



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**SINTESIS, ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE
COMPLEJOS DE IRIDIO Y PLATINO SOPORTADOS
POR EL LIGANDO DIBENCILSILIL(FOSFINA)
 $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

CYNTHIA ALAIDÉ CUEVAS CHÁVEZ

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Virginia Montiel Palma

CODIRECTORA DE TESIS

Dra. Sylviane Sabo-Etienne



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Coordinación de Programas Educativos

Posgrado en Ciencias

DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada SINTESIS, ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE IRIDIO Y PLATINO SOPORTADOS POR EL LIGANDO DIBENCILSILIL(FOSFINA) $\text{PhP}((o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{H})_2$, que presenta la alumna **Cynthia Alaidé Cuevas Chávez (5620120208)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval CINVESTAV-IPN	Aprobado	
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Ronan Le Lagadec IQ-UNAM	Aprobado	
Dr. Eric Clot Institut Charles Gerhardt Montpellier, Francia	Aprobado	
Dra. Sylviane Sabo-Etienne Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, Francia	Aprobado	
Dra. Virginia Montiel Palma CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández CIQ-UAEM	Aprobado	

*A mis papás, Patricia y Manuel
Hermanos, Oscar, Sócrates y Alejandra
A Anthony*

*Y a la gente que durante este proceso se ha ido,
mi tía Teresa y mi abuelito José*



Agradecimientos

El trabajo de esta tesis se ha realizado en el Centro de Investigaciones Químicas del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y en el Laboratoire de Chimie de Coordination de la Universidad Toulouse 3 – Paul Sabatier en Francia.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT–México) por la beca otorgada para la realización de este proyecto con número 511385/287437. Así como a las becas de movilidad, ciencia básica y ANR–Conacyt con números 291062, 242818, y 274001, respectivamente.

Expreso mi profundo agradecimiento a mi directora y codirectora de tesis la Dra. Virginia Montiel Palma y la Dra. Sylviane Sabo–Etienne por su instrucción y colaboración durante el desarrollo de esta investigación. Por su infinito apoyo, dirección y paciencia.

Agradezco también a los miembros del jurado de corrección de tesis y examen de grado por su tiempo y dedicación para corregir el manuscrito final y fungir como miembros del jurado evaluador, Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval, Dr. Herbert Höpfl Bachner, Dr. Ronan Le Lagadec, Dr. Eric Clot y Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández.

No tengo palabras para agradecer al pilar de mi vida, mi familia. A mis padres, Patricia y Manuel por el apoyo incondicional aún en los momentos más difíciles. ¡No hay seres que admire más en este planeta! Me siento sumamente afortunada por tenerlos y aprender de ustedes con el ejemplo. A mis hermanos, Oscar, Sócrates y Alejandra, con quienes he aprendido también durante este tiempo. Le doy gracias a la vida por haberme puesto en el mejor núcleo familiar. ¡Son lo más preciado que tengo! Quiero agradecer también al resto de mi familia que ha estado y estuvo presente en mi vida y durante este proceso, en especial a mis tías Teresa e Isabel y mi prima Claudia. A Anthony que ha sido una parte importante y esencial durante este tiempo.

A mis colegas del laboratorio Julio, Jacobo, Vicky, Francisco, Natalie, Paul, Angélica, Sara, Marion por reírnos y aprender en este mismo camino. Al resto del equipo O del LCC, al Dr. Sébastien y al Dr. Mary por sus enseñanzas y consejos. A aquellos que colaboraron con los experimentos de RMN y estructuras de rayos–X, Dr. Yanick, Dr. Bijani, Dra. Vendier, Dr. Muñoz y Dra. Blanca Domínguez.

¡A todos aquellos que de alguna forma hicieron posible la elaboración de esta tesis! ¡Muchas gracias!

- *Este trabajo de tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:*

“A family of rhodium and iridium complexes with semirigid benzylsilylphosphines: from bidentate to tetradentate coordination modes”

Corona-González, M. V.; Zamora-Moreno, J.; Cuevas-Chávez, C. A.; Rufino-Felipe, E.; Mothes-Martin, E.; Coppel, Y.; Muñoz-Hernández, M. A.; Vendier, L.; Flores-Alamo, M.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S.; Montiel-Palma, V.

Dalton Trans., **2017**, 46, 8827–8838.

“Stabilization of trans disilyl coordination at square-planar platinum complexes”

Cuevas-Chávez, C. A.; Zamora-Moreno, J.; Muñoz-Hernández, M. A.; Bijani, C.; Sabo-Etienne, S.; Montiel-Palma, V.

Organometallics **2018**, 37, 720–728.

- *Participación en congresos durante este trabajo de tesis:*

“Platinum and iridium complexes supported by the PSi₂ pincer type-ligand: Synthesis, characterization, reactivity and catalytic studies”

[Presentación oral](#). Simposio Internacional de Síntesis y Catálisis.

ISySyCat-**2017**, Évora, Portugal.

“Platinum and iridium complexes of Si-H bond activation of the phosphinodi(benzylsilane) pincer-type ligand”

[Poster](#). Conferencia Internacional de Polímeros y Materiales Avanzados

POLYMAT-**2015**, Huatulco, Oaxaca, México.

“Platinum and iridium complexes of Si-H bond activation of the phosphinodi(benzylsilane) pincer-type ligand”

[Presentación oral](#). Encuentro de Química Inorgánica

EQI-**2015**, Saltillo, Coahuila, México.

CONTENIDO

I. Introducción	1
CAPÍTULO 1: Antecedentes generales	
1.1 Generalidades	6
1.1.1 <i>Propiedades físicas del átomo de silicio</i>	7
1.1.2 <i>Activación del enlace Si-H por metales de transición</i>	8
1.1.3 <i>Interacciones “no-clásicas” 3c-2e [Si...H...M]</i>	9
1.2 Complejos de metales de transición con silil ligandos tridentados	12
1.2.1 Sistemas con esqueletos [SiNN]	13
1.2.1.1 <i>Dualidad no-inocente del ligante [SiNN] en sistemas de iridio y rodio</i>	13
1.2.1.2 <i>Borilación deshidrogenante de alquinos terminales</i>	15
1.2.2 Sistemas con esqueletos [NSiN]	16
1.2.2.1 <i>Redistribución de arilsilanos</i>	17
1.2.2.2 <i>Sililación deshidrogenante de arenos, ácidos carboxílicos y acetofenona</i>	17
1.2.2.3 <i>Formación de silanoles a través de la eliminación de H₂</i>	20
1.2.2.4 <i>Reducción de CO₂</i>	21
1.2.3 Sistemas con esqueletos [PSiP]	24
1.2.3.1 <i>Activación de enlaces Si-C(sp³), Si-F y Si-Cl</i>	25
1.2.3.2 <i>Inserciones en el enlace M-Si</i>	30
1.2.3.3 <i>Reducción de CO₂</i>	31
1.2.3.4 <i>Borilación deshidrogenante de alquenos</i>	36
1.2.3.5 <i>Hidrogenación de alquenos</i>	38
1.2.3.6 <i>Acoplamiento C-C o reacción de Kumada</i>	39
1.2.3.7 <i>Hidrogenación por transferencia de aldehídos y cetonas</i>	40
1.2.4 Sistemas con esqueletos [SiOSi]	42
1.2.4.1 <i>Hemilábilidat del ligando “xantsil”</i>	42

1.2.4.2	Activación de arilalquinos a través de reacciones en cascada y acopladas	45
1.2.5	Sistemas con esqueletos [SiNSi]	46
1.2.5.1	Interacciones “no-clásicas” 3c–2e [Si...C...M]	46
1.2.6	Sistemas con esqueletos [SiPSi]	48
1.2.6.1	Interacciones “no-clásicas” 3c–2e [Si...H...M] en sistemas de rutenio	48
1.3	Complejos de metales de transición con estanil ligandos tridentados	49
1.3.1	Sistemas con esqueletos [PSnP]	49
1.3.1.1	Reacción aldólica de ésteres α,β -insaturados y aldehídos	50
1.4	Desarrollo y motivación de la química en el grupo de investigación	51
II. Hipótesis		54
III. Objetivos		55
i.	Objetivo general	55
ii.	Objetivos particulares	55

CAPÍTULO 2:

Complejos de platino con ligandos [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂

2.1	Introducción	56
2.2	Síntesis y caracterización del complejo <i>trans</i>-[Pt(SiPSi)(PPh₃)] [SiPSi] = PhP{(o-C ₆ H ₄)CH ₂ SiMe ₂ H} ₂ 2–1	57
2.2.1	Análisis en disolución del complejo 2–1	57
2.2.2	Análisis en estado sólido del complejo 2–1	61
2.3	Reactividad del complejo 2–1 frente a H₂, CO, C₂H₄, HBpin y P(OEt)₃	63
2.3.1	Hidrógeno molecular: Detección espectroscópica del equilibrio dinámico entre los complejos 2–1 y 2–2	64
2.3.2	Monóxido de carbono: Detección espectroscópica de la isomerización <i>cis/trans</i> 2–3b/2–3a	70
2.3.3	Etileno: Detección espectroscópica del compuesto 2–4	75
2.3.4	HBpin: Detección espectroscópica de la formación de NP's de platino	79

2.3.5	Trietilfosfito: Síntesis y caracterización del complejo 2–5	81
-------	--	----

CAPÍTULO 3:

Complejos de iridio con ligandos [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ y [SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SnMe₃}₂

3.1	Introducción	85
3.2	Síntesis y caracterización del complejo {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}₂ 3–1a	85
3.2.1	<i>Análisis en estado sólido del complejo 3–1a</i>	85
3.2.2	<i>Análisis en disolución del complejo 3–1a</i>	91
3.3	Reactividad del complejo 3–1a frente a ligandos neutros donadores de 2 electrones:	93
3.3.1	Monóxido de carbono	94
3.3.1.1	<i>Análisis estructural del complejo 3–2a</i>	95
3.3.1.2	<i>Análisis en disolución de CD₃CN del complejo 3–2a</i>	97
3.3.1.3	<i>Isomerización cis/trans del complejo 3–2a en disolución de tol-d₈</i>	99
3.3.1.4	<i>Detección espectroscópica del intermediario 3–2o en disolución de tol-d₈</i>	102
3.3.1.5	<i>Estructura en estado sólido del complejo 3–2c</i>	106
3.3.2	Ligandos nitrogenados: piridina, acetonitrilo y benzonitrilo	111
3.3.2.1	<i>Detección espectroscópica del complejo 3–3a</i>	111
3.3.2.2	<i>Análisis estructural del complejo 3–4b</i>	113
3.3.2.3	<i>Detección espectroscópica de los complejos 3–4a, 3–4b, 3–4o y 3–4c</i>	116
3.3.2.4	<i>Detección espectroscópica de los complejos 3–5a y 3–5b</i>	122
3.3.3	Fosfinas y fostitos: trifenilfosfina, triciclohexilfosfina y trietilfosfito	123
3.3.3.1	<i>Análisis estructural del complejo 3–6b</i>	123
3.3.3.2	<i>Análisis en disolución del complejo 3–6b</i>	125
3.3.3.3	<i>Análisis estructural del complejo 3–7</i>	133
3.3.3.4	<i>Análisis en disolución del complejo 3–7</i>	136
3.3.3.5	<i>Detección espectroscópica del complejo 3–7c</i>	139

3.3.3.6	<i>Análisis estructural del complejo 3–8</i>	145
3.3.3.7	<i>Análisis en disolución del complejo 3–8</i>	149
3.4	Reactividad del complejo 3–1a frente a Et₃SiH	153
3.4.1	<i>Análisis estructural del complejo 3–9</i>	153
3.4.2	<i>Análisis en disolución del complejo 3–9</i>	156
3.5	Síntesis y caracterización del ligando [SnP₂Sn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SnMe₃}₂ L2	159
3.5.1	<i>Análisis estructural del ligando L2</i>	159
3.5.2	<i>Análisis en disolución del ligando L2</i>	162
3.6	Síntesis y caracterización del complejo heterobimetálico Ir^{III}-Sn^{IV} [(CPC)Ir(SnMe₃)(COD)] (CPC = {CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}) 3–10	163
3.6.1	<i>Análisis estructural del complejo 3–10</i>	164
3.6.2	<i>Análisis en disolución del complejo 3–10</i>	166
IV.	Conclusiones	170
V.	Perspectivas	171
VI.	Parte experimental	172
i.	<i>Generalidades</i>	172
VII.	Apéndice	188
	<i>Espectros de RMN</i>	188
	<i>Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de estructuras en estado sólido</i>	221
Publicaciones:		
	<i>Dalton Trans.</i> , 2017 , 46, 8827–8838	
	<i>Organometallics</i> 2018 , 37, 720–728	

ABREVIATURAS

2D	2 Dimensiones
2c-2e	2 centros, 2 electrones
3c-2e	3 centros, 2 electrones
Å	Ångström, 10 ⁻¹⁰ m
arom	aromático
atm	atmósferas
ATR	Técnica Espectroscópica de IR de Reflexión Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
COD	1,5-ciclooctadieno
COE	cicloocteno
COSY	Experimento de RMN de correlación homonuclear protón-protón (CORrelation Spectroscopy)
°C	grado Celcius
Cy	ciclohexilo
DFT	Teoría del Funcional de Densidad (Density Functional Theory)
δ	desplazamiento químico
Δv	diferencia de frecuencias
η	indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligando con un metal
eq.	equivalentes
fac	<i>facial</i>
g	gramos
HBpin	pinacolborano
HSQC	Experimento de RMN de correlación heteronuclear a un enlace (Heteronuclear Single-quantum Correlation Spectroscopy)
Hz	Hercio
h	hora
IR-ATR	Infrarrojo (Reflexión total atenuada) (Attenuated Total Reflection)
ⁱPr	isopropilo
J	constante de acoplamiento
κ	indicador de la hapticidad de un ligando, número de átomos de un ligando polidentado que se encuentran unidos al metal en dicho modo de enlace
K	Kelvin
kcal	kilocaloría
L	Ligando donador de 2 electrones
M	metal de transición
Me	metilo
MHz	Megahercio
mer	<i>meridional</i>
μL	microlitro
mg	miligramo
min	minuto
mL	mililitro
ms	milisegundo
m/z	relación masa-carga
NP's	<i>Nanopartículas</i>
o-	<i>orto</i>
ORTEP	Diagrama de elipsoide de la Oak Ridge (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot)
p-	<i>para</i>
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TOF	Frecuencia de ciclo (mol sustrato transformado/mol catalizador-h) (<i>TurnOver Frequency</i>)
Trip	2,4,6-triisopropilfenilo

