Me sobre el sustituyente más cercano del ligando carbeno (EtO en **ET2** y estirilo en **ET2'**)

Cinéticamente, la diferencia más relevante que hay entre los dos mecanismos (Figuras 28 y 29) recae en la evolución de los intermedios **I1** y **I1'**, puesto que mientras que la barrera energética para la transformación de **I1** en **I2** es de tan solo $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**ET2**), para la transformación de **I1'** en **I2'** se necesitan $11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**ET2'**). Además, los estados de transición **ET2** y **ET2'** también difieren en sus energías, siendo el último $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el primero. Por lo tanto, el segundo paso del mecanismo, es decir, la transferencia del carbeno del átomo metálico al átomo de germanio, determina la estereoquímica del producto final de la reacción. También cabe destacar que, mientras que en **ET2** el sustituyente más voluminoso del C carbénico C20, el grupo estirilo, está colocado lo más separado posible del grupo N2–Me (*syn* al grupo Ge–^tBu, Figura 30), en **ET2'**, que es menos estable, se observa la disposición opuesta. Esta observación indica que el impedimento estérico ejercido por el grupo N2–Me sobre los sustituyentes del carbeno es más intenso que el ejercido por el grupo Ge–^tBu, lo que implica que la disposición que sitúe el sustituyente más voluminoso del carbeno lo más lejos posible del grupo N2–Me es la más favorecida cinéticamente. Además, dado que el germileno **R** utilizado en las reacciones posee grupos ^tBu en los átomos de N en vez de grupos Me, los impedimentos estéricos serán mucho más acusados, por lo que la formación de **4.3** estaría mucho más favorecida cinéticamente que la de **4.3'**, producto de reacción que no se observa experimentalmente a temperatura ambiente. Las conclusiones extraídas analizando los impedimentos estéricos existentes en el paso que determina la estereoselectividad de la reacción entre **W_{OEt-Sty}** y **R** podrían explicar también la de las reacciones correspondientes a los carbenos **W_{OEt-Me}** y **Cr_{OEt-Me}** (Esquema 40). En ellas, el mecanismo cinéticamente favorecido transcurriría a través de un estado de transición similar a **ET2'**, puesto que el que el grupo más voluminoso del carbeno es ahora el OEt (el otro grupo es un Me), dando lugar a los productos de reacción **4.1** y **4.2**, que tienen los grupos C–OEt y Ge–^tBu en disposición *syn*.

La formación de los complejos **4.1–4.4** es de gran importancia, puesto que implica la inserción de un fragmento carbeno en un enlace N–Ge, proceso que no tiene precedentes en la literatura.

Por último, llevamos a cabo las reacciones de los alquínil(etoxi)carbenos $\mathbf{W}_{\text{OEt-CCPh}}$, $\mathbf{Cr}_{\text{OEt-CCPh}}$ y $\mathbf{Cr}_{\text{OEt-CCFc}}$ con **R**. Estas dieron lugar, tras 2 h de reacción en tolueno a temperatura ambiente, a los complejos zwitteriónicos neutros estructuralmente análogos $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{R})\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$; $\text{M} = \text{W}$ (**4.6**), Cr (**4.7**); $\text{R} = \text{Fc}$; $\text{M} = \text{Cr}$ (**4.8**); Esquema 42) como únicos productos de reacción. Estos complejos están provistos de un ligando η^1 -alenilo, resultado de la adición conjugada del germileno **R** al C γ del alquínilcarbeno (Esquema 42).



Esquema 42. Síntesis de los compuestos **4.6–4.8**

El complejo **4.8** pudo ser caracterizado mediante DRX de monocristal (Figura 31). Su estructura revela que el átomo de cromo está unido a cinco carbonilos y al ligando η^1 -alenilo (a través de C20), cuyos tres átomos de carbono se encuentran en una disposición prácticamente lineal (ángulo C20–C21–C22, 176.9(5)°) y presentan distancias muy cortas entre ellos (C20–C21, 1.310(4) Å y C21–C22, 1.324(4) Å). El exgermileno **R** se encuentra unido al átomo C22, con una distancia Ge1–C22 de 1.925(3) Å, similar a la del enlace Ge–C(tBu), que es de 1.976(3) Å. Los restos OEt y Fc completan los cuatro sustituyentes del fragmento alenilo. La estructura de **4.8** es completamente análoga a la del complejo $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Ph})\{\text{CNH}\}}]$ (CNH = 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno), descrito por Sierra y colaboradores, que es el resultado de la adición conjugada de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno al C γ del alquínilcarbeno $\mathbf{Cr}_{\text{OEt-CCPh}}$.^{130c}

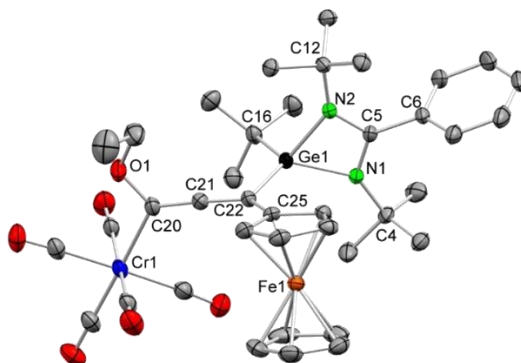


Figura 31. Estructura molecular del compuesto **4.8** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Selección de distancias (Å) y ángulos (°): C20–Cr1 2.149(3), C20–O1 1.386(4), Ge1–C22 1.925(3), Ge1–C16 1.976(3), C20–C21 1.310(4), C21–C22 1.324(4), C22–C25 1.485(4), Ge1–N1 1.945(2), Ge1–N2 1.936(2), C21–C20–Cr1 124.5(3), C21–C22–Ge 113.9(2), O1–C20–Cr1 114.7(2), C20–C21–C22 176.6(3), C21–C22–C25 124.3(3), C21–C22–Ge1 113.9(2), N2–Ge1–C5 33.92(10), N1–Ge1–C5 34.09(10), N2–Ge1–N1 67.97(10), C4–N1–Ge1 137.04(18), C12–N2–Ge1 136.68(19), C25–C22–Ge1 120.5(2), C22–Ge1–C16 120.90(12), N2–Ge1–C16 110.72(11), N1–Ge1–C16 112.42(12).

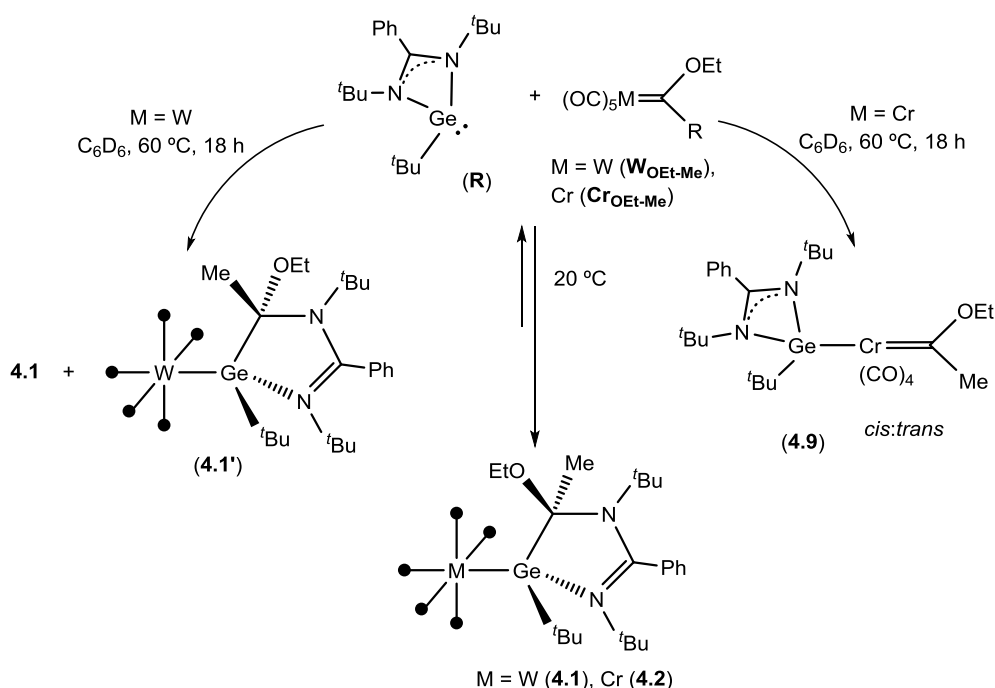
Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C corroboran la composición y estructura, tanto de **4.8** como de los complejos no caracterizados por DRX **4.6** y **4.7** (ver Figuras 4.4.6–4.4.9 del anexo I). En sus espectros de RMN de ^{13}C ya no aparecen las señales de los carbonos carbénicos de los precursores utilizados (288.0–314.0 ppm)¹³² y se observan las tres señales de C del fragmento alenilo (C_α , C_β , C_γ = 203.6, 147.1, 86.4 (**4.6**), 196.7, 157.0, 86.3 (**4.7**), 200.1, 154.3, 89.4 ó 84.4 (**4.8**) ppm) a desplazamientos químicos similares a los conocidos para complejos η^1 -alenilo análogos con CNHs.^{130b} También se diferencian las señales correspondientes a los cinco carbonilos (se observan dos señales en torno a 200 ppm con una relación 4:1). En lo que se refiere al exgermileno, este muestra las señales correspondientes a los grupos N^tBu y Ge^tBu a desplazamientos químicos casi idénticos en los tres compuestos, destacando el hecho de que los dos grupos N^tBu del fragmento amidinato no son equivalentes, lo que indica que no hay rotación alrededor del enlace Ge–C(aleno). Cabe mencionar que, a diferencia de lo observado para los hidrógenos del fragmento metileno del grupo OEt en los carbenos precursores utilizados, que aparecen como un cuartete en el RMN de ^1H , estos son diastereotópicos en **4.6–4.8**.

En lo que se refiere a la naturaleza zwitteriónica de **4.6–4.8**, aunque no se ha llevado a cabo un análisis teórico de las cargas presentes en los compuestos, la acumulación de carga negativa en los centros metálicos queda demostrada por el fuerte desplazamiento hacia menores frecuencias de las bandas $\nu(\text{CO})$ en los espectros de IR de los compuestos, en comparación con las de los alquinil(etoxi)carbenos $\text{W}_{\text{OEt-CCPh}}$, $\text{Cr}_{\text{OEt-CCPh}}$ y $\text{Cr}_{\text{OEt-CCFc}}$.

Estudios de estabilidad térmica de los productos de inserción

Con el fin de obtener más información sobre los compuestos de inserción **4.1** y **4.2**, se decidió llevar a cabo un estudio de su estabilidad térmica.

En primer lugar, se calentó una disolución del complejo de wolframio **4.1** en C₆D₆ en un tubo de RMN de cierre J-Young a 60 °C y se siguió la evolución de la reacción mediante RMN de ¹H. Se observó paulatinamente que, junto con las señales correspondientes a **4.1**, aparecía otro patrón de señales análogo al de **4.1**, pero a distinto desplazamiento químico. Este nuevo paquete de señales se asignó al compuesto **4.1'**, diastereoisómero de **4.1** que, en lugar de tener los grupos OEt y ^tBu-Ge en una disposición *syn*, los tiene en disposición *anti* (Esquema 43, izquierda).



Esquema 43. Procesos que conducen a los productos de evolución térmica de **4.1** y **4.2**

Este proceso de epimerización de **4.1** a **4.1'** llega al equilibrio con una proporción 3:2 de **4.1:4.1'** que se mantiene estable aunque el calentamiento se prolongue más tiempo (ver Figura 4.4.9 del anexo I). En la Figura 32 se muestra una sección de los espectros de RMN de ¹H llevados a cabo tras 1 h, 3 h y 18 h de calentamiento, donde se observa que junto a los hidrógenos diastereotópicos del grupo metileno del resto OEt de **4.1** aparecen los correspondientes al mismo grupo de diastereoisómero **4.1'**. La asignación estructural de **4.1'** se llevó a cabo comparando

los desplazamientos químicos en el RMN de ^1H de los grupos OEt, $^t\text{Bu-Ge}$ y N^tBu de los compuestos **4.1** y **4.2** (grupos OEt y $^t\text{Bu-Ge}$ en *syn*) y **4.3** (grupos OEt y $^t\text{Bu-Ge}$ en *anti*) con los de **4.1'**. Así, mientras que la separación entre los dos hidrógenos diastereotópicos de **4.1** y **4.2** es, como se ha mencionado anteriormente, aproximadamente 0.15 ppm, ésta es mucho mayor en **4.3** y **4.1'** (0.96 ppm para **4.3** y 0.75 ppm para **4.1'**), lo que refleja claramente los entornos químicos tan diferentes que los grupos metileno tienen en cada diastereoisómero.

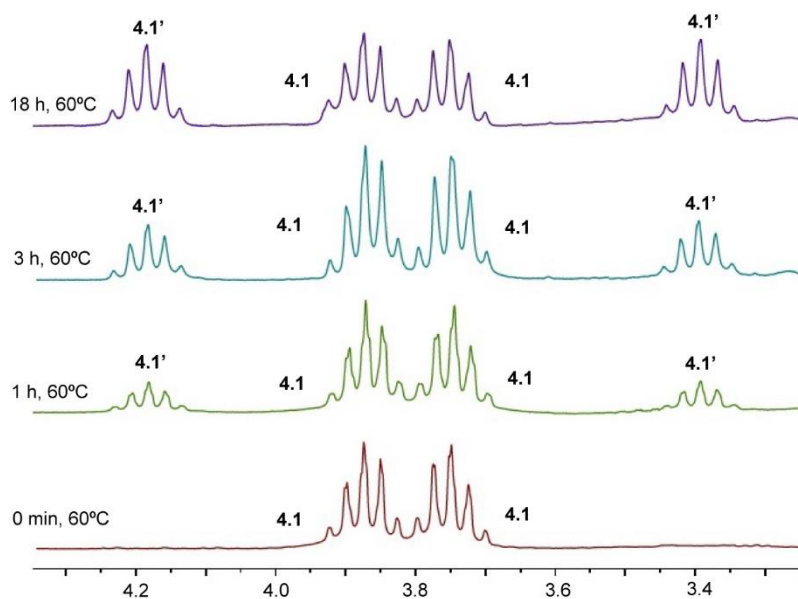


Figura 32. Espectros de RMN de ^1H (sólo la región del grupo metileno del resto OEt) a 20 °C tras calentar el compuesto **4.1** durante 1 h, 3 h y 18 h a 60 °C en C_6D_6 . El espectro a 0 min es el de **4.1** antes de calentar.

El calentamiento del compuesto de cromo **4.2** en las mismas condiciones que las descritas para **4.1**, condujo, tras 18 h, al complejo germileno-carbeno tetracarbonílico $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{OEt})\text{Me}\}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}]$ (**4.9**) (Esquema 43, derecha) como mezcla *cis/trans*, en una proporción 1:1.5 (ver Figura 4.4.10 del anexo I). En el seguimiento de la reacción por RMN de ^1H se observó que, tras 1 h de reacción, además de las señales correspondientes a los dos isómeros de **4.9** y al producto de partida **4.2**, aparecen dos multipletes (4.15 y 3.40 ppm) que, por analogía con las señales del isómero de wolframio **4.1'**, se pueden asignar a los hidrógenos diastereotópicos del diastereoisómero **4.2'**. En la Figura 33 se muestra una sección (región del grupo metileno del resto OEt) de los espectros de RMN de ^1H llevados a cabo tras calentar **4.2** a 60 °C durante 1 h, 3 h y 18 h. Esto indica que el proceso de epimerización descrito para **4.1**

también ocurre para **4.2**. Sin embargo, tras 18 h de reacción, la mezcla de **4.2** y **4.2'** evoluciona totalmente hacia la mezcla **4.9**.

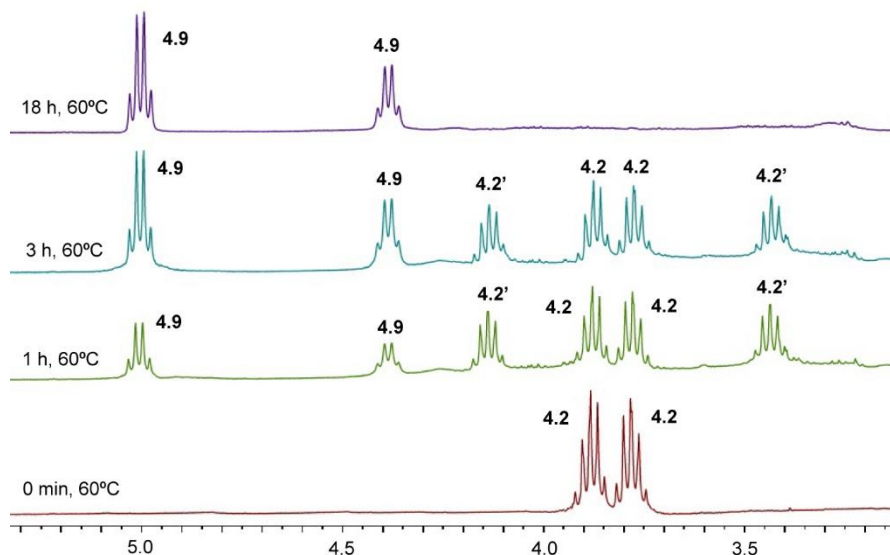


Figura 33. Espectros de RMN de ^1H (sólo la región del grupo metileno del resto OEt) a $20\text{ }^\circ\text{C}$ tras calentar el compuesto **4.2** durante 1 h, 3 h y 18 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en C_6D_6 . El espectro a 0 min es el de **4.2** antes de calentar.

La naturaleza de **4.9** se pudo determinar mediante el análisis de sus espectros de RMN de ^1H y ^{13}C . En el caso del RMN de ^1H , se ven dos paquetes de señales análogos, siendo cada uno propio de un isómero. En estos espectros se observó que no existe asimetría en el fragmento amidinato del germileno (para cada isómero se observa una sola señal para los dos grupos N^tBu y otra para el grupo Ge^tBu , en relación 18:9) y los protones del grupo metileno del resto OEt no son diastereotópicos. El RMN de ^{13}C muestra la existencia del ligando carbeno (351.5 y 356.8 ppm; Figura 4.4.10 en el anexo I), además de una única señal de COs (227.0 ppm) para el isómero *trans* y tres señales en relación 2:1:1 (225.6, 229.2 y 233.8 ppm) para el isómero *cis* (Figura 34). Por estos datos, se concluyó que el complejo **4.9** se trata de una mezcla de isómeros *cis/trans*.

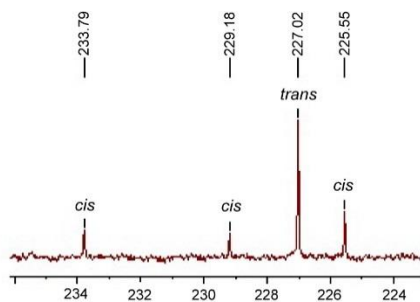
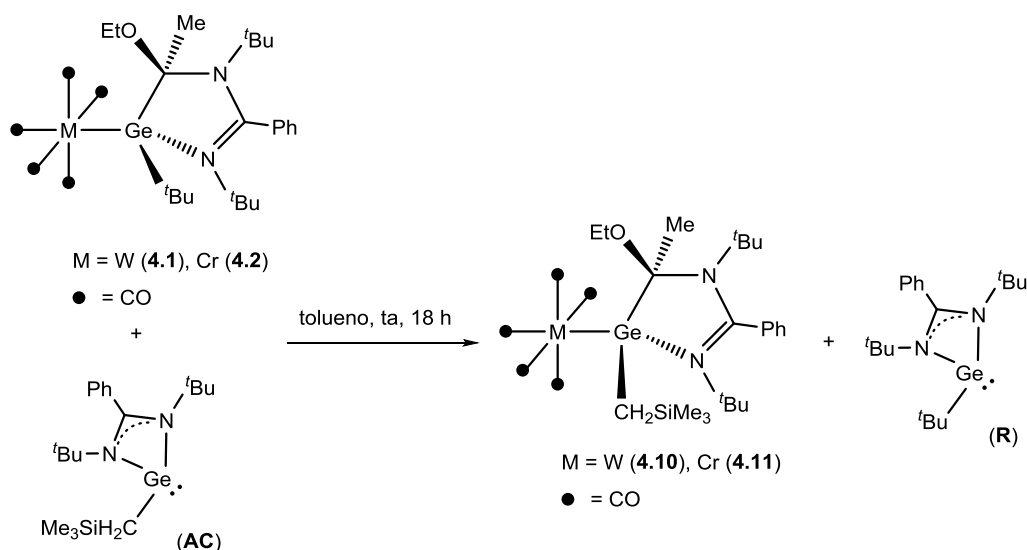


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (sólo la región de los grupos carbonilo) de la mezcla **4.9** obtenida tras calentar el compuesto **4.2** durante 18 h a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en C_6D_6

Los productos resultantes de la evolución térmica de **4.1** y **4.2** pueden explicarse suponiendo que la formación de estos complejos a partir de $\text{W}_{\text{OEt-Me}}$ o $\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$ y **R** es un proceso reversible (Esquema 43, centro). El proceso de desinserción del complejo **4.2** genera $\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$ y **R** libre, que pueden reaccionar regenerando **4.2** y su diastereoisómero **4.2'** (que no se forma a temperatura ambiente, pero que sí es accesible a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) o dar lugar a los derivados tetracarbonílicos **4.9**, previa pérdida de un CO, como mezcla *cis/trans* de modo irreversible. Como la pérdida de un CO es más difícil para complejos carbonílicos de wolframio,¹³¹ los productos desinsertados en el caso de **4.1** ($\text{W}_{\text{OEt-Me}}$ y **R** libre) solo reaccionaron para regenerar el complejo **4.1** y su diastereoisómero **4.1'**, ya que no pierden CO a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estos datos experimentales claramente indican que, aunque es inesperado, la formación de **4.1** y **4.2** a partir del germileno **R** y el correspondiente carbeno de Fischer ($\text{W}_{\text{OEt-Me}}$ o $\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$) es reversible. Esto implica que en las disoluciones de **4.1** y **4.2** hay un cierto grado de **R** libre y de $\text{W}_{\text{OEt-Me}}$ o $\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$. Para obtener una evidencia real de esta suposición, se hicieron reaccionar **4.1** y **4.2** con el germileno **AC**, utilizado ya en el capítulo 3. Tras 18 h de reacción en C_6D_6 a temperatura ambiente en un tubo de RMN de cierre J-Young, se observó la formación del germileno **R** libre y de los productos de inserción $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{Me})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}]$ ($\text{M} = \text{W}$ (**4.10**), Cr (**4.11**)), análogos a **4.1** y **4.2**, respectivamente, pero provistos de un grupo CH_2SiMe_3 unido al átomo de Ge, como productos mayoritarios (Esquema 44). Puesto que la formación de **4.10** y **4.11** solo puede ocurrir si la de **4.1** y **4.2** a partir de sus reactivos de partida es reversible, queda así demostrado el mecanismo propuesto en el Esquema 43 para la epimerización de **4.1** y **4.2** y para la formación de **4.9**. La síntesis directa de los complejos **4.10** y **4.11** a partir de los carbenos $\text{W}_{\text{OEt-Me}}$ y $\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$ y el ligando **AC** se llevó a cabo por Laura González Álvarez.



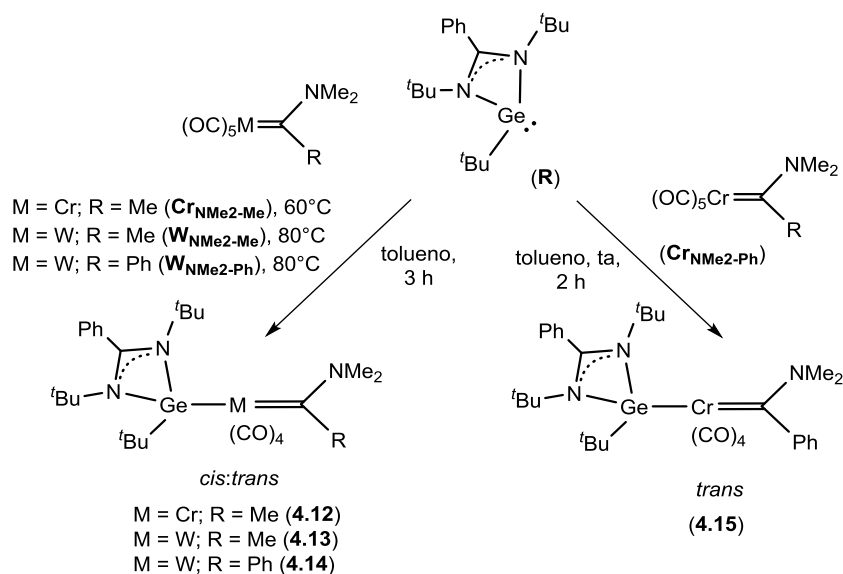
Esquema 44. Reacciones de intercambio de germileno a partir de **4.1** y **4.2**

Reacciones con aminocarbenos de Fischer

Con la intención de estudiar el efecto que tendría la modificación de la electrofilia del carbeno, se llevaron a cabo reacciones de **R** con los aminocarbenos M_{NMe_2-Me} y M_{NMe_2-Ph} ($M = W, Cr$), mostrados en la Figura 24. A diferencia de lo ocurrido con los alcoxycarbenos análogos M_{OEt-Me} y M_{OEt-Ph} ($M = W, Cr$), en ningún caso se obtuvieron productos de inserción como **4.1** o **4.2**, observándose solamente la formación de complejos germileno-carbeno tetracarbonílicos resultado de la sustitución de un ligando CO por el germileno (Esquema 45).

Este hecho se puede atribuir a la menor electrofilia de los aminocarbenos, lo que dificulta el ataque nucleófilo inicial del germileno al carbono carbénico. Con los precursores M_{NMe_2-Me} y M_{NMe_2-Ph} ($M = W, Cr$) fue necesario calentar a 60–80 °C para que se observase reacción, necesiándose 3 h para la total desaparición de los productos de partida. Estas reacciones dieron lugar como compuestos mayoritarios a los complejos $[M(CO)_4\{C(NMe_2)R\}\{Ge(^tBu)_2bzam\}^tBu]$ ($R = Me$: $M = W$ (**4.12**), Cr (**4.13**); $R = Ph$: $M = W$ (**4.14**)) como mezclas *cis/trans* que no se pudieron separar (Esquema 45; izquierda). La composición de estas mezclas se pudo establecer analizando los espectros de RMN de 1H y ^{13}C de los crudos de reacción de una manera análoga a lo hecho con la mezcla *cis/trans* germileno-carbeno **4.9** (ver Figura 4.4.10 del anexo I). Sin embargo, la reacción de Cr_{NMe_2-Ph} con **R** tuvo lugar a temperatura ambiente y dio como único producto el complejo *trans*- $[Cr(CO)_4\{C(NMe_2)Ph\}\{Ge(^tBu)_2bzam\}^tBu]$ (**4.15**), que se pudo aislar con un 35 % de rendimiento tras purificación por cromatografía de columna (Esquema 45-derecha). El hecho de

que la única reacción estereoselectiva sea aquella en la que se emplea $\text{Cr}_{\text{NMe}_2\text{-Ph}}$ está posiblemente relacionado con que esta ocurre a temperatura ambiente, ya que las reacciones de $\text{M}_{\text{NMe}_2\text{-Me}}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$) y $\text{W}_{\text{NMe}_2\text{-Ph}}$ con R requieren al menos a 60°C y conducen a los dos isómeros *cis/trans*.



Esquema 45. Reacciones de R con $\text{M}_{\text{NMe}_2\text{-Me}}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$) y $\text{M}_{\text{NMe}_2\text{-Ph}}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Cr}$).

El compuesto **4.15** pudo ser caracterizado por completo, incluso por DRX de monocristal (Figura 35). Su estructura revela cómo el centro metálico está unido a los ligandos germileno y carbeno en disposición *trans* (ángulo C20-Cr1-Ge1 $174.2(1)^\circ$), completándose su esfera de coordinación octaédrica con cuatro ligandos CO. La distancia del enlace Cr-Ge , que es $2.4179(7)$ Å, se encuentra dentro del rango de las distancias Cr-Ge , $2.366\text{--}2.5677$ Å, encontrado para el resto de los pocos complejos de cromo que contienen germilenos, ninguno de ellos de tipo amidinato, que han sido caracterizados por DRX,¹³³ incluyendo el compuesto **4.2** descrito en esta memoria. La distancia del enlace Cr-C20 , que es $2.077(4)$ Å, está dentro del rango de distancias Cr-C(carbena) de otros dimetilaminocarbenos de cromo caracterizados por DRX.¹³⁴ Cabe destacar que **4.15** es el primer complejo germileno de cromo en el que coexiste otro ligando diferente del carbonilo.

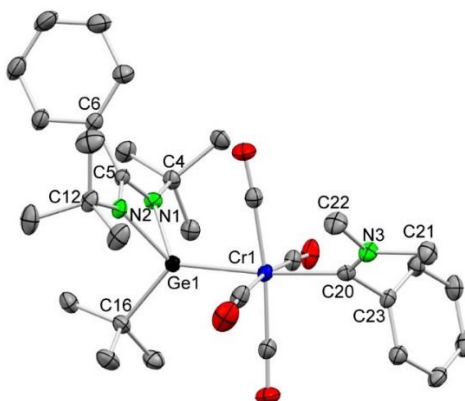


Figura 35. Estructura molecular del compuesto **4.15** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Sólo se muestra una de las dos moléculas análogas encontradas en la unidad asimétrica. Selección de distancias (Å) y ángulos (°): Cr1–C20 2.077(4), C20–C23 1.491(5), C20–N3 1.322(5), C21–N3 1.478(6), C22–N3 1.468(5), Cr1–Ge1 2.4179(7), C4–N1 1.475(5), C5–N1 1.330(5), C5–N2 1.326(5), C5–C6 1.499(5), C12–N2 1.477(5), C16–Ge1 2.021(4), Ge1–N1 2.005(3), Ge1–N2 2.023(3), C20–Cr1–Ge1 174.2(1), C23–C20–Cr1 116.8(3), C23–C20–N3 113.1(3), Cr1–C20–N3 130.0(3), C20–N3–C21 125.3(3), C20–N3–C22 123.1(4), C21–N3–C22 111.6(3), Cr1–Ge1–C16 127.8(1), C16–Ge1–N1 102.8(2), C16–Ge1–N2 102.3(2), Cr1–Ge1–N1 120.3(1), Cr1–Ge1–N2 120.8(1), N1–Ge1–N2 65.6(1).

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de **4.15** corroboran su composición y estructura. En ellos se observan las señales correspondientes a los ligandos fenil(dimetilamino)carbeno, germileno **R** coordinado y carbonilos, estos últimos mostrando una única señal de ^{13}C a 228.6 ppm, lo que confirma la configuración *trans* de la estructura. Los metilos del fragmento NMe_2 presentan señales a desplazamientos químicos muy diferentes (3.70 y 2.24 ppm), lo que indica que no hay rotación alrededor del enlace C(carbeno)–N. En lo que se refiere al germileno, se observan dos señales, una correspondiente al grupo Ge^tBu y otra para los grupos N^tBu del fragmento amidinato (1.58 y 1.16 ppm, respectivamente, en una relación 9:18).

En los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de las mezclas **4.12–4.14** se muestran dos patrones de señales, cada uno de ellos similar al de **4.15**, en los que se puede inferir la existencia de dos complejos, provistos cada uno de ellos de un germileno **R** coordinado, un aminocarbeno y carbonilos. En la zona de los ligandos carbonilo de los RMN de ^{13}C aparecen 4 señales, una de ellas claramente más intensa que las otras, que engloba los 4 ligandos CO del isómero *trans*, y otras tres, con una relación de intensidades 2:1:1, que corresponden al isómero *cis*. La relación de isómeros *cis/trans* en cada mezcla es aproximadamente de 2:3 (**4.12**), 1:2 (**4.13**) y 1:1 (**4.14**). Debe tenerse en cuenta que el isómero mayoritario en todas las mezclas *cis/trans* germileno-carbeno descritas en esta memoria es siempre el *trans*. Este hecho puede ser debido a los

impedimentos estéricos causados por el gran volumen del germileno **R**, que hacen que el isómero *trans* sea el isómero más estable, el que se forme más deprisa o ambas cosas.

Por último, se ha de comentar que en los múltiples intentos llevados a cabo para separar los isómeros de las mezclas **4.12–4.14** solo se obtuvieron cristales de **4.13** adecuados para su análisis por DRX (Figura 36), que resultaron ser del isómero *cis* de la mezcla. La estructura revela cómo el centro metálico está unido a los ligandos germileno y carbeno en disposición *cis*, completándose su esfera de coordinación octaédrica con cuatro ligandos CO. Cabe mencionar que la distancia W–Ge, 2.6137(8) Å, es ligeramente más larga que las distancias W–Ge de los otros dos complejos de W caracterizados por DRX provistos de amidinatogermilenos, concretamente [W(CO)₄{Ge((SiMe₃)₂bzam)Cl}]₂ (**18**)⁷⁸ y [W(CO)₅{Ge(Diip₂tbam)Cl}] (**19**),⁷⁹ con distancias W–Ge de 2.4984(3) y 2.5564(6) Å, respectivamente. Esto posiblemente sea debido al mayor volumen del ligando **R** de *cis*-**4.13**, provisto de un grupo ^tBu unido al átomo de Ge, comparado con el de los germilenos de los complejos **18** y **19**, que en lugar de un ^tBu tienen un átomo de cloro.