RESUMEN

Este trabajo de tesis se centra en la síntesis y caracterización de nuevos complejos de iridio y platino coordinados al ligando tridentado dibencilsililfosfina [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}₂. La activación de los enlaces Si-H del proligando PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **L1** por complejos de Pt e Ir en bajo estados de oxidación da lugar a la formación de especies aislables de Pt^{II} e Ir^{III} de fórmula *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** y {(SiPSi)Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a**, respectivamente. La versatilidad del ligando se refleja en la geometría que adopta frente a ambos complejos en estado sólido. En el complejo de Ir adquiere una configuración *fac*, mientras que en el complejo de Pt adopta una configuración *mer* con ambos átomos de silicio en disposición *trans* a pesar de su alta influencia *trans*. La reactividad de **2-1** se estudió frente a moléculas pequeñas: H₂, CO, HBpin y C₂H₄. El complejo **2-1** reacciona reversiblemente con H₂ y CO formando especies dihidruro y dicarbonilo de 18 electrones detectadas espectroscópicamente. El derivado de platino con alto estado de oxidación [(SiPSi)Pt(PPh₃)(H₂)] **2-2** se observa a baja temperatura a través de la RMN evidenciando constantes de equilibrio pequeñas probablemente a la presencia de grupos con alta influencia *trans*. El intercambio entre ambos hidruros metálicos, así como un equilibrio conformacional de los ciclos Pt(SiCCCP) también son detectados. El derivado [(SiPSi)Pt(CO)₂] se observa como un continuo entre dos extremos representados por los isómeros geométricos *cis/trans*. El isómero *trans* **2-3a** se favorece a 358 K, mientras que el isómero *cis* **2-3b** se favorece a 213 K. La formación estequiométrica del compuesto cíclico organosililado PPh{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂CH₂}₂ **2-4** se detecta de la reacción del complejo **2-1** frente a un exceso de C₂H₄. Esta formación puede racionalizarse a través del intercambio de la fosfina por una molécula de C₂H₄ en el complejo **2-1** dando lugar al derivado *trans*-[(SiPSi)Pt(C₂H₄)], donde la inserción del alqueno a uno de los enlaces Pt-Si produce el derivado [Pt{CH₂CH₂SiMe₂CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}], seguida de la eliminación reductiva de Pt⁰. El uso de otros alquenos tales como 1-hexeno y/o tetrametiletileno no produce los respectivos compuestos organosililados. Esto puede explicarse debido a factores estéricos. En la reacción de termólisis de **2-1** en presencia de cantidades estequiométricas o exceso de HBpin, el borano actúa como agente reductor dando lugar a la formación de NP's de Pt⁰ a través de la eliminación de PPh₃ y HSiMe₃. No se observa reactividad de **2-1** frente a Et₃SiH y/o Ph₃SiH. La sustitución de la fosfina PPh₃ en el complejo **2-1** por el fosfito P(OEt)₃ da lugar al derivado *trans*-[(SiPSi)Pt(P(OEt)₃)] **2-5** aislado y caracterizado. En disolución de C₆D₆ y exceso del P(OEt)₃ se observa el intercambio del mismo del complejo **2-5** con el fosfito libre. El complejo de Ir^{III} de naturaleza dinuclear **3-1a** caracterizado en estado sólido a través del estudio por RMN de sólidos y difracción de rayos-X, se disocia en la especie mononuclear [(SiPSi)IrCl] **3-1b** en disolución. La disposición *facial* del ligando [SiPSi] en el producto termodinámico o **3-1a** reduce la insaturación coordinativa del mismo a través de la formación de una especie dinuclear. La adición de ligandos neutros donadores de 2 electrones con diferentes propiedades donadoras/aceptoras a **3-1a**, da lugar a una diversidad de complejos de Ir^{III} mononucleares hexa, y pentacoordinados de 18 y 16 electrones respectivamente. La formación de especies saturadas [(SiPSi)IrClL₂] donde L = CO (**3-2a**), piridina-*d*₅ (**3-3a**), CD₃CN (**3-4a**, **3-4b**), PhCN (**3-5a**, **3-5b**), y P(OEt)₃ (**3-6b**); se favorecen cuando se adicionan moléculas pequeñas y/o estéricamente poco impedidas. Mientras que la formación de especies insaturadas [(SiPSi)IrClL] donde L = PPh₃ (**3-7**) y PCy₃ (**3-8**), se favorecen cuando se adicionan fosfinas mediana y estéricamente impedidas. La disposición *facial* del ligando [SiPSi] se mantiene tanto en los complejos saturados [(SiPSi)IrClL₂] como en los insaturados [(SiPSi)IrClL]. El isómero *trans* (respecto de L y Si) **3-2a** se aísla a partir de la reacción de **3-1a** frente a CO cuando esta se lleva a cabo en disolución de acetonitrilo. **3-2a** isomeriza al complejo *cis* **3-2b** en disolución de tol-*d*₈. Este proceso se detecta a través de la RMN en el límite de intercambio lento a 193 K. El intermediario [(SiPSi)IrCl(CO)] **3-2o** se detecta en la reacción "in situ" del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO. El complejo dinuclear [Ir{CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂Si(Me)(OH)}]

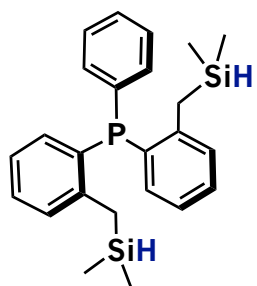
(Cl)(CO)]₂ **3-2c** caracterizado únicamente en estado sólido a través de la difracción de rayos-X, se obtiene de manera fortuita de esta reacción. Se propone que **3-2c** corresponde a un producto de descomposición, el cual se forma en presencia de trazas de agua. El isómero *trans* **3-3a**, se detecta de manera selectiva a partir del complejo **3-1a** en disolución de piridina-*d*₅. Trazas del isómero *cis* **3-3b** también son detectadas. La mezcla de ambos isómeros *cis/trans* **3-4b/3-4a** se observa a partir de la reacción de **3-1a** en disolución de CD₃CN a 298 K. Además se detecta el intermediario [(SiPSi)IrCl(CD₃CN)] **3-4o** y la facilidad de intercambio de los ligandos CD₃CN en el complejo [(SiPSi)IrCl(CD₃CN)₂] en presencia de trazas de agua que da lugar al derivado [(SiPSi)IrCl(OH)₂] **3-4c**. No es factible aislar las especies formadas de **3-1a** en disolución de CD₃CN debido a la labilidad de los ligandos nitrogenados. No obstante, cristales incoloros se obtienen a 235 K correspondientes al isómero *cis* **3-4b**. La presencia de ambos isómeros *cis/trans* **3-5b/3-5a** también se detecta en disolución de C₆D₆ con un exceso de PhCN. La basicidad del ligando nitrogenado CD₃CN, PhCN < piridina-*d*₅; dicta la proporción de ambos isómeros *cis/trans*. Con los menos básicos se observan proporciones de 1:2.5 y 1:1.5, respectivamente; mientras que con el más básico la formación del isómero *trans* es prácticamente selectiva. A pesar de las propiedades electrónicas donadoras/aceptoras semejantes de los ligandos CO y P(OEt)₃, el derivado del fosfito **3-6b** se obtiene y aísla de manera selectiva como el isómero *cis*. Los derivados [(SiPSi)IrClL] donde L = PPh₃ (**3-7**) y PCy₃ (**3-8**) con las fosfinas más voluminosas se aíslan como especies insaturadas con un número de coordinación de 5 y geometría pirámide de base cuadrada que se mantiene en solución. En ambos casos, las fosfinas se sitúan *trans* al átomo de fósforo del esqueleto [SiPSi]. La influencia del efecto estérico se refleja en disolución ya que el complejo **3-8** se encuentra en equilibrio con el complejo de partida, **3-1a** a través de la disociación y coordinación reversible de la fosfina. A 193 K se favorece el derivado **3-8**, mientras que a 358 K se favorece el complejo **3-1a**. Este equilibrio no se observa en el complejo **3-7** debido a la mayor estabilidad que le confiere la fosfina previniendo su disociación. **3-7** y **3-8** presentan procesos de isomerización correspondientes al intercambio entre el átomo de cloro y el sitio vacante evidenciado a temperatura baja a través de la espectroscopia de RMN. La detección del complejo mononuclear de Ir^{III} [Ir(H)(PPh₃) {η²-H-SiMe₂CH(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}] **3-7c** se observa a partir de la reactividad equimolar del complejo **3-7** frente al superhidruro LiBEt₃H a 333 K en disolución de C₆D₆. Se destaca la versatilidad del ligando [SiPSi] **L1** ya que como se ha visto a través de los derivados de Ir y Pt descritos hasta el momento forma sililcomplejos clásicos 2c-2e, sin embargo, en **3-7c** adopta un modo de coordinación “no clásico” η²-(SiH) 3c-2e dando lugar a un enlace agóstico. El Et₃SiH actúa como un agente reductor frente al complejo **3-1a** en reflujo de tolueno transfiriendo un hidruro al centro metálico generando el complejo dinuclear de Ir^{III} {[SiPSi]Ir(μ-H)(μ-Cl)}₂ **3-9** aislado y caracterizado. No se detectan intermediarios en el monitoreo de la reacción. La formación de la especie con hidruro puente **3-9** se racionaliza a través de un mecanismo concertado o metátesis. No obstante, ya que este es más común en complejos de metales de transición *d*⁰ no se descarta un mecanismo que opere a través de la adición oxidativa/eliminación reductiva. La reactividad del complejo **3-1a** frente a HBpin o LiBEt₃H producen también el complejo **3-9**, aunque no de manera selectiva; mientras que frente a H₂ produce una mezcla de varios hidruros metálicos los cuales rápidamente descomponen. Recientemente, nuestro grupo de investigación comenzó a proponer nuevos ligandos multidentados donde se remplazan los átomos de silicio por otros átomos del grupo 14 cuyas propiedades químicas difieren de las del silicio con el objetivo de estudiar su reactividad hacia metales del final de la serie de transición. Tal es el caso del ligando tridentado dibencilstanilfosfina con esqueleto [SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SnMe₃}₂ **L2**, sintetizado y caracterizado. La reactividad de **L2** se estudió frente a un complejo de iridio en bajo estado de oxidación, que resulta en la formación de una especie heterobimetálica bisciclometalada Ir^{III}-Sn^{IV} [Ir(SnMe₃)(COD){CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂}] **3-10**.

ABSTRACT

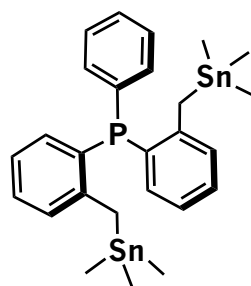
This thesis focuses on the synthesis and characterization of new iridium and platinum complexes coordinated to the dibenzylsilylphosphine tridentate ligand [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}₂. The activation of the Si-H bonds from the starting phosphinodisilane PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **1** by Pt and Ir complexes in low oxidation states leads to the formation of Pt^{II} and Ir^{III} isolated complexes of formula *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** and {(SiPSi)Ir(μ-Cl)₂} **3-1a**, respectively. The versatility of the ligand is reflected in the geometry it adopts against both complexes in the solid state. In the Ir complex a *fac* configuration is observed, whereas in the Pt complex a *mer* configuration is preferred with both silicon atoms in *trans* disposition despite its high *trans* influence. The reactivity of **2-1** was studied towards small molecules: H₂, CO, HBpin and C₂H₄. Complex **2-1** reacts reversibly with H₂ and CO leading to dihydride and dicarbonyl species of 18 electrons detected spectroscopically. The platinum derivative in high oxidation state [(SiPSi)Pt(PPh₃)(H₂)] **2-2** is observed at low temperature by NMR, evidencing small equilibrium constants probably as a result of strong directing Si ligands in the molecular structure. The exchange between both metal hydrides, as well as a conformational equilibrium of the Pt(SiCCCP) cycles are also detected. The derivative [(SiPSi)Pt(CO)₂] is observed as a continuum between two extremes represented by the geometric *cis/trans* isomers. The *trans* isomer **2-3a** is favored at 358 K, while the *cis* isomer **2-3b** is favored at 213 K. The stoichiometric formation of the organosilylated cyclic compound PPh{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂CH₂} **2-4** is detected from the reaction of the **2-1** complex towards an excess of C₂H₄. This formation can be rationalized through the exchange of phosphine by a C₂H₄ molecule in the **2-1** complex giving rise to the *trans*-[(SiPSi)Pt(C₂H₄)] derivative; the insertion of the alkene to one of the Pt-Si produces the derivative [Pt{CH₂CH₂SiMe₂CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}], followed by the reductive elimination of Pt⁰. The use of other alkenes such as 1-hexene and / or tetramethylethylene does not produce the respective organosilylated compounds. This is due to steric factors. In the thermolysis reaction of **2-1** in the presence of stoichiometric quantities or excess of HBpin, the borane acts as a reducing agent resulting in the formation of NPs of Pt⁰ through the elimination of PPh₃ and HSiMe₃. No reactivity is observed of **2-1** towards Et₃SiH and/or Ph₃SiH. The substitution of the phosphine PPh₃ in the complex **2-1** by the phosphite P(OEt)₃ leads to the isolated and characterized derivative *trans*-[(SiPSi)Pt(P(OEt)₃)] **2-5**. In C₆D₆ solution and excess of P(OEt)₃, the exchange of the coordinated phosphite in **2-5** with the free one is observed. The Ir^{III} complex of dinuclear nature **3-1a** is characterized in the solid state by solid NMR and X-ray diffraction. It dissociates in the mononuclear species [(SiPSi)IrCl] **3-1b** in solution. The *facial* disposition of the ligand [SiPSi] in the thermodynamic product or **3-1a** reduces the coordinative unsaturation through the formation of a dinuclear species. The addition of 2 electron donor neutral ligands with different donor/acceptor properties to **3-1a**, results in a variety of mononuclear hexa-, and pentacoordinated Ir^{III} complexes of 18 and 16 electrons, respectively. The formation of saturated species [(SiPSi)IrCIL₂] where L = CO (**3-2a**), pyridine-*d*₅ (**3-3a**), CD₃CN (**3-4a**, **3-4b**), PhCN (**3-5a**, **3-5b**), and P(OEt)₃ (**3-6b**); are favored when small or less crowded molecules are added. However, the formation of unsaturated species [(SiPSi)IrCIL] where L = PPh₃ (**3-7**) and PCy₃ (**3-8**), are favored when medium and sterically hindered phosphines are added. The facial disposition of the ligand [SiPSi] is maintained in both saturated [(SiPSi)IrCIL₂] and unsaturated [(SiPSi)IrCIL] complexes. The *trans* isomer (with respect to L and Si) **3-2a** is isolated from the reaction of **3-1a** towards CO in acetonitrile solution. **3-2a** isomerizes to the *cis* **3-2b** complex in to-*d*₈ solution. This process is detected by NMR at the limit of slow exchange at 193 K. The intermediate [(SiPSi)IrCl(CO)] **3-2o** is detected in the "in situ" reaction of complex **3-1a** towards 1 atm of CO. The dinuclear complex [Ir{CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂Si(Me)(OH)}(Cl)(CO)]₂ **3-2c** only characterized in the solid state by X-ray diffraction is obtained fortuitously. It is proposed that **3-2c** corresponds to a decomposition product, which is formed in the presence of traces of water. The *trans* isomer **3-3a** is selectively detected from the **3-1a** complex in pyridine-*d*₅ solution, however traces of the

cis **3-3b** isomer are also detected. The mixture of both *cis/trans* isomers **3-4b/3-4a** is observed from the reaction of **3-1a** in CD₃CN solution at 298 K. In addition, the intermediate [(SiPSi)IrCl(CD₃CN)] **3-4o** and the ease of exchange of the CD₃CN ligands in the complex [(SiPSi)IrCl(CD₃CN)₂] in the presence of traces of water leading to the complex [(SiPSi)IrCl(OH)₂] **3-4c** are detected. It was not possible to isolate the species formed from the reaction of **3-1a** in CD₃CN solution due to the lability of the nitrogen ligands. However, colorless crystals are obtained at 235 K that correspond to the *cis* **3-4b** isomer. The presence of both *cis/trans* isomers **3-5b/3-5a** are also detected in C₆D₆ solution with an excess of PhCN. The basicity of the nitrogen ligands CD₃CN, PhCN < pirdidin-*d*₅; dictates the proportion of both *cis/trans* isomers. With the least basic, proportions of 1:2.5 and 1:1.5 are observed, respectively; however with the most basic the formation of the *trans* isomer is selective. In spite of the similar donor/acceptor electron properties of the ligands CO and P(OEt)₃, the phosphite derivative **3-6b** is obtained and selectively isolated as the *cis* isomer. The derivatives [(SiPSi)IrCIL] where L = PPh₃ (**3-7**) and PCy₃ (**3-8**) with the bulkier phosphines are isolated as unsaturated species with a coordination number of 5 and a square-based pyramid geometry that is maintained in solution. In both cases, the phosphines are located *trans* to the phosphorus atom of the skeleton [SiPSi]. The influence of the steric effect is reflected in solution since the complex **3-8** is in equilibrium with the starting complex **3-1a** through the dissociation and reversible coordination of the phosphine. At 193 K the derivative **3-8** is favored, while at 358 K the **3-1a** complex is observed. This equilibrium is not observed in **3-7** complex due to the greater stability that phosphine confers, preventing its dissociation. **3-7** and **3-8** present isomerization processes corresponding to the exchange between the chlorine atom and the vacant site evidenced at low temperature by NMR spectroscopy. Detection of the Ir^{III} mononuclear complex [Ir(H)(PPh₃){η²-H-SiMe₂CH(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}] **3-7c** is observed from the equimolar reactivity of the **3-7** complex towards the superhydride LiBEt₃H at 333 K in solution of C₆D₆. The versatility of the ligand [SiPSi] **L1** is highlighted since, as it has been seen through the derivatives of Ir and Pt described so far, it forms classic silyl complexes 2c-2e, however, in **3-7c** it is engaged in a η²-(SiH) 3c-2e coordination mode leading to an agostic complex. Et₃SiH acts as a reducing agent towards the **3-1a** complex in reflux of toluene by transferring a hydride to the metal center generating the dinuclear complex of Ir^{III} {[SiPSi]Ir(μ-H)(μ-Cl)₂} **3-9** isolated and characterized. No intermediates are detected during the monitoring of the reaction. The formation of **3-9** is rationalized through a concerted mechanism or metathesis. However, since this is more common in transition metal *d*⁰ complexes, an oxidative addition/reductive elimination mechanism is not ruled out. The reactivity of the **3-1a** complex towards HBpin or LiBEt₃H also produces the complex **3-9**, although not selectively; however towards H₂ it produces a mixture of several metallic hydrides which rapidly decompose. Recently, our research group began to propose new multidentate ligands where silicon atoms are replaced by other atoms of group 14, whose chemical properties differ from those of silicon, in order to study their reactivity towards late transition metals. Such is the case of the dibenzystanylphosphine tridentate ligand with skeleton [SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SnMe₃}₂ **L2**, synthesized and characterized. The reactivity of **L2** was studied towards an iridium complex in low oxidation state, which results in the formation of a biscyclometalated Ir^{III}-Sn^{IV} [Ir(SnMe₃)(COD){CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂}] **3-10**.

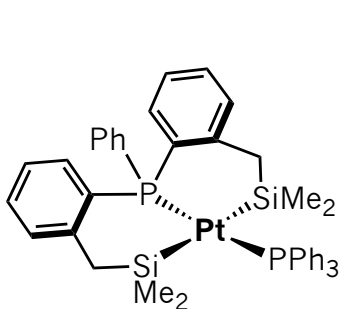
ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS SINTETIZADOS Y DETECTADOS



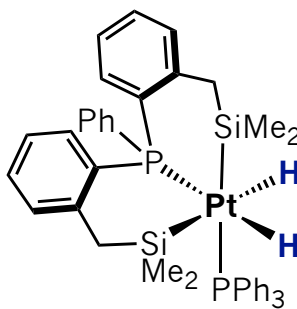
L1



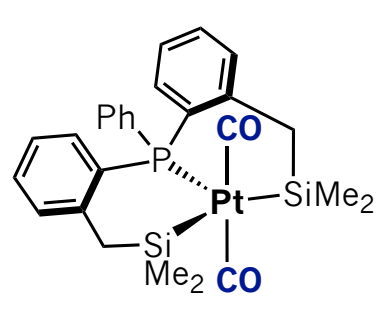
L2



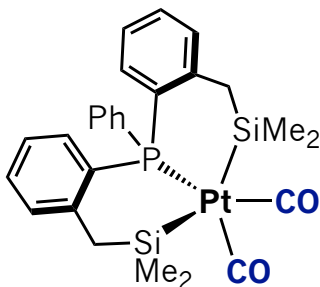
2-1



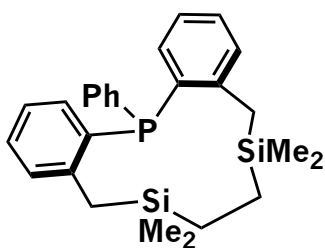
2-2



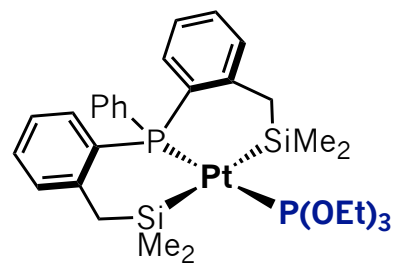
2-3a



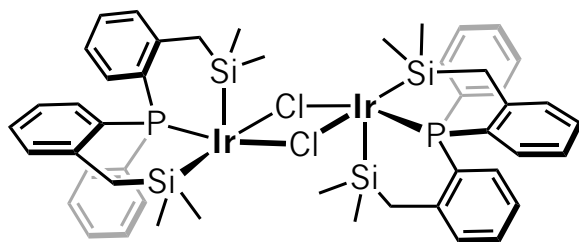
2-3b



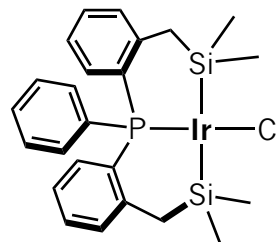
2-4



2-5

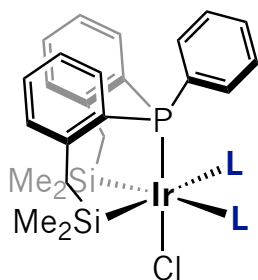


3-1a

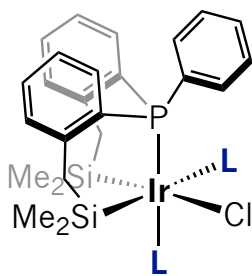


3-1b

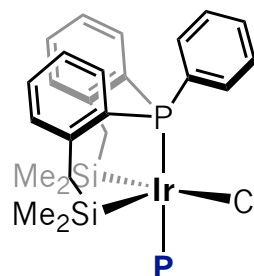
ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS SINTETIZADOS Y DETECTADOS



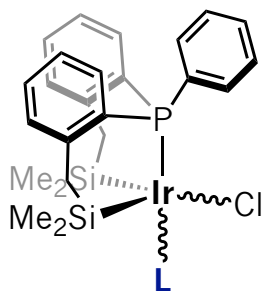
3-2a **CO**
 3-3a **piridina-d₅**
 3-4a **CD₃CN**
 3-5a **PhCN**



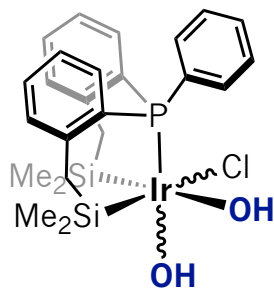
3-2b **CO**
 3-3b **piridina-d₅**
 3-4b **CD₃CN**
 3-5b **PhCN**
 3-6b **P(OEt)₃**



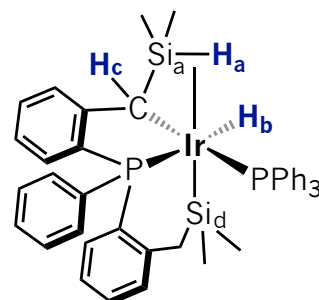
3-7 **PPh₃**
 3-8 **PCy₃**



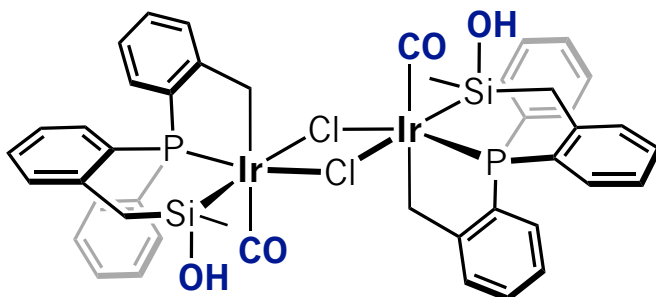
3-2o **CO**
 3-4o **CD₃CN**



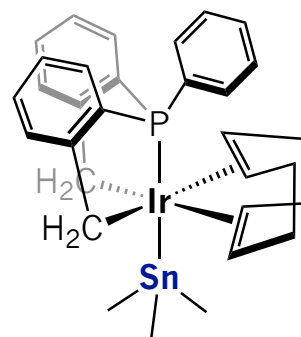
3-4c



3-7c

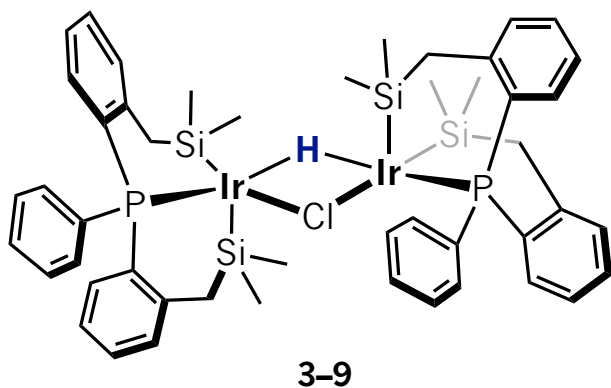


3-2c



3-10

ESTRUCTURAS DE COMPUESTOS SINTETIZADOS Y DETECTADOS



La estructura cristalina del compuesto L2 y la de los complejos 2-1, 3-1a, 3-2a, 3-2c, 3-4b, 3-6b, 3-7, 3-8, 3-9 y 3-10 fueron determinadas por difracción de rayos-X.

I. Introducción



I. Introducción

El descubrimiento de nuevas metodologías que permitan el mejoramiento de procesos catalíticos llevados a cabo a nivel industrial mediados por complejos de metales de transición es crucial para satisfacer la creciente demanda de productos químicos de alto valor agregado. Es deseable que estas metodologías sean eficientes, es decir, que cuenten con un alto grado de selectividad química, rendimiento de reacción y que sean amigables con el medio ambiente.

En este contexto, la síntesis de complejos de metales de transición con ligandos multidentados ha sido clave en el diseño y continuo desarrollo de los mismos particularmente esenciales en el campo de catálisis homogénea. Además, la introducción de estos ligandos a la esfera de coordinación estabiliza centros metálicos reactivos confiriendo propiedades químicas singulares.¹

En particular, aquellos complejos con ligandos tipo pinza han sido ampliamente estudiados en el campo de la química de coordinación y organometálica. Sin embargo, sus aplicaciones más allá del campo de la catálisis han sido tan vastas que incluso han cubierto temas importantes y en auge como energía sustentable y uso eficiente de gases invernadero. Es un hecho que el conocimiento generado a partir de estos sistemas ha servido en el mejor entendimiento de la producción de H₂ como una alternativa de energía frente al declive de los recursos petroleros o de la transformación de moléculas tales como el CO₂ a productos químicos de valor agregado. La activación de moléculas pequeñas es otra área de vanguardia en la que han encontrado aplicación estos complejos, así mismo, en química de materiales, medicinal, supramolecular, de polímeros, fotoquímica por citar algunas otras.²

Históricamente, los primeros reportes de complejos de metales de transición con ligandos tridentados tipo pinza señalan a aquellos ciclometalados basados en fósforo llamados [PCP's] promovidos por Shawn en los años 70's representados en la **Figura 1.1** con las estructuras **a**, **b** y **c**.³ Posteriormente, estos evolucionaron a aquellos en donde ambos átomos de carbono metilénicos de los "brazos laterales" se remplazaron por otros átomos tales como oxígeno con el fin de modificar las propiedades electrónicas del centro metálico (estructura, **d**).⁴ De hecho, la posibilidad de cambiar los puntos de coordinación en el esqueleto multidentado han hecho posible la modulación no sólo de las

¹ Peris, E.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 1959–1968.

² (a) Morales–Morales, D. *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, Elsevier, Oxford, **2018**. (b) van Koten G.; Milstein, D. *Organometallic Pincer Chemistry, Topics in Organometallic Chemistry*, vol. 40, Springer, New York, **2013**. (c) Szabó, K. J.; Wendt, O. F. *Pincer and Pincer–Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley–VCH, Weinheim, **2014**.

³ van Der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759–1792 y referencias relacionadas.

⁴ (a) Göttker–Schnetmann, I.; White, P. S.; Brookhart, M. *Organometallics* **2004**, 23, 1766–1776. (b) Goldberg, J. M.; Cherry, S. D. T.; Guard, L. M.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2016**, 35, 3546–3556. (c) Fang, S.; Chen, H.; Wei, H. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 9232–9242.

Introducción

propiedades electrónicas sino también de las propiedades estéricas. Así mismo, se han llevado a cabo variaciones en el esqueleto modificando la flexibilidad o rigidez del ligando.

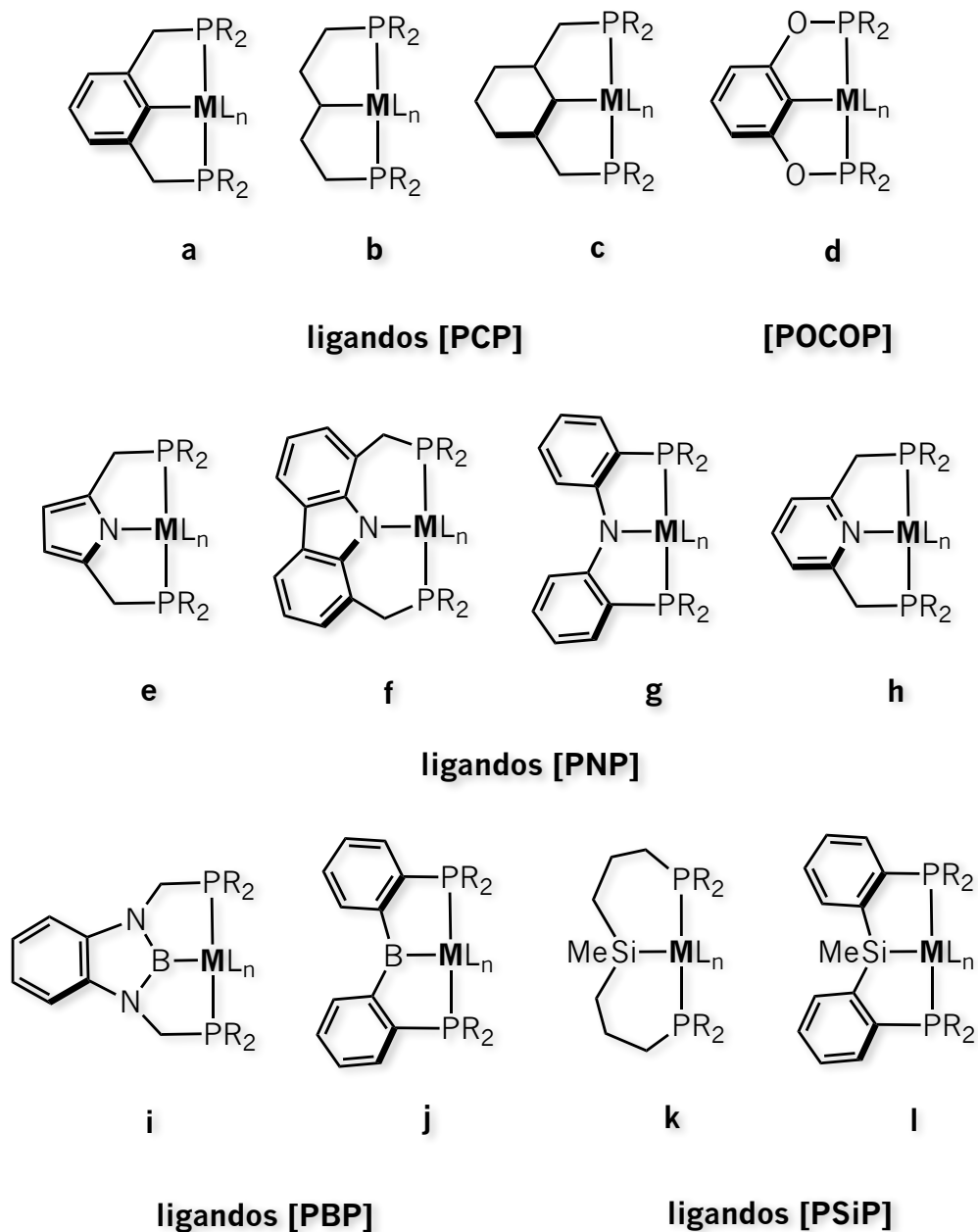


Figura 1.1 Complejos de metales de transición con ligandos tridentados. Ejemplos representativos.