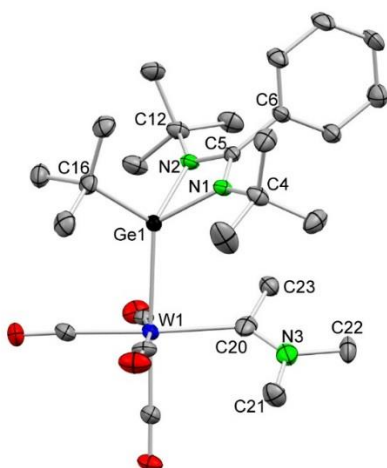


Figura 36. Estructura molecular del compuesto **4.13** (los elipsoides térmicos están representados al 30 % de probabilidad y los átomos de H han sido omitidos por claridad). Sólo se muestra una de las dos posiciones en las que el ligando carbeno está desordenado y una de las dos moléculas análogas encontradas en la unidad asimétrica. Selección de distancias (Å) y ángulos (°): W1–Ge1 2.6137(8), C4–N1 1.473(9), C5–N1 1.319(9), C5–N2 1.356(9), C5–C6 1.503(9), C12–N2 1.471(9), C16–Ge1 2.012(7), Ge1–N1 1.995(5), Ge1–N2 2.006(5), W1–Ge1–C16 122.1(2), C16–Ge1–N1 103.7(3), C16–Ge1–N2 104.3(3), W1–Ge1–N1 121.8(2), W1–Ge1–N2 124.9(2), N1–Ge1–N2 66.1(2).

Conclusiones

En este capítulo se describen las reacciones de **R** con diferentes carbenos de Fischer. A pesar de la cierta similitud entre los CNHs y los TPs, se han observado patrones de reactividad muy distintos.

Por un lado, los etoxicarbenos que tienen un resto $R = \text{Me}$ o CHC(Ph)H dan lugar, de forma exclusiva o mayoritaria, a los primeros derivados en los que se ha observado una inserción del fragmento carbénico en un enlace N–Ge de un amidinatogermileno. Las reacciones que dan lugar a los productos de inserción obtenidos son diastereoselectivas, por lo que sólo se forma uno de los dos diastereoisómeros posibles y dicha selectividad es debida al volumen de los sustituyentes del carbeno de Fischer de partida y al volumen de los grupos del amidinatogermileno. Sin embargo, los etoxicarbenos que tienen un resto $R = \text{CCPh}$ o CCFc presentan la misma reactividad que la observada con los CNHs, conduciendo a un alenilo zwitteriónico como producto de reacción.

También hemos comprobado, mediante estudios de estabilidad térmica y las reacciones de los carbenos $\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$ y $\text{W}_{\text{OEt-Me}}$ con el germileno **AC**, que estos productos de inserción experimentan un equilibrio de desinserción, mediante el cual se regeneran los reactivos de partida (el carbeno de Fischer correspondiente y el germileno **R**).

Por otro lado, los diaminocarbenos dan lugar a la sustitución de un ligando CO por el germileno **R**, independientemente del resto R que posea el ligando carbeno.

Estos estudios indican que la diferencia de reactividad observada en los dos tipos de carbenos de Fischer es debida a la diferente electrofilia del carbono carbénico. La presencia del grupo OEt hace que el carbono carbénico sea más electrófilo y, con ello, más susceptible de sufrir ataques nucleofílicos. Sin embargo, la presencia de un grupo NMe_2 , menos electrón-atractor que el grupo OEt, conlleva a que el ataque de un nucleófilo al carbeno sea menos favorable, produciéndose en su lugar, la sustitución de un ligando CO por el germileno **R** si las condiciones de reacción lo permiten. Así, en las reacciones con los dimetilaminocarbenos de wolframio es necesario calentar a 80 °C, mientras que, con los carbenos de cromo, la temperatura de reacción es menor (60 °C o temperatura ambiente), hecho que concuerda con el ya conocido de que los complejos carbonílicos de wolframio tienen una mayor dificultad para perder un ligando CO.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimientos generales

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo, a no ser que se indique otra cosa, bajo atmósfera de argón seco, empleando técnicas de Schlenk, caja seca y líneas de vacío convencionales. Los disolventes fueron secados empleando agentes deshidratantes adecuados y destilados bajo atmósfera de argón antes de ser utilizados. Todos los productos preparados se secaron a vacío durante varias horas antes de ser pesados y analizados. Los germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{Cl}^{135}$ y $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}^{48e}$ los precursores metálicos $[\text{AuCl}(\text{tht})]^{136}$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]^{137}$, $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{BF}_4]^{138}$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]^{139}$, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]^{140}$, $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-metalilo})_2]^{141}$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-cim})_2]^{142}$, $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]^{143}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{piridina})_n]$ ($n = 1, 2$),¹¹⁹ $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{R}\}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}^{144}$ *trans*- $\text{CHC}(\text{Ph})\text{H}^{145}$, Ph^{146} , $\text{CC}(\text{Ph})^{147}$, $\text{CC}(\text{Fc})^{148}$) y $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{R}\}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)¹⁴⁹ se prepararon como se describe en la bibliografía. El resto de reactivos utilizados se adquirieron de fuentes comerciales.

Los espectros de RMN se registraron a 293 K (salvo indicación expresa) en espectrómetros BRUKER AV-300, BRUKER DPX-300, BRUKER AV-400 y BRUKER NAV-400. Se emplearon tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno. Como referencias, se utilizaron: (a) para RMN de ^1H , la señal residual prótica del disolvente utilizado [$\delta(\text{C}_6\text{HD}_5) = 7.16$ ppm, $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.26$ ppm, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5.32$ ppm)], (b) para RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la propia del disolvente [$\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.1$ ppm, $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.2$ ppm, $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.8$ ppm)] y (c) para RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la del H_3PO_4 (85 % en agua). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). La multiplicidad de las señales aparece entre paréntesis. Los valores de las constantes de acoplamiento entre los diferentes núcleos (J) vienen dados en hertzios (Hz). La asignación de algunas de las señales se realizó con la ayuda de experimentos DEPT-135. Los espectros de RMN de todos los nuevos compuestos recogidos en esta memoria se recogen en el Anexo I.

Los espectros de masas fueron realizados con un espectrómetro VG Autospec de doble foco mediante la técnica de ionización de bombardeo de átomos rápidos (FAB+), usando una fuente de cesio y alcohol *meta*-nitrobenílico como matriz y con un espectrómetro de masas Bruker Impact II operando en el modo positivo ESI-Q-ToF. Los datos mostrados se refieren al isotópomo más abundante del ión molecular (M^+) y/o del fragmento correspondiente.

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

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT PARAGON-1000, utilizando celdas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Se barrió la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la vibración de tensión de los ligandos carbonilo. La intensidad relativa de las señales se indica entre paréntesis.

3.2 Difracción de rayos X

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos se realizó en un difractor Oxford Diffraction Xcalibur Onyx Nova, usando la radiación de $\text{CuK}\alpha$ (para los compuestos **1.1**· C_6D_6 , **1.2**· C_7H_8 , **1.3**, **1.5**, $[\text{tBu}_2\text{bzamH}_2]\text{Cl}$, **2.4**, **2.5**, **3.2**, **3.6**· CH_2Cl_2 , **4.1**, **4.3**, **4.8**, *cis*-**4.13** y **4.15**) y en un difractor Xcalibur Ruby Gemini usando radiación de $\text{MoK}\alpha$ (para los compuestos **2.1** y **4.2**). Una selección de datos cristalográficos y de refinamiento se recoge en el anexo II de esta memoria. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando el programa SCALE3 ABSPACK (CrysAlisPro RED)¹⁵⁰ para todos los casos excepto para **1.2**· C_7H_8 , donde se utilizó el programa XABS2.¹⁵¹ El programa SQUEEZE se utilizó para eliminar la densidad electrónica presente en el mapa de diferencia de densidad electrónica de **4.8**, la cual se correspondía con disolvente desordenado que no se pudo modelar. Las estructuras se resolvieron utilizando el programa SIR-97.¹⁵² Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL.¹⁵³ Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente (con alguna excepción) y todos los átomos de hidrógeno (o de deuterio en las moléculas de disolvente de **1.1**· C_6D_6) se fijaron en posiciones calculadas sobre los átomos correspondientes antes del refinamiento, con la excepción de los átomos de hidrógeno de los grupos NH de $[\text{tBu}_2\text{bzamH}_2]\text{Cl}$, que se localizaron en el mapa de densidad electrónica. Las moléculas de disolvente de **1.1**· C_6D_6 estaban desordenadas con respecto a centros de simetría y fue necesario aplicar restricciones en sus parámetros térmicos y geométricos. Algunos metilos de los grupos *tert*-butilo de **1.2**· C_7H_8 , el grupo etilo de **4.8** y los ligandos carbenos y uno de los grupos fenilo de las dos moléculas contenidas en la unidad asimétrica de *cis*-**4.13** se encontraban desordenados en dos posiciones y fue necesario aplicar restricciones a sus parámetros térmicos y geométricos. Las estructuras fueron representadas con el programa MERCURY.¹⁵⁴ El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.¹⁵⁵

3.3 Cálculos teóricos

3.3.1 Cálculos teóricos relativos al capítulo 3

Estos cálculos DFT se llevaron a cabo utilizando el funcional Wb97xd, el cual incluye una segunda generación de corrección de interacción de dispersión de Grimme.¹⁵⁶ Este funcional reproduce muy bien la geometría local de coordinación de compuestos de metales de transición y además corrige la sobreestimación sistemática de distancias de no enlace observada con funcionales de densidad que no incluyen estimaciones de dispersión.¹⁵⁷ El potencial relativista de núcleo efectivo de Stuttgart-Dresden y sus conjuntos de bases asociadas (SDD) fueron usados para el átomo de Ru.¹⁵⁸ La base usada para el resto de los átomos fue la cc-pVDZ.¹⁵⁹ Los puntos estacionarios fueron completamente optimizados en fase gas y confirmados como mínimos de energía (valores propios positivos) mediante cálculos analíticos de frecuencias. Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el paquete Gaussian09.¹⁶⁰

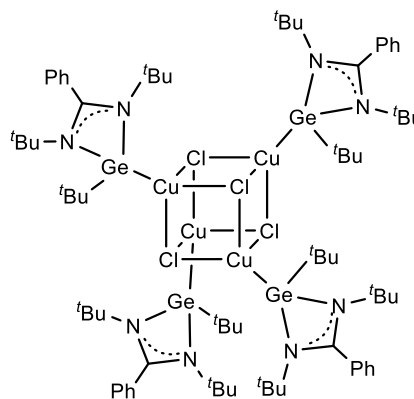
3.3.2 Cálculos teóricos relativos al capítulo 4

Estos cálculos DFT se realizaron usando el funcional B3LYP¹⁶¹ implementado en Gaussian09,¹⁶² incluyendo correcciones de dispersión y el conjunto de bases def2-SVP.¹⁶³ La matriz Hessiana de todos los estados de transición contuvo una frecuencia imaginaria; su conexión con el intermedio correspondiente fue establecida mediante la aplicación de un autovector y la subsecuente optimización de las estructuras resultantes. La energía libre de Gibbs en fase gas calculada para cada punto estacionario (intermedios y estados de transición) fue corregida para el disolvente (tolueno), usando el modelo de solvatación PCM.¹⁶⁴

3.4 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 1

3.4.1 Síntesis de $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ (1.1)

El germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (0.65 mL de una disolución 0.28 M en tolueno, 0.182 mmol) se añadió sobre una suspensión de CuCl (18 mg, 0.182 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo de reacción se filtró y el disolvente del filtrado se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **1.1** como un sólido blanquecino (77 mg, 92%).



Análisis elemental ($\text{C}_{76}\text{H}_{128}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{Ge}_4\text{N}_8$) (1840.39):

Calculado: C 49.60 H 7.01 N 6.09

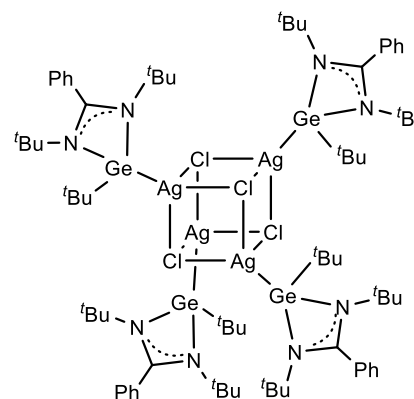
Encontrado: C 49.62 H 7.12 N 6.12

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 6.95–6.90 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 1.35 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.09 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^{tBu}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 169.3 (NCN), 135.1 (C_{ipso} de Ph), 130.0–127.7 (CHs de Ph), 53.5 (C de N^{tBu}), 32.4 (CH_3 de N^{tBu}), 30.9 (C de Ge^{tBu}), 28.1 (CH_3 de Ge^{tBu}) ppm.

3.4.2 Síntesis de $[\text{Ag}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ (1.2)

El germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (0.56 mL de una disolución 0.28 M en tolueno, 0.157 mmol) se añadió sobre una suspensión de AgCl (22 mg, 0.157 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo de reacción se filtró y el disolvente del filtrado se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **1.2** como un sólido blanco (48 mg, 61%).



Análisis elemental ($\text{C}_{76}\text{H}_{128}\text{Ag}_4\text{Cl}_4\text{Ge}_4\text{N}_8$) (2017.68):

Calculado: C 45.24 H 6.39 N 5.55

Encontrado: C 45.29 H 6.43 N 5.51

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.35 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.14–6.90 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 1.35 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.14 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 169.0 (NCN), 135.1 (C_{ipso} de Ph), 129.9–127.5 (CHs de Ph), 53.7 (C de N^tBu), 32.5 (CH_3 de N^tBu), 31.6 (C de Ge^tBu), 27.8 (CH_3 de Ge^tBu) ppm.

(+)-FAB LRMS:

$m/z = 1477$ (calculado para $[\text{Ag}_3\text{Cl}_2\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}_3]^+ = 1477.81$)

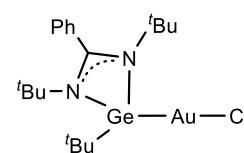
$m/z = 973$ (calculado para $[\text{Ag}_2\text{Cl}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}_2]^+ = 973.39$)

$m/z = 829$ (calculado para $[\text{Ag}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}_2]^+ = 830.07$)

$m/z = 469$ (calculado para $[\text{Ag}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}]^+ = 468.97$)

3.4.3 Síntesis de $[\text{AuCl}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}]$ (1.3)

El germileno $\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}$ (**R**) (0.28 mL de una disolución 0.28 M en tolueno, 0.078 mmol) se añadió sobre una suspensión de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (25 mg, 0.078 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La suspensión inicial, de color blanco, adquirió un tono morado pálido, lo que indicó la formación de algunas nanopartículas de oro. El crudo de reacción se filtró y el disolvente del filtrado se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **1.3** como un sólido blanquecino (44 mg, 95%).



Análisis elemental ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{AuClGeN}_2$) (593.52):

Calculado:	C 38.45	H 5.43	N 4.72
Encontrado:	C 38.51	H 5.48	N 4.69

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.03–6.75 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 1.10 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 0.79 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^tBu) ppm.

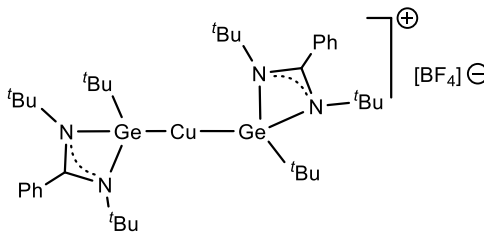
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 163.7 (NCN), 133.0 (C_{ipso} de Ph), 131.0–127.7 (CHs de Ph), 53.8 (C de N^tBu), 31.9 (CH_3 de N^tBu), 30.9 (C de Ge^tBu), 27.0 (CH_3 de Ge^tBu) ppm.

(+)-FAB LRMS:

$m/z = 559$ (calculado para $[\text{Au}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}]^+ = 558.07$)

3.4.4 Síntesis de $[\text{Cu}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2][\text{BF}_4]$ (**1.4**)

El germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (0.45 mL de una disolución 0.35 M en tolueno, 0.158 mmol) se añadió sobre una suspensión de $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ (25 mg, 0.079 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo de reacción se filtró y el disolvente del filtrado se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **1.4** como un sólido blanquecino (23 mg, 92%).



Análisis elemental ($\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{BCuF}_4\text{Ge}_2\text{N}_4$) (872.55):

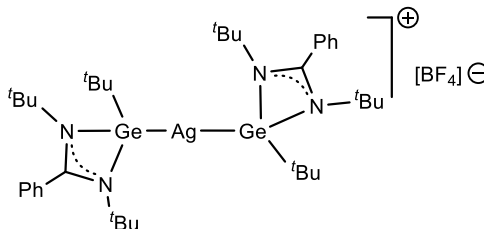
Calculado:	C 52.31	H 7.39	N 6.42
Encontrado:	C 52.37	H 7.43	N 6.46

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.65 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.09–6.97 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 1.42 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.12 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^{tBu}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 169.2 (NCN), 135.2 (C_{ipso} de Ph), 129.9–127.5 (CHs de Ph), 53.3 (C de N^{tBu}), 32.4 (CH_3 de N^{tBu}), 31.3 (C de Ge^{tBu}), 28.6 (CH_3 de Ge^{tBu}) ppm.

3.4.5 Síntesis de $[\text{Ag}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2][\text{BF}_4]$ (**1.5**)

El germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (1.29 mL de una disolución 0.28 M en tolueno, 0.360 mmol) se añadió sobre una suspensión de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (35 mg, 0.180 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo de reacción se filtró y el disolvente del filtrado se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **1.4** como un sólido blanquecino (137 mg, 83%).



Análisis elemental ($\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{AgBF}_4\text{Ge}_2\text{N}_4$) (916.87):

Calculado:	C 49.78	H 7.04	N 6.11
Encontrado:	C 49.82	H 7.12	N 6.09

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 8.07 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.04–6.91 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 1.33 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.15 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^{tBu}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 170.8 (NCN), 134.4 (C_{ipso} de Ph), 130.4–127.5 (CHs de Ph), 53.8 (C de N^tBu), 32.3 (CH_3 de N^tBu), 31.4 (C de Ge^tBu), 27.8 (CH_3 de Ge^tBu) ppm.

(+)-FAB LRMS:

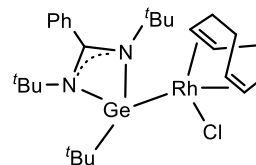
m/z = 829 (calculado para $[\text{Ag}\{\text{Ge}^t\text{Bu}_2\text{bzam}^t\text{Bu}\}_2]^+$ = 830.07)

m/z = 469 (calculado para $[\text{Ag}\{\text{Ge}^t\text{Bu}_2\text{bzam}^t\text{Bu}\}]^+$ = 468.97)

3.5 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 2 y reacciones catalíticas

3.5.1 Síntesis de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}^t\text{Bu}_2\text{bzam}^t\text{Bu}\}]$ (**2.1**)

El germileno $\text{Ge}^t\text{Bu}_2\text{bzam}^t\text{Bu}$ (**R**) (0.50 mL de una disolución 0.36 M en tolueno, 0.180 mmol) se añadió sobre una disolución de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ (44 mg, 0.090 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. La suspensión inicial, de color amarillo, se tornó a color naranja. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **2.1** como un sólido naranja (103 mg, 94%).



Análisis elemental ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{ClGeN}_2\text{Rh}$) (607.62):

Calculado:	C 53.37	H 7.30	N 4.61
Encontrado:	C 53.40	H 7.39	N 4.51

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.77 (d, J = 6.8 Hz, 1 H, 1 CH de Ph), 7.17–6.89 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 5.70 (m, 2 H, 2 CH de cod), 4.34 (m, 2 H, 2 CH de cod), 2.38–2.25 (m, 2 H, CH_2 de cod), 2.24–2.07 (m, 2 H, CH_2 de cod), 1.92–1.83 (m, 2 H, CH_2 de cod), 1.83–1.63 (m, 2 H, CH_2 de cod), 1.38 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.19 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^tBu) ppm.

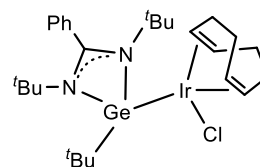
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 170.1 (NCN), 134.5 (C_{ipso} de Ph), 131.8–125.7 (CHs de Ph), 101.6 (d, J (Rh–C) = 6.8 Hz, 2 CH de cod), 62.7 (d, J (Rh–C) = 13.6 Hz, 2 CH de cod), 53.4 (C de N^tBu), 34.7 (2 CH_2 de cod), 32.1 (CH_3 de N^tBu), 29.8 (CH_3 de Ge^tBu), 28.7 (2 CH_2 de cod) ppm. La señal correspondiente al carbono cuaternario del grupo Ge^tBu no se observa, posiblemente debido al solapamiento con la señal a 34.7 ppm (téngase en cuenta que esta señal para el complejo **2.2**, que es análogo a **2.1**, está a 35.1 ppm).

(+)-ESI LRMS:

$m/z = 573$ (calculado para $[M - Cl]^+ = 573.18$)

3.5.2 Síntesis de $[\text{IrCl}(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (2.2)

El germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (0.40 mL de una disolución 0.36 M en tolueno, 0.144 mmol) se añadió sobre una disolución de $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ (48 mg, 0.071 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **2.2** como un sólido naranja (96 mg, 96%).

**Análisis elemental ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{ClGeIrN}_2$) (696.93):**

Calculado:	C 46.53	H 6.36	N 4.02
Encontrado:	C 46.66	H 6.47	N 3.95

^1H RMN (C_6D_6 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.70 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, 1 CH de Ph), 7.04–6.87 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 5.23 (m, 2 H, 2 CH de cod), 4.08 (m, 2 H, 2 CH de cod), 2.32–2.13 (m, 2 H, CH_2 de cod), 2.13–1.88 (m, 2 H, CH_2 de cod), 1.63–1.25 (m, 4 H, 2 CH_2 de cod), 1.43 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.13 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 N^tBu) ppm.

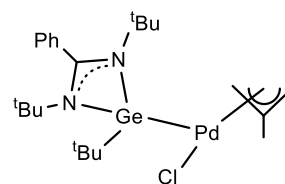
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 75.5 MHz, 293 K): δ 170.8 (NCN), 134.4 (C_{ipso} de Ph), 131.9 (CH de Ph), 129.8 (CH de Ph), 129.3 (CH de Ph), 128.0 (CH de Ph), 127.6 (CH de Ph), 87.6 (2 CH de cod), 53.4 (C de N^tBu), 46.3 (2 CH de cod), 35.5 (2 CH_2 de cod), 35.1 (C de N^tBu), 32.0 (CH_3 de N^tBu), 29.7 (CH_3 de Ge^tBu), 29.4 (2 CH_2 de cod) ppm.

(+)-ESI LRMS:

$m/z = 663$ (calculado para $[M - Cl]^+ = 661.24$)

3.5.3 Síntesis de $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-metalilo})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (2.3)

El germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (0.47 mL de una disolución 0.30 M en tolueno, 0.141 mmol) se añadió sobre una disolución de $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-metalilo})_2]$ (28 mg, 0.071 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La suspensión inicial, de color amarillo pálido, adquirió un tono más oscuro debido a la precipitación de un sólido negro. El crudo de



reacción se filtró y el disolvente del filtrado se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **2.3** como un sólido marrón claro (58 mg, 74%).

Análisis elemental (C₂₃H₃₉ClGeN₂Pd) (558.05):

Calculado:	C 49.50	H 7.04	N 5.02
Encontrado:	C 49.37	H 7.33	N 4.86

¹H RMN (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.85 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, 1 CH de Ph), 7.14–6.96 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 4.48 (s, br, 1 H de metalilo), 3.53 (s, a, 1 H de metalilo), 3.33 (s, a, 1 H de metalilo), 2.13 (s, a, 1 H de metalilo), 1.60 (s, 3 H, 1 CH₃ de metalilo), 1.30 (s, 9 H, 3 CH₃ de Ge^tBu), 1.15 (s, 9 H, 3 CH₃ de N^tBu), 1.09 (s, 9 H, 3 CH₃ de N^tBu) ppm.

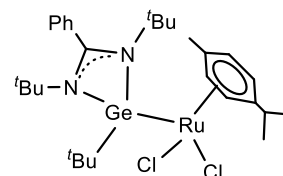
¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 75.5 MHz, 293 K): δ 170.7 (NCN), 134.4 (C_{ipso} de Ph), 131.7 (CH de Ph), 129.9 (CH de Ph), 129.2 (CH de Ph), 128.0 (CH de Ph), 126.4 (CH de Ph), 79.4 (CH₂ de metilalilo), 53.6 (C de N^tBu), 43.6 (CH₂ de metilalilo), 33.0 (C de Ge^tBu), 32.1 (CH₃ de N^tBu), 28.1 (CH₃ de Ge^tBu), 23.8 (CH₃ de metilalilo), ppm. La señal correspondiente al carbono central del ligando alilo, la cual aparece en torno a 131 ppm para [PdCl(η³-metalilo)(PR₃)]₂, no se observó, posiblemente debido a su solapamiento con las señales del grupo fenilo.

(+)-ESI LRMS:

m/z = 523 (calculado para [M – Cl]⁺ = 523.14)

3.5.4 Síntesis de [RuCl₂(η⁶-cim){Ge(^tBu₂bzam)^tBu}] (2.4)

El germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**R**) (0.40 mL de una disolución 0.30 M en tolueno, 0.120 mmol) se añadió sobre una disolución de [Ru₂Cl₂(μ-Cl)₂(η⁶-cim)₂] (37 mg, 0.060 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. La suspensión inicial, de color naranja, se transformó en una disolución de color rojo anaranjado. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **2.4** como un sólido rojo anaranjado (78 mg, 98%).



Análisis elemental (C₂₉H₄₆Cl₂GeN₂Ru) (667.27):

Calculado:	C 52.20	H 6.95	N 4.20
Encontrado:	C 52.31	H 7.09	N 4.31

¹H RMN (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 1 CH de Ph), 7.04–6.89 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 5.52 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H, 2 CH de cim), 5.38 (d, *J* = 6.0 Hz, 2 H, 2 CH de cim), 2.90 (m, 1 H, 1

CH de ⁱPr), 1.95 (s, 3 H, 1 CH₃ de cim), 1.50 (s, 9 H, 3 CH₃ de Ge^tBu), 1.25 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, 2 CH₃ de ⁱPr), 1.18 (s, 18 H, 6 CH₃ de 2 N^tBu) ppm.

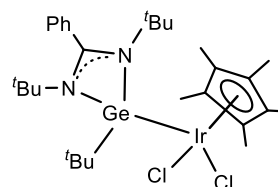
¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 75.5 MHz, 293 K): δ 171.0 (NCN), 134.5 (C_{ipso} de Ph), 131.9–127.0 (CHs de Ph), 104.3 (C_{ipso} de cim), 92.6 (C_{ipso} de cim), 87.4 (2 CH de cim), 83.3 (2 CH de cim), 54.0 (C de N^tBu), 36.8 (C de Ge^tBu), 32.6 (CH₃ de N^tBu), 31.2 (CH de ⁱPr), 29.6 (CH₃ de Ge^tBu), 23.0 (CH₃ de ⁱPr), 18.3 (CH₃ de cim) ppm.

(+)-ESI LRMS:

m/z = 633 (calculado para [M – Cl]⁺ = 633.17)

3.5.5 Síntesis de [IrCl₂(η⁵-Cp*)]{Ge(^tBu₂bzam)^tBu} (2.5)

El germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**R**) (18 mg, 0.050 mmol) se añadió sobre una disolución de [Ir₂Cl₂(μ-Cl)₂(η⁵-Cp*)₂] (18 mg, 0.025 mmol) en 4 mL de tolueno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **2.5** como un sólido naranja (37 mg, 97%).



Análisis elemental (C₂₉H₄₇Cl₂GeIrN₂) (759.43):

Calculado:	C 45.86	H 6.24	N 3.69
Encontrado:	C 46.01	H 6.43	N 3.78

¹H RMN (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.04–6.88 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 1.60 (s, 15 H, 5 CH₃ de Cp*), 1.55 (s, 9 H, 3 CH₃ de Ge^tBu), 1.18 (s, 18 H, 6 CH₃ de 2 N^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 75.5 MHz, 293 K): δ 171.3 (NCN), 133.3 (C_{ipso} de Ph), 130.3–128.0 (CHs de Ph), 90.2 (C de Cp*), 32.2 (CH₃ de N^tBu), 31.1 (CH₃ de Ge^tBu), 9.5 (CH₃ de Cp*) ppm. Las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de los grupos N^tBu y Ge^tBu no se observan, probablemente debido a su solapamiento con las señales del disolvente (CD₂Cl₂) y los grupos CH₃ del germileno, respectivamente.

(+)-ESI LRMS:

m/z = 723 (calculado para [M – Cl]⁺ = 723.23)

3.5.6 Hidrogenación catalítica de ciclohexanona con isopropanol

Estas reacciones se llevaron a cabo en tubos de cierre J. Young de 10 mL, que se cargaron con ciclohexanona (2 mL de una disolución 0.45 M en *i*PrOH, 0.9 mmol), el precursor catalítico (2 mol %, 0.018 mmol) y AgOTf (este reactivo sólo se usó en las entradas 5 y 6 de la Tabla 2, relación molar catalizador:AgOTf 1:3). La mezcla resultante se agitó a 50 °C. Se tomaron alícuotas (0.2 mL) de los tubos de reacción y estas se colocaron en un tubo de RMN que contenía CDCl₃ (0.3 mL). Las conversiones fueron determinadas mediante RMN de ¹H usando benceno como estándar interno.

3.5.7 N-alkilación catalítica de anilina con alcohol bencílico

Estas reacciones se llevaron a cabo en tubos de RMN de cierre J. Young, que se cargaron con alcohol bencílico (104 µL, 1.0 mmol), anilina (91 µL, 1.0 mmol), el precursor catalítico (1 mol %, 0.01 mmol), AgOTf (este reactivo sólo se usó en las entradas 5 y 6 de la Tabla 3, relación molar catalizador:AgOTf 1:3) y C₆D₅CD₃ (0.5 mL). La mezcla resultante se agitó a 110 °C. Las conversiones fueron determinadas mediante RMN de ¹H usando p-xileno como estándar interno.

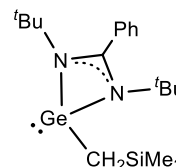
3.5.8 Deuteración catalítica de acetofenona con CD₃OD

Estas reacciones se llevaron a cabo en tubos de RMN de cierre J. Young, que se cargaron con acetofenona (57 mg, 0.475 mmol), el precursor catalítico (2 mol %, 0.0095 mmol) y AgOTf (este reactivo sólo se usó en la entrada 3 de la Tabla 4, relación molar catalizador:AgOTf 1:3). La mezcla resultante se agitó a 110 °C. Las conversiones fueron determinadas mediante RMN de ¹H usando p-xileno como estándar interno.

3.6 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 3, reacciones de Grubbs-I con 3.2 y reacciones catalíticas

3.6.1 Síntesis de Ge(^tBu₂bzam)CH₂SiMe₃ (AC)

Una disolución de LiCH₂SiMe₃ en pentano (1.0 mL, 1 M, 1.0 mmol) se añadió sobre una disolución del germileno Ge(^tBu₂bzam)Cl (339 mg, 1.0 mmol) en tolueno (2 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío y el residuo se extrajo en una mezcla de tolueno / hexano 2:1 (3 x 3 mL). El disolvente de la extracción se eliminó a vacío, obteniéndose así el germileno **AC** como un sólido



amarillo pálido (384 mg, 98%).

Análisis elemental (C₁₉H₃₄GeN₂Si) (391.20):

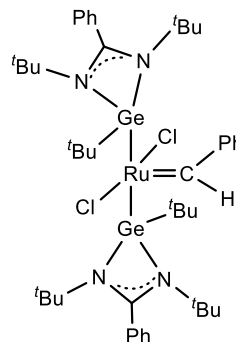
Calculado:	C 58.33	H 8.76	N 7.16
Encontrado:	C 58.12	H 8.61	N 7.23

¹H RMN (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 7.11–6.99 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 1.03 (s, 18 H, 6 CH₃ de 2 N^tBu), 0.74 (s, 2 H, CH₂), 0.36 (s, 9 H, 3 CH₃ de SiMe₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 75.5 MHz, 293 K): δ 163.7 (NCN), 136.9 (C_{ipso} de Ph), 130.1–127.6 (CHs de Ph), 53.2 (C de N^tBu), 32.1 (CH₃ de N^tBu), 22.3 (CH₂), 2.1 (CH₃ de SiMe₃) ppm. Algunas de las señales de los grupos CH del fenilo no se observan debido a su solapamiento con la señal del disolvente (C₆D₆).

3.6.2 Síntesis de *trans*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)^tBu}]₂ (3.2)

Sobre una mezcla del germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**R**) (101 mg, 0.281 mmol) y de [RuCl₂(CHPh)(PCy₃)₂] (**Grubbs-I**) (100 mg, 0.122 mmol) se añadió 1 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color morado, adquirió rápidamente un color rojo pálido y se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **3.2** (98 mg, 82%) como un sólido rojo pálido tras lavar con hexano (3 x 1 mL).



Análisis elemental (C₄₅H₇₀Cl₂Ge₂N₄Ru) (984.29):

Calculado:	C 54.91	H 7.17	N 5.69
Encontrado:	C 54.85	H 7.01	N 5.54

¹H RMN (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 20.47 (s, 1 H, 1 CH de Ru=CH), 8.72 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, 2 CH de Ph), 7.94 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, 2 CH de Ph), 7.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H, 1 CH de Ph), 7.22 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, 2 CH de Ph), 7.02 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, 2 CH de Ph), 6.96–6.86 (m, 6 H, 6 CH de Ph), 1.69 (s, 18 H, 6 CH₃ de 2 Ge^tBu), 1.15 (s, 36 H, 12 CH₃ de 4 N^tBu) ppm.