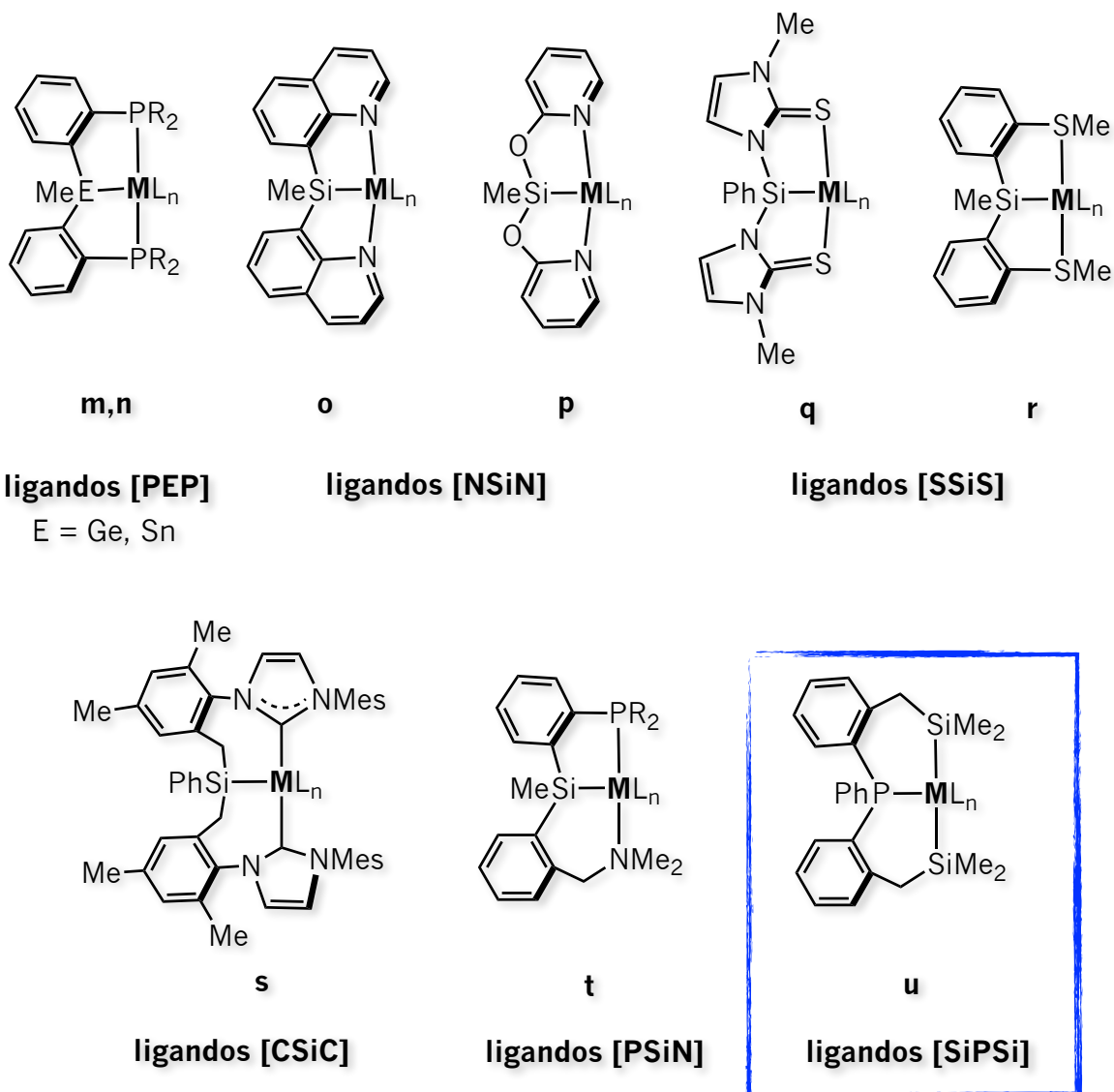


Figura 1.1 Complejos de metales de transición con ligandos tridentados. Ejemplos representativos.

Por ejemplo, manteniendo ambos átomos de fósforo laterales, el átomo de carbono central con hibridación sp^2 se ha remplazado por otros átomos aniónicos con la misma hibridación tales como nitrógeno y boro dando lugar a esqueletos [PNP]⁵ (estructuras e-h) y [PBP]⁶ (estructuras i y j),

⁵ (a) Bézier, D.; Guan, C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S.; Brookhart, M. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2579–2586. (b) Nakayama, S.; Morisako, S.; Yamashita, M. *Organometallics* **2018**, 37, 1304–1313. (c) Venkanna, G. T.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2941–2950. (d) Zell, T.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 822–826. (e) Liang, L.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1152–1177.

⁶ (a) Shih, W.-C.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17297–17300. (b) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9201–9203. (c) Miyada, T.; Huang Kwan, E.; Yamashita, M. *Organometallics* **2014**, 33, 6760–6770. (d) Lin, T.-P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15310–15313.

Introducción

respectivamente. Sin embargo, también se ha remplazado por otros átomos con hidridación sp^3 dando lugar a esqueletos [PCP]⁷ (estructura **c**), [PSiP]⁸ (estructuras **k** y **l**), [PGeP]⁹ (estructura **m**) y [PSnP]¹⁰ (estructura **n**). En el caso del silicio como átomo central han surgido modificaciones en los átomos laterales más allá de fósforo, por ejemplo, veáanse los ligandos [NSiN]¹¹ (estructuras **o** y **p**), [SSiS]¹² (estructuras **q** y **r**), [CSiC]¹³ (estructura **s**) e incluso mixtos [PSiN]¹⁴ (estructura **t**).

Una de las motivaciones de la introducción del átomo de silicio a fragmentos de ligandos multidentados se debe a sus propiedades químicas, ya que es un excelente donador σ , posee una alta influencia *trans*¹⁵ y la reactividad de los enlaces Si–H y Si–C es mucho mayor comparada con la de su análogo de carbono.¹⁶

Inspirados por esto y el escaso estudio de ligandos tridentados con dos átomos de silicio laterales [SiXSi]¹⁷ en vez de un átomo de silicio central, se presenta en esta tesis la reactividad del ligando dibencilsililfosfina $\text{PhP}\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}\}$ **L1** representado aquí como [SiPSi] (estructura **u** en la **Figura 1.1**) sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación, frente a complejos de iridio y platino en bajo estados de oxidación. En virtud de la versatilidad de dicho ligando observada a través de distintos modos de coordinación gracias a los diferentes grados de activación de los enlaces Si–H en complejos de rutenio,¹⁸ se prevé que frente a otros centros metálicos puede ofrecer resultados interesantes. Por lo tanto, la coordinación de **L1** frente a complejos de iridio y platino surge también como una motivación en la búsqueda de nuevas especies que puedan impactar en el campo de la

⁷ (a) De-Botton, S.; Cohen, S.; Gelman, D. *Organometallics* **2018**, *37*, 1324–1330. (b) Arunachalampillai, A.; Olsson, D.; Wendt, O. F. *Dalton Trans.*, **2009**, 0, 8626–8630. (c) Jonasson, K. J.; Polukeev, A. V.; Marcos, R.; Ahlquist, M. S. G.; Wendt, O. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9372–9375. (d) Morales–Morales, D. *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, Elsevier, Oxford, **2018**, (Chapter 11).

⁸ (a) Bernal, M. J.; Martín, M.; Sola, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2122–2128. (b) Suárez, E.; Plou, P.; Gusev, D. G.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7190–7199. (c) Mitton, S.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 5122–5136. (d) Murphy, L. J.; Hollenhorst, H.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Lumsden, M. D.; Turculet, L. *Organometallics* **2017**, *36*, 3709–3720. (e) Suh, H–W.; Balcells, D.; Edwards, A. J.; Guard, L. M.; Hazari, N.; Mader, E. A.; Mercado, B. Q.; Repisky, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11411–11422. (f) MacLean, D. F.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Caddell, A. J.; Turculet, L. *Chem. Commun.*, **2008**, 0, 5146–5148. (g) Szabó, K. J.; Wendt, O. F. *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley–VCH, Weinheim, **2014**, (Chapter 6).

⁹ Zhu, C.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 1814–1817.

¹⁰ (a) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 11386–11392. (b) Takaya, J.; Nakamura, S.; Iwasawa, N. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 967–969.

¹¹ (a) Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2007**, *26*, 5557–5568. (b) Garcés, K.; Fernández–Alvarez, F. J.; Polo, V.; Lalrempuia, R.; Pérez–Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1691–1697. (c) Julián, A.; Polo, V.; Jaseer, E. A.; Fernández–Alvarez, F. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3895–3902. (d) Julián, A.; Garcés, K.; Lalrempuia, R.; Jaseer, E. A.; García–Orduña, P.; Fernández–Alvarez, F. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1027–1034.

¹² (a) Hill, A. F.; Neumann, H.; Wagler, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 1026–1031. (b) Azpeitia, S.; Fernández, B.; Garralda, M. A.; Huertos, M. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *18*, 2891–2895.

¹³ Sun, J.; Luo, L.; Luo, Y.; Deng, L. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2764–2768.

¹⁴ (a) Ruddy, A. J.; Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1159–1161. (b) Takaya, J.; Ito, S.; Nomoto, H.; Saito, N.; Kirai, N.; Iwasawa, N. *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17662–17665.

¹⁵ (a) Coe, B.; Glenwright, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5–80. (b) Zhu, J.; Lin, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.

¹⁶ Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373–2381.

¹⁷ (a) Komuro, T.; Tobita, H. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 1136–1137. (b) Komuro, T.; Furuyama, K.; Kitano, T.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 686–694. (c) Kitano, T.; Komuro, T.; Ono, R.; Tobita, H. *Organometallics* **2017**, *36*, 2710–2713. (d) Komuro, T.; Kitano, T.; Yamahira, N.; Ohta, K.; Okawara, S.; Mager, N.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Organometallics* **2016**, *35*, 1209–1217.

¹⁸ Montiel–Palma, V.; Muñoz–Hernández, M. A.; Cuevas–Chávez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo–Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9798–9806.

química organometálica y de coordinación pero sobre todo que puedan dar pie a estudios en áreas de aplicación tales como activación de enlaces y catálisis homogénea.

En el *capítulo 1* se aborda la bibliografía relacionada a nuestro tema de investigación. Se presentan aquellos sistemas de metales de transición con ligandos tridentados que contienen al menos un átomo de silicio. Se revisan aspectos estructurales, reactividad y su aplicación a través de ejemplos representativos. En los *capítulos 2* y *3* se presentan los complejos de Pt^{II} e Ir^{III} con el ligando dibencilsililfosfina [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂)}₂, [(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** y [(SiPSi)Ir(μ-Cl)]₂ **3-1a**, respectivamente. En el caso del complejo de Pt^{II} se muestra la reactividad frente a moléculas pequeñas: H₂, CO, C₂H₄ y HBpin; así como el intercambio de la PPh₃ por el P(OEt)₃. En el caso del complejo de Ir^{III} se muestra la coordinación de ligandos neutros donadores de 2 electrones (e.g. CO, C₅D₅N, CD₃CN, PhCN, P(OEt)₃, PPh₃, PCy₃), además del silano terciario Et₃SiH. En el *capítulo 3* también se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo ligando tridentado [SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂)SnMe₃)}₂ **L2** y su reactividad hacia iridio. De hecho, en el primer capítulo se menciona brevemente algunos sistemas con ligandos que incluyen el congénere de silicio, sin embargo, el tema principal de este trabajo se centra en sistemas de platino e iridio con el ligando [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H)}₂ **L1**. Finalmente, la contribución de este trabajo se destaca en las conclusiones y los complejos sintetizados y caracterizados se perfilan para su uso posterior en el área de catálisis homogénea.

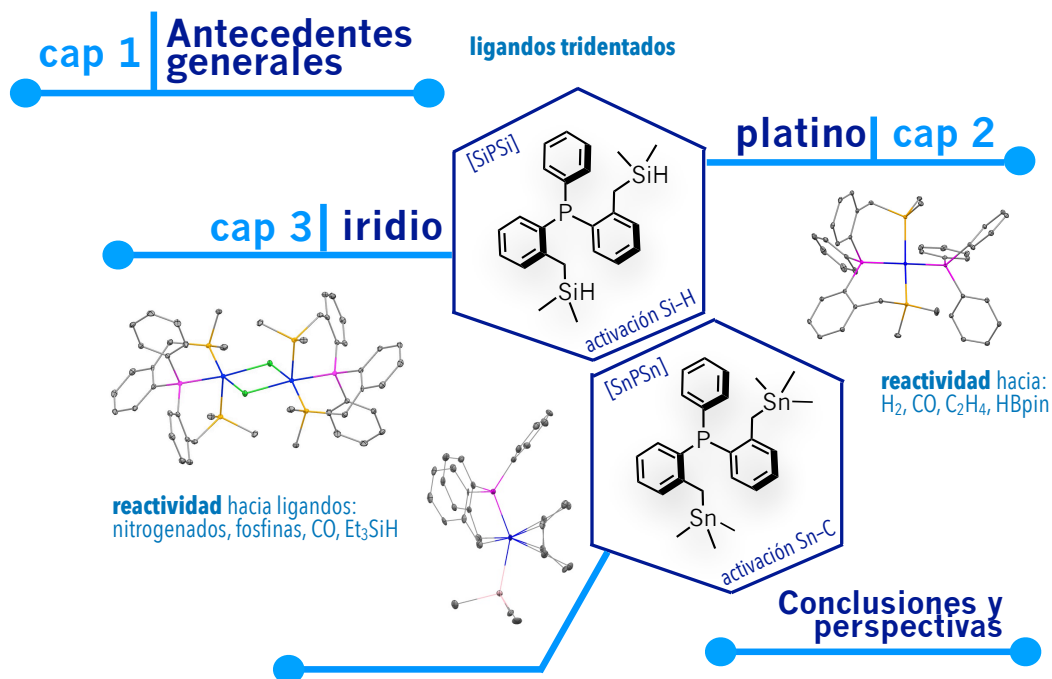


Figura 1.2 Representación gráfica del contenido de esta tesis.