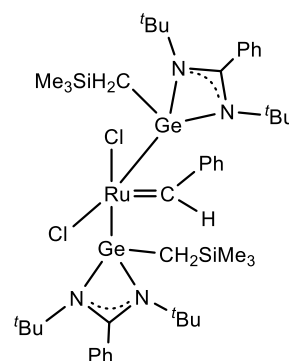
¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K): δ 290.0 (Ru=CH), 169.7 (NCN), 153.9 (C_{ipso} de Ru=CPh), 134.7 (C_{ipso} de Ph), 132.4–127.3 (CHs de Ph), 53.4 (C de N^tBu), 36.7 (C de Ge^tBu), 32.2 (CH₃ de N^tBu), 29.9 (CH₃ de Ge^tBu) ppm. Algunas de las señales de los grupos CH del fenilo no se observan debido a su solapamiento con la señal del disolvente (C₆D₆).

(+)-ESI HRMS:

$m/z = 985.2378$ (calculado para $[M - H]^+ = 985.2366$)

3.6.3 Síntesis de *cis*-[RuCl₂(CHPh){Ge(^tBu₂bzam)CH₂SiMe₃}₂] (3.6)

Sobre una mezcla del germileno Ge(^tBu₂bzam)CH₂SiMe₃ (**AC**) (110 mg, 0.281 mmol) y de [RuCl₂(CHPh)(PCy₃)₂] (**Grubbs-I**) (100 mg, 0.122 mmol) se añadió 1 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color morado, adquirió rápidamente un color verde oscuro y se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **3.6** (113 mg, 89%) como un sólido verde tras lavar con hexano (3 x 1 mL).

**Análisis elemental (C₄₅H₇₄Cl₂Ge₂N₄RuSi₂) (1044.49):**

Calculado:	C 51.75	H 7.14	N 5.36
Encontrado:	C 51.88	H 7.03	N 5.48

¹H RMN (C₆D₆, 300.1 MHz, 293 K): δ 14.94 (s, 1 H, 1 CH de Ru=CH), 8.34 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H, 2 CH de Ph), 7.33–7.18 (m, 7 H, 7 CH de Ph), 6.97–6.85 (m, 6 H, 6 CH de Ph), 1.37 (s, 22 H, 6 CH₃ de 2 N^tBu y 2 CH₂), 0.82 (s, 18 H, 6 CH₃ de 2 N^tBu), 0.43 (s, 18 H, 6 CH₃ de 2 SiMe₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K): 277.6 (Ru=CH), 169.1 (NCN), 150.7 (C_{ipso} de Ru=CPh), 134.2 (C_{ipso} de Ph), 132.7–127.1 (CHs de Ph), 54.7 (C de N^tBu), 54.5 (C de N^tBu), 32.8 (CH₃ de N^tBu), 31.5 (CH₃ de N^tBu), 18.7 (CH₂), 2.3 (CH₃ de SiMe₃) ppm. Algunas de las señales de los grupos CH del fenilo no se observan debido a su solapamiento con la señal del disolvente (C₆D₆).

(+)-ESI HRMS:

$m/z = 1011.2578$ (calculado para $[M - Cl]^+ = 1011.2606$)

3.6.4 Seguimiento por RMN de las reacciones de Grubbs-I con R y AC

Dos tubos de RMN de cierre J. Young se cargaron con **Grubbs-I** (50 mg, 0.061 mmol), **R** (22 mg, 0.061 mmol) o **AC** (24 mg, 0.061 mmol) y C₆D₆ (0.4 mL). Las disoluciones resultantes se agitaron a temperatura ambiente y fueron analizadas mediante RMN de ¹H y ³¹P{¹H} después de 1 h y 18 h. Se añadió otro equivalente de **R** (22 mg, 0.061 mmol) o **AC** (24 mg, 0.061 mmol) al tubo de RMN correspondiente. Las disoluciones resultantes se agitaron a temperatura ambiente y fueron analizadas mediante RMN de ¹H y ³¹P{¹H} después de 1 h y 18 h. Finalmente, se añadió 0.5

equivalentes de **R** (11 mg, 0.031 mmol) o **AC** (12 mg, 0.031 mmol) al tubo de RMN correspondiente. Las disoluciones resultantes se agitaron a temperatura ambiente y fueron analizadas mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ después de 1 h y 18 h.

3.6.5 Reacción de Grubbs-I con 3.2

Un tubo de RMN de cierre J. Young se cargó con **Grubbs-I** (25 mg, 0.031 mmol), **3.2** (30 mg, 0.031 mmol) y C_6D_6 (0.3 mL). La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente durante 6 h. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ resultantes se muestran en la Figura 4.3.4 del anexo I. Tiempos de reacción más largos (24 h) o el empleo de altas temperaturas (30 min a 100 °C) dieron lugar a espectros similares.

3.6.6 Metátesis de cierre de anillo de 2,2-dialilmalonato de dietilo a ciclopent-3-en-1,1-dicarboxilato de dietilo

Estas reacciones se llevaron a cabo en tubos de RMN de cierre J. Young, que se cargaron con 2,2-dialilmalonato de dietilo (19 μL , 0.079 mmol), el precursor catalítico **3.2** o **3.6** (81 μL , 0.0097 M en CD_2Cl_2 , 0.079 μmol) y CD_2Cl_2 o $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (0.75 mL). Los tubos se colocaron en baños de aceite a 30 °C (en el caso de las disoluciones de CD_2Cl_2) o a 80 °C (en el caso de las disoluciones de $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$). La conversión a ciclopent-3-en-1,1-dicarboxilato de dietilo se determinó utilizando las integrales de las señales de RMN de ^1H de los grupos CH_2 del reactivo de partida, δ 2.61 (dt) en CD_2Cl_2 o 2.73 (dt) en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, y del producto de reacción, δ 2.98 (s) en CD_2Cl_2 o 3.05 (s) en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

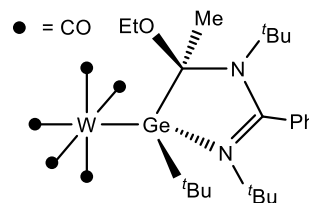
3.6.7. Polimerización catalítica de norborneno por metátesis de apertura de anillo

Estas reacciones se llevaron a cabo en tubos de RMN de cierre J. Young, que se cargaron con norborneno (59 mg, 0.63 mmol), el precursor catalítico **3.2** (6.2 mg, 6.3 μmol) o **3.6** (6.6 mg, 6.3 μmol) y CD_2Cl_2 (0.5 mL). Los tubos se colocaron en baños de aceite a 25 °C. La conversión al polímero se determinó utilizando las integrales de las señales de RMN de ^1H de los protones olefínicos del reactivo de partida, δ 5.99 (m) y del producto de reacción, δ 5.36 (m).

3.7 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en el capítulo 4

3.7.1 Síntesis de $[W(CO)_5\{Ge(tBu)_2bzamC(OEt)Me\}^tBu]$ (**4.1**)

Sobre una mezcla del germileno $Ge(tBu)_2bzam^tBu$ (**R**) (46 mg, 0.126 mmol) y de $[W(CO)_5\{C(OEt)Me\}]$ (W_{OEt-Me}) (50 mg, 0.126 mmol) se añadieron 4 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color amarillo, se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.1** (73 mg, 77 %) como cristales amarillos.



Análisis elemental ($C_{28}H_{40}GeN_2O_6W$) (757.10):

Calculado:	C 44.42	H 5.33	N 3.70
Encontrado:	C 44.46	H 5.38	N 3.66

1H RMN (C_6D_6 , 400.1 MHz, 293 K): δ 7.12 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 6.94 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 6.78–6.73 (m, 2 H, 2 CH de Ph), 6.57 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 3.89 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 3.74 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 1.94 (s, 3 H, CH_3 de CCH_3), 1.46 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.05 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H, 1 CH_3 de OCH_2CH_3), 1.05 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^tBu), 0.97 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^tBu) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K): δ 202.8 (COs), 201.7 (CO), 167.5 (NCN), 133.7 (C_{ipso} de Ph), 131.8 (CH de Ph), 131.5 (CH de Ph), 130.6 (CH de Ph), 127.0 (CH de Ph), 126.9 (CH de Ph), 102.5 (GeCN), 65.9 (C de N^tBu), 61.8 (CH_2 de OCH_2CH_3), 59.2 (C de N^tBu), 35.4 (C de Ge^tBu), 34.9 (CH_3 de tBu), 34.4 (CH_3 de tBu), 30.2 (CH_3 de tBu), 26.4 (CH_3 de CCH_3), 15.4 (CH_3 de OCH_2CH_3) ppm.

(+)-ESI HRMS:

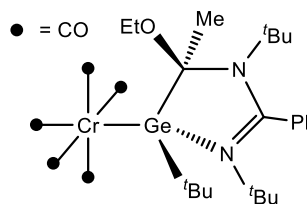
$m/z = 795.1314$ (calculado para $[M + K]^+ = 795.1216$)

$m/z = 779.1514$ (calculado para $[M + Na]^+ = 779.1517$)

IR (CH_2Cl_2): 2051 (m), 1957 (d, h), 1914 (mf, a) cm^{-1}

3.7.2 Síntesis de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{Me})\text{tBu}\}]$ (**4.2**)

Sobre una mezcla del germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (68 mg, 0.189 mmol) y de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{Me}\}]$ ($\text{Cr}_{\text{OEt-Me}}$) (50 mg, 0.189 mmol) se añadieron 4 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color amarillo, se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.2** (109 mg, 92 %) como cristales amarillos.



Análisis elemental ($\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{CrGeN}_2\text{O}_6$) (625.23):

Calculado:	C 53.79	H 6.45	N 4.48
Encontrado:	C 53.90	H 6.48	N 4.46

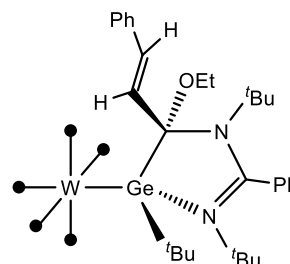
^1H RMN (C_6D_6 , 400.5 MHz, 293 K): δ 7.14–6.90 (m, 2 H, 2 CH de Ph), 6.75–6.74 (m, 2 H, 2 CH de Ph), 6.58 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 3.89 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 3.77 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 2.00 (s, 3 H, CH_3 de CCH_3), 1.51 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.33 (m, 3 H, 1 CH_3 de OCH_2CH_3), 1.04 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^tBu), 0.96 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 226.2 (COs), 223.4 (CO), 167.6 (NCN), 133.7 (C_{ipso} de Ph), 131.8 (CHs de Ph), 130.5 (CH de Ph), 126.9 (CH de Ph), 126.8 (CH de Ph), 103.4 (GeCN), 65.8 (C de N^tBu), 61.5 (CH_2 de OCH_2CH_3), 59.0 (C de N^tBu), 37.5 (C de Ge^tBu), 34.7 (CH_3 de ^tBu), 34.4 (CH_3 de ^tBu), 30.5 (CH_3 de ^tBu), 26.8 (CH_3 de CCH_3), 15.3 (CH_3 de OCH_2CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 2037 (m), 1938 (d, h), 1912 (mf, a) cm^{-1}

3.7.3 Síntesis de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{CHC}(\text{Ph})\text{H})\text{tBu}\}]$ (**4.3**)

Sobre una mezcla del germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (45 mg, 0.124 mmol) y de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CHC}(\text{Ph})\text{H}\}]$ ($\text{W}_{\text{OEt-Sty}}$) (60 mg, 0.124 mmol) se añadieron 4 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color rojo, adquirió rápidamente un color amarillo y se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.3** (55 mg, 53 %) como cristales amarillos tras lavar con hexano (3 x 1 mL).



Análisis elemental (C₃₅H₄₄GeN₂O₆W) (845.20):

Calculado:	C 49.74	H 5.25	N 3.31
Encontrado:	C 49.81	H 5.33	N 3.26

¹H RMN (C₆D₆, 400.1 MHz, 293 K): δ 7.50 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H, 1 CH de Ph), 7.20–7.18 (m, 3 H, 3 CH de Ph), 7.09 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 1 CH de CCH), 7.03–6.94 (m, 4 H, 4 CH de Ph), 6.80–6.77 (m, 2 H, 2 CH de Ph), 6.73 (d, *J* = 15.9 Hz, 1 H, 1 CH de CCH), 4.49 (m, 1 H, 1 CH de OCH₂CH₃), 3.50 (m, 1 H, 1 CH de OCH₂CH₃), 1.55 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 1 CH₃ de OCH₂CH₃), 1.28 (s, 9 H, 3 CH₃ de Ge^tBu), 1.09 (s, 9 H, 3 CH₃ de N^tBu), 1.03 (s, 9 H, 3 CH₃ de N^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K): δ 201.5 (COs), 200.8 (CO), 172.6 (NCN), 138.1 (C_{ipso} de Ph), 133.1 (C_{ipso} de Ph), 132.6 (CH de Ph), 132.1 (CH de Ph), 130.7 (CH de Ph), 129.1 (CH de Ph), 127.2 (CH de Ph), 126.9 (CH de Ph), 126.5 (CH de Ph), 126.2 (CHs de Ph), 99.9 (GeCN), 66.6 (C de N^tBu), 59.8 (C de N^tBu), 59.4 (CH₂ de OCH₂CH₃), 36.1 (C de Ge^tBu), 34.6 (CH₃ de ^tBu), 33.7 (CH₃ de ^tBu), 31.3 (CH₃ de ^tBu), 15.3 (CH₃ de OCH₂CH₃) ppm.

(+)-ESI HRMS:

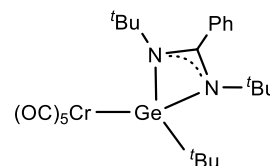
m/z = 883.1632 (calculado para [M + K]⁺ = 883.1570

m/z = 867.1831 (calculado para [M + Na]⁺ = 867.1791

IR (CH₂Cl₂): 2054 (m), 1960 (d, h), 1917 (mf, a) cm⁻¹

3.7.4 Síntesis de [Cr(CO)₅{Ge(^tBu₂bzam)^tBu}] (4.5)

Sobre una mezcla del germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**R**) (30 mg, 0.089 mmol) y de [Cr(CO)₅(thf)] (23 mg, 0.089 mmol) se añadieron 2 mL de tolueno. La suspensión amarilla pálida se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.3** (32 mg, 73 %) como un sólido blanquecino tras lavar con hexano (3 x 1 mL).

**Análisis elemental (C₂₄H₃₂CrGeN₂O₅) (553.13):**

Calculado:	C 52.11	H 5.83	N 5.06
Encontrado:	C 52.26	H 5.91	N 5.17

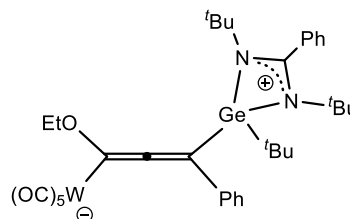
¹H RMN (C₆D₆, 400.1 MHz, 293 K): δ 7.21–7.11 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 1.32 (s, 9 H, 3 CH₃ de Ge^tBu), 0.97 (s, 18 H, 6 CH₃ de N^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): δ 224.8 (CO), 221.5 (COs), 169.5 (NCN), 130.0 (C_{ipso} de Ph), 129.9 (CH de Ph), 129.8 (CH de Ph), 129.3 (CH de Ph), 129.0 (CH de Ph), 127.6 (CH de Ph), 53.8 (C de N^tBu), 38.5 (C de Ge^tBu), 32.1 (CH_3 de N^tBu), 27.8 (CH_3 de Ge^tBu) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 2045 (m), 1922 (mf, a) cm^{-1}

3.7.5 Síntesis de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Ph})\text{Ge}^t\text{Bu}_2\text{bzam}^t\text{Bu}\}]$ (4.6)

Sobre una mezcla del germileno $\text{Ge}^t\text{Bu}_2\text{bzam}^t\text{Bu}$ (**R**) (38 mg, 0.104 mmol) y de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Ph})\}]$ ($\text{W}_{\text{OEt-CC(Ph)}}$) (50 mg, 0.104 mmol) se añadieron 4 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color rojo, adquirió rápidamente un color amarillo y se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.6** (75 mg, 83 %) como un sólido amarillo tras lavar con hexano (2 x 1 mL).



Análisis elemental ($\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{GeN}_2\text{O}_6\text{W}$) (843.17):

Calculado:	C 49.86	H 5.02	N 3.32
Encontrado:	C 49.79	H 5.11	N 3.29

^1H RMN (CDCl_3 , 400.5 MHz, 293 K): δ 7.66–7.55 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 7.48 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.41–7.37 (m, 3 H, 3 CH de Ph), 7.20 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 3.67 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 3.53 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 1.69 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, 1 CH_3 de OCH_2CH_3), 1.16 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^tBu), 1.03 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100.7 MHz, 293 K): δ 206.5 (CO), 203.6 ($\text{W}-\text{C}=\text{C}$), 201.2 (COs), 175.9 (NCN), 147.1 ($\text{W}-\text{C}=\text{C}$), 140.0 (C_{ipso} de Ph), 131.7 (CH de Ph), 130.6 (C_{ipso} de Ph), 129.9 (CH de Ph), 128.7 (CH de Ph), 128.5 (CH de Ph), 128.4 (CH de Ph), 128.1 (CH de Ph), 126.2 (CH de Ph), 125.9 (CH de Ph), 86.4 ($\text{W}-\text{C}=\text{C}$), 69.1 (CH_2 de OCH_2CH_3), 55.6 (C de N^tBu), 55.5 (C de N^tBu), 34.8 (C de Ge^tBu), 31.8 (CH_3 de N^tBu), 31.6 (CH_3 de N^tBu), 28.7 (CH_3 de N^tBu), 15.5 (CH_3 de OCH_2CH_3) ppm.

(+)-ESI HRMS:

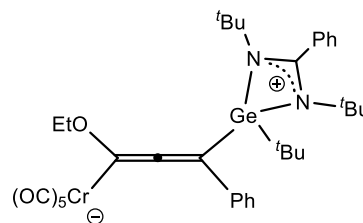
$m/z = 883.1632$ (calculado para $[\text{M} + \text{K}]^+ = 881.1389$)

$m/z = 867.1831$ (calculado para $[\text{M} + \text{Na}]^+ = 865.1650$)

IR (CH_2Cl_2): 2052 (m), 1959 (d, h), 1909 (f, a), 1865 (m, a) cm^{-1}

3.7.6 Síntesis de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Ph})\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**4.7**)

Sobre una mezcla del germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (52 mg, 0.143 mmol) y de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Ph})\}]$ ($\text{Cr}_{\text{OEt-CC}(\text{Ph})}$) (50 mg, 0.143 mmol) se añadieron 4 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color rojo, adquirió rápidamente un color amarillo y se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.7** (59 mg, 58 %) como un sólido amarillo tras lavar con hexano (2 x 1 mL).



Análisis elemental ($\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{CrGeN}_2\text{O}_6$) (711.32):

Calculado:	C 59.10	H 5.95	N 3.94
Encontrado:	C 58.95	H 6.12	N 3.83

^1H RMN (CDCl_3 , 400.5 MHz, 293 K): δ 7.64–7.55 (m, 5 H, 5 CH de Ph), 7.47 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.40–7.37 (m, 3 H, 3 CH de Ph), 7.19 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 3.72 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 3.58 (m, 1 H, 1 CH de OCH_2CH_3), 1.69 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, 1 CH_3 de OCH_2CH_3), 1.16 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^{tBu}), 1.06 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^{tBu}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100.6 MHz, 293 K): δ 226.6 (CO), 220.8 (COs), 196.7 (W–C=C=C), 175.8 (NCN), 157.0 (Cr–C=C=C), 140.6 (C_{ipso} de Ph), 131.7 (CH de Ph), 130.6 (C_{ipso} de Ph), 128.9 (CH de Ph), 128.7 (CH de Ph), 128.5 (CH de Ph), 128.4 (CH de Ph), 128.0 (CH de Ph), 126.1 (CH de Ph), 125.9 (CH de Ph), 86.3 (Cr–C=C=C), 69.4 (CH_2 de OCH_2CH_3), 55.6 (C de N^{tBu}), 55.4 (C de N^{tBu}), 34.6 (C de Ge^{tBu}), 31.7 (CH_3 de tBu), 31.6 (CH_3 de tBu), 28.7 (CH_3 de tBu), 15.6 (CH_3 de OCH_2CH_3) ppm.

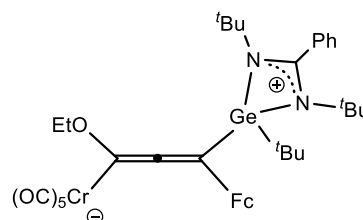
(+)-ESI HRMS:

$m/z = 713.1723$ (calculado para $[M + \text{H}]^+ = 713.1824$)

IR (CH_2Cl_2): 2042 (m), 1963 (d, h), 1911 (f, a), 1869 (m, a) cm^{-1}

3.7.7 Síntesis de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Fc})\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}^{\text{tBu}}]$ (**4.8**)

Sobre una mezcla del germileno $\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}^{\text{tBu}}$ (**R**) (50 mg, 0.109 mmol) y de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Fc})\}]$ ($\text{Cr}_{\text{OEt-CC}(\text{Fc})}$) (39 mg, 0.109 mmol) se añadieron 4 mL de tolueno. La suspensión inicial, de color naranja, se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así el compuesto **4.8** (82 mg, 92 %) como un sólido amarillo tras lavar con hexano (2 x 1 mL).



Análisis elemental ($\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{CrFeGeN}_2\text{O}_6$) (819.24):

Calculado:	C 57.18	H 5.66	N 3.42
Encontrado:	C 57.12	H 5.75	N 3.40

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300.1 MHz, 293 K): δ 7.63–7.55 (m, 3 H, 3 CH de Ph), 7.47 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.35 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 4.48 (m, 1 H, 1 CH de Fc), 4.26 (s, 8 H, 8 CH de Fc), 3.68 (m, 2 H, 1 CH_2 de OCH_2CH_3), 1.64 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, 1 CH_3 de OCH_2CH_3), 1.17 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^{tBu}), 1.02 (s, 9 H, 3 CH_3 de N^{tBu}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz, 293 K): δ 226.8 (CO), 221.7 (COs), 200.1 (Cr–C=C), 176.5 (NCN), 154.3 (Cr–C=C), 131.8 (C_{ipso} de Ph), 130.7 (CH de Ph), 129.1 (CH de Ph), 128.8 (CH de Ph), 128.7 (CH de Ph), 128.5 (CH de Ph), 89.4 (Cr–C=C o C del Fc), 84.4 (Cr–C=C o C del Fc), 69.5 (CHs de Fc), 69.2 (CH_2 de OCH_2CH_3), 68.4 (CH de Fc), 67.6 (CHs de Fc), 66.4 (CH de Fc), 55.6 (C de N^{tBu}), 34.9 (C de Ge^{tBu}), 32.0 (CH_3 de $^{\text{tBu}}$), 31.6 (CH_3 de $^{\text{tBu}}$), 28.8 (CH_3 de $^{\text{tBu}}$), 15.7 (CH_3 de OCH_2CH_3) ppm. La señal de uno de los C de N^{tBu} no se observa, probablemente debido a su solapamiento con la señal del disolvente (CD_2Cl_2).

IR (CH_2Cl_2): 2040 (m), 1960 (d, h), 1909 (f, a), 1866 (m, a) cm^{-1}

3.7.9 Termólisis de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{Me}\}^{\text{tBu}}]$ (**4.1**)

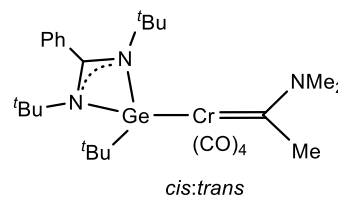
Un tubo de RMN de cierre J. Young se cargó con **4.1** (114 mg, 0.151 mmol) y C_6D_6 (0.3 mL). La disolución amarilla resultante se agitó a 60 °C durante 18 h para dar una mezcla de **4.1** y **4.1'** en una relación aproximadamente de 1.5:1. La reacción se siguió por RMN de ^1H (Figura 32 del apartado resultados y discusión). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla final se pueden ver en la Figura 4.4.9 del anexo I.

3.7.10 Termólisis de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{Me})\text{tBu}\}]$ (4.2)

Un tubo de RMN de cierre J. Young se cargó con **4.2** (94 mg, 0.151 mmol) y C_6D_6 (0.3 mL). La disolución amarilla resultante se agitó a 60 °C durante 18 h para dar una mezcla de los complejos *cis*- y *trans*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{OEt})\text{Me}\}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ en una relación aproximadamente de 1:1. La reacción se siguió por RMN de ^1H (Figura 33 del apartado resultados y discusión). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla final se pueden ver en la Figura 4.4.10 del anexo I.

3.7.11 Síntesis de *cis*- y *trans*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}\}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (4.12)

Sobre una mezcla del germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (68 mg, 0.189 mmol) y de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}\}]$ (**Cr_{NMe2-Me}**) (50 mg, 0.189 mmol) se añadieron 2 mL de tolueno. La disolución inicial, de color amarillo, se agitó a 60 °C durante 3 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así la mezcla **4.12** (*cis:trans* 1:1) (82 mg, 73 %) como un amarillo tras lavar con hexano (2 x 1 mL).

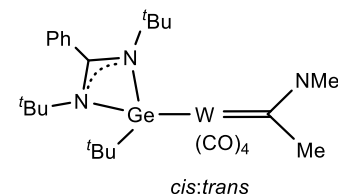


^1H RMN (C_6D_6 , 400.5 MHz, 293 K): Isómero A: δ 3.58 (s, 3 H, 1 CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.63 (s, 3 H, 1 CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.22 (s, 3 H, CH_3 de CCH_3), 1.53 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.00 (s, 18 H, 6 CH_3 de N^{tBu}) ppm; Isómero B: δ 3.61 (s, 3 H, 1 CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.67 (s, 3 H, 1 CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.05 (s, 3 H, CH_3 de CCH_3), 1.62 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^{tBu}), 1.24 (s, 18 H, 6 CH_3 de N^{tBu}) ppm. Las señales de los grupos CH del fenilo de los dos isómeros aparecen solapadas en el rango 7.58–6.92 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.6 MHz, 293 K): isómero A δ 229.2 (COs), 285.2 ($\text{C}=\text{Cr}$), 168.0 (NCN), 53.3 (C de N^{tBu}), 52.8 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.4 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.2 (C de Ge^{tBu}), 32.0 (CH_3 de N^{tBu}), 29.2 (CH_3 de Ge^{tBu}) ppm; isómero B δ 231.4 (CO), 231.3 (CO), 225.8 (COs), 282.0 ($\text{C}=\text{Cr}$), 167.7 (NCN), 53.5 (C de N^{tBu}), 51.5 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 41.2 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.1 (C de Ge^{tBu}), 32.5 (CH_3 de N^{tBu}), 28.5 (CH_3 de Ge^{tBu}) ppm. Las señales de los grupos CH del fenilo de los dos isómeros aparecen solapadas en el rango 135.2–125.7 ppm.

3.7.12 Síntesis de *cis*- y *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}\}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (4.13)

Un tubo de RMN de cierre J. Young se cargó con el germileno $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**R**) (46 mg, 0.127 mmol), $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}\}]$ (**W_{NMe2-Me}**) (50 mg, 0.127 mmol) y C_6D_6 (0.3 mL). La disolución resultante se agitó a 80 °C durante 3 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío,



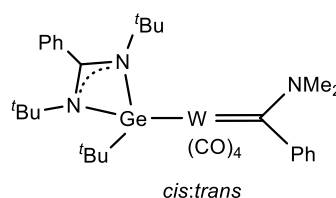
obteniéndose así la mezcla **4.13** (*cis:trans* 3:1 o 1:3) como un sólido amarillo.

^1H RMN (C_6D_6 , 400.5 MHz, 293 K): Isómero A: δ 3.48 (s, 3 H, CH_3), 2.65 (s, 3 H, CH_3), 2.26 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.02 (s, 18 H, 6 CH_3 de N^tBu) ppm; Isómero B: δ 2.97 (s, 3 H, CH_3), 2.09 (s, 3 H, CH_3), 1.86 (s, 3 H, CH_3), 1.40 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.03 (s, 18 H, 6 CH_3 de N^tBu) ppm; Las señales de los grupos CH del fenilo de los dos isómeros aparecen solapadas en el rango 7.29–6.94 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K) δ 263.1 (C=W), 252.8 (C=W), 229.2 (COs), 212.9 (CO), 210.4 (CO), 207.7 (COs), 203.8 (COs), 168.8 (NCN), 165.5 (NCN), 140.9–127.5 (C_{Sipso} de Ph y CHs de Ph), 55.4 (CH_3), 54.9 (CH_3), 53.3 (C de N^tBu), 52.7 (C de N^tBu), 43.1 (CH_3), 41.6 (CH_3), 40.1 (CH_3), 40.0 (CH_3), 37.2 (C de Ge^tBu), 32.5 (CH_3 de N^tBu), 32.1 (CH_3 de N^tBu), 28.7 (CH_3 de Ge^tBu), 28.6 (CH_3 de Ge^tBu) ppm.

3.7.13 Síntesis de *cis*- y *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}\}\{\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}]$ (**4.14**)

Un tubo de RMN de cierre J. Young se cargó con el germileno $\text{Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}$ (**R**) (32 mg, 0.088 mmol), $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}\}]$ (**W_{NMe2-Ph}**) (40 mg, 0.088 mmol) y C_6D_6 (0.3 mL). La disolución amarilla resultante se agitó a 80 °C durante 3 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío, obteniéndose así la mezcla **4.14** (*cis:trans* 1:1) como un sólido amarillo.

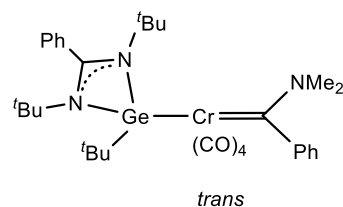


^1H RMN (C_6D_6 , 400.1 MHz, 293 K): δ 7.50 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.40 (m, 1 H, CH de Ph), 7.25–7.20 (m, 7 H, 7 CH of Ph), 7.08–7.02 (m, 7 H, 7 CH of Ph), 6.97–6.87 (m, 15 H, 15 CH of Ph), 3.57 (s, 3 H, CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (s, 3 H, CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.22 (s, 3 H, CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (s, 3 H, CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.40 (s, 9 H, 3 CH_3 de Ge^tBu), 1.16 (s, 18 H, 6 CH_3 de N^tBu), 1.10 (s, 18 H, 6 CH_3 de N^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.7 MHz, 293 K) δ 265.6 (C=W), 256.8 (C=W), 213.5 (COs), 209.3 (COs), 209.2 (COs), 206.2 (COs), 169.1 (NCN), 168.2 (NCN), 156.0–120.1 (C_{Sipso} de Ph y CHs de Ph), 53.7 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.5 (C de N^tBu), 53.3 (C de N^tBu), 52.3 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 43.6 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 43.4 (CH_3 de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 37.2 (C de Ge^tBu), 36.7 (C de Ge^tBu), 32.5 (CH_3 de N^tBu), 32.2 (CH_3 de N^tBu), 28.5 (CH_3 de Ge^tBu), 28.2 (CH_3 de Ge^tBu) ppm.

3.7.14 Síntesis de *trans*-[Cr(CO)₄{C(NMe₂)Ph}{Ge(^tBu₂bzam)^tBu}] (4.15)

Sobre una mezcla del germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**R**) (45 mg, 0.123 mmol) y de [Cr(CO)₅{C(NMe₂)Ph}] (**Cr**_{NMe₂-Ph}) (40 mg, 0.123 mmol) se añadieron 2 mL de tolueno. La disolución inicial, de color amarillo, se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El disolvente del crudo de reacción se eliminó a vacío. El residuo se disolvió en 1 mL de tolueno el crudo de reacción se filtró a través de una columna de silica-gel (2 x 7 cm) utilizando una mezcla hexano-éter (9:1), obteniéndose así el complejo **4.18** (28 mg, 35 %) como un sólido amarillo.



Análisis elemental (C₃₂H₄₃CrGeN₃O₄) (658.31):

Calculado:	C 58.38	H 6.58	N 6.38
Encontrado:	C 58.29	H 6.52	N 6.30

¹H RMN (C₆D₆, 400.1 MHz, 293 K): δ 7.49 (m, 1 H, 1 CH de Ph), 7.25–7.21 (m, 2 H, 2 CH of Ph), 7.06 (m, 1 H, 1 CH of Ph), 6.96–6.85 (m, 6 H, 6 CH of Ph), 3.70 (s, 3 H, CH₃ de N(CH₃)₂), 2.24 (s, 3 H, CH₃ de N(CH₃)₂), 1.58 (s, 9 H, 3 CH₃ de Ge^tBu), 1.16 (s, 18 H, 6 CH₃ de N^tBu) ppm.

¹³C{¹H} (C₆D₆, 100.6 MHz, 293 K δ 283.7 (C=Cr), 228.06 (COs), 167.7 (NCN), 154.7 (C_{ipso} of Ph), 135.0 (C_{ipso} of Ph), 130.4 (CH de Ph), 130.3 (CH de Ph), 129.3 (CH de Ph), 128.5 (CHs de Ph), 127.7 (CH de Ph), 127.3 (CH de Ph), 124.7 (CH de Ph), 119.6 (CHs de Ph), 53.5 (C de N^tBu), 49.6 (CH₃ de N(CH₃)₂), 45.2 (CH₃ de N(CH₃)₂), 39.1 (C de Ge^tBu), 32.4 (CH₃ de N^tBu), 28.5 (CH₃ de Ge^tBu) ppm.