CAPÍTULO 1: Antecedentes generales

1.1 Generalidades

La contribución de la química en la tecnología moderna y mucho de nuestro entendimiento básico en ella se debe al estudio de la química del carbono. Hoy en día, una gran cantidad de compuestos orgánicos contribuyen en gran medida a la economía del mundo, la calidad de vida y la salud humana. Sin embargo, más allá del carbono, el silicio sigue intrigando a muchos químicos debido a su extraordinario potencial especialmente dada su posición justo por debajo del átomo de carbono en la tabla periódica y debido a que es el segundo elemento más abundante después del oxígeno en la corteza terrestre. Los compuestos a base de silicio juegan un papel importante en la vida cotidiana. Por ejemplo, las siliconas o polisiloxanos son compuestos poliméricos inorgánicos que generan grandes cantidades de dinero año con año a través de productos de consumo útiles (aislantes, selladores, recubrimientos antiadherentes, materiales con aplicaciones médicas, etc). Además, el silicio semiconductor está presente prácticamente en todos los dispositivos electrónicos de uso común y cotidiano.

Muchos de los productos químicos de alto valor agregado mencionados arriba se obtienen a partir de reacciones catalizadas por complejos de metales de transición con ligandos que contienen silicio. Los primeros reportes de estos complejos datan de los años 60's con la síntesis del derivado de hierro estabilizado con ligandos ciclopentadienilo y carbonilo, $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SiMe}_3)]$,¹ y hasta hoy un gran número de ellos aparecen en la literatura.² Algunas de las reacciones en las que tienen relevancia son la hidrosilación³ e hidroboración/borilación⁴ de moléculas orgánicas insaturadas, reacciones de dehidroacoplamiento,⁵ redistribución de silanos,⁶ acoplamientos C-C,⁷ hidrogenación por transferencia de cetonas⁸ e hidrogenación de alquenos⁹ y alquinos.¹⁰

¹ Piper, T. S.; Lemal, D.; Wilkinson, G. *Naturwissenschaften* **1956**, 43, 129–129.

² (a) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11291–11435. (b) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 863–1071. (c) Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175–292.

³ (a) Meister, T. K.; Riener, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ACS Catal.* **2016**, 6, 1274–1284. (b) Sunada, Y.; Tsutsumi, H.; Shigeta, K.; Yoshida, R.; Hashimoto, T.; Nagashima, H. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16687–16692. (c) Sunada, Fujimura, Y.; Nagashima, H. *Organometallics* **2008**, 27, 3502–3513. (d) Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4410–4417. (e) Sunada, Y.; Nagashima, H. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 7644–7655.

⁴ (a) Zhou, J.; Lee, C.-I.; Ozerov, O. V. *ACS Catal.*, **2018**, 8, 536–545. (b) Lee, C.-I.; Zhou, J.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3560–3566. (c) Lee, C.-I.; Hirscher, N. A.; Zhou, J.; Bhuvanesh, N.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2015**, 34, 3099–3102. (d) Kirai, N.; Iguchi, S.; Ito, T.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 784–799. (e) Ghaffari, B.; Preshlock, S. M.; Plattner, D. L.; Staples, R. J.; Malignes, P. E.; Krska, S. W.; Malecska Jr., R. E.; Smith III, M. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 14345–14348. (f) Murphy, L. J.; Hollenhorst, H.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Lumsden, M. D.; Turculet, L. *Organometallics* **2017**, 36, 3709–3720.

⁵ Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 22–29.

⁶ Curtis, M. D.; Epstein, P. S. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213–255.

⁷ (a) Xu, S.; Zhang, P.; Li, X.; Xue, B.; Sun, H.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 1234–1239. (b) Xiong, Z.; Li, X.; Zhang, S.; Shi, Y.; Sun, H. *Organometallics* **2016**, 35, 357–363. (c) Qi, X.; Sun, H.; Li, X.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 2581–2588.

⁸ (a) Li, Y.-H.; Zhang, Y.; Ding, X.-H. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1306–1310. (b) MacInnis, M. C.; MacLean, D. F.; Lundgren, R. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2007**, 26, 6522–6525. (c) Zhang, P.; Li, X.; Qi, X.; Sun, H.; Fuhr, O.; Fenske, D. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 14092–14099.

⁹ (a) Whited, M.; Deetz, A. M.; Donnell, T. M.; Janzen, D. E. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 9758–9761. (b) Sunada, Y.; Ogushi, H.; Yamamoto, T.; Uto, S.; Sawano, M.; Tahara, A.; Tanaka, H.; Shiota, Y.; Yoshizawa, K.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4119–4134. (c) Komuro, T.; Arai, T.; Kikuchi, K.; Tobita, H. *Organometallics* **2015**, 34, 1211–1217.

¹⁰ Komuro, T.; Kitano, T.; Yamahira, N.; Ohta, K.; Okawara, S.; Mager, N.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Organometallics* **2016**, 35, 1209–1217.

Capítulo 1

La formación de complejos de metales de transición con ligandos que contienen silicio generalmente ocurre a través de la adición oxidativa del enlace Si–H de un hidrosilano frente a un centro metálico coordinativamente insaturado, sin embargo, no es la única ruta de síntesis. No obstante, antes de entrar en más detalles se revisarán brevemente algunas propiedades físicas del átomo de silicio.

1.1.1 Propiedades físicas del átomo de silicio

Elemento del grupo 14	C carbono	Si silicio	Ge germanio	Sn estaño	Pb plomo
Número atómico	6	14	32	50	82
Masa atómica (g/mol)	12.01	28.09	72.64	118.71	207.2
Configuración de valencia	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	4s ² 4p ²	5s ² 5p ²	6s ² 6p ²
Punto de fusión y ebullición (°C)	3500 (diamante), 4827	1410, 2355	937, 2830	232, 2260	327, 1740
Densidad (g/cm ³) a 25°C	3.51 (diamante)	2.33	5.32	7.27 (blanco)	11.30
Radio atómico (pm)	77 (diamante)	111	125	145	154
Primera energía de ionización (kcal/mol)	260	188	182	169	171
Segunda energía de ionización (kcal/mol)	562	377	367	337	346
Afinidad electrónica (kcal/mol)	-29	-32	-28	-25	-8
Electronegatividad (Pauling)	2.5	1.8	1.8	1.8	1.7

La **Tabla 1.1** resume las propiedades físicas más relevantes del átomo de silicio en conjunto con las del resto de los elementos del grupo 14. El átomo de silicio se encuentra justo por debajo del átomo de carbono en el tercer periodo de la tabla periódica. Tiene un número y peso atómico de 14 y 28.09 g/mol, respectivamente. Su configuración de la capa de valencia es 3s²3p² y su estado de oxidación más común es +4. Es considerablemente más voluminoso que el carbono y más electropositivo que incluso el átomo de hidrógeno (X_H = 2.1) y algunos metales de transición en la escala de Pauling. Posee propiedades de un metaloide al igual que el germanio y tiene la capacidad de expandir el número de

coordinación de 4 a 5 ó 6 formando enlaces adicionales con especies donadoras de electrones gracias al uso de sus orbitales 3d.

Por otro lado, el enlace Si–O es más estable comparado con el enlace C–O en compuestos organosilano e hidrocarburos, respectivamente. En general, los enlaces que forma el átomo de silicio con elementos más electronegativos son más fuertes comparados con los análogos del carbono. En particular, el enlace Si–F es extraordinariamente fuerte (**Tabla 1.2**).¹¹ Por el contrario, los enlaces que forma el átomo de silicio con elementos más electropositivos son débiles. Por ejemplo, el Et₃SiH es un agente reductor debido a que el enlace Si–H es relativamente débil (77 kcal/mol). Finalmente, debido a que el silicio (1.8) tiene una electronegatividad menor que la del carbono (2.5), el enlace Si–C es un enlace polarizado y por lo tanto el átomo de silicio tiende a ser atacado nucleofílicamente.

Tabla 1.2 Energías de disociación aproximadas (*D*) de los enlaces Si–X y C–X

Enlace	Compuesto	<i>D</i> (kcal/mol)	Enlace ^a	<i>D</i> (kcal/mol)
Si–C	Me ₄ Si	76	C–C	80
Si–H	Me ₃ SiH	81	C–H	100
Si–O	Me ₃ SiOMe	127	C–O	81
Si–F	Me ₃ SiF	193	C–F	108
Si–Cl	Me ₃ SiCl	113	C–Cl	80
Si–Br	Me ₃ SiBr	96	C–Br	64
Si–I	Me ₃ SiI	77	C–I	51

^a Refiere al enlace del compuesto análogo de silicio.

1.1.2 Activación del enlace Si–H por metales de transición

Como se mencionó en párrafos anteriores, el uso de compuestos hidrosilano ha sido uno de los métodos sintéticos más recurridos en la formación de silil complejos, en particular los del final de la serie transicional donde la adición del enlace Si–H al centro metálico generalmente ocurre a través de la adición oxidativa. Cuando esta ocurre, el estado de oxidación y el número de coordinación del metal se incrementan en dos unidades.¹² Y por lo tanto, la reacción en el sentido opuesto, es decir, la eliminación reductiva genera un sitio de coordinación vacante y se reduce en dos unidades el estado de oxidación

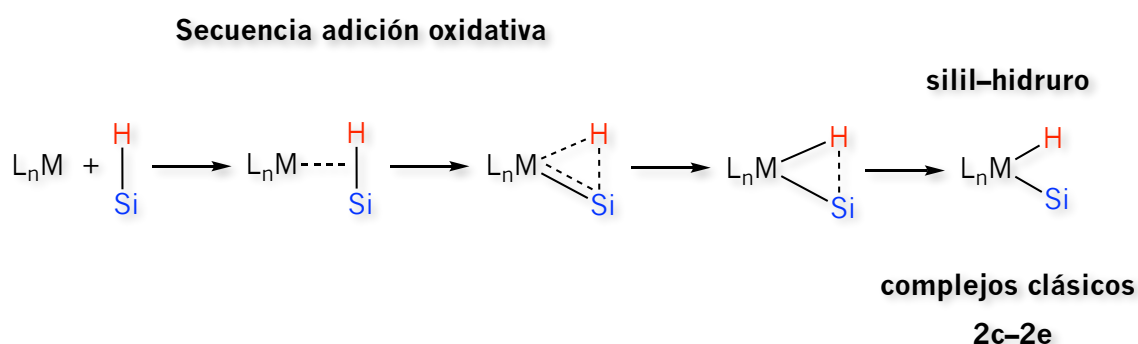
¹¹ Colvin, E. W. *Silicon in Organic Synthesis*, 1981 Elsevier (Capítulo 2).

¹² Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1987; (Capítulo 5).

Capítulo 1

del centro metálico. Ambas reacciones son relevantes ya que aparecen en muchos ciclos catalíticos. La adición oxidativa de compuestos hidrosilano hacia metales de transición generalmente ocurren a temperatura ambiente. Y, aunque el enlace Si–H tiende a ser relativamente débil, la fuerza de este depende en gran medida de los sustituyentes enlazados al átomo de silicio. Por ejemplo, las energías de disociación de los compuestos HSiR_3 se encuentran de 76, 97 y 100 kcal/mol para $\text{R} = \text{Me}$, OEt y F , respectivamente.¹³

El **Esquema 1.1** muestra la secuencia de reacción de la adición oxidativa de un compuesto hidrosilano hacia un centro metálico produciendo un complejo clásico $2\text{c}-2\text{e}$ a través de la ruptura y formación de los enlaces Si–H y M–Si, M–H; respectivamente. No obstante y como se verá más adelante, la adición de un hidrosilano a un centro metálico puede producir un complejo “no-clásico” $3\text{c}-2\text{e}$ que resulta de la interacción del enlace Si–H con el centro metálico, es decir sin la ruptura total de este.



Esquema 1.1 Secuencia de reacción de la adición oxidativa de un compuesto hidrosilano frente a un centro metálico.²

1.1.3 Interacciones “no-clásicas” $3\text{c}-2\text{e}$ [$\text{Si}\cdots\text{H}\cdots\text{M}$]

Dependiendo de sus propiedades electrónicas, las interacciones “no-clásicas” $3\text{c}-2\text{e}$ se refieren a: complejos σ , complejos con interacciones agósticas, complejos interligando hipervalentes (IHI),¹⁴ complejos SISHA¹⁵ o con interacciones secundarias entre un silicio y un átomo de hidrógeno, y

¹³ (a) Walsh, R. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; John Wiley and Sons: New York, **1989**; (Capítulo 5). (b) Ding, L.; Marshall, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5754–5758.

¹⁴ Interligand Hypervalent Interactions, por sus siglas en inglés, IHI. Nikonov, G. I. J. *Organomet. Chem.* **2001**, 635, 24–36.

¹⁵ Secondary Interaction between a Silicon and a Hydrogen Atom, por sus siglas en inglés, SISHA. (a) Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2115–2127. (b) Atheaux, I.; Delpech, F.; Donnadieu, B.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B.; Hussein, K.; Barthelat, J. C.; Braun, T.; Duckett, S. B.; Perutz, R. N. *Organometallics* **2002**, 21, 5347–5357.

finalmente productos de adición oxidativa simétrica (SOAP)¹⁶ y asimétrica (ASOAP)¹⁷ donde generalmente existen otras interacciones remanentes¹⁸ (Figura 1.3).

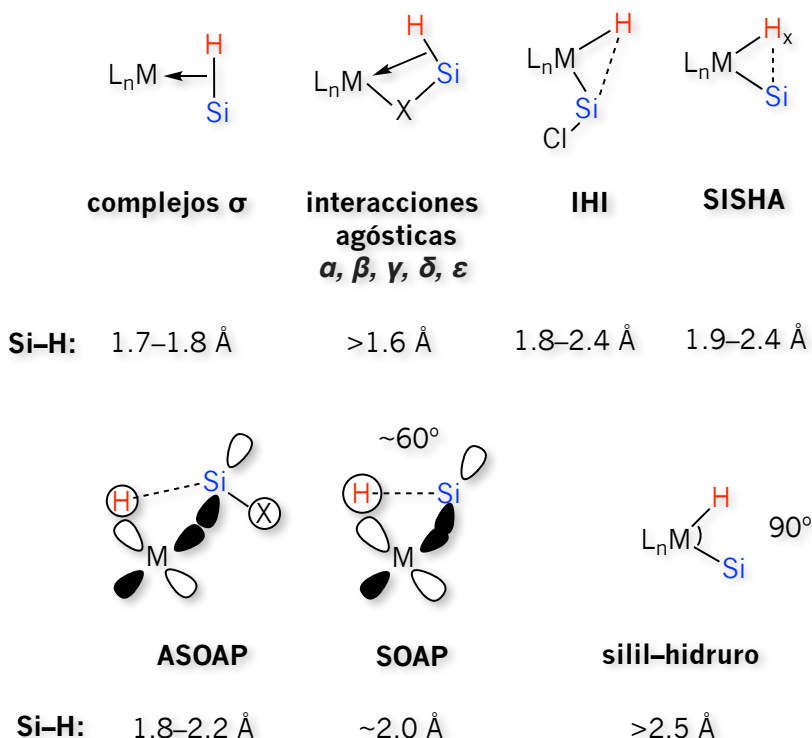


Figura 1.3 Representaciones de interacciones [Si...H...M] “no-clásicas”.²

Cada una de estas puede llegar a ser un estado de transición, intermedio o complejos estables y asilables. Específicamente resultan de la interacción entre un orbital d vacío del centro metálico y el orbital σ de enlace Si-H. La mayor basicidad del enlace Si-H respecto de los enlaces C-H e H-H lo hace mejor donador de densidad electrónica¹⁹ y debido al mejor traslape del orbital σ^* de antienlace Si-H y el orbital d de enlace con simetría π del centro metálico, es mejor aceptor π (Figura 1.4). Esta habilidad donadora/aceptora del enlace Si-H puede ser ajustada a través de los sustituyentes en el átomo de silicio. Si la retrodonación π del metal hacia el orbital σ^* del enlace Si-H es significativa, entonces el producto final será la adición oxidativa a través del debilitamiento del enlace Si-H. Grupos

¹⁶ Symetric Oxidative Addition Products, por sus siglas en inglés, SOAP.