4. ANEXO I

4.1 Espectros de RMN correspondientes al capítulo 1

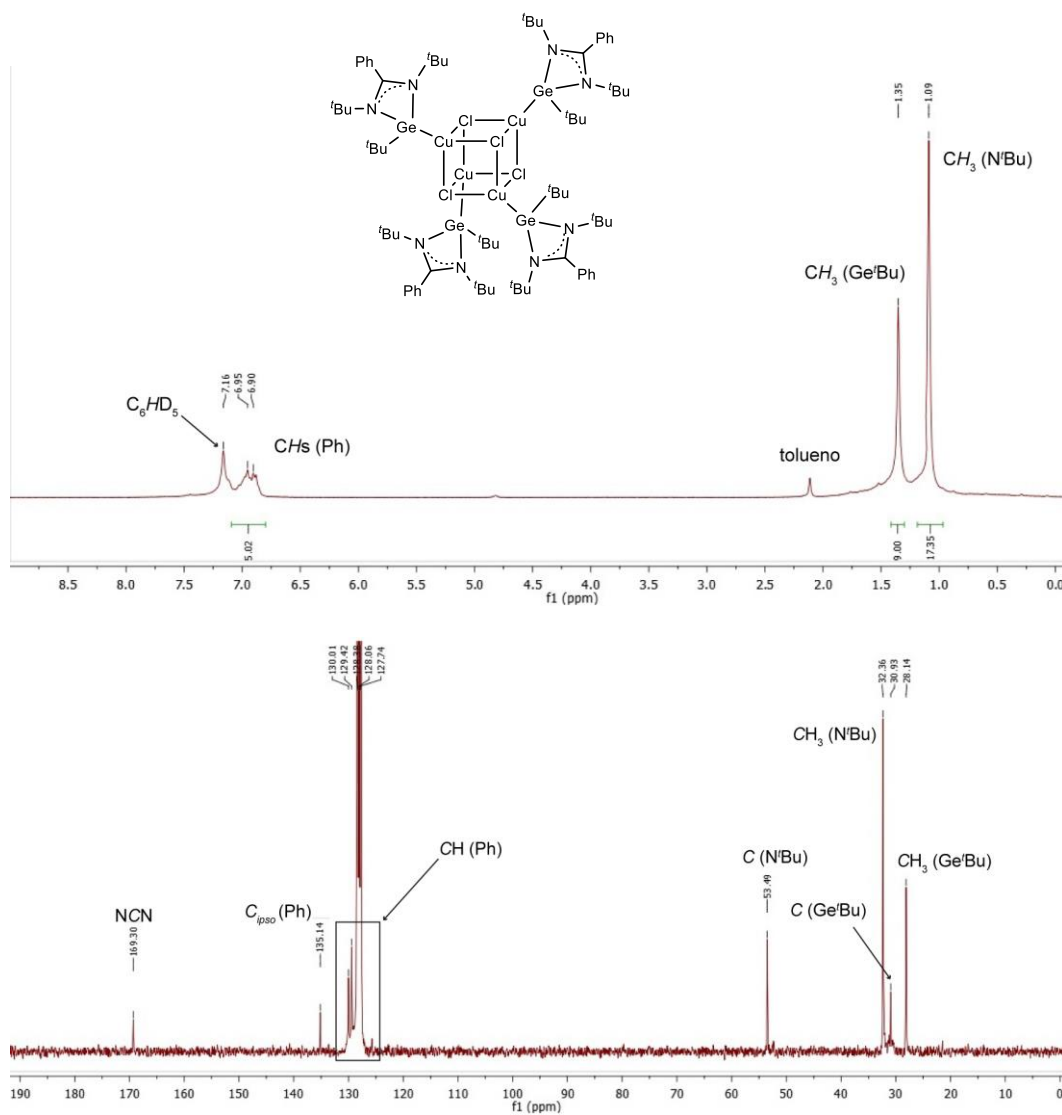


Figura 4.1.1. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ (**1.1**) en C_6D_6 a 25 °C.

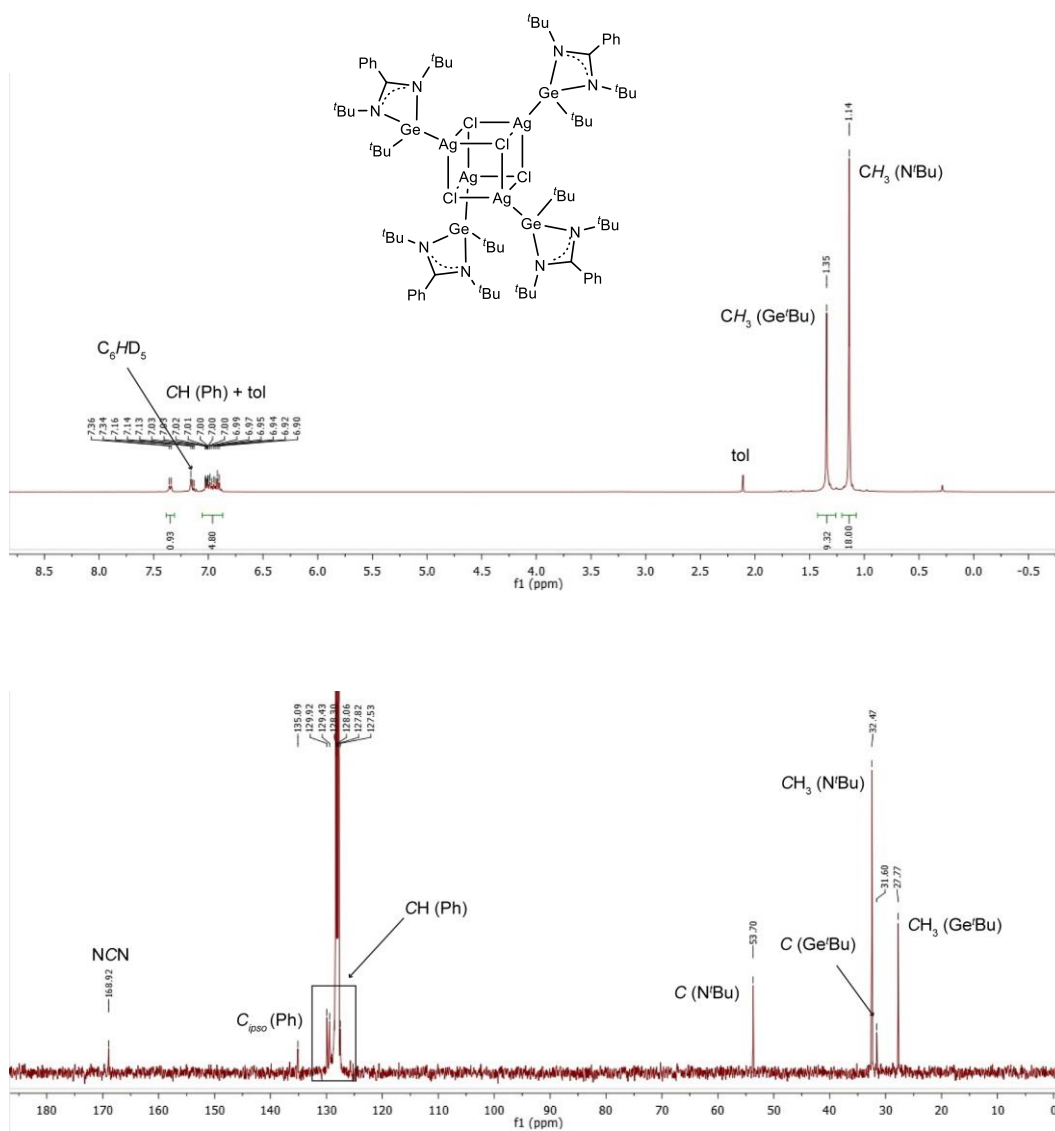


Figura 4.1.2. Espectros de RMN de 1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}C\{^1H\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[Ag_4(\mu_3-Cl)_4\{Ge(tBu_2bzam)tBu\}_4]$ (**1.2**) en C_6D_6 a 25 °C.

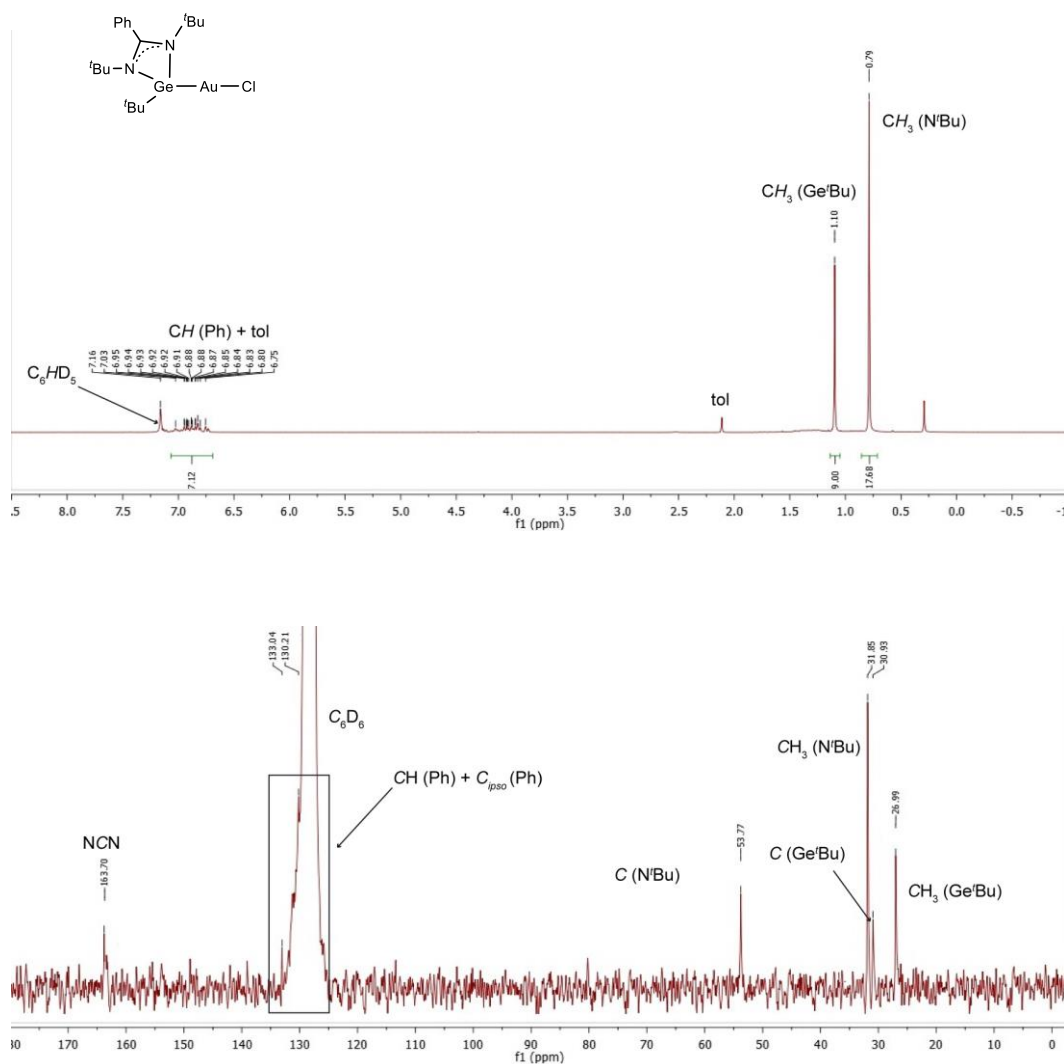


Figura 4.1.3. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{AuCl}\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}\text{tBu}]$ (**1.3**) en C_6D_6 a 25°C .

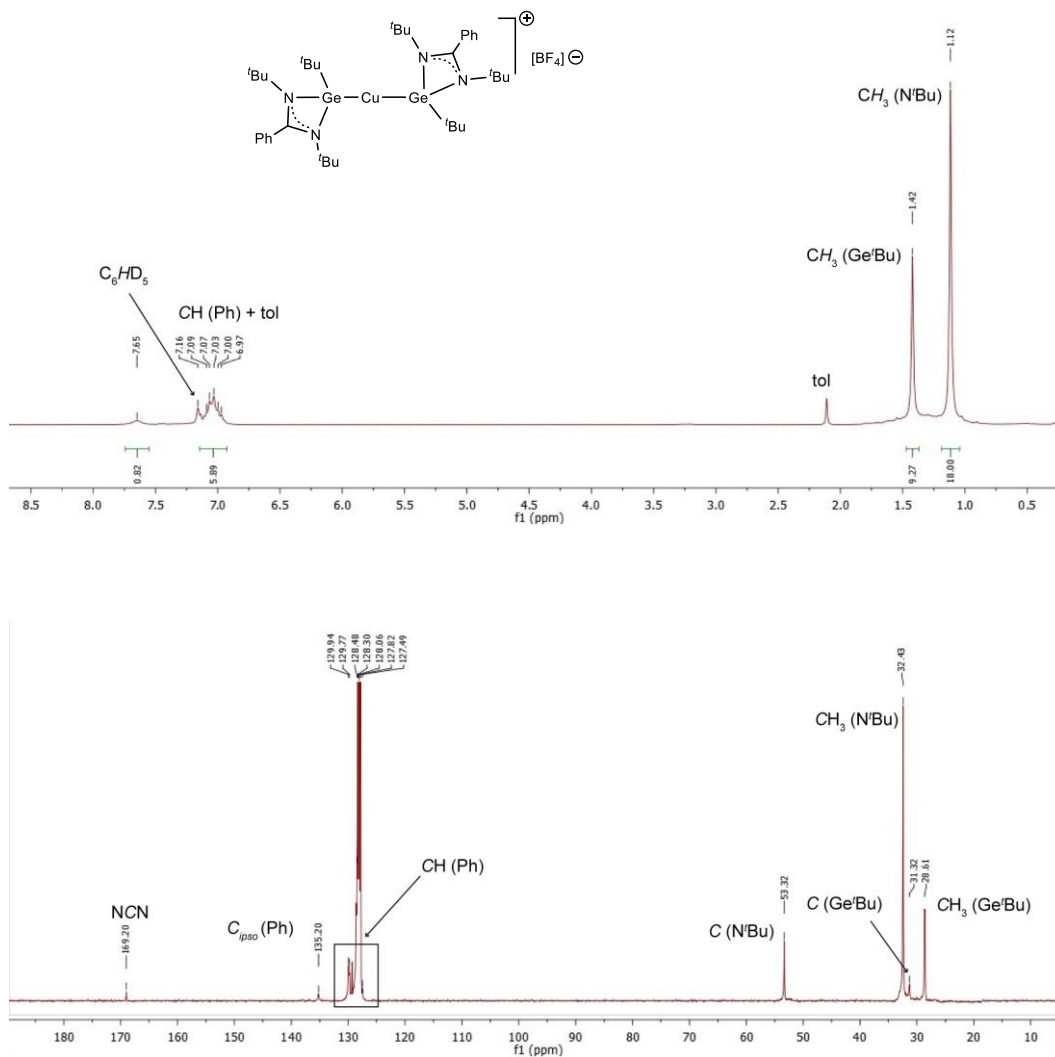


Figura 4.1.4. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{Cu}\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}\text{tBu}]_2[\text{BF}_4]$ (**1.4**) en C_6D_6 a 25°C .

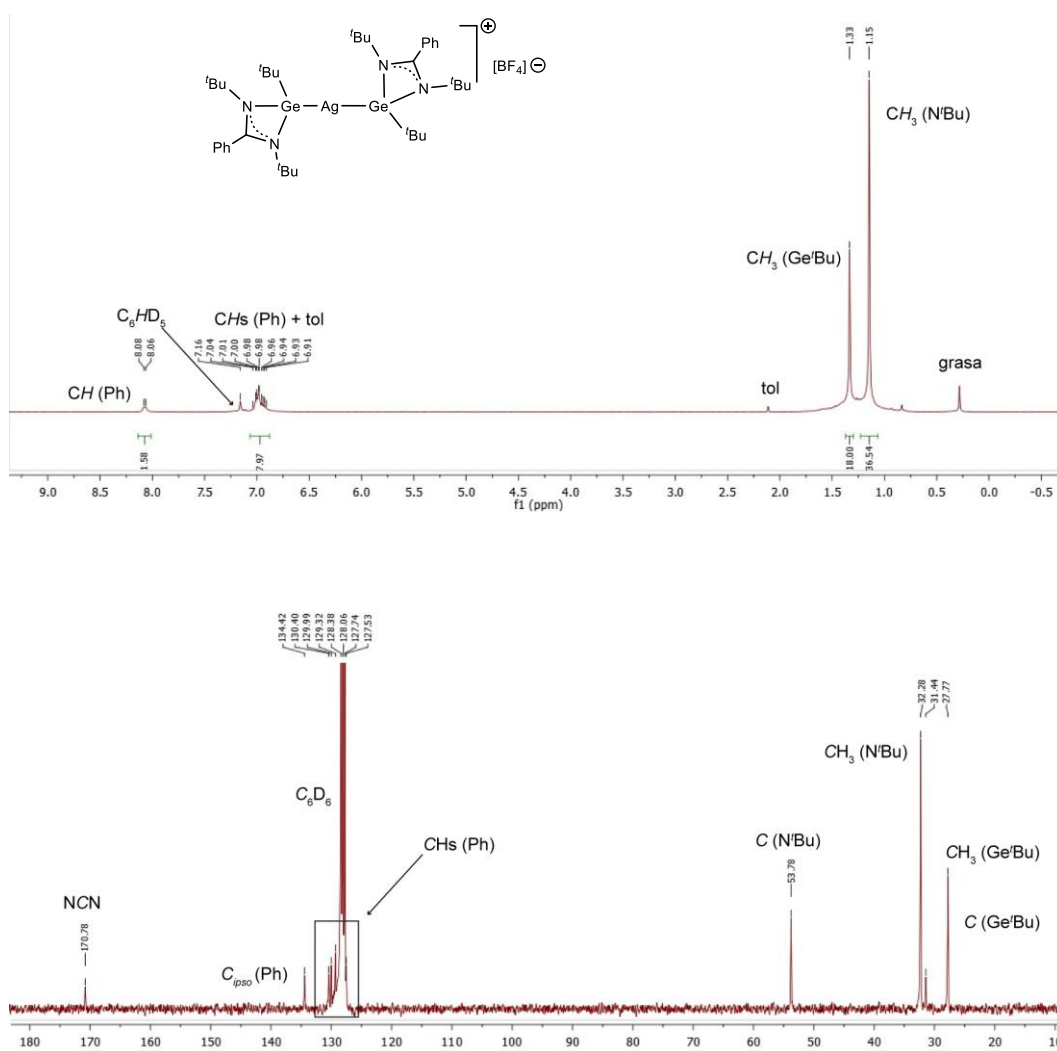


Figura 4.1.5. Espectros de RMN de 1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}C\{^1H\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[Ag\{Ge(tBu)_2bzam\}tBu]_2[BF_4]$ (1.5) en C_6D_6 a 25 °C.

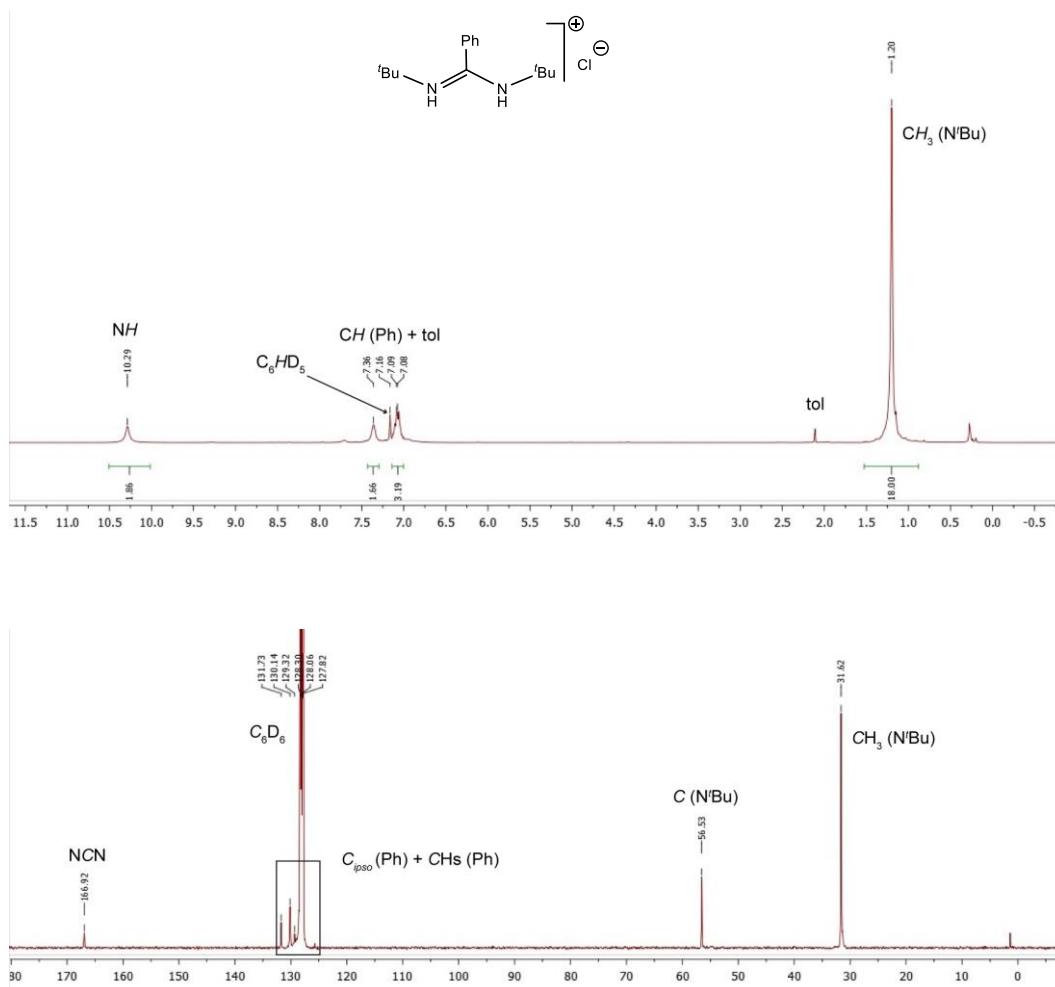


Figura 4.1.6. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[t\text{Bu}_2\text{bzamH}_2]\text{Cl}$ en C_6D_6 a 25 °C.

4.2 Espectros de RMN correspondientes al capítulo 2

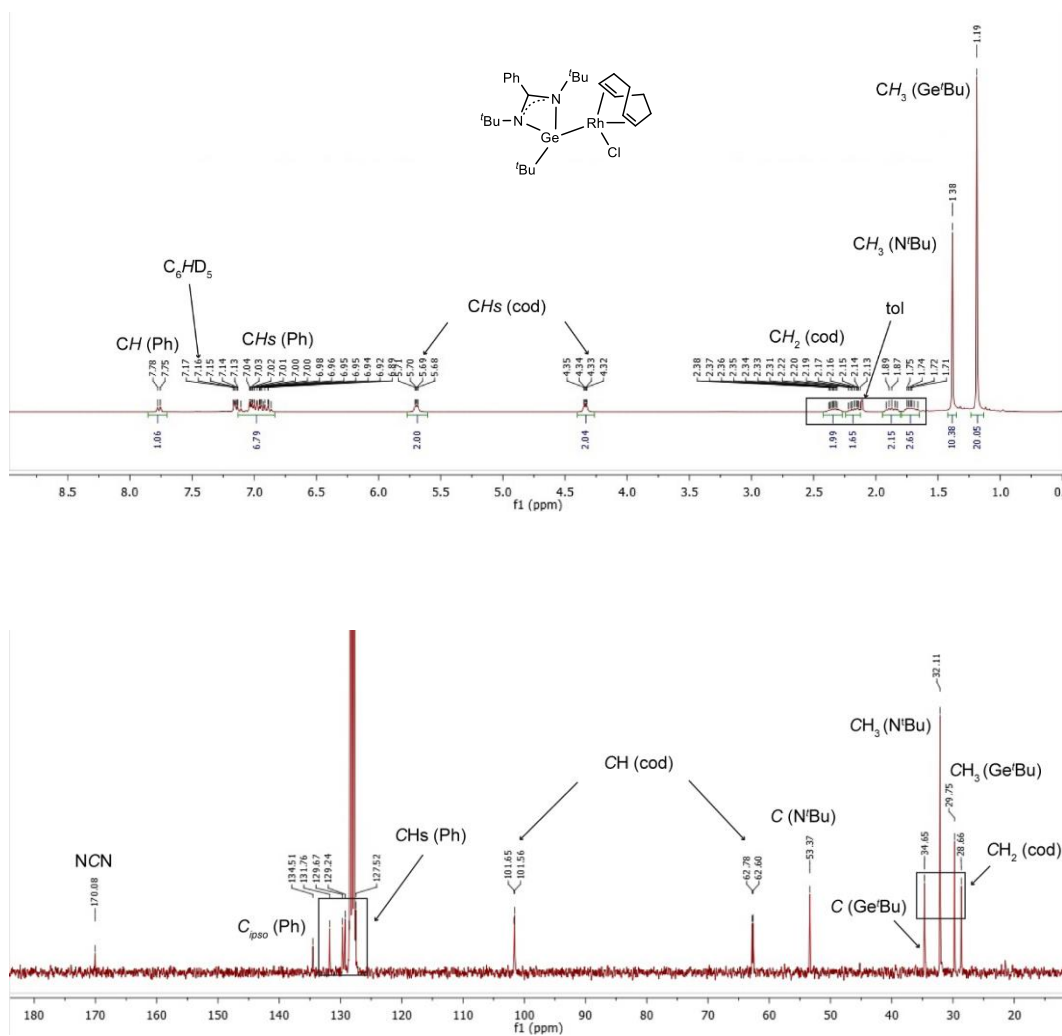


Figura 4.2.1. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**2.1**) en C_6D_6 a 25 °C

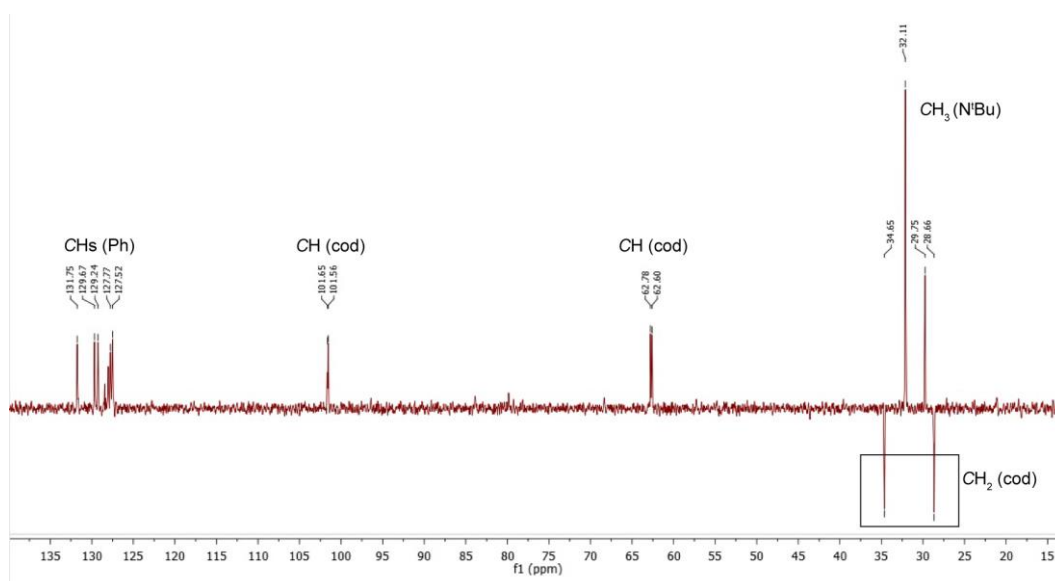


Figura 4.2.2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT 135 (75.5 MHz) de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}\text{tBu}]$ (**2.1**) en C_6D_6 a 25 °C.

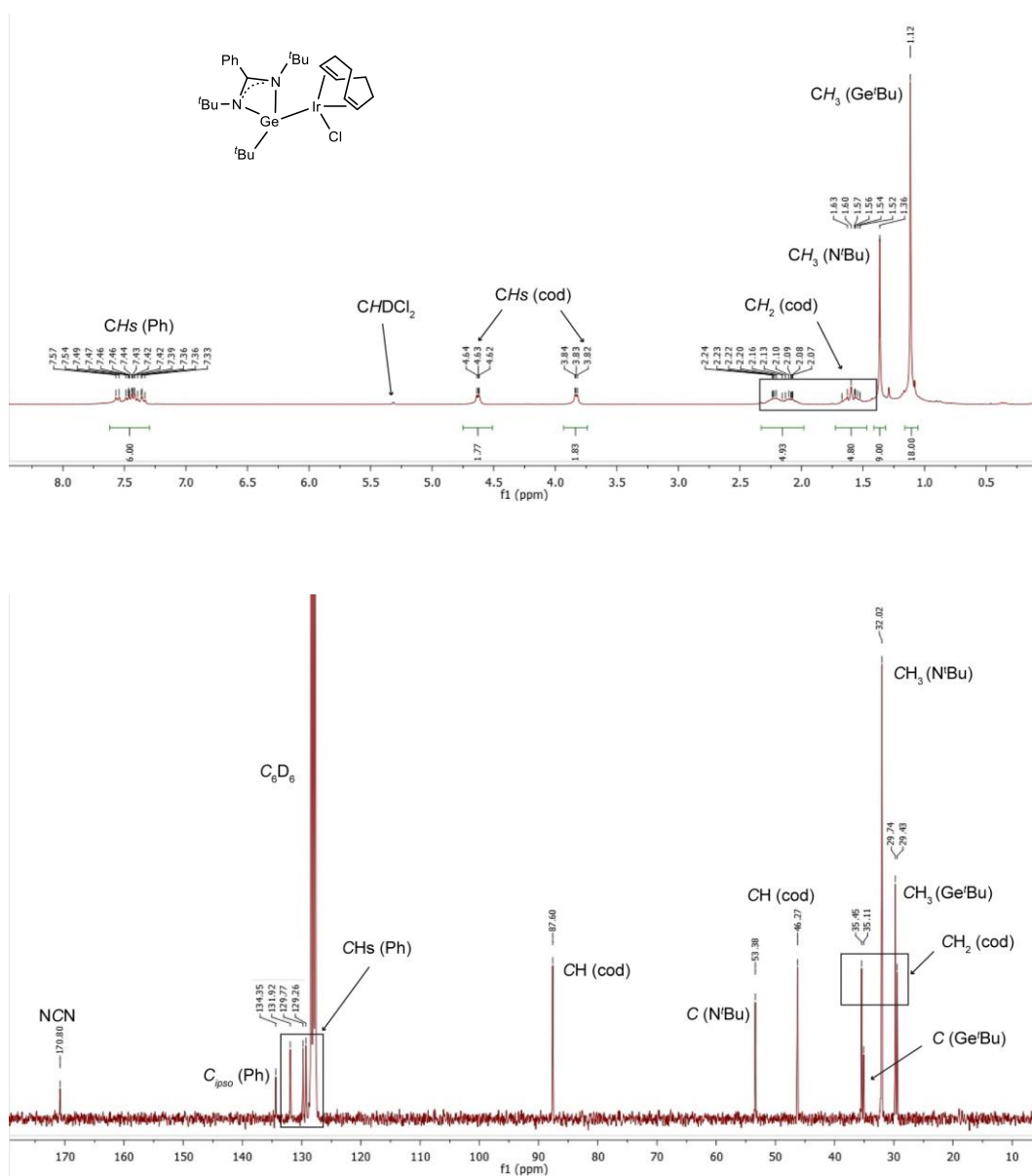


Figura 4.2.3. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{IrCl}(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**2.2**) en C_6D_6 a 25°C .

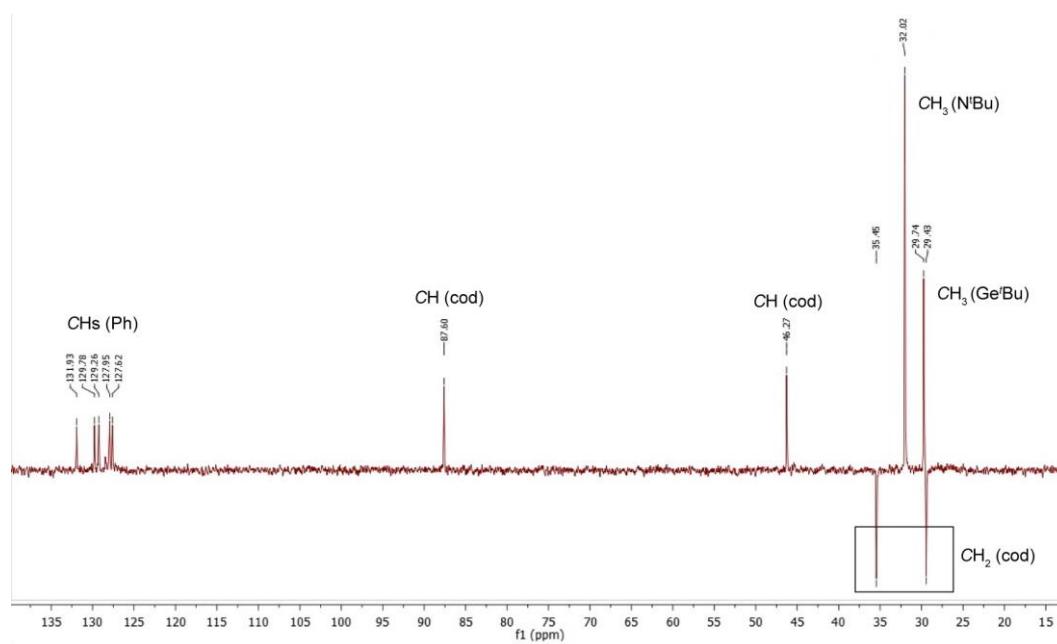


Figura 4.2.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT 135 (75.5 MHz) de $[\text{IrCl}(\eta^4\text{-cod})\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}\text{tBu}]$ (**2.2**) en C_6D_6 a 25 °C.

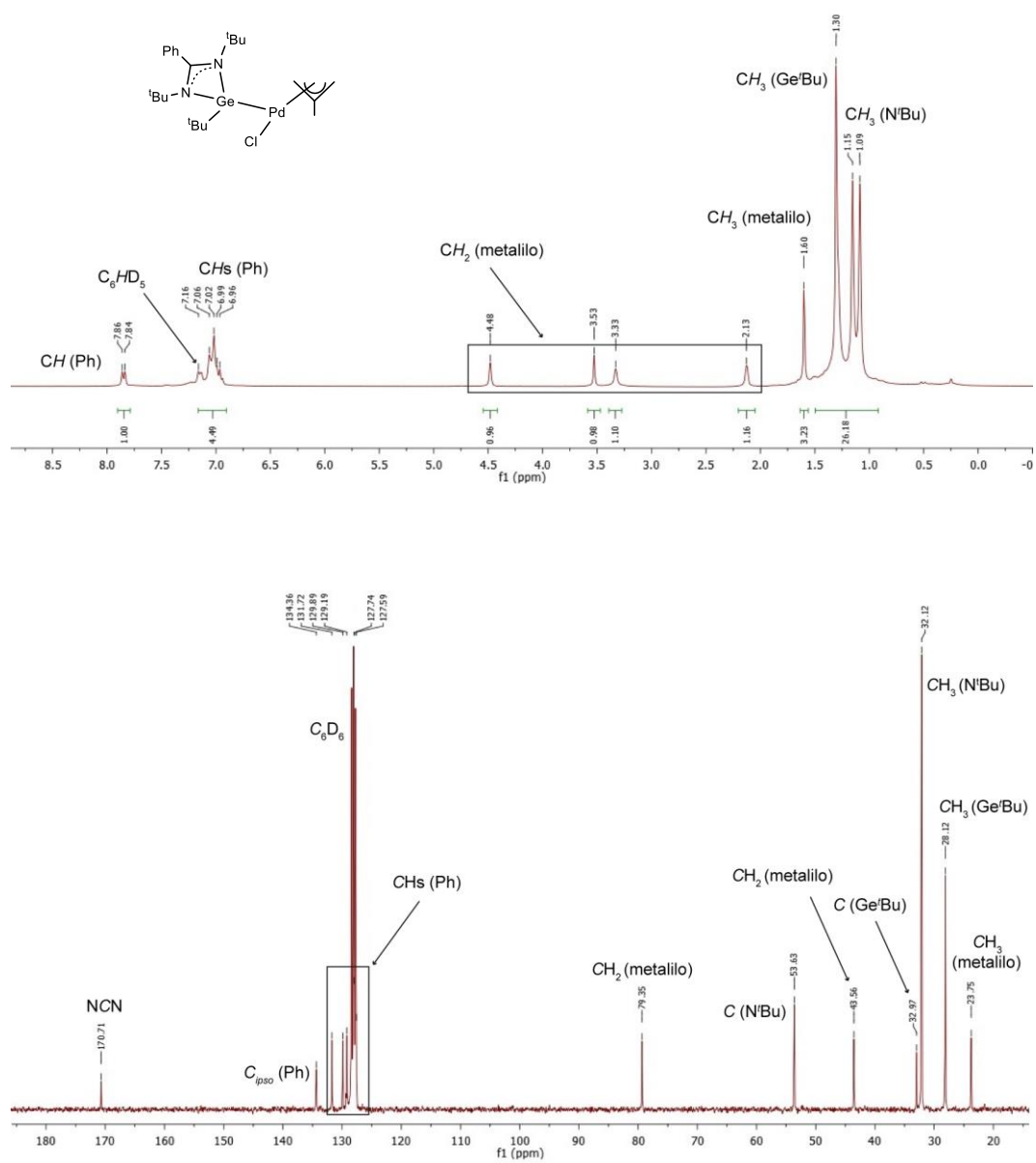


Figura 4.2.5. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-metalilo})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**2.3**) en C_6D_6 a 25°C .

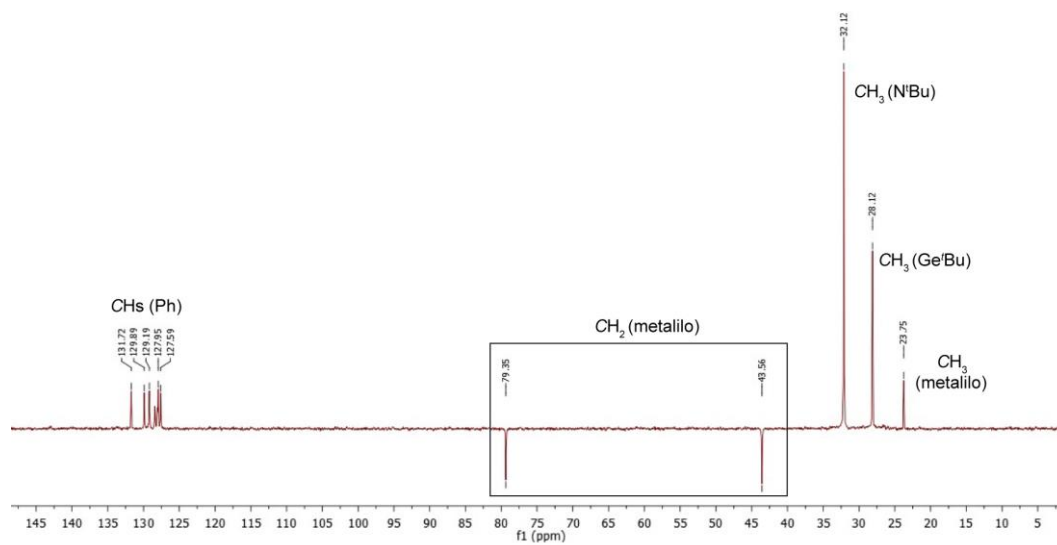


Figura 4.2.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT 135 (75.5 MHz) de $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-metalilo})\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (2.3) en C_6D_6 a 25°C .

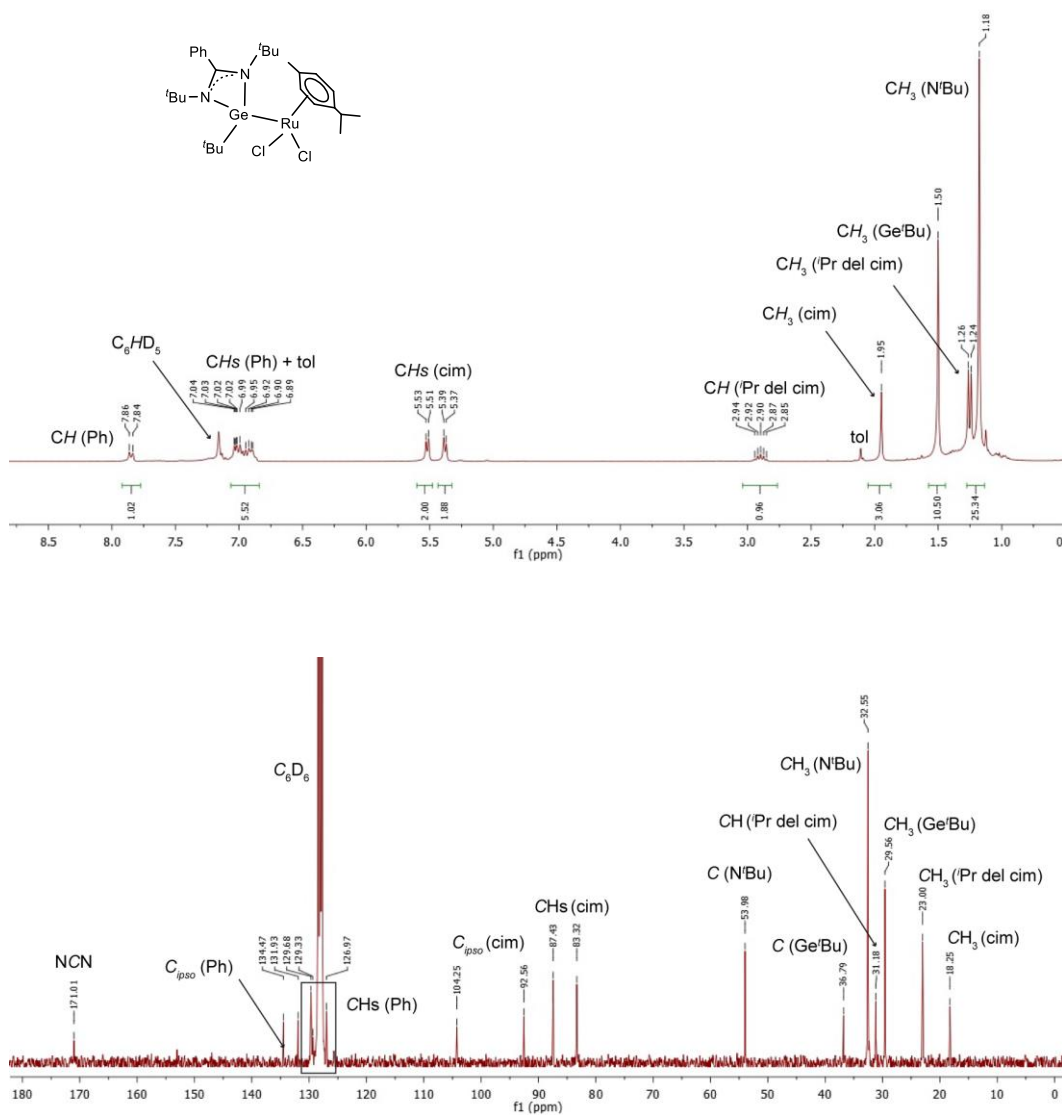


Figura 4.2.7. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-cim})\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}'\text{Bu}]$ (**2.4**) en C_6D_6 a 25 °C.

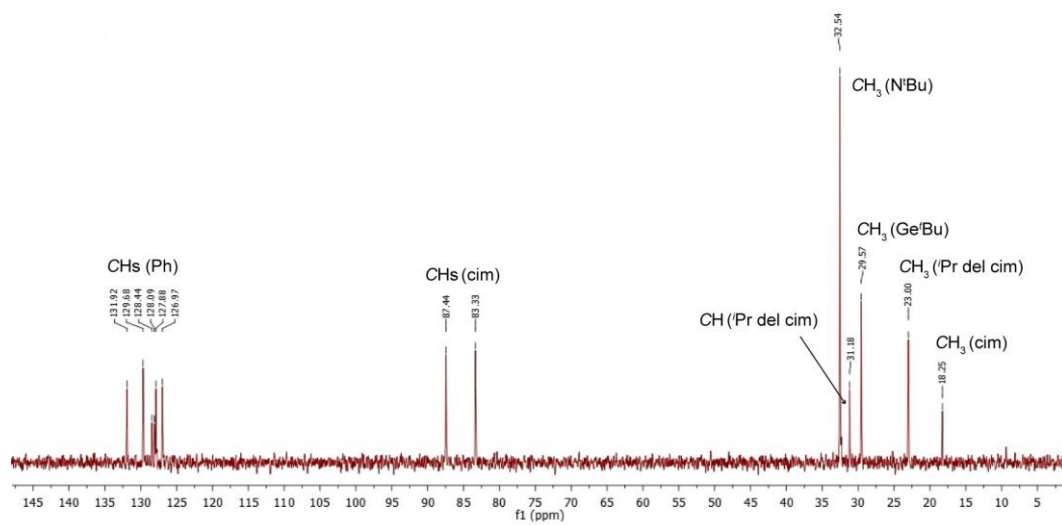


Figura 4.2.8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT 135 (75.5 MHz) de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-cim})\{\text{Ge}(\text{'Bu}_2\text{bzam})\text{'Bu}\}]$ (**2.4**) en C_6D_6 a 25 °C.

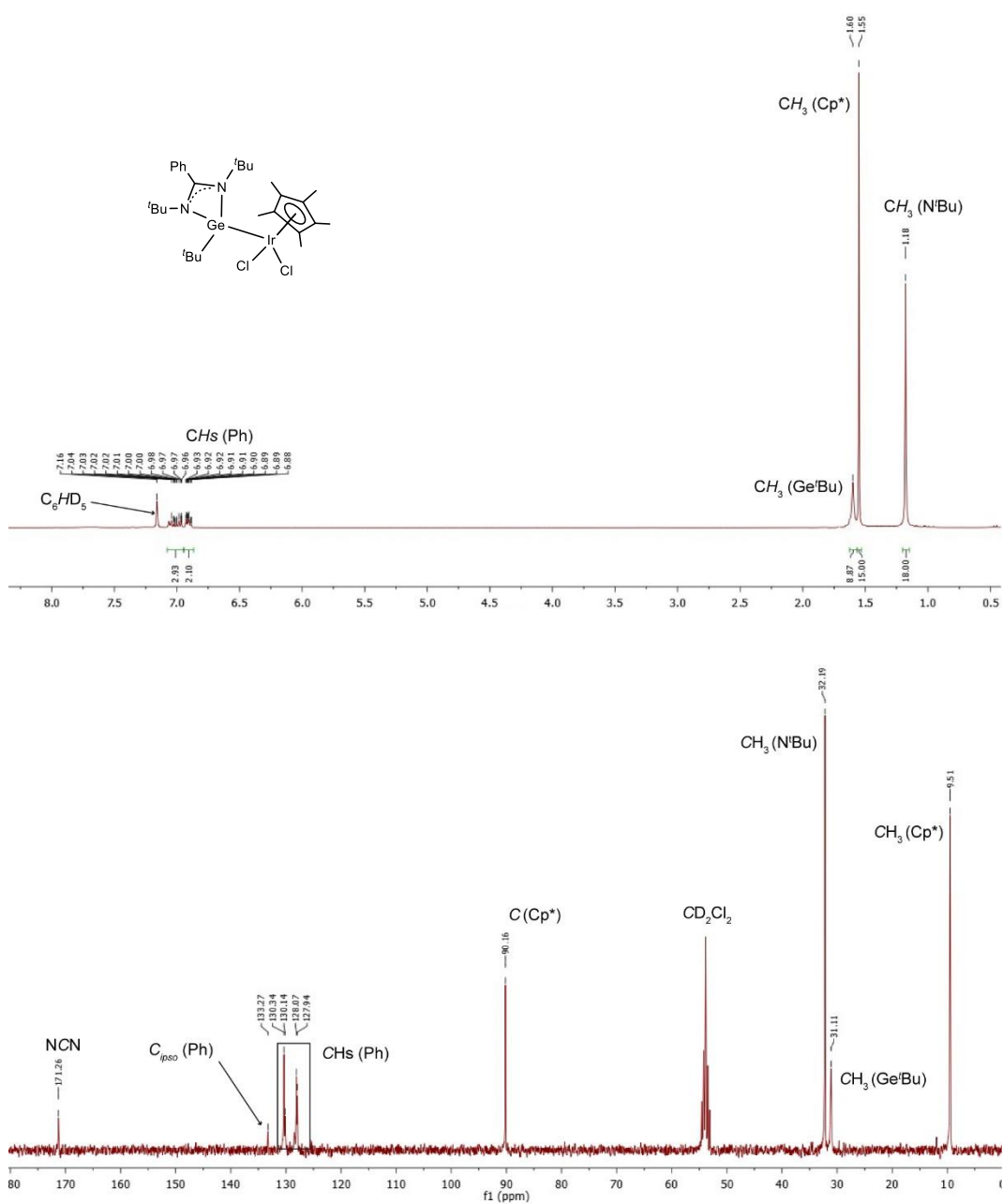


Figura 4.2.9. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ge}(\text{t-Bu}_2\text{bzam})\text{t-Bu}]$ (**2.5**) en CD_2Cl_2 a 25 °C.

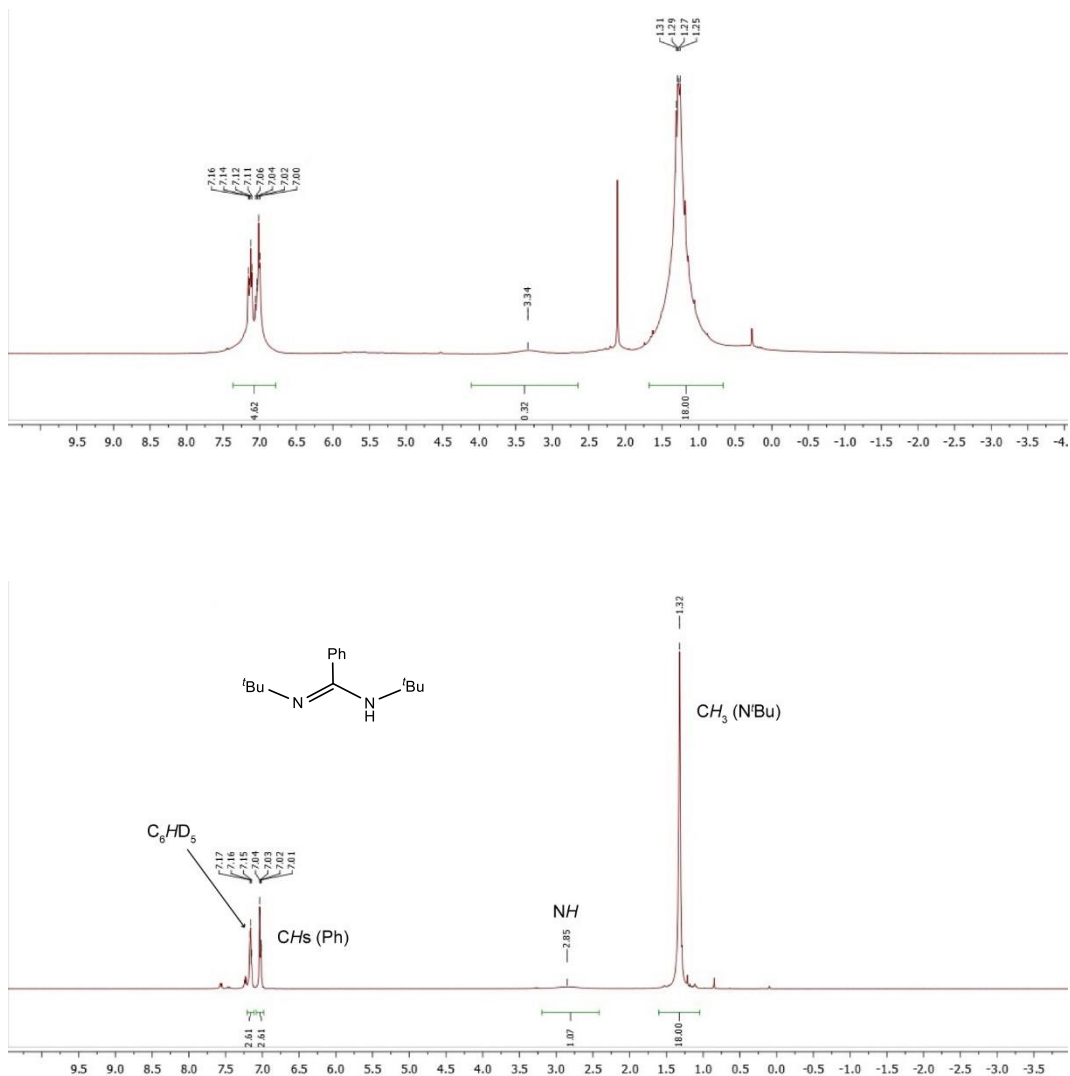


Figura 4.2.10. Espectros de RMN de ^1H (300.1 MHz, C_6D_6 a 25 $^\circ\text{C}$) de **2.2** después de un día en tolueno al aire (arriba) y de una muestra pura de $t\text{Bu}_2\text{bzamH}$ (abajo).

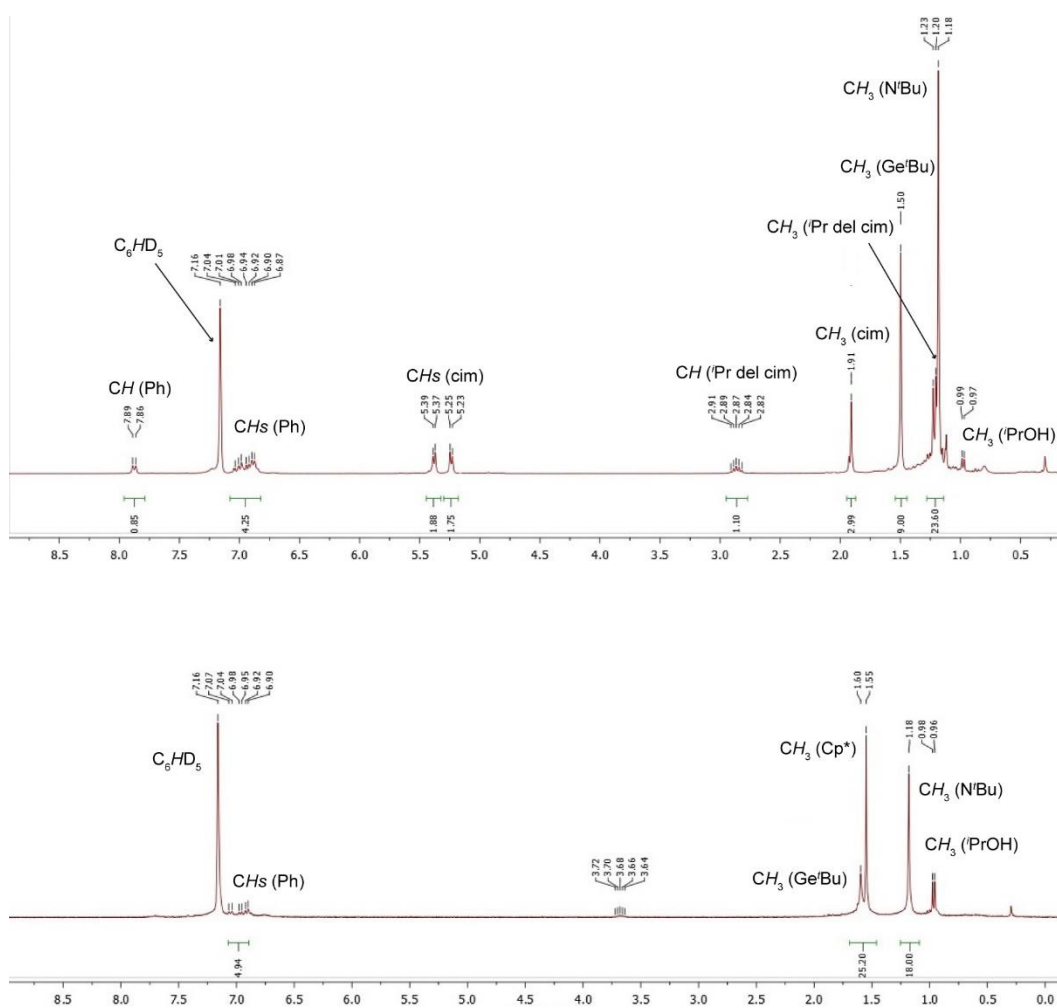


Figura 4.2.11. Espectros de RMN de ^1H (300.1 MHz, C_6D_6 a $25\text{ }^\circ\text{C}$) de **2.4** (arriba) y **2.5** (abajo) después de un día en isopropanol al aire.

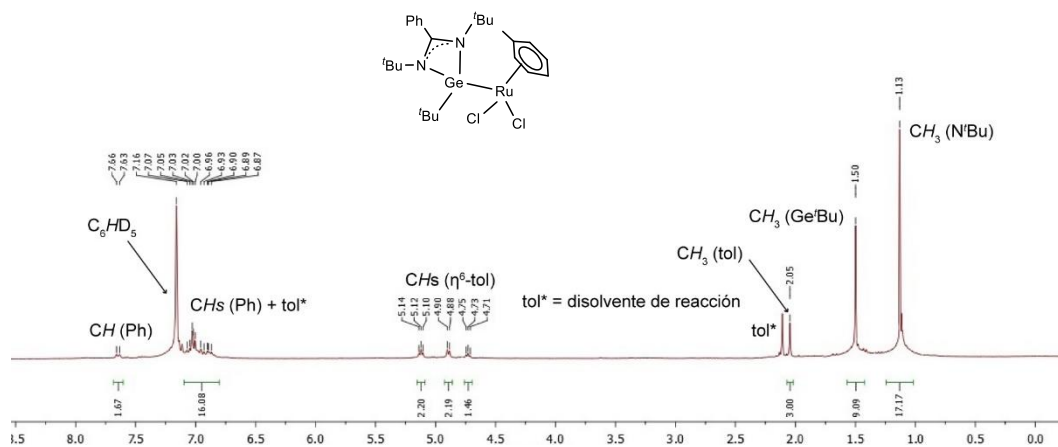


Figura 4.2.12. Espectro de RMN de ^1H (300.1 MHz, C_6D_6 a 25 °C) del sólido obtenido tras evaporar el disolvente después de haber calentado una disolución de **2.4** en tolueno a la temperatura de reflujo durante 24 h.

4.3 Espectros de RMN correspondientes al capítulo 3

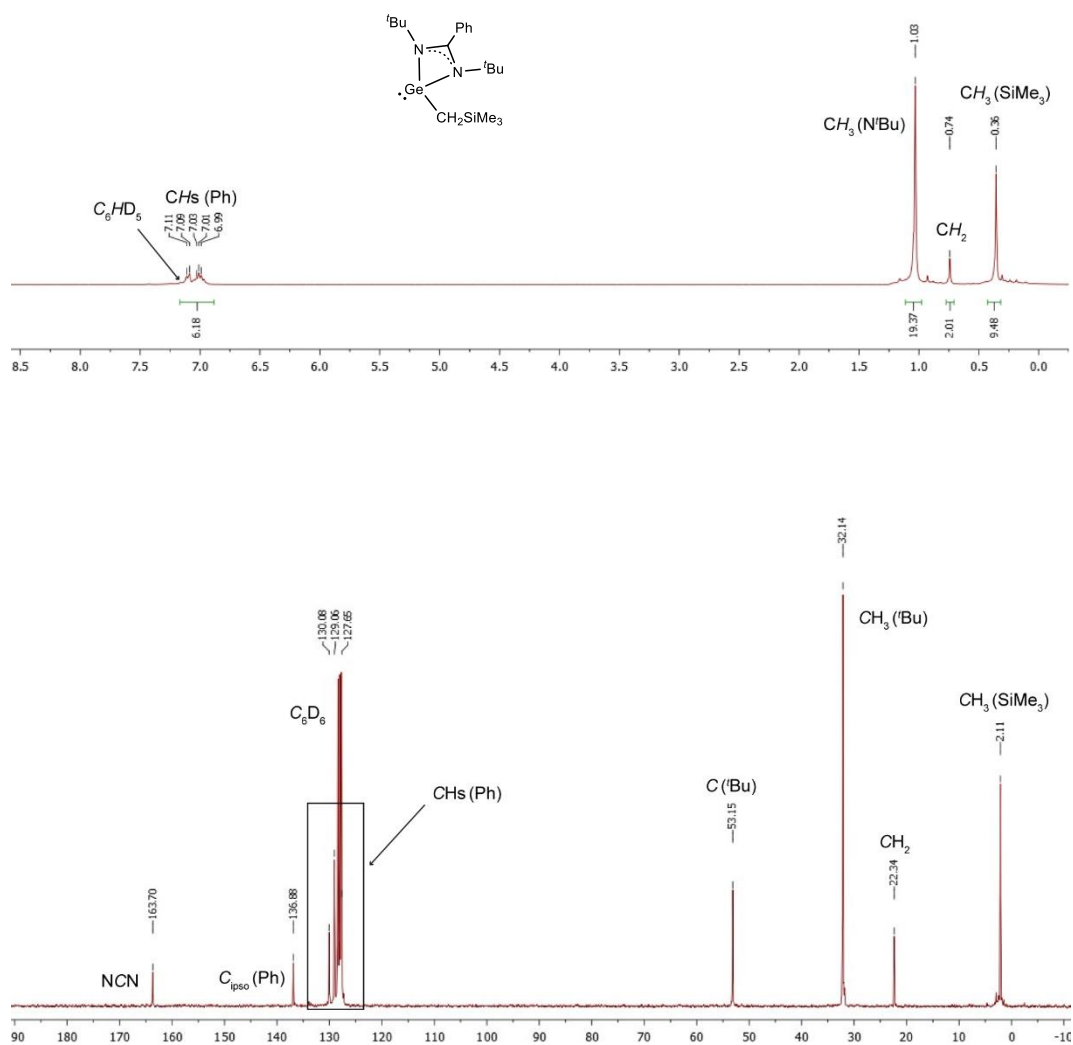


Figura 4.3.1. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam})\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (AC) en C_6D_6 a 25°C .

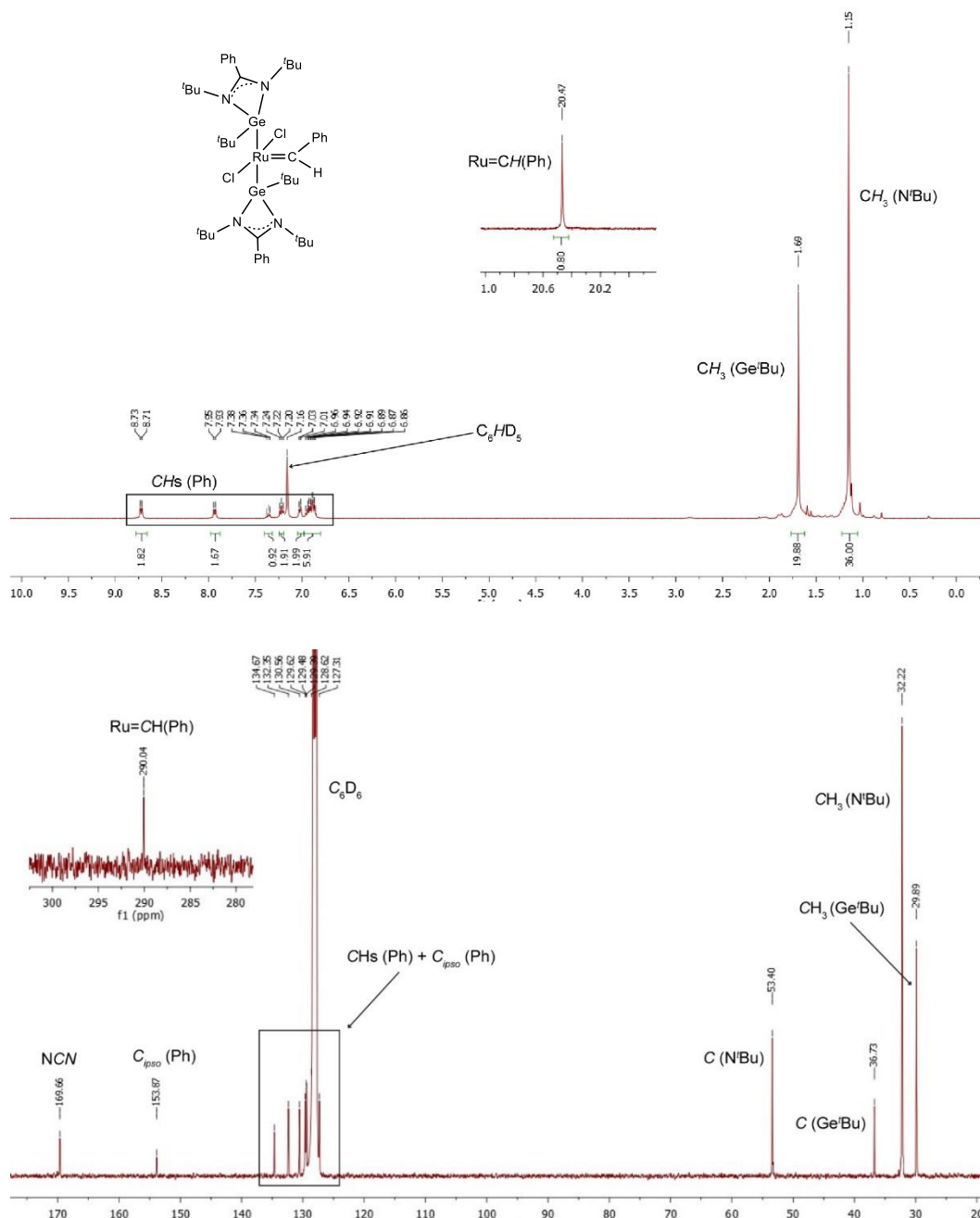


Figura 4.3.2. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}\text{tBu}]_2$ (**3.2**) en C_6D_6 a 25 °C.