¹⁷ Asymetric Oxidative Addition Products, por sus siglas en inglés, ASOAP. (a) McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P.; Ostermann, A.; Gatti, C.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598. (b) Scherer, W.; Eickerling, G.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P. *Chem. Commun.* **2006**, *28*, 2986–2988.

¹⁸ (a) Scherer, W.; Meixner, P.; Barquera-Lozadia, J. E.; Hauf, C.; Obehuber, A.; Brück, A.; Wolstenholme, D. J.; Ruhland, K.; Leusser, D.; Stalke, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092–6096. (b) Hauf, C.; Barquera-Lozada, J. E.; Meixner, P.; Eickerling, G.; Altmannshofer, S.; Stalke, D.; Zell, T.; Schmidt, D.; Radius, U.; Scherer, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996–2004.

¹⁹ Crabtree, R. H. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1993**, *35*, 789–805.

Capítulo 1

electroatractores en el átomo de silicio o el incremento de la densidad electrónica en el centro metálico, incrementan el componente de retrodonación, por lo tanto, se produce la formación de un silil-hidruro a través de la ruptura del enlace Si-H. No obstante, existen otros factores que influyen en este balance donador/aceptor. Por ejemplo, la naturaleza del centro metálico así como el resto de los sustituyentes en la esfera de coordinación. Por otro lado, la energía de disociación de enlace Si-H posee valores entre 84–103 kcal/mol, mientras que el enlace H-H posee un valor de ca. 103 kcal/mol. En consecuencia, el primero es más susceptible a un proceso de adición oxidativa.

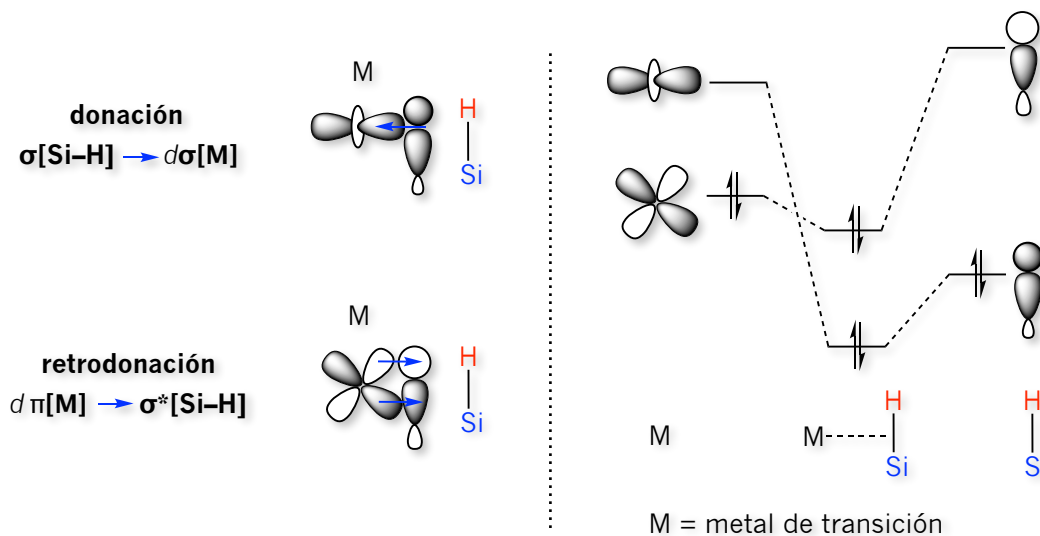


Figura 1.4 Representación esquemática del enlace sinérgico donación/retrodonación $[\text{Si-H}] \rightarrow \text{M} / \text{M} \rightarrow [\text{Si-H}]$.

Por otra parte, la identificación de una interacción u otra en la **Figura 1.3** es posible gracias a las diferentes técnicas espectroscópicas de las cuales los químicos se han apoyado. Sin embargo, mucho peso recae en la información adquirida a través de la difracción de rayos-X, espectroscopia de IR y la RMN de ^{29}Si (con espín nuclear $I = 1/2$ y abundancia natural del 4.7 %) en disolución principalmente. De estas se adquiere información acerca de las longitudes y ángulos de enlace, desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento y frecuencias de vibración. En algunos casos, el estudio teórico se implementa. No obstante, en la mayoría de estos el átomo de silicio se limita a sustituyentes hidrógeno, removiendo factores estéricos y usualmente estos cálculos se realizan en moléculas en el estado gaseoso. Por otro lado, la difracción de neutrones y la RMN en estado sólido se ha empleado en menor medida, aún cuando ofrecen información química sólida y valiosa.

A medida que el enlace Si-H interactúa con el centro metálico, la longitud de este se elonga acortándose las distancias de enlace $\text{M}\cdots\text{Si}$ y $\text{M}\cdots\text{H}$. Cuando el enlace Si-H se rompe forma dos nuevos

enlaces: M–Si y M–H, donde las longitudes de enlace de ambos son más cortas que en cualquier complejo “no-clásico” o con interacciones 3c–2e. Por otro lado, los valores de la constante de acoplamiento $^1J_{\text{Si-H}}$ de los compuestos hidrosilanos se encuentran de alrededor de 200 Hz (excepto para el HSiCl_3 con un valor de 400 Hz). Cuando el enlace Si–H interacciona con el centro metálico la constante de acoplamiento $^1J_{\text{Si-H}}$ se reduce tomando valores < 140 Hz dependiendo de la naturaleza de dicha interacción. La interpretación de una interacción es más compleja cuando $J_{\text{obs}} = \{^1J_{\text{Si-H}} + ^2J_{\text{Si-H}}\}$ y ambas componentes tienen signos opuestos. Finalmente, los complejos “no-clásicos” generalmente presentan bandas de vibración correspondientes a los enlaces M–H y Si–H a menores frecuencias que la de complejos los clásicos en la espectroscopia IR.

1.2 Complejos de metales de transición con silil ligandos tridentados

El átomo de silicio se ha introducido a esqueletos rígidos y semirígidos de sistemas multidentados debido a que es un excelente donador σ y a su alta influencia *trans*. La coordinación de los mismos a metales de transición y su amplia gama en terminos de aplicación no constituyen un mero objetivo, sino también el estudio de las propiedades fundamentales desde el punto de vista químico son importantes en el entendimiento a nivel molecular.

Desde el trabajo pionero de Stobart, la química de metales de transición con ligandos sililfosfinas bidentadas parece resurgir con ejemplos como los de Sun, donde sistemas de hierro²⁰ y cobalto²¹ son activos catalíticamente en la reducción de aldehídos y cetonas, y acoplamiento cruzado C–C (reacción de Kumada). Smith por otra parte, reporta sistemas de iridio con ligandos [PSi] y [NSi] en la *orto*-borilación catalítica de compuestos aromáticos sustituidos con una gran variedad de grupos funcionales como una contraparte a la versión heterogénea Ir–SMAP de Sawamura.²² La actividad catalítica de estos sistemas es superior a la mayoría de sistemas homogéneos debido a que son ricos en densidad electrónica y en algunos casos incluso supera al sistema Ir–SMAP.²³ Por otro lado, Sabo–Etienne estudia la reacción de ligandos silazanos [NSi] frente a rutenio y obtiene una serie de complejos con diferentes grados de activación del enlace Si–H.²⁴ Recientemente, nuestro grupo de investigación se ha centrado en el estudio de sistemas *tetradentados* con tres átomos de silicio conectados por grupos bencilo a un átomo de fósforo central. La reactividad hacia platino depende de los sustituyentes sobre

²⁰ Ren, S.; Xie, S.; Zheng, T.; Wang, Y.; Xu, S.; Xue, B.; Li, X.; Sun, H.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 4352–4359.

²¹ Xu, S.; Zhang, P.; Li, X.; Xue, B.; Sun, H.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 1234–1239.

²² Ghaffari, B.; Preshlock, S. M.; Plattner, D. L.; Staples, R. J.; Maligres, P. E.; Krska, S. W.; Maleczka Jr., R. E.; Smith III, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14345–14348.

²³ (a) Kawamorita, S.; Murakami, R.; Iwai, T.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2947–2950. (b) Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Hara, K.; Fukuoka, A.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5058–5059. (c) Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3855–3858. (d) Yamazaki, K.; Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3978–3981.

²⁴ (a) Smart, K. A.; Grellier, M.; Vendier, L.; Mason, S. A.; Silvia, C. C.; Alberto, A.; Sabo–Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2654–2661. (b) Smart, K. A.; Grellier, M.; Coppel, Y.; Vendier, L.; Mason, S. A.; Capelli, S. C.; Albinati, A.; Montiel–Palma, V.; Muñoz–Hernández, M. A.; Sabo–Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1156–1165.

Capítulo 1

los átomos de silicio, es decir, se observa que con grupos metilo se favorece la formación de complejos de Pt^{II} cuadrado planos con dos átomos de silicio en disposición *trans*. El ligando se coordina al centro metálico de manera tridentada donde un enlace Si–C se ha formado con el tercer átomo de silicio. Lo más prominente de estos complejos es la observación de una interacción anagóstica en posición apical. Por el contrario, con grupos fenilo se produce un *trisilil* hidruro de Pt^{IV} hexacoordinado.²⁵ Peters²⁶ y Nakazawa²⁷ también han estudiado sistemas tetradentados con tres átomos de fósforo conectados por grupos fenilo a un átomo de silicio central, los cuales hacen reaccionar hacia Fe, Co, Ni, Os, Ru e Ir. Los complejos resultantes muestran una gran capacidad en la fijación de N₂ e H₂.

En comparación con silil ligandos bidentados y tetradentados, los tridentados han tenido mayor atención. Dentro de estos, los *bis*-silil ligandos han sido en menor medida estudiados. En la siguiente sección se presentarán ejemplos selectos de complejos de metales de transición con ligandos tridentados que contienen uno y dos átomos de silicio y el impacto que tienen en la química organometálica y de coordinación.

1.2.1 Sistemas con esqueletos [SiNN]

1.2.1.1 Dualidad *no-inocente* del ligando [SiNN] en sistemas de iridio y rodio

Ozerov sintetiza y caracteriza sistemas de Ir y Rh, **2-Ir** y **2-Rh**, respectivamente con ligandos tridentados [SiNN] = {THF·Na}N{8-(6-metilquinolina)}{(o-C₆H₄(p-CH₃))SiⁱPr₂H} que combinan dos átomos de nitrógeno provenientes de grupos quinolina y amido, y un grupo Si–H mostrados en el **Esquema 1.2**.^{4c,28} Estos producen los complejos **3a-Ir** y **3b-Rh** a través del desplazamiento del ligando COE de **2-Ir** y **2-Rh** cuando se les hace reaccionar con HBpin.

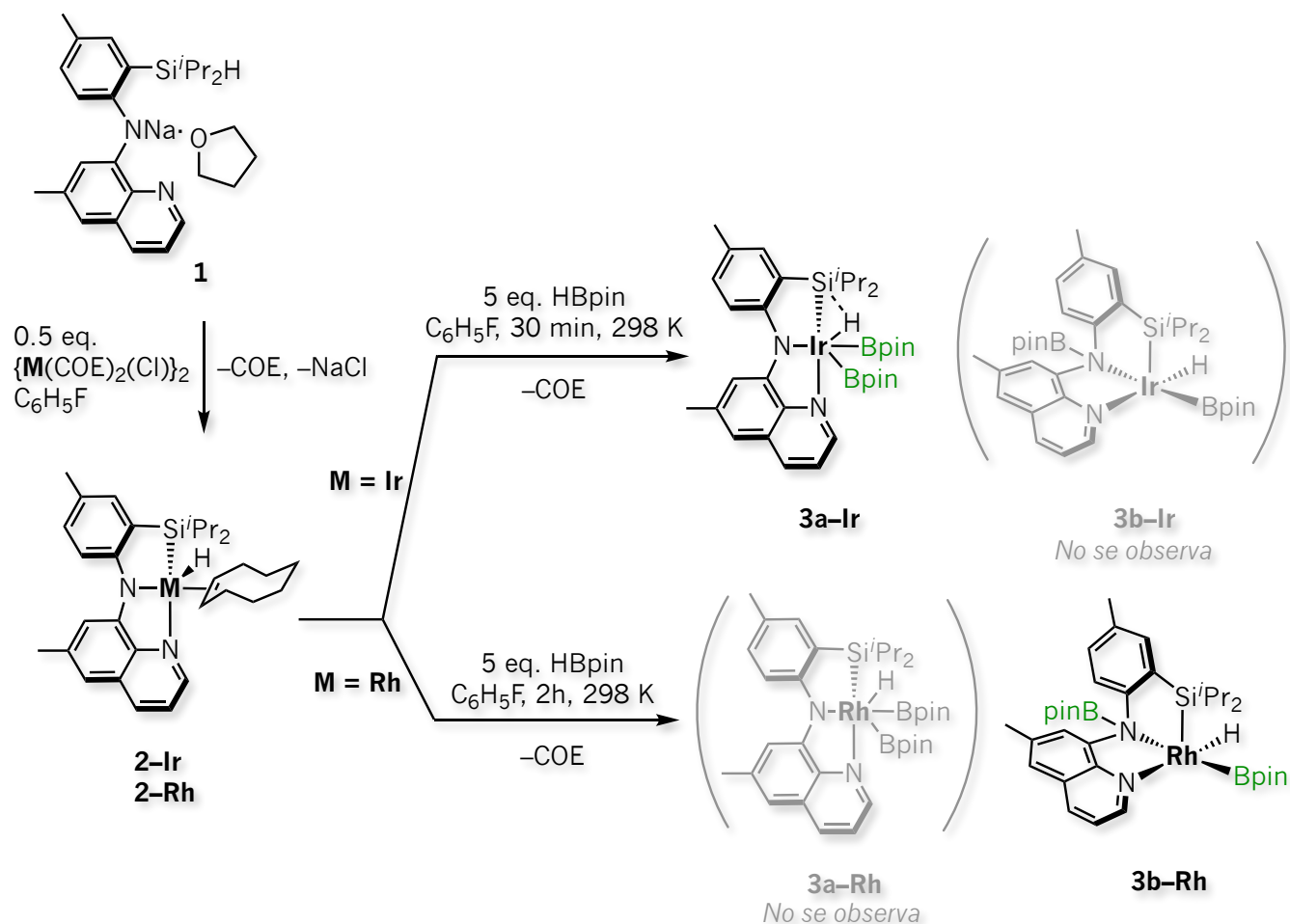
En lo que respecta a los sistemas de iridio, el complejo **2-Ir** se describe como un sistema clásico silil-hidruro de Ir^{III} donde el centro metálico se ha insertado en el enlace Si–H del ligando [SiNN] **1**. Mientras que el complejo **3a-Ir** puede verse como un silil-hidruro en alto estado de oxidación Ir^V o un complejo de Ir^{III} con una interacción Si–H debido a que la información estructural y en disolución proporcionada por la difracción de rayos-X, estudio teórico por DFT y espectroscopia de RMN-multinuclear se encuentra justo en la frontera de la descripción de sistemas clásicos y “no-clásicos”.