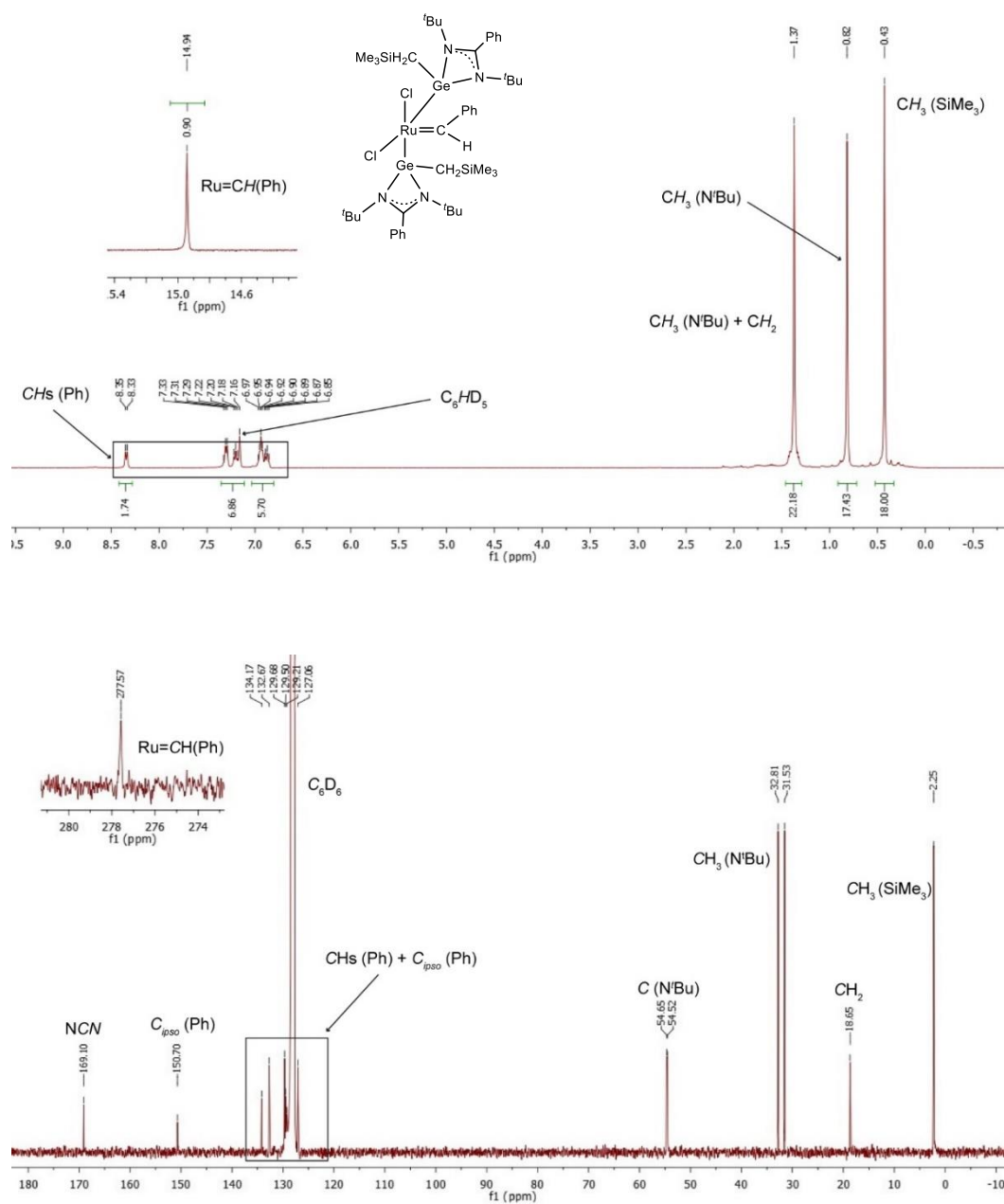


Figura 4.3.3. Espectros de RMN de 1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}C\{^1H\}$ (abajo; 75.5 MHz) de *cis*- $[RuCl_2(CHPh)\{Ge(tBu_2bzam)CH_2SiMe_3\}_2]$ (**3.6**) en C_6D_6 a 25 °C.

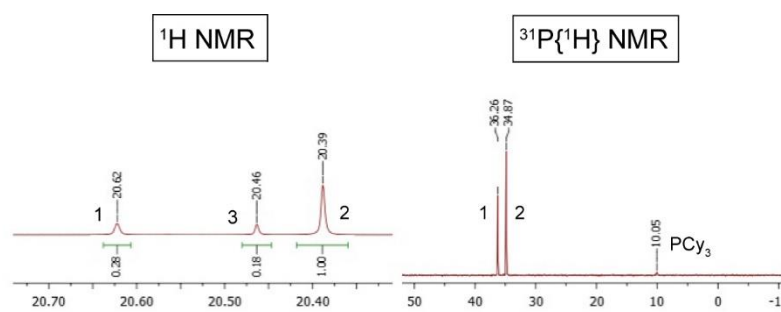


Figura 4.3.4. Espectros de RMN de ^1H (izquierda; sólo la región $\text{Ru}=\text{CH}$) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) de la disolución resultante de agitar 6 h a 25 °C una mezcla 1:1 de **Grubbs-I** y **3.2** en C_6D_6 .

4.4 Espectros de RMN correspondientes al capítulo 4

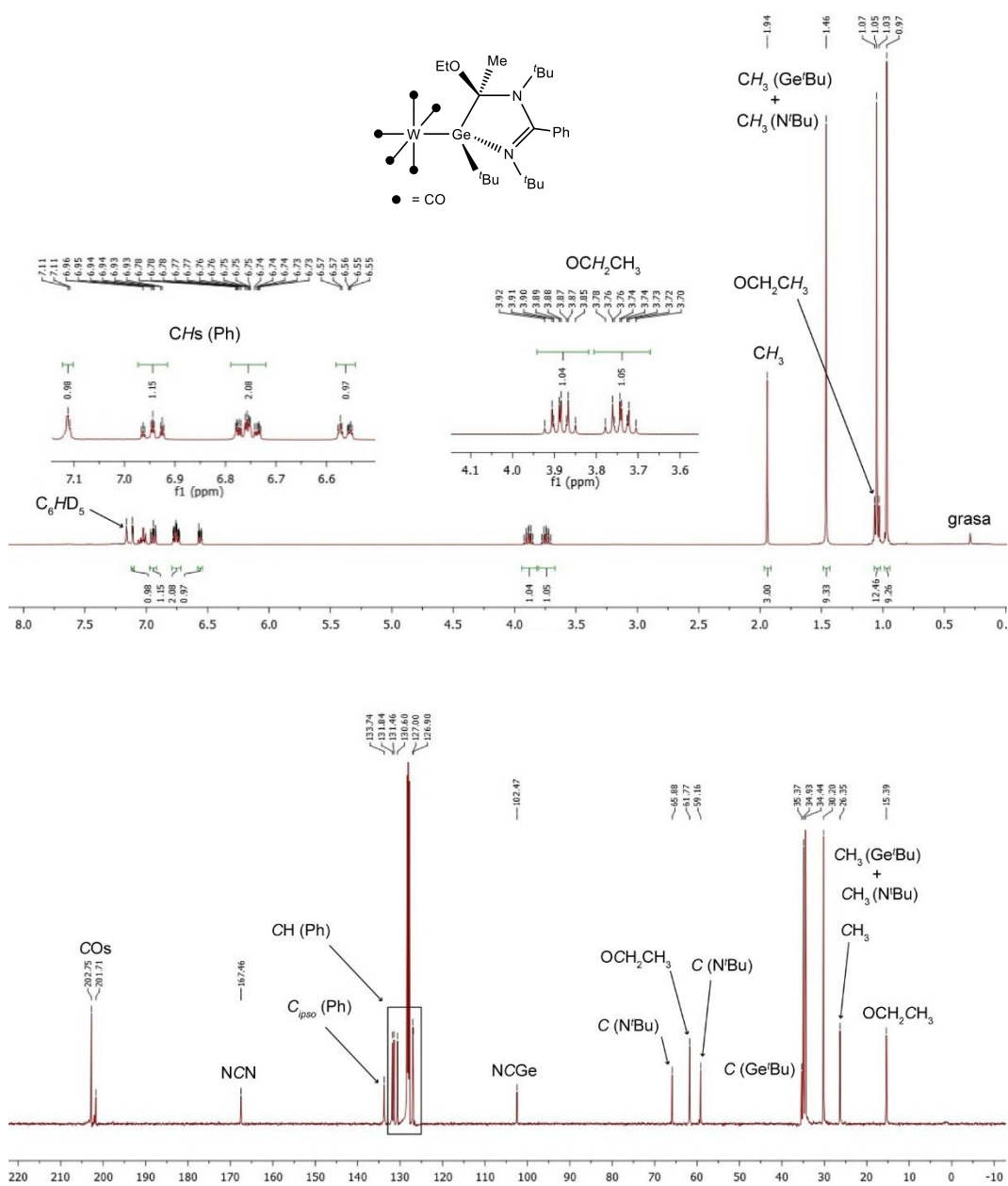


Figura 4.4.1. Espectros de RMN de 1H (arriba; 400.1 MHz) y $^{13}C\{^1H\}$ (abajo; 100.7 MHz) de $[W(CO)_5\{Ge('Bu)_2zamac(OEt)Me\}'Bu}]$ (4.1) en C_6D_6 a 25 °C.

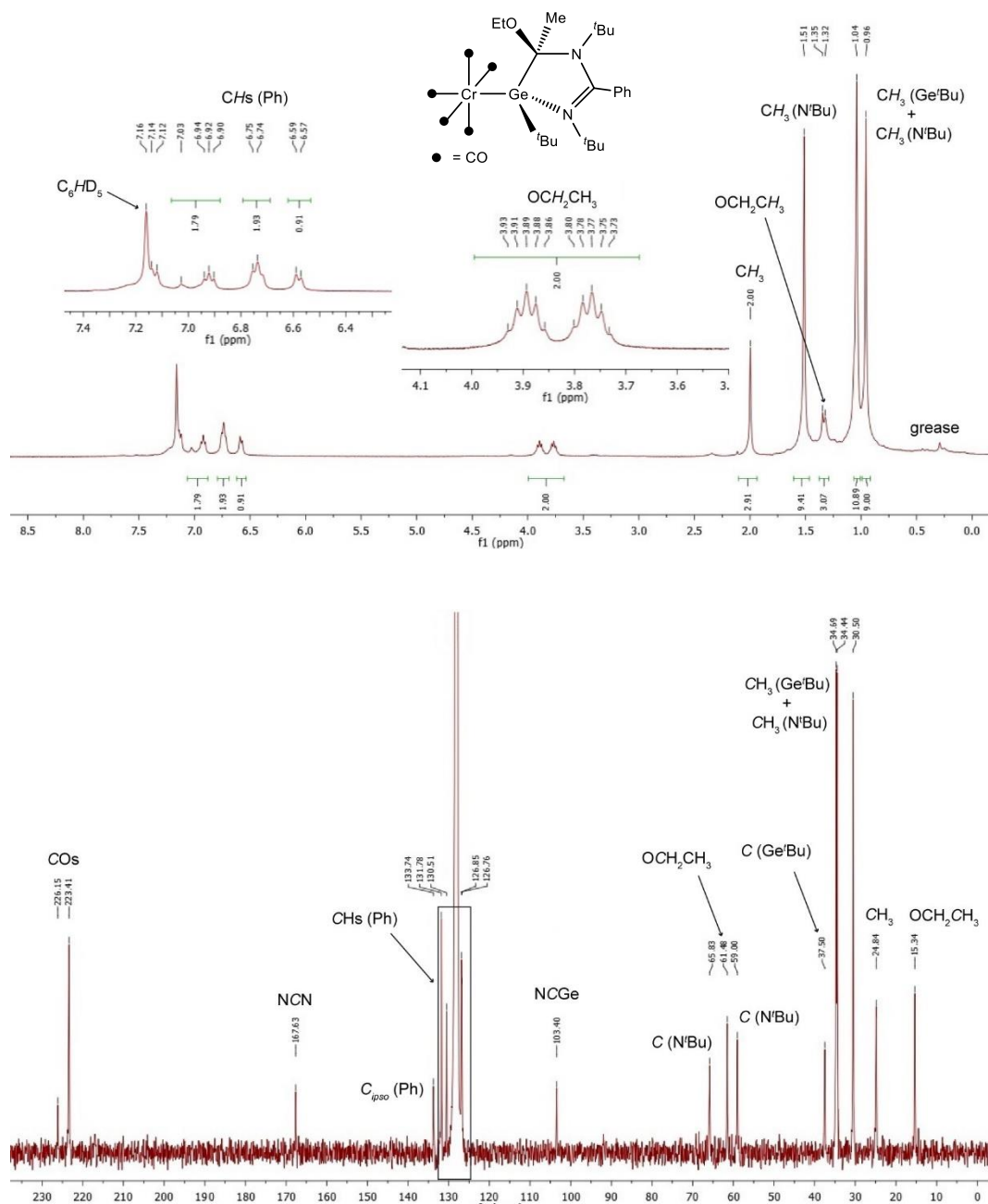


Figura 4.4.2. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{Me}\}\text{tBu}]$ (**4.2**) en C_6D_6 a 25 °C.

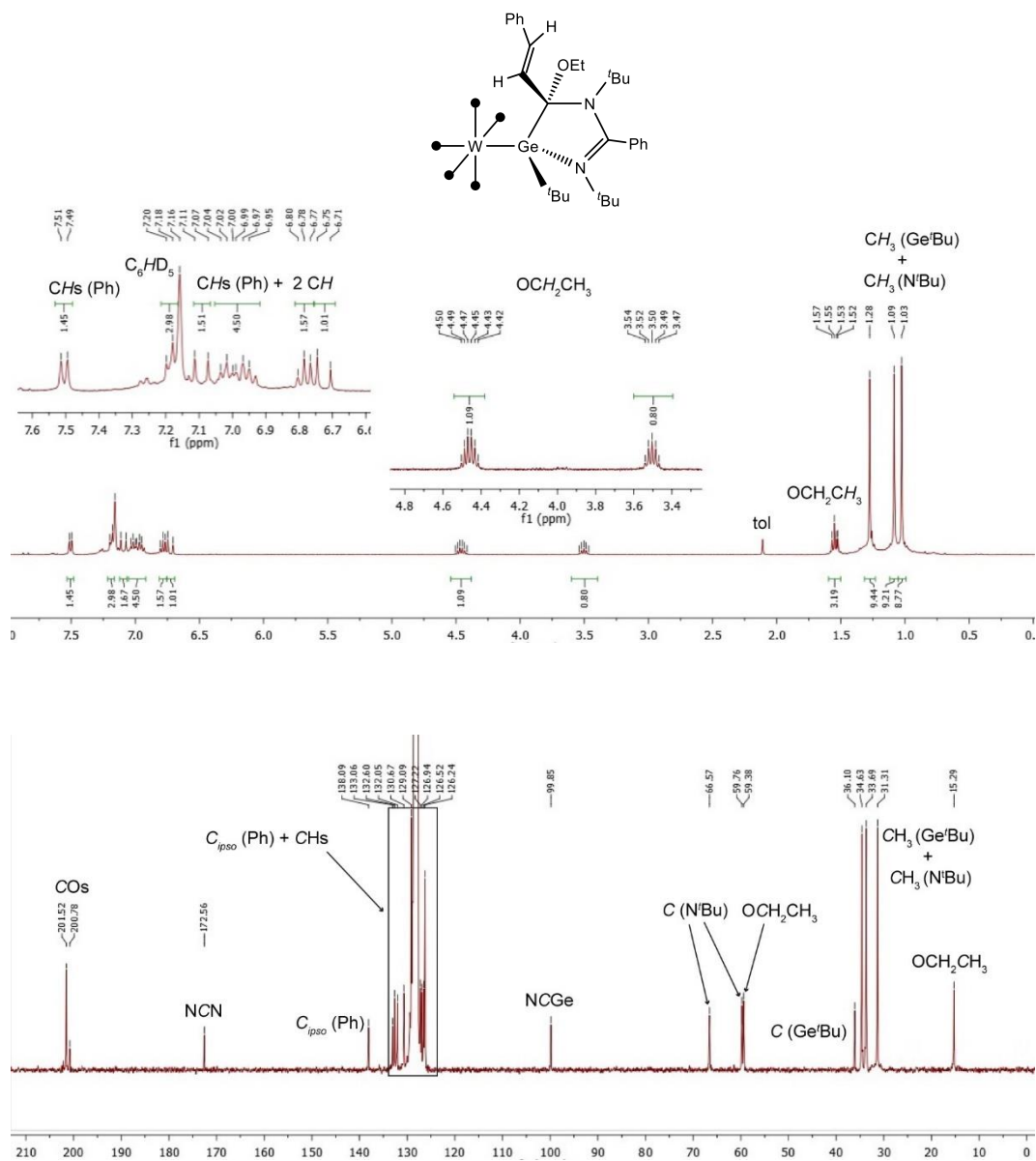


Figura 4.4.3. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{H}\}\text{tBu}]$ (**4.3**) en C_6D_6 a 25°C .

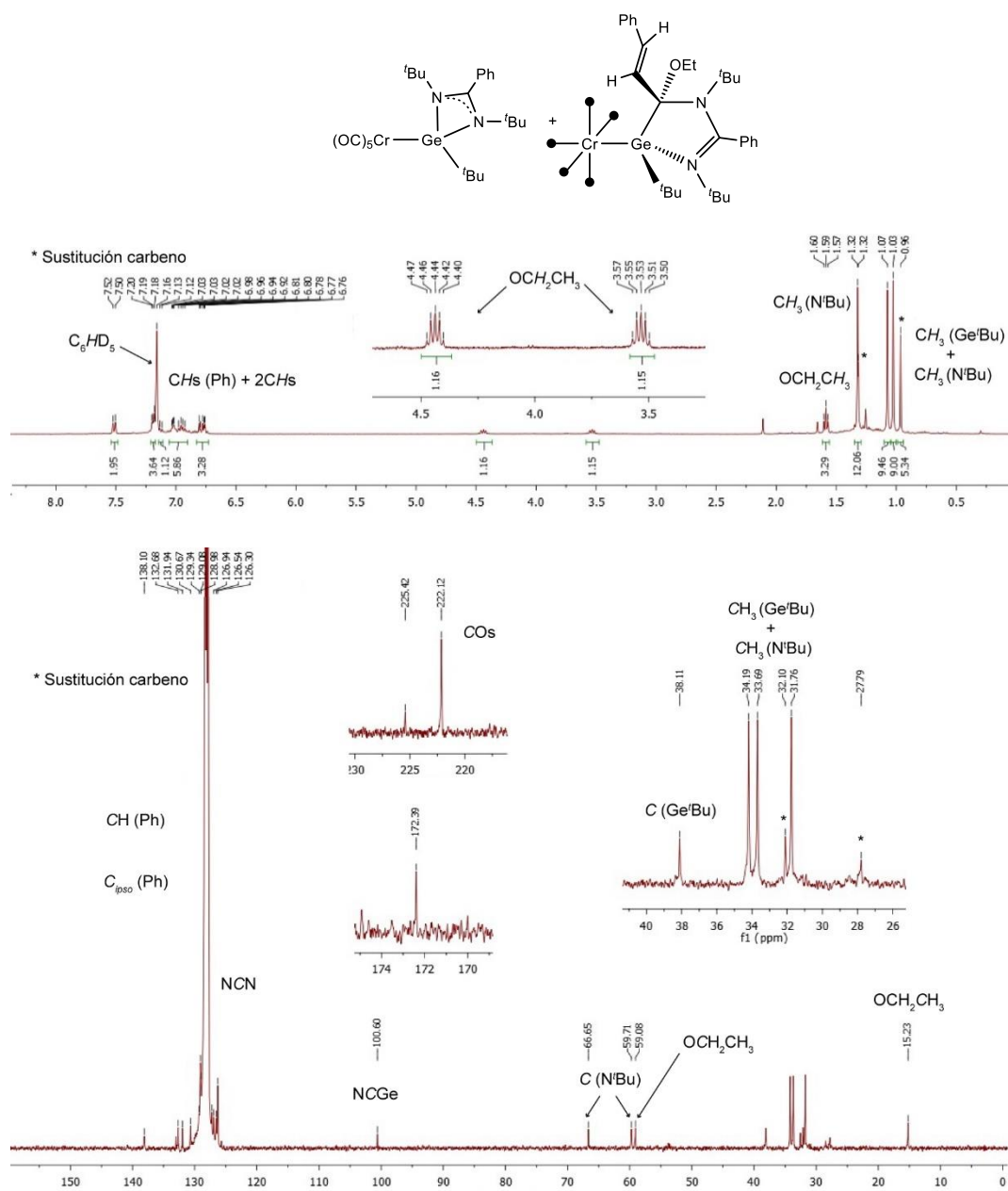


Figura 4.4.4. Espectros de RMN de 1H (arriba; 400.1 MHz) y $^{13}C\{^1H\}$ (abajo; 100.6 MHz) de la mezcla $[Cr(CO)_5\{Ge(tBu)_2bzam(OEt)CHC(Ph)H\}tBu]$ (**4.4**) y $[Cr(CO)_5\{Ge(tBu)_2bzam\}tBu]$ (**4.5**) en C_6D_6 a 25 °C.

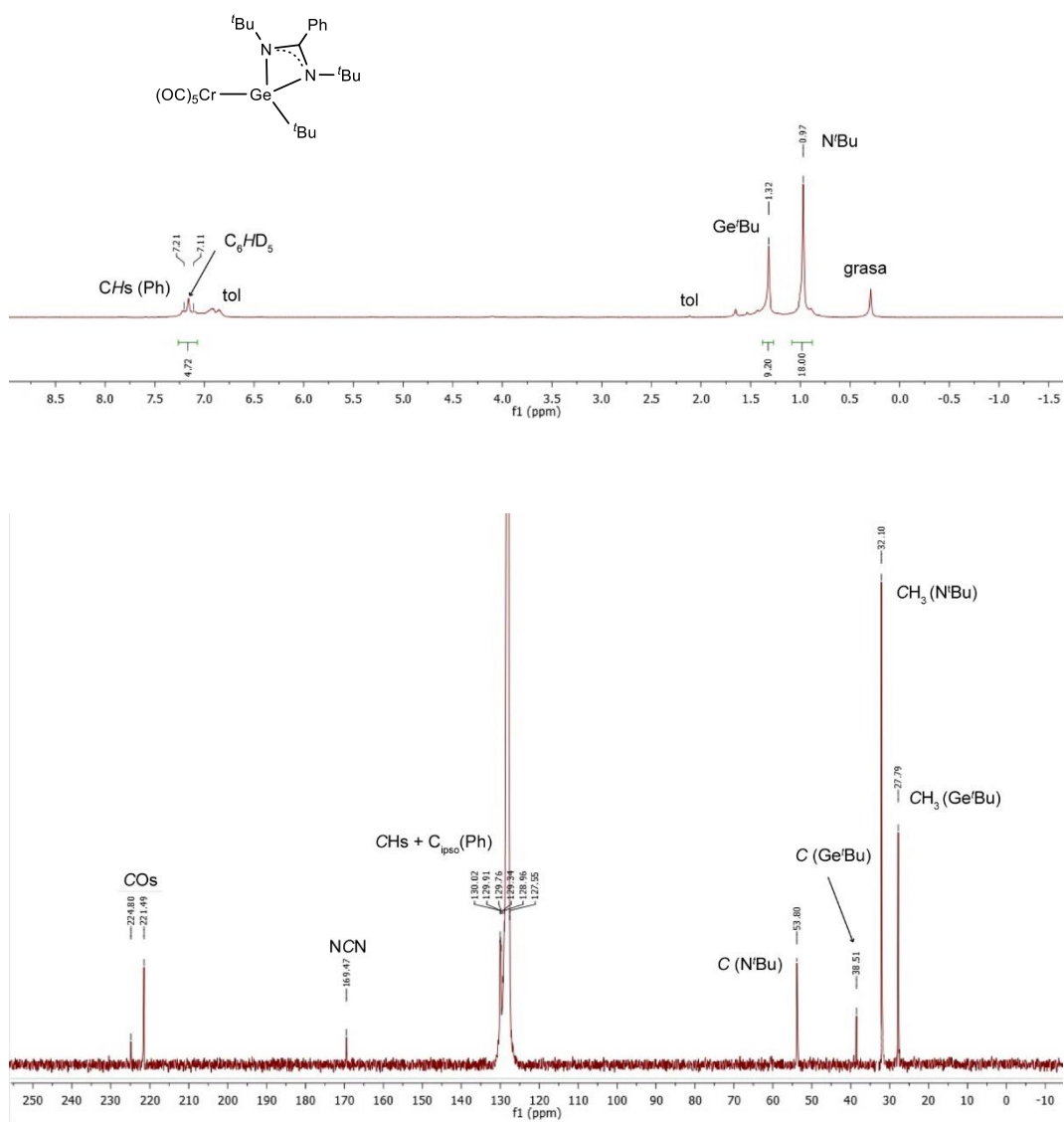


Figura 4.4.5. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.6 MHz) de $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{Ge}(\text{'Bu})_2\text{bzam}'\text{Bu}\}]$ (4.5) en C_6D_6 a 25 °C.

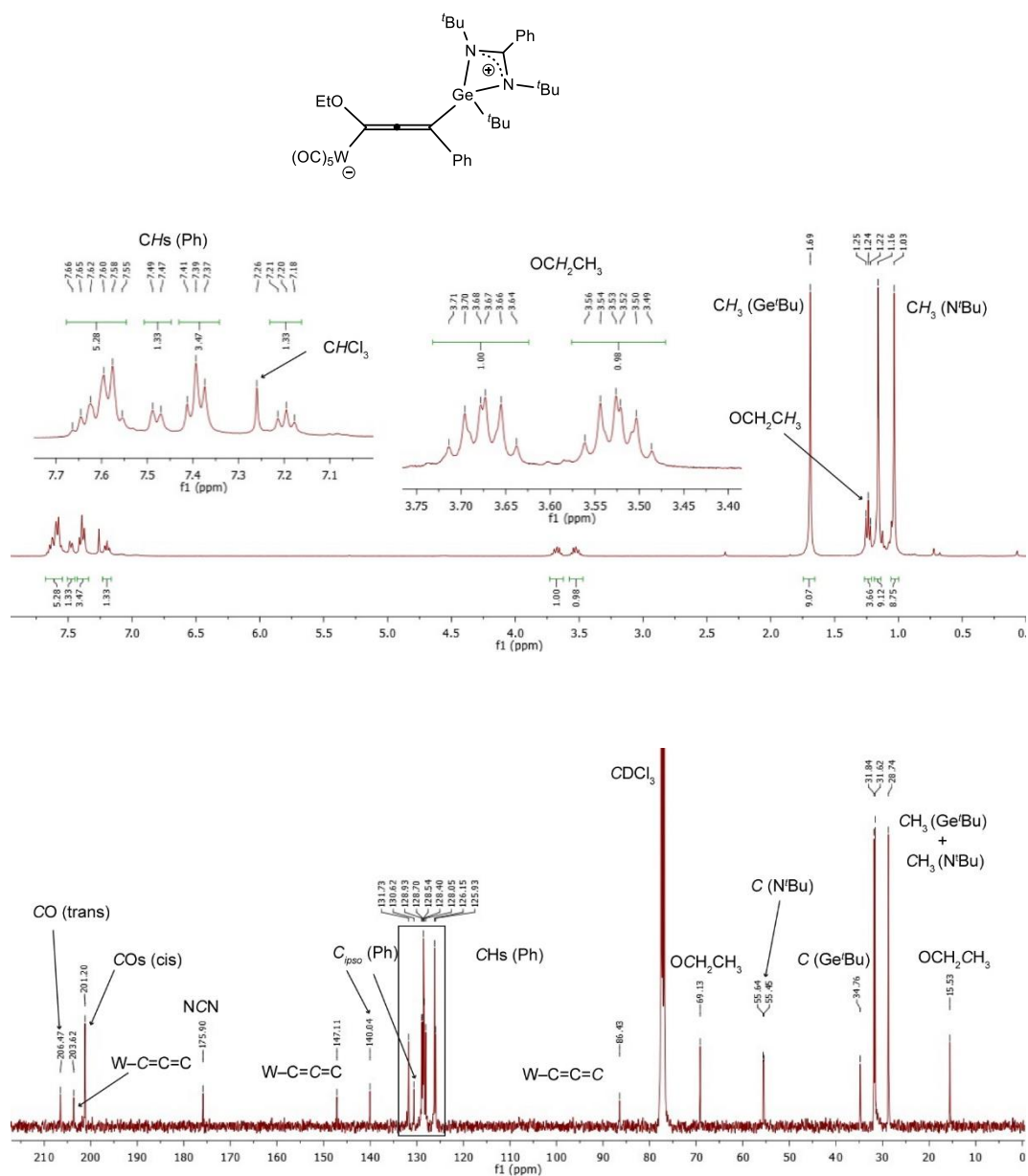


Figura 4.4.6. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.5 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.7 MHz) de $[\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OEt})\text{CC}(\text{Ph})\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}]\text{tBu}$ (**4.6**) en CDCl_3 a 25°C .

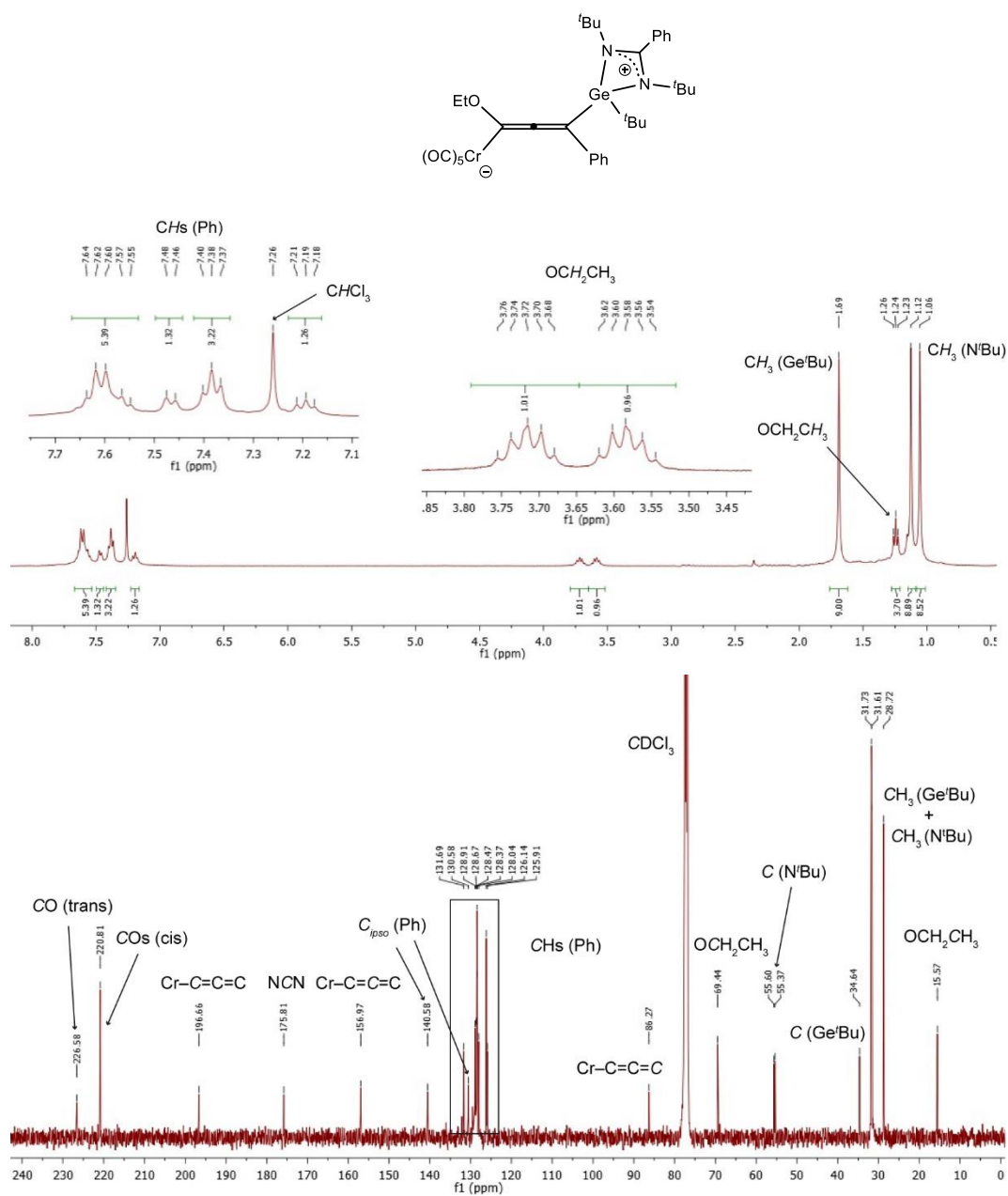


Figura 4.4.7. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.5 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.6 MHz) de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{Ph})\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}\text{tBu}]$ (4.7) en CDCl_3 a 25 °C.

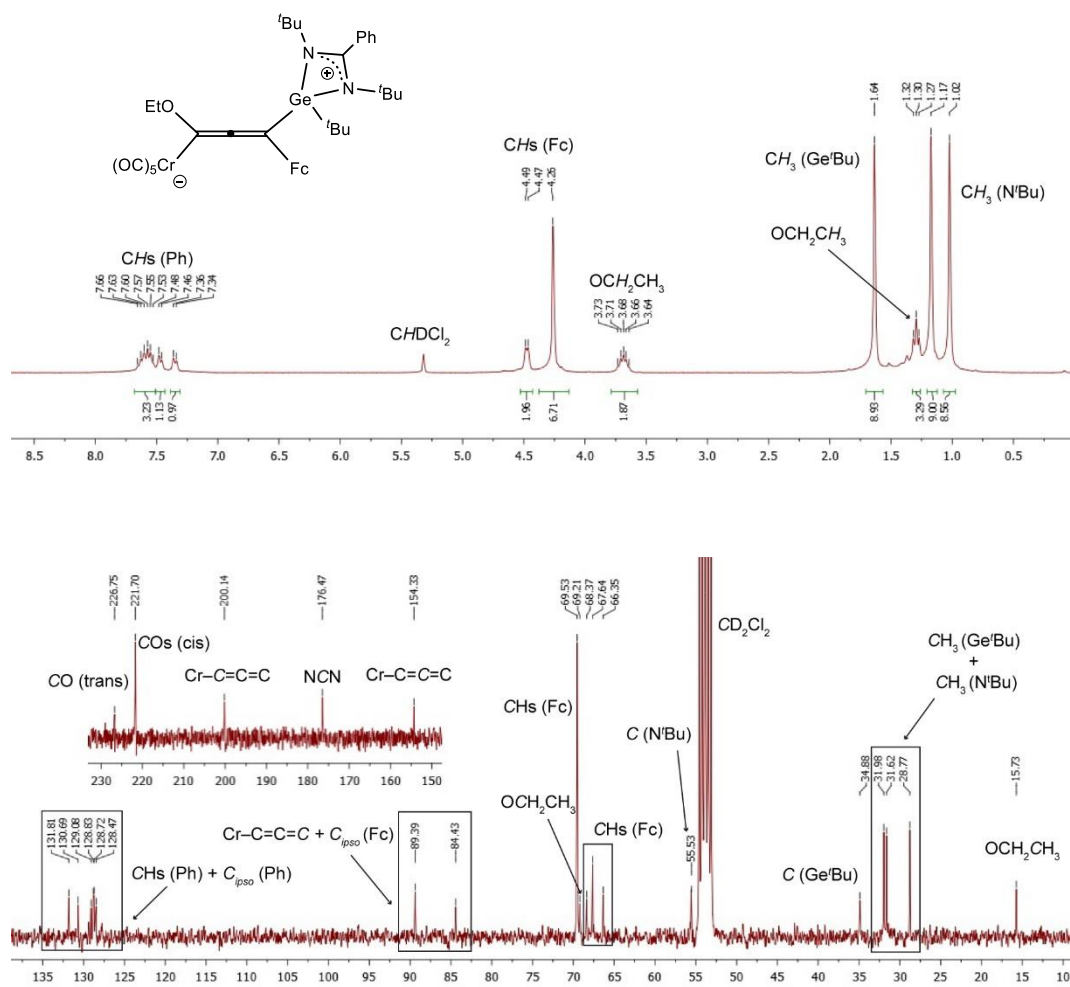


Figura 4.4.8. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 300.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 75.5 MHz) de $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{C}(\text{Ph})\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{bzam}\}^-\text{tBu}]$ (**4.8**) en CD_2Cl_2 a 25 °C.

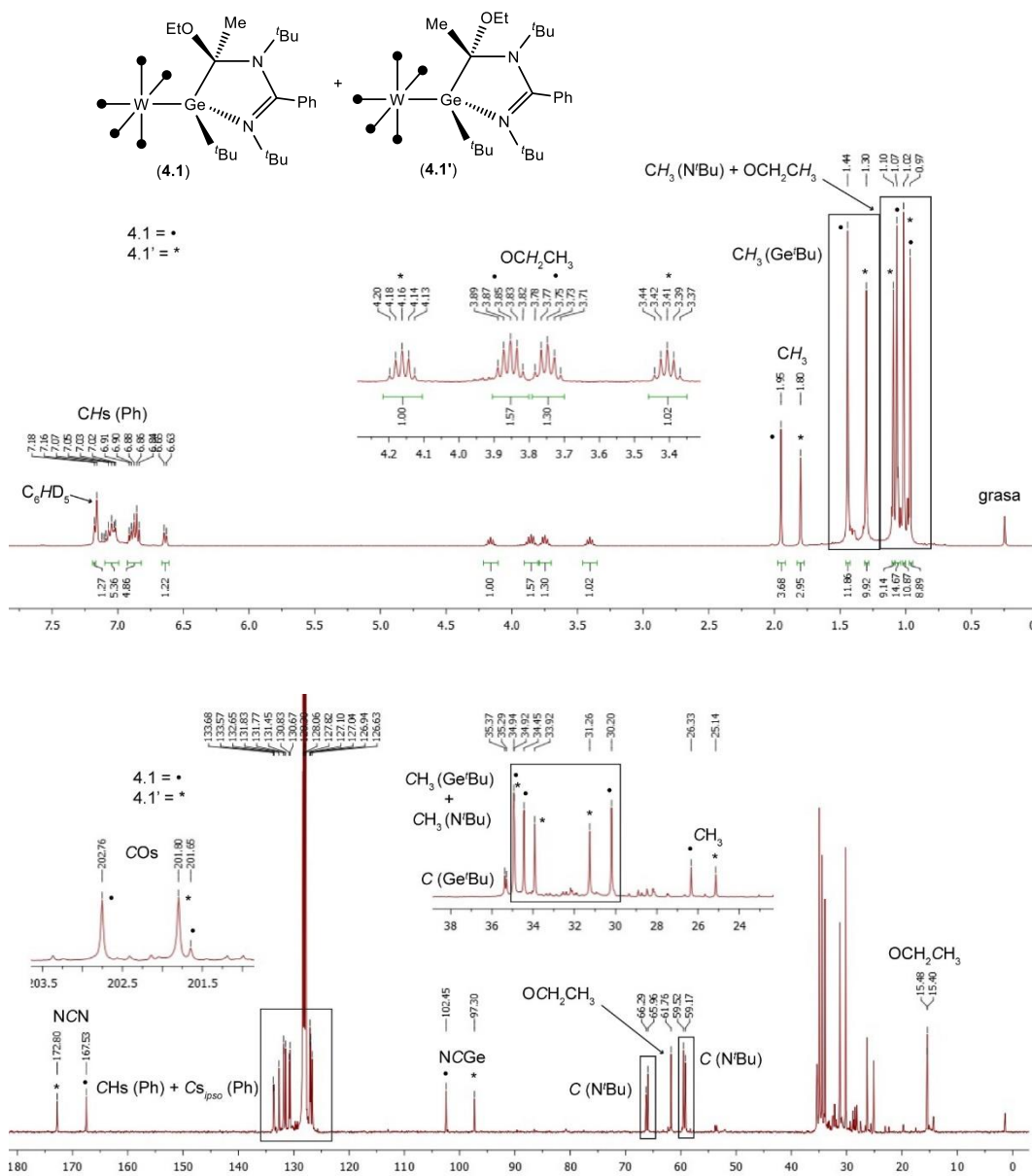


Figura 4.4.9. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.5 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.7 MHz) de la mezcla resultante del calentamiento de $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Ge}(\text{t}^{\text{Bu}})_2\text{bzamC}(\text{OEt})\text{Me}\}^{\text{t}^{\text{Bu}}}]$ (**4.1**) en C_6D_6 a 25 °C.

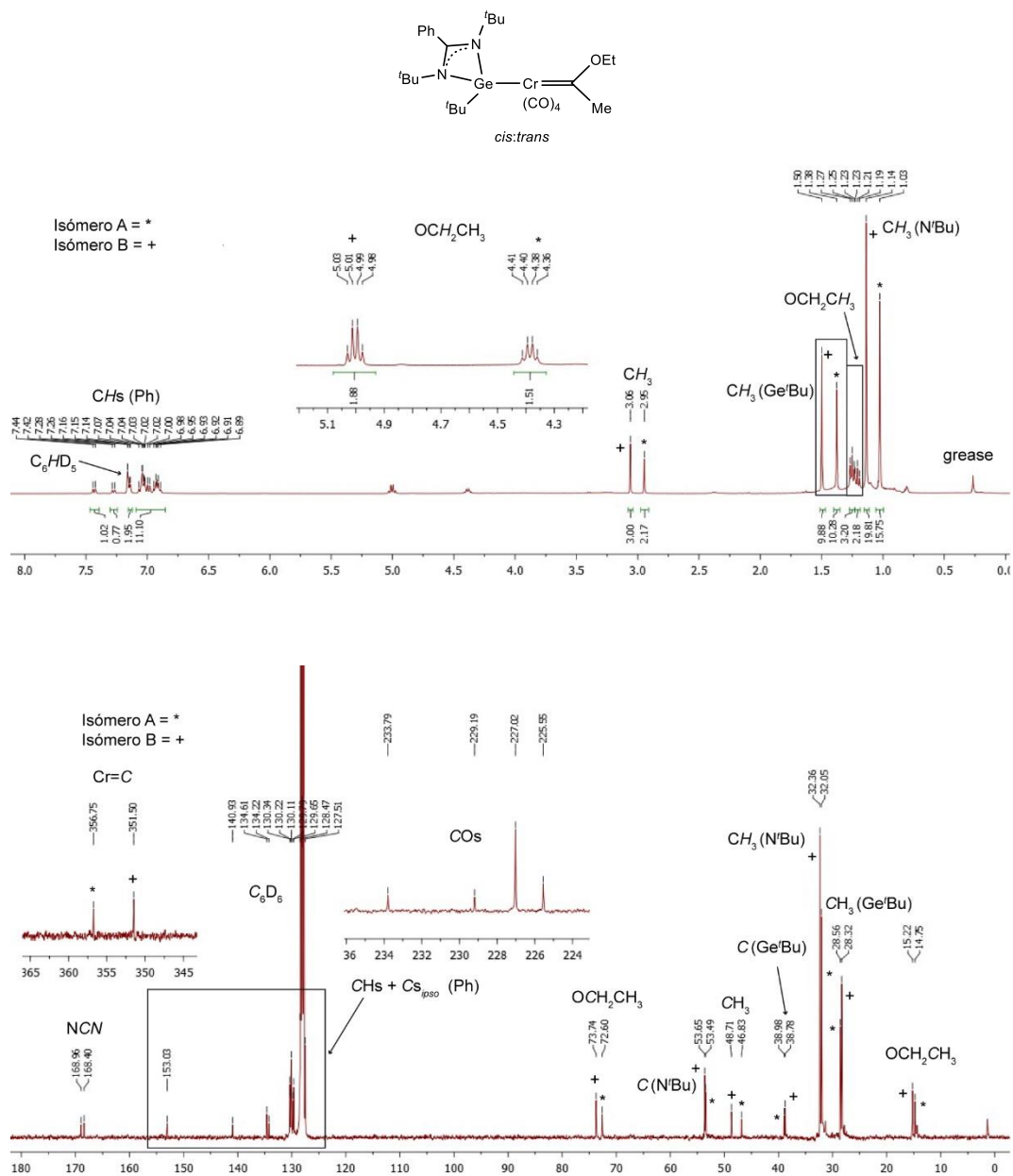


Figura 4.4.10. Espectros de RMN de ¹H (arriba; 400.5 MHz) y ¹³C{¹H} (abajo; 100.6 MHz) de la mezcla **4.9** resultante del calentamiento de [Cr(CO)₅{Ge(^tBu)₂bzamC(OEt)Me}^tBu}] (**4.2**) en C₆D₆ a 25 °C.

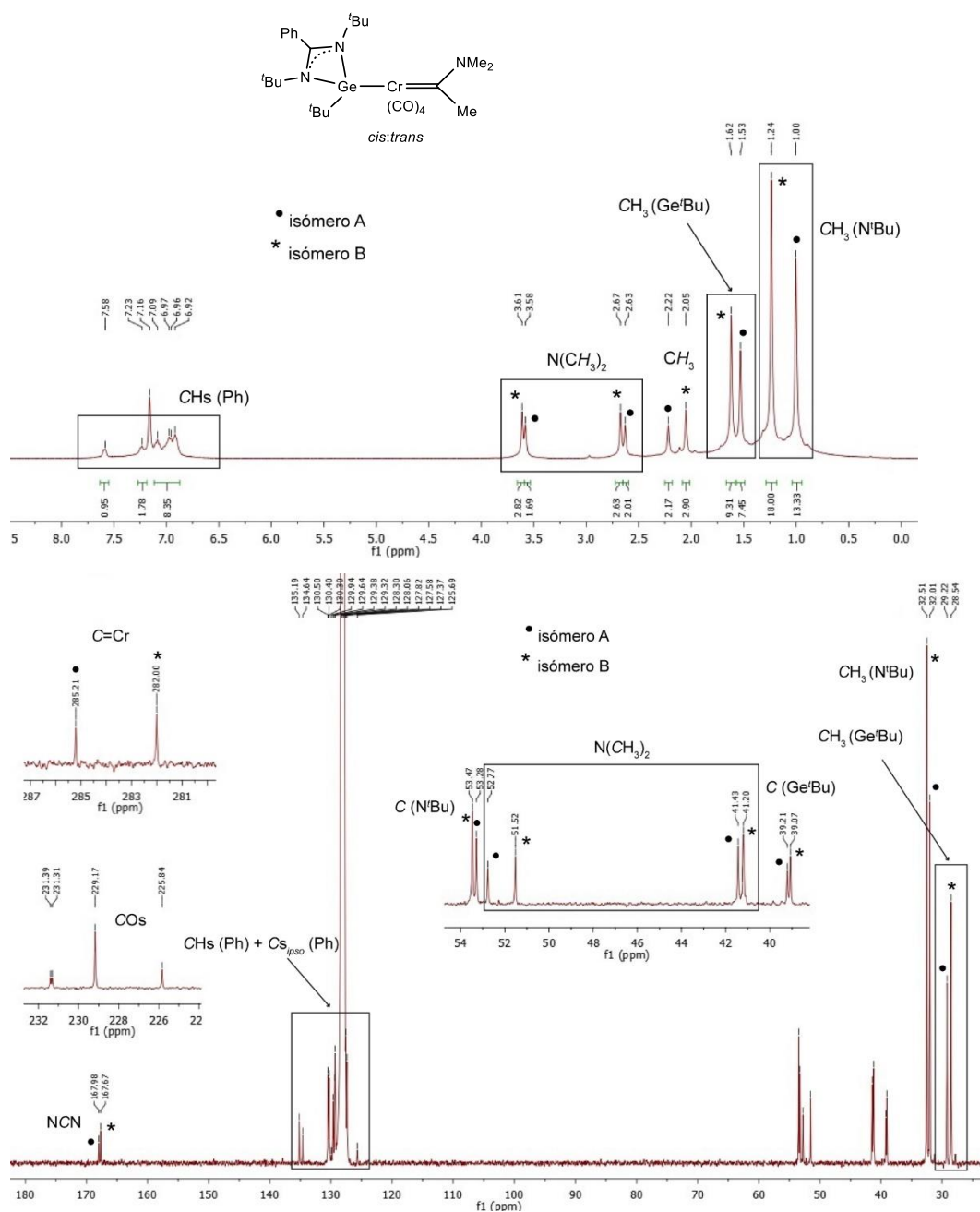


Figura 4.4.11. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.5 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.6 MHz) de *cis*- y *trans*- $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}\}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (**4.12**) en C_6D_6 a 25 °C.

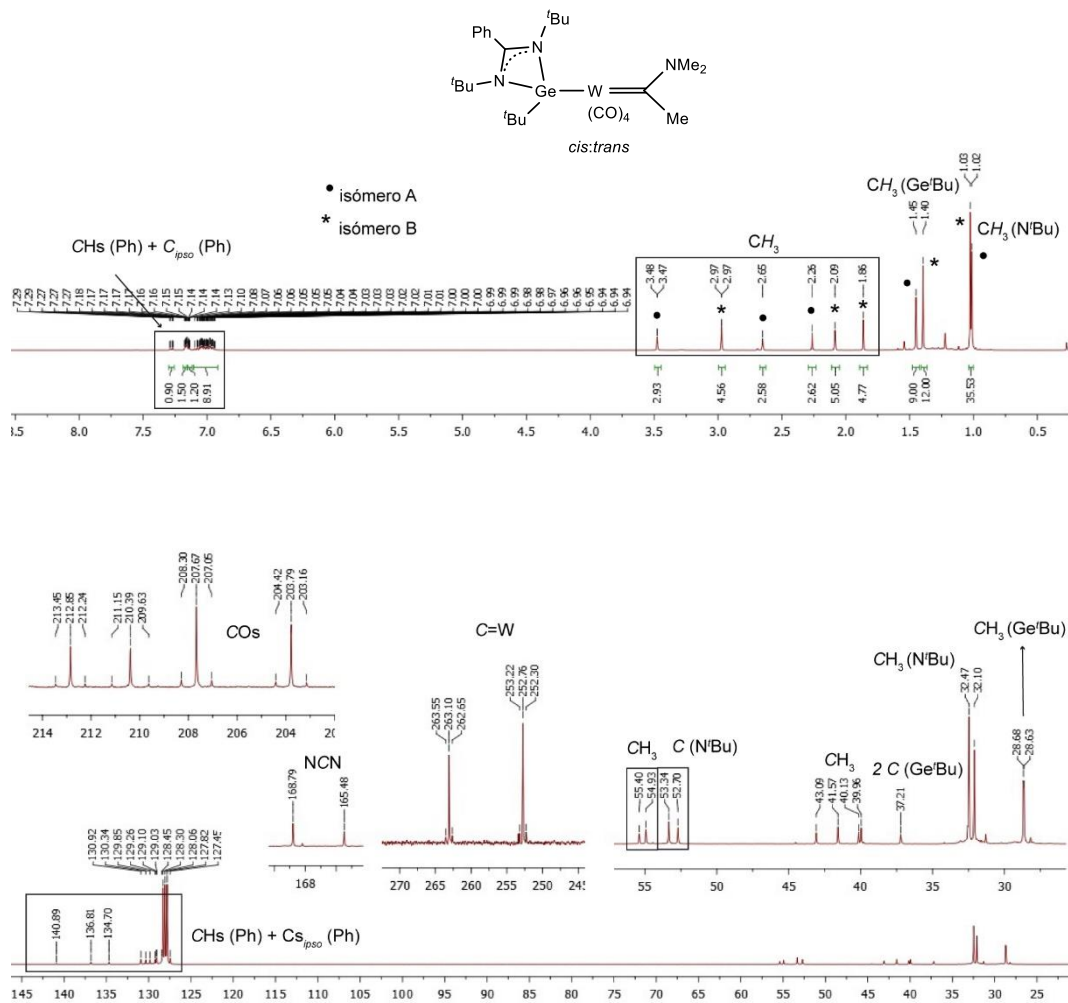


Figura 4.4.12. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.5 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.7 MHz) de *cis*- y *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Me}\}\{\text{Ge}(\text{tBu})_2\text{zam}\}\text{tBu}]$ (4.13) en C_6D_6 a 25 °C.

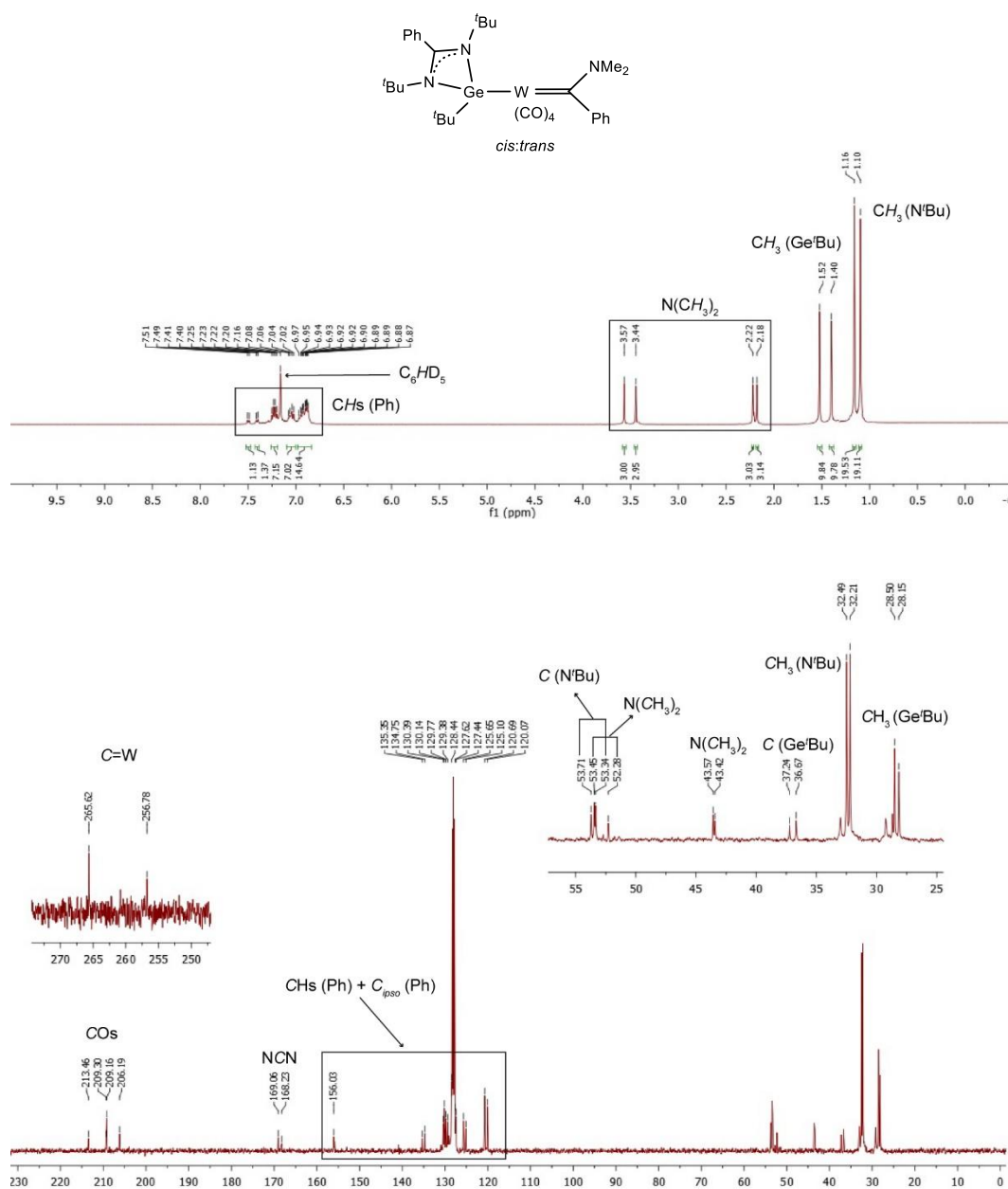


Figura 4.4.13. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.7 MHz) de *cis*- y *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}\}]\{\text{Ge}(\text{'Bu}_2\text{bam})\text{'Bu}\}$ (**4.14**) en C_6D_6 a 25 °C.

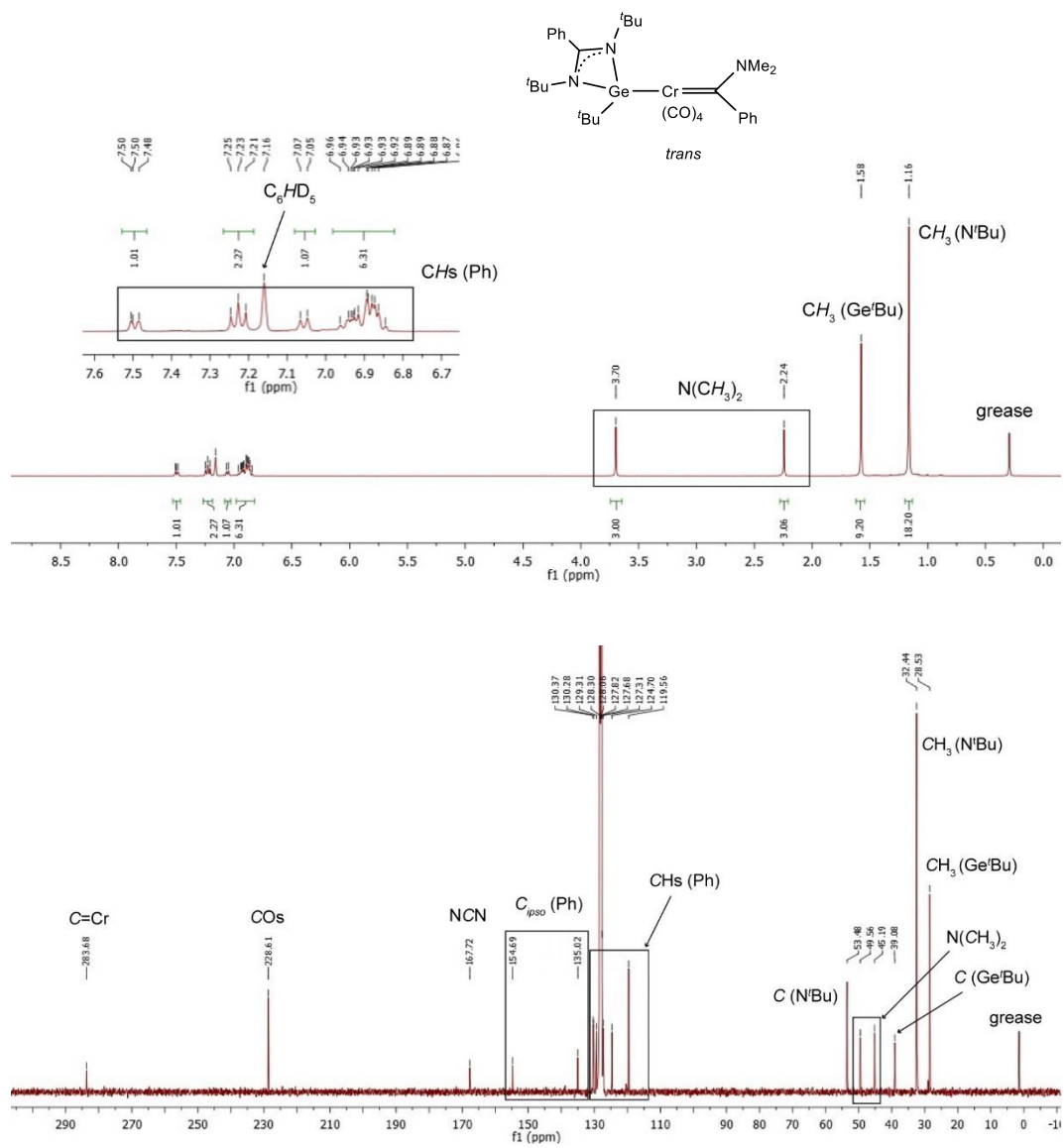


Figura 4.4.14. Espectros de RMN de ^1H (arriba; 400.1 MHz) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo; 100.6 MHz) de $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}\}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ (4.15) en C_6D_6 a 25 °C.

5. ANEXO II

Datos cristalográficos

Datos cristalográficos para el compuesto 1.1

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 1.1 en tolueno y C₆D₆.

Tabla 7. Datos cristalográficos del compuesto 1.1·C₆D₆

Fórmula	C ₇₆ H ₁₂₈ Cu ₄ Cl ₄ Ge ₄ N ₈ ·C ₆ D ₆
Peso molecular	1924.32
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	I-4
a, b, c [Å]	15.7351(2), 15.7351(2), 19.1300(4)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	4736.5(2)
Z	2
F(000)	1988
D _{calcd} (g/cm ³)	1.349
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	3.735
Tamaño cristal (mm)	0.58 x 0.09 x 0.08
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	4.62 a 69.43
Min/max h, k, l	-18/14, -17/19, -20/23
Reflexiones medidas	6813
Reflexiones únicas	3559
Reflexiones con I > 2σ(I)	3351
Parámetros/restricciones	274/59
GOF sobre F ²	1.109
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.030
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.086
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.261/0.468

Datos cristalográficos para el compuesto 1.2

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 1.2 en tolueno.

Tabla 8. Datos cristalográficos del compuesto 1.2·C₇H₈

Fórmula	C ₇₆ H ₁₂₈ Ag ₄ Cl ₄ Ge ₄ N ₈ ·C ₇ H ₈
Peso molecular	2109.63
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21
a, b, c [Å]	15.7485(5), 19.2429(5), 16.0089(4)
α, β, γ [°]	90, 90.412(3), 90
V [Å ³]	4851.3(2)
Z	2
<i>F</i> (000)	2148
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.444
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	9.047
Tamaño cristal (mm)	0.31 x 0.07 x 0.07
Temperatura (K)	151(2)
Límites θ (°)	2.81 a 60.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17/18, -19/19, -23/16
Reflexiones medidas	27359
Reflexiones únicas	10615
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	9328
Parámetros/restricciones	889/26
GOF sobre <i>F</i> ²	1.183
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.113
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.375
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.610/2.683

Datos cristalográficos para el compuesto 1.3

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 1.3 en tolueno.

Tabla 9. Datos cristalográficos del compuesto 1.3

Fórmula	C ₁₉ H ₃₂ AuClGeN ₂
Peso molecular	593.47
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
a, b, c [Å]	13.0931(1), 17.5197(2), 19.1187(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	4385.58(8)
Z	8
F(000)	2304
D _{calcd} (g/cm ³)	1.798
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	15.214
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.10 x 0.08
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.63 a 69.78
Min/max h, k, l	15/11, -21/18, -22/17
Reflexiones medidas	12846
Reflexiones únicas	4061
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3746
Parámetros/restricciones	226/0
GOF sobre F^2	1.059
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.028
wR_2 (en F^2 , todos los datos)	0.074
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.336/0.603

Datos cristalográficos para el compuesto 1.5

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 1.5 en tolueno.

Tabla 10. Datos cristalográficos del compuesto 1.5

Fórmula	$C_{38}H_{64}AgBF_4Ge_2N_4$
Peso molecular	916.79
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
a, b, c [Å]	16.4093(3), 10.3287(2), 25.7585(4)
α, β, γ [°]	90, 92.836(2), 90
V [Å ³]	4360.4(1)
Z	4
F(000)	1888
D_{calcd} (g/cm ³)	1.397
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	5.574
Tamaño cristal (mm)	0.32 x 0.26 x 0.16
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	3.44 a 69.57
Min/max h, k, l	17/19, -10/12, -31/28
Reflexiones medidas	9277
Reflexiones únicas	4025
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3770
Parámetros/restricciones	236/0
GOF sobre F^2	1.030
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.034
w R_2 (en F^2 , todos los datos)	0.091
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.663/0.876

Datos cristalográficos para el compuesto [^tBu₂bzamH₂]Cl

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto [^tBu₂bzamH₂]Cl en tolueno.

Tabla 11. Datos cristalográficos del compuesto [^tBu₂bzamH₂]Cl

Fórmula	C ₁₅ H ₂₅ ClN ₂
Peso molecular	268.82
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21
a, b, c [Å]	8.5679(3), 10.9211(2), 9.1349(3)
α, β, γ [°]	90, 111.803(4), 90
V [Å ³]	793.62(5)
Z	2
F(000)	292
D _{calcd} (g/cm ³)	1.125
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	2.004
Tamaño cristal (mm)	0.14 x 0.12 x 0.02
Temperatura (K)	153(2)
Límites θ (°)	5.22 a 69.49
Min/max h, k, l	-10/10, -13/9, -10/10
Reflexiones medidas	3766
Reflexiones únicas	2158
Reflexiones con I > 2σ(I)	1979
Parámetros/restricciones	177/1
GOF sobre F ²	1.041
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.032
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.086
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.190/0.150

Datos cristalográficos para el compuesto 2.1

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 2.1 en tolueno.

Tabla 12. Datos cristalográficos del compuesto 2.1

Fórmula	$C_{27}H_{44}ClGeN_2Rh$
Peso molecular	607.59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P21/c$
a, b, c [Å]	16.7872(2), 12.2820(2), 13.9392(2)
α, β, γ [°]	90, 106.677(2), 90
V [Å ³]	2753.10(7)
Z	4
F(000)	1256
D_{calcd} (g/cm ³)	1.466
Radiación (λ , Å)	Mo $K\alpha$ (0.71073)
μ , mm ⁻¹	1.805
Tamaño cristal (mm)	0.19 x 0.13 x 0.10
Temperatura (K)	120.0(1)
Límites θ (°)	3.32 a 31.50
Min/max h, k, l	-23/24, -17/18, -20/19
Reflexiones medidas	40344
Reflexiones únicas	8550
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	7168
Parámetros/restricciones	298/0
GOF sobre F^2	1.040
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.031
w R_2 (en F^2 , todos los datos)	0.063
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.489/0.597

Datos cristalográficos para el compuesto 2.4

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal color naranja obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 2.4 en tolueno.

Tabla 13. Datos cristalográficos del compuesto 2.4

Fórmula	C ₂₉ H ₄₆ Cl ₂ GeN ₂ Ru
Peso molecular	667.30
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
a, b, c [Å]	9.2077(1), 20.0025(4), 16.7333(3)
α , β , γ [°]	90, 90.978(1), 90
<i>V</i> [Å ³]	3081.44(9)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1376
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.438
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	6.900
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.10 x 0.08
Temperatura (K)	150.0(1)
Límites θ (°)	3.44 a 69.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10/11, -23/23, -14/19
Reflexiones medidas	14539
Reflexiones únicas	5640
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	5094
Parámetros/restricciones	328/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.036
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.043
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.108
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.476/2.145

Datos cristalográficos para el compuesto 2.5

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal color naranja obtenido por evaporación lenta a presión reducida de una disolución del compuesto 2.5 en tolueno.