²⁵ Zamora-Moreno J.; Murillo, F.; Muñoz-Hernández, M. A.; Grellier, M.; Pan, S.; Jalife, S.; Merino, G.; Sabo-Etienne, S.; Montiel-Palma, V. *Organometallics* **2018**, 37, 3581–3587.

²⁶ (a) Lee, Y.; Mankad, N. P.; Peters, J. C. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 558–565. (b) Tsay, C.; Peters, J. C. *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1313–1318. (c) Whited, M. T.; Mankad, N. P.; Lee, Y.; Oblad, P. F.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2507–2517. (d) Fajardo Jr., J.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16105–16108.

²⁷ Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8290–8296.

²⁸ Lee, C.-I.; Zhou, J.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3560–3566.



Esquema 1.2 Síntesis de complejos de Ir y Rh con ligandos [SiINN] **1.28**

El complejo **2-Ir** se caracteriza por una señal centrada en -21.2 ppm en la RMN de ^1H con una constante de acoplamiento de $J_{\text{Si-H}} = 8$ Hz y una señal centrada en 28.4 ppm en la RMN ^{29}Si , congruentes con la descripción de un sistema clásico. Por su parte, el complejo **3a-Ir** se caracteriza por una señal centrada en -14.7 ppm con una constante de acoplamiento $J_{\text{Si-H}} = 32$ Hz y una señal en 35.2 ppm en la RMN de ^{29}Si . Además, se observa una señal centrada en 1.5 ppm en el espectro de RMN de ^1H correspondiente a la liberación del grupo COE y una señal en 28.9 ppm en la RMN de ^{11}B para ambos grupos borilo. Las longitudes de enlace Si-H de **2-Ir** y **3a-Ir** correspondientes a 2.007 y 1.889 Å son congruentes con las constantes de acoplamiento $J_{\text{Si-H}}$ observadas en la RMN de ^1H . La longitud de enlace Ir-Si correspondiente al complejo **3a-Ir** es aproximadamente 0.05 Å más larga que **2-Ir** y aproximadamente 0.08 Å más larga que la del complejo de Ir^V con ligandos SiPh₃ reportado por Tilley.²⁹

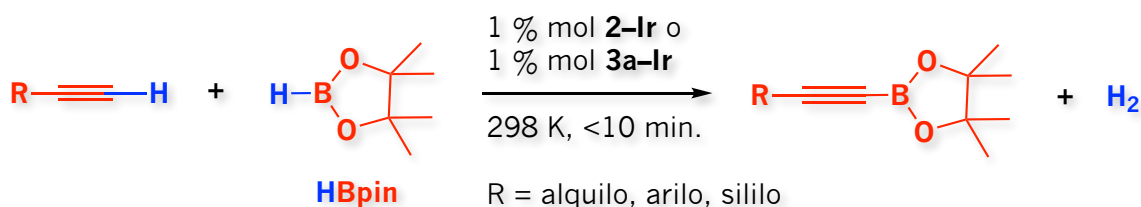
²⁹ McBee, J. L.; Escalada, J.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12703–12713.

Capítulo 1

A diferencia de la reactividad del complejo de iridio **2-Ir** frente a HBpin, el complejo análogo de rodio **2-Rh** da lugar a la formación del silil-hidruro de Rh^{III} donde el ligando tridentado [SiNN] adopta una configuración *facial* como consecuencia de la influencia *trans* de los grupos sililo, borilo e hidruro. El centro metálico adquiere una geometría pirámide de base cuadrada, donde el grupo sililo se posiciona *trans* a un sitio vacante. Los complejos **3a-Ir** y **3b-Rh** difieren en la conectividad de un grupo borilo. La migración del mismo del centro metálico al átomo de nitrógeno central del esqueleto [SiNN] ocurre en el complejo **3b-Rh**. Dicha migración puede verse como un acoplamiento reductivo B–N que sucede a la par con la adición oxidativa del enlace Si–H. Esta versatilidad del ligando sirve para suavizar los cambios electrónicos en el centro metálico. Las energías libres calculadas correspondientes a la migración del grupo borilo hacia el átomo de nitrógeno de los complejos **3b-Ir** y **3b-Rh** se encuentran de a 16.9 y 12.0 kcal/mol, respectivamente. Lo que sugiere que esta migración es reversible en ambos casos en la escala de tiempo a la cual se manipulan experimentalmente a 298 K.

1.2.1.2 Borilación deshidrogenante de alquinos terminales

Los complejos **2-Ir** y **3a-Ir** son activos en la conversión de alquinos terminales a ésteres alquiniilborónicos a través de la borilación C–H deshidrogenante con HBpin.²⁸ (Esquema 1.3).



Esquema 1.3 Borilación deshidrogenante de alquinos terminales por sistemas Ir–[SiNN] **2-Ir** y **3a-Ir**.

Cien vueltas en el ciclo catalítico a temperatura ambiente en menos de 10 minutos se alcanzan con alquil, aril y silil–alquinos terminales. El catalizador es notablemente quimioselectivo, es decir, la borilación deshidrogenante de alquinos terminales se ve favorecida respecto de alguna otra transformación catalítica del sustrato en las mismas condiciones de reacción (e.g. hidroboração del alquino para dar lugar a vinilboranos). Además, el catalizador muestra nula actividad hacia heteroarenos y alquenos.

Interesantemente, el mecanismo de reacción revelado a través del estudio teórico por DFT sugiere que difiere del mecanismo general propuesto para sistemas de iridio en la borilación catalítica de compuestos aromáticos.^{4a} El estudio teórico arroja evidencia de tres vías mecanísticas conectadas

entre sí. Las barreras de energía libre para estas se encuentran de 16–22 kcal/mol, compatibles con la velocidad catalítica experimental del orden de 0.1 s^{-1} . El elemento clave encontrado en los tres casos es la fácil migración del grupo borilo del centro metálico al átomo de nitrógeno central del esqueleto [SiNN]. Dicha migración promueve un centro metálico disponible electrónicamente y coordinativamente para que ocurra con mayor facilidad el proceso de adición oxidativa del enlace C–H. Debido a que la naturaleza del enlace Si–H hacia el centro metálico fluctúa entre la adición oxidativa y una interacción “no-clásica”, dicho enlace posee un comportamiento no-inocente. Además, el estudio teórico revela una diversidad de estados transicionales por cada mecanismo los cuales poseen energías similares, por lo que resulta difícil identificar un estado de transición alto predominante, especialmente si se considera que dichas energías relativas cercanas entre ellas probablemente varíen con la naturaleza del sustrato y concentración durante el curso de la reacción. En consecuencia, es posible que la presencia de múltiples vías mecanísticas de baja energía sean responsables de la actividad catalítica eficiente en la borilación deshidrogenante de alquinos terminales por sistemas Ir–[SiNN]. Por otro lado, el sistema Rh–[SiNN] resulta inactivo en la borilación deshidrogenante de alquinos terminales, no obstante es modestamente activo en la catálisis de borilación de benceno.^{4c}

1.2.2 Sistemas con esqueletos [NSiN]

En comparación con el ligando [SiNN] reportado por Ozerov y su coordinación hacia iridio y rodio, una serie de complejos con ligandos tridentados simétricos [NSiN]³⁰ donde ambos átomos de nitrógeno provenientes de grupos amino aromáticos han sido reportados por Tilley y Oro. Tilley utiliza el esqueleto *bis*(8-quinolil)metilsilano **4** para generar complejos de Ir,³¹ Rh³² y Pt;³³ mientras que Oro utiliza un esqueleto menos rígido SiMeH{O(*o*-NC₅H₅)₂} **5** que coordina hacia Ir y Rh mostrados en el **Esquema 1.4**.

En ambos casos se obtienen complejos de M^{III} hexacoordinados [(NSiN)M(COE)(H)(Cl)] (M = Ir, Rh) que surgen a partir de la adición oxidativa del enlace Si–H de **4** y/o **5** al precursor metálico {M(COE)₂(Cl)}₂ a través de la eliminación de un ligando COE (**Esquema 1.4**). El intercambio del átomo de Cl en los complejos **4a-Ir**, **5a-Ir** y **5a-Rh** por un ligando menos coordinante, OTf = CF₃SO₃⁻ da lugar a especies más reactivas: **4b-Ir**, **5b-Ir** y **5b-Rh**. Estos últimos son activos en la catálisis de redistribución de arilsilanos y silylación deshidrogenante de arenos, ácidos carboxílicos y derivados de acetofenona. En todos los casos mostrados en el **Esquema 1.4**, el esqueleto [NSiN] adquieren una conformación *facial* en geometrías octaédricas.

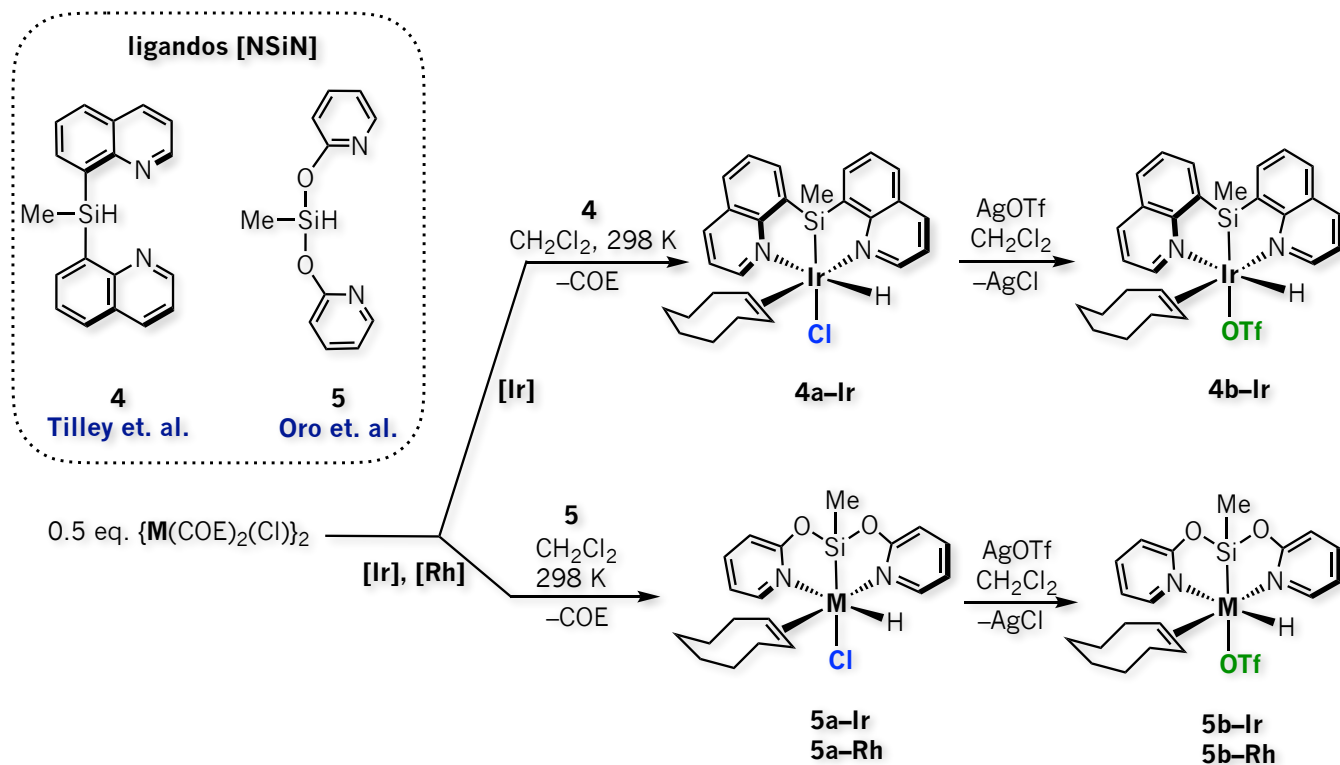
³⁰ Fernández-Alvarez, F. J.; Lalrempuia, R.; Oro, L. A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 49–60.

³¹ Stradiotto, M.; Furdala, K. L.; Tilley, T. D. *Chem. Commun.*, **2001**, 1200–1201.

³² Sangtrirutnugul, P.; Stradiotto, M.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2006**, 25, 1607–1617.

³³ Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2008**, 27, 2223–2230.

Capítulo 1



Esquema 1.4 Síntesis de complejos de Rh^{III} e Ir^{III} con ligandos [NSiN] 4 y 5.^{30, 31,32}

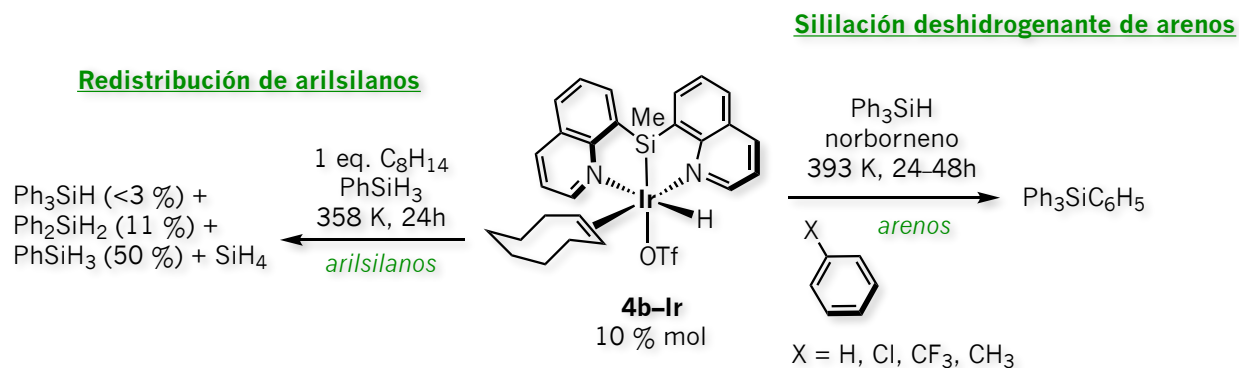
1.2.2.1 Redistribución de arilsilanos

El complejo **4b-Ir** es activo en la catálisis de redistribución de silanos (Ph₂SiH₂, MeSiH, (*p*-tol)SiH, (C₆F₅)SiH₃). No obstante, dicha transformación requiere del 10 % mol del catalizador y se ve limitada a sustituyentes arilo e hidrógeno sobre el átomo de silicio. En el **Esquema 1.5** se muestra la redistribución del silano PhSiH₃.

1.2.2.2 Sililación deshidrogenante de arenos, ácidos carboxílicos y acetofenona

El complejo **4b-Ir** también es activo en la sililación deshidrogenante de arenos y al igual que en la catálisis de redistribución de arilsilanos, se requieren 10 % mol del catalizador y un aceptor de hidrógeno. En el mejor de los casos, se obtiene una conversión total del compuesto Ph₃SiC₆H₅ a partir de Ph₃SiH y norborneno en una solución de C₆D₆ a 393 K después de 2 días (**Esquema 1.5**). En algunos casos, el producto de hidrosilación del alqueno se obtiene hasta en un 42 % sobre todo con el uso de *ter*-butiletileno.³⁴

³⁴ Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2007**, 26, 5557–5568.



Esquema 1.5 Redistribución de arilsilanos y sililación deshidrogenante³⁴ de arenos por sistemas Ir-[SiNN] **4b-Ir**.