Tabla 14. Datos cristalográficos del compuesto 2.5

Fórmula	2(C ₂₉ H ₄₇ Cl ₂ GeIrN ₂)
Peso molecular	1518.75
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	24.1428(2), 9.3753(1), 27.3016(2)
α , β , γ [°]	90, 95.134(1), 90
<i>V</i> [Å ³]	6154.8(1)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	3024
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.639
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	11.185
Tamaño cristal (mm)	0.26 x 0.16 x 0.09
Temperatura (K)	155(2)
Límites θ (°)	3.25 a 68.99
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-29/27, -8/11, -32/32
Reflexiones medidas	29901
Reflexiones únicas	11357
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	10591
Parámetros/restricciones	659/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.042
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.024
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.059
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.411/0.948

Datos cristalográficos para el compuesto 3.2

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color rojo pálido obtenido por evaporación lenta en una disolución del compuesto 3.2 en una mezcla de hexano y diclorometano.

Tabla 15. Datos cristalográficos del compuesto 3.2

Fórmula	C ₄₅ H ₇₀ Cl ₂ Ge ₂ N ₄ Ru
Peso molecular	984.20
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	12.4639(8), 13.840(1), 16.4812(9)
α, β, γ [°]	103.452(5), 98.997(7), 115.581(3)
V [Å ³]	2384.7(3)
Z	2
F(000)	1020
D _{calcd} (g/cm ³)	1.371
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	5.296
Tamaño cristal (mm)	0.10 x 0.07 x 0.06
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	3.76 a 65.00
Min/max h, k, l	-14/10, -15/16, -19/19
Reflexiones medidas	17174
Reflexiones únicas	8021
Reflexiones con I > 2σ(I)	5421
Parámetros/restricciones	505/0
GOF sobre F ²	1.148
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.051
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.177
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.854/1.092

Datos cristalográficos para el compuesto 3.6

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color verde pálido obtenido por evaporación lenta en una disolución del compuesto 3.6 en diclorometano.

Tabla 16. Datos cristalográficos del compuesto 3.6·CH₂Cl₂

Fórmula	C ₄₅ H ₇₄ Cl ₂ Ge ₂ N ₄ RuSi ₂ ·CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	1129.33
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.6408(3), 13.9508(5), 20.8716(8)
α, β, γ [°]	77.108(3), 86.483(3), 77.138(3)
V [Å ³]	2667.5(2)
Z	2
F(000)	1168
D _{calcd} (g/cm ³)	1.406
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	6.122
Tamaño cristal (mm)	0.22 x 0.03 x 0.01
Temperatura (K)	153(2)
Límites θ (°)	3.33 a 65.00
Min/max h, k, l	-11/9, -16/15, -24/24
Reflexiones medidas	21884
Reflexiones únicas	9086
Reflexiones con I > 2σ(I)	7313
Parámetros/restricciones	550/0
GOF sobre F ²	1.013
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.040
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.103
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.782/0.573

Datos cristalográficos para el compuesto 4.1

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo pálido obtenido por evaporación lenta en una disolución del compuesto 4.1 en tolueno.

Tabla 17. Datos cristalográficos del compuesto 4.1

Fórmula	C ₂₈ H ₄₀ GeN ₂ O ₆ W
Peso molecular	757.06
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a, b, c [Å]	10.4745(2), 21.7399(5), 26.9849(2)
α, β, γ [°]	90, 95.259(2), 90
V [Å ³]	6119.0(2)
Z	8
F(000)	3008
D _{calcd} (g/cm ³)	1.644
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	8.394
Tamaño cristal (mm)	0.27 x 0.27 x 0.17
Temperatura (K)	163(2)
Límites θ (°)	4.07 a 65.00
Min/max h, k, l	-12/12, -18/25, -31/25
Reflexiones medidas	15859
Reflexiones únicas	5193
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	5001
Parámetros/restricciones	354/0
GOF sobre F^2	1.114
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.029
wR_2 (en F^2 , todos los datos)	0.075
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.658/1.049

Datos cristalográficos para el compuesto 4.2

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo pálido obtenido por evaporación lenta en una disolución del compuesto 4.2 en tolueno.

Tabla 18. Datos cristalográficos del compuesto 4.2

Fórmula	C ₂₈ H ₄₀ CrGeN ₂ O ₆
Peso molecular	625.21
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.6584(2), 11.4329(2), 14.8270(3)
α, β, γ [°]	75.287(2), 71.764(2), 76.869(2)
V [Å ³]	1484.46(6)
Z	2
F(000)	652
D _{calcd} (g/cm ³)	1.399
Radiación (λ, Å)	Mo Kα (0.71073)
μ, mm ⁻¹	1.420
Tamaño cristal (mm)	0.36 x 0.31 x 0.27
Temperatura (K)	113(2)
Límites θ (°)	3.37 a 26.00
Min/max h, k, l	-11/11, -14/14, -18/18
Reflexiones medidas	26042
Reflexiones únicas	5812
Reflexiones con I > 2σ(I)	5557
Parámetros/restricciones	354/0
GOF sobre F ²	1.038
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.022
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.055
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.334/0.369

Datos cristalográficos para el compuesto 4.3

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo pálido obtenido por evaporación lenta en una disolución del compuesto 4.3 en tolueno.

Tabla 19. Datos cristalográficos del compuesto 4.3

Fórmula	C ₃₅ H ₄₄ GeN ₂ O ₆ W
Peso molecular	845.16
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	12.3634(4), 16.5012(5), 18.5139(5)
α , β , γ [°]	72.602(3), 81.911(2), 85.891(3)
<i>V</i> [Å ³]	3566.6(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1.574
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.094
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	7.271
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.10 x 0.06
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	2.81 a 62.50
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14/13, -18/18, -21/18
Reflexiones medidas	30859
Reflexiones únicas	11346
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	10007
Parámetros/restricciones	831/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.156
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.038
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.114
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-2.039/2.499

Datos cristalográficos para el compuesto 4.8

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color anaranjado obtenido dejando una disolución del compuesto 4.8 en tolueno a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

Tabla 20. Datos cristalográficos del compuesto 4.8

Fórmula	$\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{CrFeGeN}_2\text{O}_6$
Peso molecular	819.22
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P-1$
a, b, c [Å]	11.3485(4), 12.3826(5), 16.0775(6)
α, β, γ [°]	93.468(3), 97.732(3), 114.420(4)
V [Å ³]	2021.5(2)
Z	2
F(000)	848
D_{calcd} (g/cm ³)	1.346
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	6.252
Tamaño cristal (mm)	0.25 x 0.08 x 0.08
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	2.80 a 69.65
Min/max h, k, l	-13/13, -14/14, -19/19
Reflexiones medidas	18252
Reflexiones únicas	7476
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	6586
Parámetros/restricciones	469/0
GOF sobre F^2	1.028
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.050
wR_2 (en F^2 , todos los datos)	0.1414
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.826/1.194

Datos cristalográficos para el compuesto *cis*-4.13

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido dejando una disolución de la mezcla **4.13** en tolueno a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

Tabla 22. Datos cristalográficos del compuesto *cis*-4.13

Fórmula	$\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{GeN}_3\text{O}_4\text{W}$
Peso molecular	728.08
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pc</i>
a, b, c [Å]	11.0669(2), 14.9601(2), 18.3086(2)
α, β, γ [°]	90, 99.082(1), 90
V [Å ³]	2993.21(8)
Z	4
$F(000)$	1448
D_{calcd} (g/cm ³)	1.616
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	8.510
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.13 x 0.06
Temperatura (K)	131(2)
Límites θ (°)	2.95 a 69.69
Min/max h, k, l	-13/13, -17/17, -12/22
Reflexiones medidas	15748
Reflexiones únicas	7109
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	6907
Parámetros/restricciones	709/44
GOF sobre F^2	1.066
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.024
wR_2 (en F^2 , todos los datos)	0.058
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.288/0.578

Datos cristalográficos para el compuesto 4.15

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido dejando una disolución del compuesto 4.15 en tolueno a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

Tabla 21. Datos cristalográficos del compuesto 4.15

Fórmula	$2(\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{CrGeN}_3\text{O}_4)$
Peso molecular	1316.56
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P21/c$
a, b, c [Å]	19.1140(3), 34.6178(7), 9.9720(2)
α, β, γ [°]	90, 93.612(1), 90
V [Å ³]	6585.2(2)
Z	4
F(000)	2752
D_{calcd} (g/cm ³)	1.328
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	4.146
Tamaño cristal (mm)	0.15 x 0.08 x 0.06
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	3.45 a 69.69
Min/max h, k, l	-22/23, -30/41, -11/7
Reflexiones medidas	34682
Reflexiones únicas	12179
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	10122
Parámetros/restricciones	761/0
GOF sobre F^2	1.069
R_1 (en $F, I > 2\sigma(I)$)	0.050
w R_2 (en F^2 , todos los datos)	0.137
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.580/0.627

6. ANEXO III

Lista de publicaciones

La mayor parte del trabajo recogido en esta memoria ha sido publicado en revistas científicas internacionales. A continuación, se enumeran dichas publicaciones, donde se pueden consultar los datos de refinamiento de los compuestos estudiados por DRX y las coordinadas atómicas de las estructuras optimizadas por DFT.

1. El trabajo recogido en el capítulo 1 ha sido publicado y la referencia es la siguiente:
L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2015**, *34*, 5479.
2. El trabajo recogido en el capítulo 2 ha sido publicado y la referencia es la siguiente:
L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, J. M. F. Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2516.
3. El trabajo recogido en el capítulo 3 ha sido publicado y la referencia es la siguiente:
L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, en prensa (DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00905).
4. Parte del trabajo recogido en el capítulo 4 ha sido publicado y la referencia es la siguiente:
L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, M. Gómez-Gallego, A. D. Merinero, M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 4287.

7. REFERENCIAS

1. A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
2. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
3. Para revisiones sobre carbenos acíclicos, véase: a) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3333; b) L. M. Slaughter, *Comments Inorg. Chem.*, **2008**, *29*, 46; c) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3857.
4. Véase, por ejemplo: a) G. D. Frey, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5876; b) W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *684*, 235; c) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 219.
5. Véase, por ejemplo: a) Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5304; b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8810.
6. Para revisiones sobre CNHs, véase: a) D. J. Nelson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2012; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, F. Glorius, *Nature*, **2014**, *510*, 485; c) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389; d) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2705; e) L. Mercks, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1903; f) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, *30*, 95; g) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3445; h) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3561; i) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 862; j) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *41*, 3122; k) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 610; l) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2247; ll) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabba., G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
7. Para revisiones centradas en las aplicaciones catalíticas de complejos CNH-M, véase: 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, C. 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.
8. Véase, por ejemplo: a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 874; b) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5451.
9. Véase, por ejemplo: a) *Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, (Eds.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.

10. Véase, por ejemplo: 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.
11. Véase, por ejemplo: 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.
12. Véase, por ejemplo: a) C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3059; b) R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3974; c) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, *23*, 86.
13. Véase, por ejemplo: C. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 841.
14. Más de 10000 complejos R₂Im-M (R₂Im = imidazol- o imidazolin-2-ilideno genérico) se recogen en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.39; Noviembre 2017).
15. Para revisiones sobre la química general de los TPs, véase: a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, en *Organometallic Compounds of Low Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, 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; ll) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6016; m) M. Kira, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2893; n) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479; ñ) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics*, **2008**, *27*, 457; o) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 5165; p) W.-P. Leung, K.-W. Kan, K.-H.; Chong, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2253; q) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 411; r) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617*, 209; s) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 704; t) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 251; u) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178*, 593; v) W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 311; w) M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 1.
16. Para revisiones sobre la química de coordinación de los TPs, véase: a) S. Raouf-moghaddam, 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.
17. 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.
18. M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, *334*, 50.
19. a) R. S. Ghadwal, H. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5683; b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5687.
20. a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Naturforsch B*, **1956**, *11*, 423; b) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Chem.*, **1956**, 286, 237.
21. M. D. Curtis, J. V. Scibelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 924.
22. a) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268; b) D. H. Harris, M. G. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895.
23. a) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch B*, **1982**, *37*, 1375; b) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1975**, *14*, 263.
24. J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 245.
25. C. D. Schuefler, C. D. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7160.
26. P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 164.
27. 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.
28. Véase, por ejemplo: A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4962.
29. Véase, por ejemplo: a) T. Sasamori, N. Tokitoh en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry II*, (Ed.: R. B. King), Wiley & Sons, Chichester, UK, **2005**, 1698; b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2130.
30. Véase, por ejemplo: 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.
31. Véase, por ejemplo: a) M. Kaupp, in *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**, pp. 1-24; b) T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 506; c) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3877.
32. Véase, por ejemplo: a) A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 568; b) M. Driess, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 525.
33. Véase por ejemplo: a) F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16665; b) X. Liu, X-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li,

- Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5434; c) G. Tan, W. Wang, B. Blom, M. Driess, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 6006; d) N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8955.
34. Véase, por ejemplo: X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6912.
35. Véase, por ejemplo: a) Z. D. Brown, J-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3768; b) A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4600; c) A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 798.
36. Véase, por ejemplo: a) P. P. Samuel, A. P. Singh, S. P. Sarish, J. Matussek, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1544; b) A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10164; c) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4837.
37. Véase, por ejemplo: a) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6141; b) F. Lips, J. C. Fettinger, A. Mansikkamäki, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 634; c) H. Aarii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6738; d) R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J-M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7158.
38. Véase, por ejemplo: a) Y. Wu, C. Shan, Y. Sun, P. Chen, J. Ying, J. Zhu, L. (Leo). Liu, Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13799; b) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 3028.
39. Véase, por ejemplo: a) N. Zhu, Z. Zhang, W. Feng, Y. Zeng, Z. Li, Z. Fang, K. Zhang, Z. Liac, K. Guo, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 31554; b) V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 2998.
40. Para ejemplos de procesos de hidrólisis en complejos TP–M, véase: 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; d) M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 1755.
41. Para ejemplos de procesos de oxidación del ligando TP en complejos TP–M, véase: a) J. T. York, V. G. Jr. Young, 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.
42. Para ejemplos de procesos de desplazamiento del ligando TP en complejos TP–M, véase: 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.
43. Véase, por ejemplo: a) T.A.N. Nguyen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 12733; b) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5801.
44. Véase, por ejemplo: a) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 954; b) L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth.*, **1987**, *65*, 140.
45. Véase, por ejemplo: a) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 399; b) N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemi-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1609; c) K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7484.
46. Véase, por ejemplo: a) D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kraupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 15617; b) B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6703; c) M. E. Fasulo, M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3882; d) E. Calimano, T. D. Tilley, *Organometallics*, **2010**, *29*, 1680; e) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11161; f) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9226; g) P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640; h) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4648; i) K. E. Litz, J. E. Bender IV, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 496.
47. Véase, por ejemplo: a) M. Schmidt, B. Blom, T. Szilvási, R. Schomacker, M. Driess, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *2017*, 1284; b) Z. Benedek, T. Szilvási, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1591; c) W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6167; d) A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11478; e) W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691.
48. Véase, por ejemplo: a) Y. -P. Zhou, S. Raoufmoghaddam, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12868; b) T. Troadec, A. Prades, R. Rodriguez, R. Mirgalet, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8234; c) Z. Benedek, T. Szilvási, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 5077; d) G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2214; e) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2983; f) D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6885; g) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8654; h) A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3038; i) A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7232.
49. Véase, por ejemplo: *Reactive Intermediates*, *3*, (Eds.: M. Jones, Jr., R. A. Moss), Wiley, New York, **1985**, 333.
50. G. H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8114.

51. Véase, por ejemplo: a) M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3868; b) M. Veith, A. Mueller, L. Stahl, M. Noetzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3848; c) M. Veith, L. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 106; d) M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 359.
52. M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Löppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1375.
53. A. Furstner, H. Krause, W. C. Lehmann, *Chem. Commun.*, **2001**, 2372.
54. Véase, por ejemplo: a) S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2252; b) F. Ullah, O. Köhl, G. Bajor, T. Veszpremi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 221.
55. M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9722.
56. Véase, por ejemplo: a) Y. Inagawa, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1665; b) C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9414; c) T. Iimura, N. Akasaka, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2016**, *35*, 4071.
57. M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1999**, *28*, 263.
58. M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7785.
59. No se han encontrado complejos metálicos con estos ligandos en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.39; Noviembre 2017).
60. M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9628.
61. M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4349.
62. a) J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, L. Albers, T. Müller, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3404; b) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5632.
63. X-Q. Xiao, H. Zhao, Z. Xu, G. Lai, X-L. He, Z. Li, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2706.
64. Véase, por ejemplo: a) S. Krabbe, M. Wagner, C. Löw, C. Dietz, M. Schürmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, M. Lutter, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2014**, *33*, 4433; b) M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martincová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6695; c) M. Wagner, M. Henn, C. Dietz, M. Schürmann, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2013**, *32*, 2406; d) R. Jambor, S. Herres-Pawlis, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 344; e) M. Henn, V. Deáky, S. Krabbe, M. Schürmann, M. Prosenc, S. Herres-Pawlis, B. Mahieu, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, *637*, 211; f) J. Martincová, L. Dostál, S. Herres-Pawlis, A. Růžička, R. Jambor, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 7423; g) J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4823; h) J. Martincová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzík, F. A. Almeida Paz, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4778; i) J. Martincová, L. Dostál, A. Růžička, J. Taraba, R. Jambor, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4102; j) M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 1560; k)

- M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, M. Mahieu, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4613.
65. Véase, por ejemplo: a) N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, G. Chen, H. Zhu, H. W. Roesky, *Organometallics*, **2013**, *32*, 762; b) A. Jana, P. P. Samuel H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Fluorine Chem.*, **2010**, *131*, 1096; c) A. Jana, R. Azhakar, H. W. Roesky, I. Objartel, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, *637*, 1795; d) A. Jana, H. W. Roesky, Schulzke, P. P. Samuel, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3461; e) A. Jana, S. P. Sarish, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 707; f) L. W. Pineda, V. Jancik, J. F. Colunga-Valladares, H. W. Roesky, A. Hofmesiter, J. Magull, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2381.
66. Véase, por ejemplo: a) N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, H. Zhu, Y. Li, G. Fu, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8710; b) L. Ferro, P. B. Hitchcock M. P. Coles, J. R. Fulton, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 1544; c) H. Aarii, F. Nakadate, K. Mochida, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4909; d) I. Saur, S. García Alonso, H. Gornitzka, V. Lemierre, A. Chrostowska, J. Barrau, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2988; e) I. Saur, G. Rima, K. Miqueu, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *672*, 77; f) A. Akkari, J. J. Byrne, I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *622*, 190.
67. Véase, por ejemplo: a) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3316; b) A.-K. Jungton, A. Meltzer, C. Praesang, T. Braun, M. Driess, A. Penner, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 5436; c) A. Meltzer, C. Prasang, C. Milsmann, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 3170.
68. Véase, por ejemplo: a) H. V. R. Dias, X. Wang, H. V. K. Diyabalanage, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7322; b) A. E. Ayers, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3259; c) H. V. Rasika Dias, Z. Wang, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3890; d) H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4650.
69. C. -W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3948.
70. C. I. Someya, M. Haberberger, W. Wang, S. Enthaler, S. Inoue, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 286.
71. Véase, por ejemplo: a) T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 7143; b) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2516; c) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, *Organometallics*, **2018**, DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00905; d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, L. González Álvarez, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 10275.
72. B. Blom, M. Driess, D. Gallego, S. Inoue, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 13355.
73. R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 528.
74. R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2423.
75. K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7020.
76. K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, R. Tacke, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 11593.

77. F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9620.
78. D. Matioszek, N. Katir, N. Saffon, A. Castel, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3039.
79. C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.*, **2008**, 2871.
80. H.-X. Yeong, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics*, **2014**, *33*, 3646.
81. R. Azhakar, S. P. Sarish, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5039.
82. R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein, B. Dittrich, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12096.
83. W. Yang, H. Fu, H. Wang, M. Chen, Y. Ding, H. W. Roesky, A. Jana, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 5058.
84. S. S. Sen, M. P. Kritzler-Kosch, S. Nagendran, H. W. Roesky, T. Beck, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5304.
85. B. Blom, M. Pohl, G. Tan, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5272.
86. J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 1329.
87. J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 31503.
88. R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, L. Krause, D. Stalke, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 10277.
89. G. Tavčar, S.S. Sen, R. Azhakar, A. Thorn, H.W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10199.
90. W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15890.
91. N.C. Breit, T. Szilvási, T. Suzuki, D. Gallego, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem.*, **2013**, *135*, 17958.
92. G. Tan, B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Organometallics*, **2014**, *33*, 363.
93. S. Schäfer, R Köppe, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 11401.
94. a) D. Yadav, R. K. Siwatch, S. Sinhababu, S. Nagendran, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 600; b) H. V. R. Dias, A. E. Ayers, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 611.
95. W.-P. Leung, C.-W. So, K.-H. Chong, K.-W Kan, H.-S Chang, T. C. W. Mak, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2851.
96. Véase, por ejemplo, las estructuras de difracción de rayos X de $M_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{PPh}_3)_4$ (M = Cu,^{96a} Ag,^{96b}): a) M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 1065; b) F. Chen, S.-W. Oh, R. E. Wasylshen, *Can. J. Chem.*, **2009**, *87*, 1090.
97. a) Ref. 66b-c; b) Ref. 95a; c) D. Yadav, R. K. Siwatch, S. Sinhababu, S. Karwasara, D. Singh, G. Rajaraman, S. Nagendran, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11067.
98. Véase, por ejemplo, la estructura de DRX de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$: N.C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1976**, *B32*, 962.
99. a) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3896; b) D. Matioszek, T. -G. Kocsor, A. Castel, G. Nemes, J. Escudie, N. Saffon, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3629; c) M. Walewska, J. Hlina, W. Gaderbauer, H. Wagner, J. Baumgartner, C. Marschner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2016**, *642*, 1304.
100. S. J. Lippard, K. M. Melmed, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 2223.

101. R. E. Bachman, D. F. Andretta, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5657.
102. J. -C. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, *C52*, 611.
103. a) J. M. García, E. Ocando-Mavárez, T. Kato, D. Santiago-Coll, A. Briceno, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8187; b) M. L. B. Ismail, F. -Q. Liu, W. -L. Yim, R. Ganguly, Y. Li, C. -W So, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 5402.
104. a) S. Kaufmann, S. Schäfer, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 8861; b) A. Rosas-Sánchez, I. Alvarado-Beltran, A. Baceiredo, N. Saffon-Merceron, S. Massou, V. Branchadell, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 10549; c) M. Stoelzel, C. Präsang, B. Blom, M. Driess, *Aust. J. Chem.*, **2013**, *66*, 1163.
105. K. Vrieze, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Eds. L. M. Jackman, F. A. Cotton, Academic Press: New York, **1975**.
106. a) M. C. Lipke, F. Neumeyer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6092; b) M. E. Fasulo, T. D. Tilley, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7690; c) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6195; d) P. G. Hayes, R. Waterman, P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Organometallics*, **2009**, *28*, 5082; e) A. Takaoka, A. Mendiratta, J. C. Peters, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3744.
107. a) M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, M. Lutter, K. Jurkschat, J. Turek, F. De Proft, Z. Růžičková, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 1292; b) V. Deaaky, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, *635*, 1380.
108. a) J. D. Feldman, J. C. Peters, T. D. Tilley, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4065; b) S. M. Hawkings, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1689.
109. Ver Material suplementario para más información.
110. Para ejemplos recientes de transferencia de hidrógeno de cetonas con alcoholes catalizados por $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{CNH})]$, $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CNH})]$ o complejos relacionados, véase, por ejemplo: a) S. Yasar, E. O. Karaca, C. Sahin, I. Ozdemir, O. Sahin, O. Buyukgungor, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *789–190*, 1; b) A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, M. Albrecht, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *775*, 117; c) X.-H. Zhu, L.-H. Cai, C.-X. Wang, Y.-N. Wang, X.-Q. Guo, X.-F. Hou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, *393*, 134; d) U. Hintermair, J. Campos, T. P. Brewster, L. M. Pratt, N. D. Schley, R. H. Crabtree, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 99; e) M. Yoshimura, R. Kamisue, S. Sakaguchi, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *740*, 26; f) J. DePasquale, M. Kumar, M. Zeller, E. T. Papish, *Organometallics*, **2013**, *32*, 966; g) X.-Q. Guo, Y.-N. Wang, D. Wang, L.-H. Cai, Z.-X. Chen, X.-F. Hou, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 14557; h) A. Azua, J. A. Mata, E. Peris, F. Lamaty, J. Martínez, E. Colacino, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3911; i) R. Zhong, Y.-N. Wang, X.-Q. Guo, Z.-X. Chen, X.-F. Hou, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 11041; j) R. Corberán, E. Peris, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1954.

- 111.** Para ejemplos recientes de alquilación de aminas con alcoholes catalizados por $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{CNH})]$, $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CNH})]$ o complejos relacionados, véase, por ejemplo: a) Z. Sahin, N. Gurbuz, I. Ozdemir, O. Sahin, O. Buyukgungor, M. Achard, C. Bruneau, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2296; b) S. P. Shan, X. Xie, B. Gnanaprakasam, T. T. Dang, B. Ramalingam, H. V. Huynh, A. M. Seayad, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 4434; c) A. Bartoszewicz, G. González-Miera, R. Marcos, P.-O. Norrby, B. Martín-Matute, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3704; d) Ref. 110c; e) A. Bartoszewicz, R. Marcos, S. Sahoo, A. K. Inge, X. Zou, B. Martín-Matute, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 14510; f) C. Segarra, E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Adv. Synth. Catal.*, **2011**, *353*, 2078; g) A. Pontes da Costa, M. Sanaú, E. Peris, B. Royo, *Dalton Trans.*, **2009**, *35*, 6960; h) S. Liu, M. Rebros, G. Stephens, A. C. Marr, *Chem. Commun.*, **2009**, 2308; i) A. Prades, R. Corberan, M. Poyatos, E. Peris, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 11474; j) D. Gnanamgari, E. L. O. Sauer, N. D. Schley, C. Butler, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2009**, *28*, 321.
- 112.** Para ejemplos recientes de intercambio H/D catalizados por $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CNH})]$ o complejos relacionados, véase, por ejemplo: a) Y. Feng, B. Jiang, P. A. Boyle, E. A. Ison, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2857; b) T. K. Maishal, J. Alauzun, J.-M. Basset, C. Coperet, R. J. P. Corriu, E. Jeanneau, A. Mehdi, C. Reye, L. Veyre, C. Thieuleux, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8654; c) Ref. 12b
- 113.** Véase, por ejemplo: a) A. Ruff, C. Kirby, B. C. Chan, A. R. O'Connor, *Organometallics*, **2016**, *35*, 327; b) O. Solatani, M. A. Ariger, H. Vázquez-Villa, E. M. Carriera, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2893; c) M. C. Carrión, F. Sepúlveda, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3822; d) Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4113; e) Z. R. Dong, Y. Y. Li, J. S. Chen, B. Z. Li, Y. Xing, J. X. Gao, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1043; f) K. J. Haackzp, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 285; g) L. Dahlenburg, R. Gotz, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2875.
- 114.** J. Atzrodt, V. Derdau, T. Fey, J. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7744.
- 115.** Véase, por ejemplo: a) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 100; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2039; c) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9858; d) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3974.
- 116.** Para revisiones sobre metátesis de olefinas, véase: a) *Handbook of Metathesis*, 2nd ed.; R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. ÓLeary, E. Khosravi, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2015; b) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6786.
- 117.** I. A. Cade, A. F. Hill, A. Kämpfe, J. Wagler, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4012.

- 118.** Véase, por ejemplo: a) M. Rouen, P. Queval, L. Falivene, J. Allard, L. Toupet, C. Crévisy, F. Caijo, O. Baslé, L. Cavallo, M. Mauduit, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 13716; b) V. Sashuk, L. H. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 3983; c) D. R. Lane, C. M. Beavers, M. M. Olmstead, N. E. Schore, *Organometallics*, **2009**, *28*, 6789; d) W. Zhang, C. Bai, X. Lu, R. He, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 3563; e) N. Ledoux, B. Allaert, A. Linden, P. Van Der Voort, F. Verpoort, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1052; f) T. Ritter, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11768; g) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2546; h) J. C. Conrad, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1986; i) P. Nieczypor, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. Mol, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *625*, 58; j) D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, L. M. Henling, M. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6601; k) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2490.
- 119.** T. M. Trnka, E. L. Dias, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Arkivoc*, **2003**, 28.
- 120.** G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2234.
- 121.** S. Prühs, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Organometallics*, **2004**, *23*, 280.
- 122.** Véase, por ejemplo: a) T. G. Larocque, G. G. Lavoie, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 499; b) S. Gatard, S. Nlate, E. Cloutet, G. Bravic, J.-C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 452; c) M. A. O. Volland, B. F. Straub, I. Gruber, F. Rominger, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617–618*, 288; d) H. Werner, S. Jung, P. González-Herrero, K. Ilg, J. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *2001*, 1957.
- 123.** Véase, por ejemplo: a) A. DeHope, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 2899; b) C. S. Diesendruck, E. Tzur, A. Ben-Asuly, I. Goldberg, B. F. Straub, N. G. Lemcoff, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10819; c) H. Salem, M. Schmitt, U. Herrlich, E. Kühnel, M. Brill, P. Nägele, A. L. Bogado, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics*, **2013**, *32*, 29.
- 124.** Véase, por ejemplo: a) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6543; b) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 749.
- 125.** Véase, por ejemplo: a) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10103; b) L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *606*, 49; c) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 953; d) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2674; e) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5375.
- 126.** K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 1083.
- 127.** a) X. Bantreil, A. Poater, C. A. Urbina-Blanco, Y. D. Bidal, L. Falivene, R. A. M. Randall, L. Cavallo, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Organometallics*, **2012**, *31*, 7415; b) X. Bantreil, T. E. Schmid, R. A. M. Randall, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7115.

- 128.** a) E. Tzur, A. Szadkowska, A. Ben-Asuly, A. Makal, I. Goldberg, K. Wozniak, K. Grela, N. G. Lemcoff, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8726; b) M. Barbasiewicz, A. Szadkowska, R. Bujok, K. Grela, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3599; c) T. Ung, A. Hejl, R. H. Grubbs, Y. Schrodi, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5399; d) M. Barbasiewicz, M. Bieniek, A. Michrowska, A. Szadkowska, A. Makal, K. Wozniak, K. Grela, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 193.
- 129.** T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5740.
- 130.** a) M. A. Sierra, A. D. Merinero, E. A. Giner, M. G. -Gallego, C. R. de Arellano, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 13521; b) E. A. Giner, A. Santiago, M. G. -Gallego, C. R. de Arellano, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, M. A. Sierra, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5450; c) A. Santiago, M. G. -Gallego, C. R. de Arellano, M. A. Sierra, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1112; d) S. Kim, S. Y. Choi, Y. T. Lee, K. H. Park, H. Sitzmann, Y. K. Chung, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 5390.
- 131.** J. R. Graham, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 2082.
- 132.** a) M. A. Vázquez, L. Reyes, R. Miranda, J. J. García, H. A. J. -Vázquez, J. Tamariz, F. Delgado, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3413; b) M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C. del Amo, I. Fernández, M. G. -Gallego, M. R. Torres, *Organometallics*, **2003**, *22*, 384.
- 133.** a) M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Chem. Commun.*, **1977**, 458; b) A. Castel, P. Riviere, J. Satge, M. Ahbala, J. Jaud, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *307*, 205; c) P. Rutsch, G. Renner, G. Huttner, S. Sandhofner, *Z. Naturforsch., B: Chem.Sci.*, **2002**, *57*, 757; d) P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 606; e) R. R. Aisin, P. S. Koroteev, A. A. Korlyukov, A. V. Zabula, S. S. Bukalov, L. A. Leites, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)*, **2010**, 341; f) D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, H. R. Gobran, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4671.
- 134.** Se ha tenido en cuenta una búsqueda realizada en la "Cambridge Structure Database (CSD versión 5.39; actualizada Febrero 2018) para complejos de cromo conteniendo al menos cuatro ligandos carbonilo y un dimetilaminocarbeneo
- 135.** S. Nagendran, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Koley, H. Grubmüller, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5459.
- 136.** R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.*, **1989**, *26*, 85.
- 137.** G. J. Kubas, *Inorg. Synth.*, **1979**, *19*, 90.
- 138.** N. Oberbeckmann-Winter, P. Braunstein, R. Welter, *Organometallics*, **2005**, *24*, 3149.
- 139.** G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 88.
- 140.** J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, *Inorg. Synth.*, **2007**, *15*, 18.
- 141.** R. Huttel, J. Kratzer, M. Bechten, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 766.
- 142.** M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, *Inorg. Synth.*, **1982**, *21*, 74.

143. C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 228.
144. L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 8, **1993**, 216.
145. R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 537.
146. M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 32.
147. a) K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5229; b) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 421.
148. M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C. Del Amo, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. R. Torres, *Organometallics*, **2003**, 22, 384.
149. R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics*, **1988**, 7, 702.
150. *CrysAlisPro RED*, version 1.171.3735, Oxford Diffraction LTD., Oxford, UK, **2014**.
151. *SDF*
152. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. C. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 115.
153. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
154. *MERCURY*, CSD 3.7 (build RC1), Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, **2015**.
155. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837.
156. a) S. Ehrlich, J. Moelmann, 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.*, **2018**, 41, 569.
157. Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti, V. R. Jensen, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5526.
158. B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 2563.
159. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007.
160. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, f. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision A.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
161. a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1988**, 37, 785; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.

- 162.** M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, f. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- 163.** F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297.
- 164.** a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *55*, 117; b) J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tuñón, *J. Comput. Chem.*, **1994**, *15*, 1127; c) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1995.