Por su parte, el complejo **5b-Ir** junto con sus análogos **5c-Ir** y **5d-Ir** mostrados en el **Esquema 1.6**, los cuales se obtienen a partir del remplazo del ligando COE de **5b-Ir** por la fosfina PCy₃ y el intercambio del átomo de Cl de **5a-Ir** por CF₃CO₂, respectivamente, son activos en la sililación deshidrogenante de ácidos carboxílicos ECOOH (E = H, CH₃ y Ph) cuando se emplea 1 equivalente de HSiMe(OSiMe₃)₂ en C₆D₆ a 333 K³⁵. La conversión cuantitativa de los ácidos fórmico, acético y benzoico a los sililestéres correspondientes se obtiene a partir del catalizador **5d-Ir** en menos de 4 horas. Mientras que el derivado del triflato y el de la fosfina, **5b-Ir** y **5c-Ir**, respectivamente, muestran menor actividad catalítica, siendo ligeramente mejor el derivado **5c-Ir**. La sililación deshidrogenante del ácido trifluoroacético, CF₃COOH, en presencia de HSiEt₃ y/o HSiMe₂Ph en lugar de HSiMe(OSiMe₃)₂ y **5d-Ir** bajo las mismas condiciones de reacción, da lugar a la formación cuantitativa de los sililestéres CF₃COOSiEt₃ y CF₃COOSiMe₂Ph, respectivamente, al cabo de 1.5 horas. Ambos compuestos han sido previamente obtenidos en bajo rendimiento de reacción en ausencia de algún catalizador a partir de los silanos HSiEt₃ y/o HSiMe₂Ph y 3 equivalentes del ácido CF₃COOH a 343 K después de 10 horas.³⁶ Cabe mencionar que la reducción posterior del doble enlace C=O no se observa incluso frente a 3 equivalentes del hidrosilano HSiMe(OSiMe₃)₂ en C₆D₆ a 333 K después de 24 horas. Por lo que la utilidad de estos complejos como catalizadores en la sililación deshidrogenante de enlaces O-H con silanos es importante ya que los ejemplos reportados en dicha transformación química son escasos.³⁷

Además, estos sistemas son los más activos en la catálisis de sililación deshidrogenante de ácidos carboxílicos reportados hasta el momento. Por ejemplo, la conversión de los ácidos fórmico,

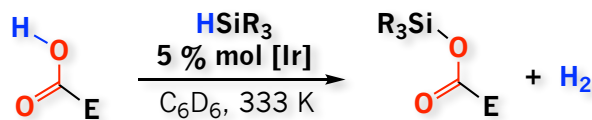
³⁵ Julián, A.; Garcés, K.; Lalrempuia, R.; Jaseer, E. A.; García-Orduña, P.; Fernández-Alvarez, F. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 1027–1034.

³⁶ Andrianov, K. A.; Igonina, S. A.; Sidorov, V. I. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 43–55.

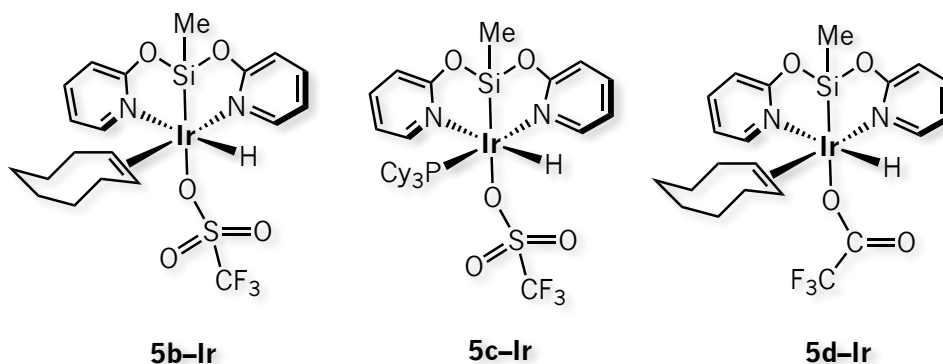
³⁷ (a) Liu, G. B.; Zhao, H. Y.; Thiemann, T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 807–811. (b) Chauhan, M.; Chauhan, B. P. S.; Boudjouk, P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1027–1029. (c) Ojima, Y.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1405–1411. (d) Vijjamarri, S.; Chidara, V. K.; Rousova, J.; Du, G. D. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3886–3892.

Capítulo 1

acético y benzoico en presencia de $\text{HSiMe(OSiMe}_3)_2$ y 1 % mol de **5d-Ir** en tolueno seco en un microreactor se observan valores de TOF al 50 % de conversión de 195, 2000 y 136 h^{-1} , respectivamente.



Catalizadores [Ir]:

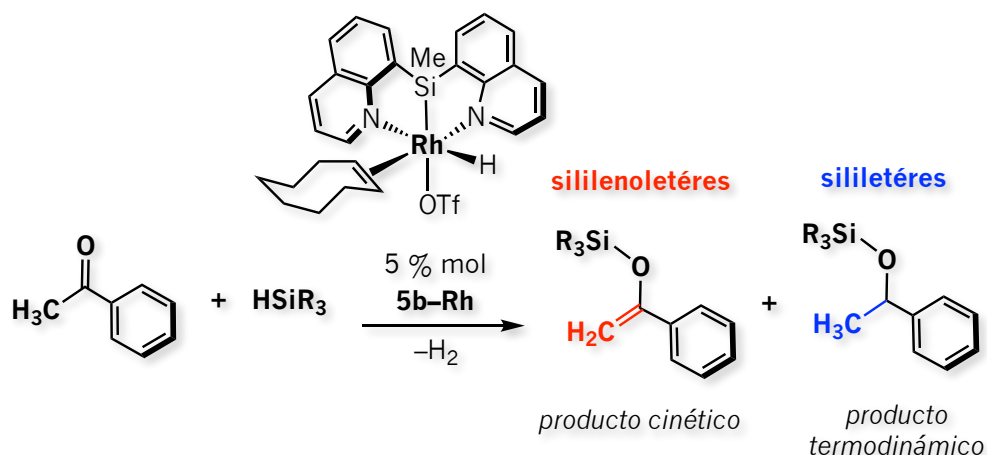


Esquema 1.6 Sililación deshidrogenante de ácidos carboxílicos a sililestéres catalizada por sistemas Ir-[SiNN] **5b-Ir**, **5c-Ir** y **5d-Ir**.³⁵

Por otro lado, la transformación de acetofenona a sililenoletéres con hidrosilanos en un sistema abierto es catalizada por el complejo **5b-Rh**. No obstante, cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado la formación de sililestéres se favorece³⁸ (**Esquema 1.7**). Por lo tanto, la naturaleza de los productos depende tanto de las condiciones de reacción así como del hidrosilano. El estudio teórico de la reacción de **5b-Rh** frente a HSiMe_3 y acetofenona muestra que la formación del sililenoletér se favorece cinéticamente, mientras que el sililestér es el producto termodinámico. La sililación deshidrogenante involucra la ruptura del enlace Si-H del silano de manera heterolítica a través de un mecanismo metal-ligando cooperativo como el paso determinante de la reacción. La transferencia del grupo sililo de una molécula de Me_3SiOTf coordinada al centro metálico hacia la acetofenona seguida de la transferencia de un protón al hidruro metálico resulta en la formación de H_2 y el sililenoletér

³⁸ Garcés, K.; Lalrempuia, R.; Polo, V.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14717–14729.

correspondiente. De hecho, el complejo **5b-Rh** también es activo en la catálisis de hidrosilación de cetonas generando los mismos productos según las condiciones de reacción.



Esquema 1.7 Sililación deshidrogenante de acetofenona con hidrosilanos catalizada por el sistema de Rh-[SiNN] **5b-Rh**.³⁸

1.2.2.3 Formación de silanoles a través de la eliminación de H_2

El almacenamiento de energía renovable en enlaces químicos respecto a la producción de H_2 es una metodología prometedora en el almacenamiento y liberación de H_2 sustentable. Aunque la capacidad de almacenamiento de sustratos tales como amoníaco,³⁹ ácido fórmico⁴⁰ y heterociclos orgánicos⁴¹ puede considerarse relativamente baja desde el punto de vista del porcentaje en peso de hidrógeno, el uso potencial de hidrosilanos es de interés debido a su disponibilidad y fácil almacenamiento además de que la hidrólisis del enlace Si-H es termodinámicamente favorable. No obstante, se requiere de catalizadores que operen frente a un proceso paulatino.

En este contexto, la formación de silanoles y el aprovechamiento de la liberación de H_2 a través de la hidrólisis de una variedad de hidrosilanos es catalizada en presencia de 1 % mol del complejo **5b-Ir**⁴² (**Esquema 1.8**). La producción de gas es monitoreada a través de la presión que se genera durante el proceso de hidrólisis en un microreactor. La hidrólisis del enlace Si-H depende del impedimento estérico alrededor del átomo de silicio, es decir, silanos menos impedidos son más activos. Por lo tanto,

³⁹ Lan, R.; Irvine, J. T. S.; Tao, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1482–1494.

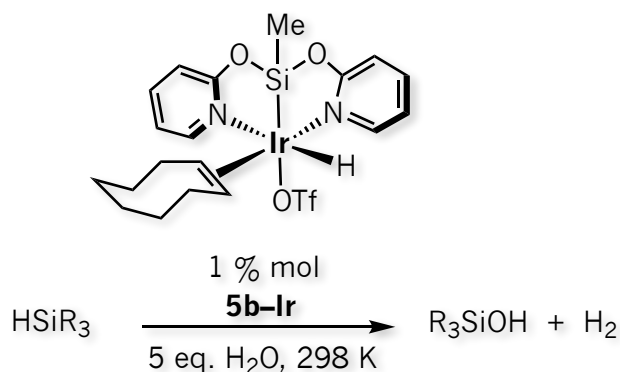
⁴⁰ (a) Grasemann, M.; Laurency, G. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171–8181. (b) Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W.-H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383–388.

⁴¹ (a) Crabtree, R. H. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 134–138. (b) Teichmann, D.; Arlt, W.; Wasserscheid, P.; Freymann, R. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2767–2773.

⁴² Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; Polo, V.; Lalrempuia, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1691–1697.

Capítulo 1

los TOF's dependen tanto de la naturaleza del hidrosilano como también del disolvente. Por ejemplo, se encuentran valores de TOF al 50% de conversión altos para la hidrólisis de Et_2SiH_2 , $(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}$ y MePh_2SiH en THF correspondientes a 10,7140, 96,770 y 50,400 h^{-1} , respectivamente. En ausencia de disolvente los silanos $\text{Me}(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiH}$ y $(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}$ también producen H_2 .



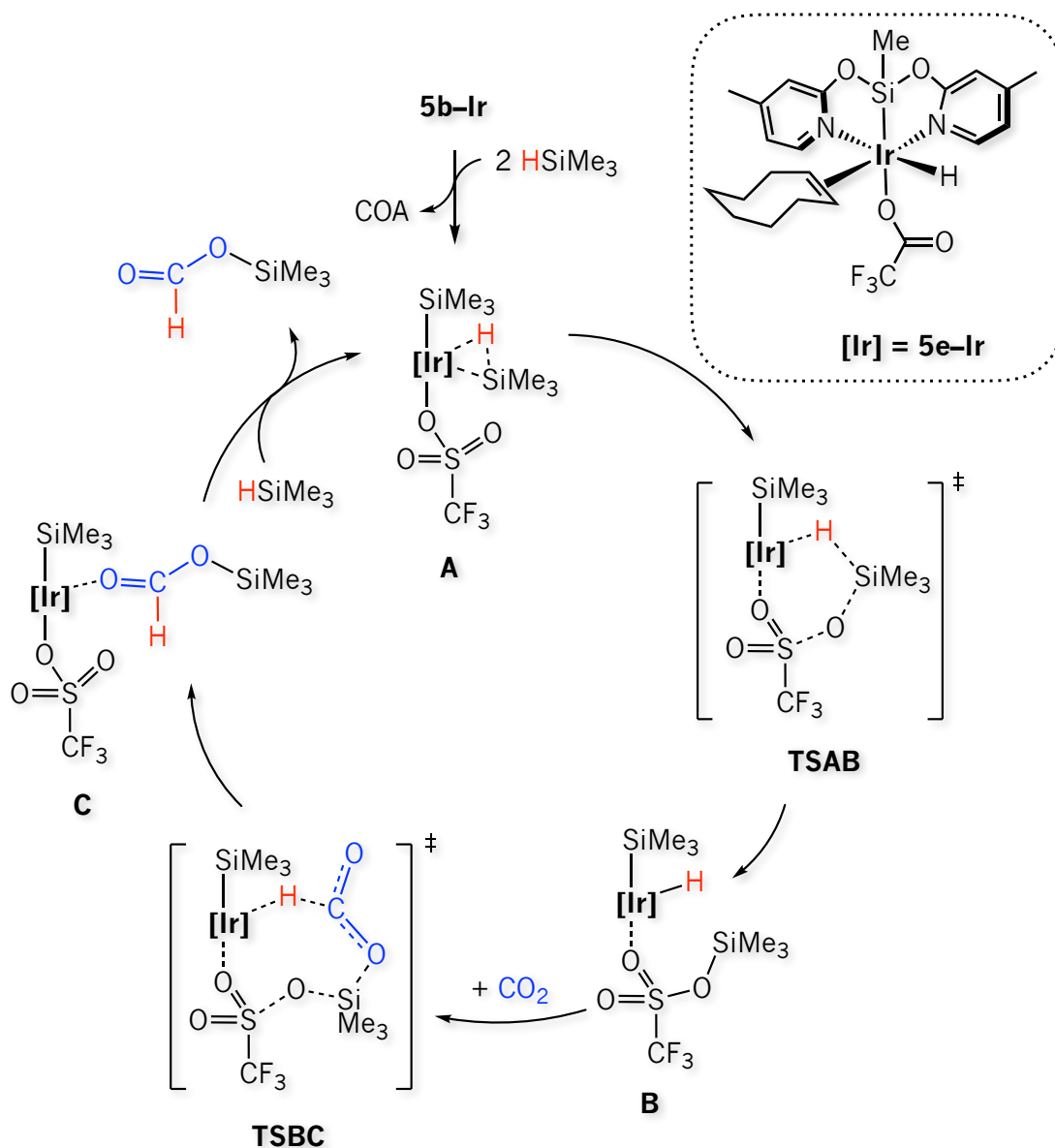
Esquema 1.8 Formación de silanoles y liberación de H_2 a través de la hidrólisis de silanos catalizada por el complejo Ir-[SiNN] **5b-Ir**.⁴²

1.2.2.4 Reducción de CO_2

La reactividad de complejos de iridio y rodio con ligandos $\text{SiMeH}\{\text{O}(\text{o-NC}_5\text{H}_5)_2\}$ **5** mostrados en el **Esquema 1.4** hacia hidrosilanos reflejan una gran versatilidad y utilidad en el campo de catálisis homogénea. Dichos complejos además de ser activos en la formación de silanoles a través de la liberación de H_2 y sililación deshidrogenante de ácidos carboxílicos y acetofenona, también juegan un papel importante en **1)** la hidrosilación de CO_2 y en reacciones catalíticas de CO_2 frente a **2)** aminas secundarias e hidrosilanos y **3)** sililfosfinas.

Hidrosilación catalítica de CO_2 : Formación selectiva de sililformatos. A diferencia de la hidrogenación del dióxido de carbono a ácido fórmico a partir de H_2 , la reducción a través del uso de hidrosilanos constituye un proceso termodinámicamente favorable ampliamente estudiado durante los últimos años.⁴³ La fuerza motriz de la reacción reside en la formación de enlaces Si-O a través de la activación de enlaces Si-H. La formación de sililformatos es de gran interés ya que representan sintones hacia productos químicos de valor agregado. En consecuencia, la reducción catalítica de CO_2 a través del uso de hidrosilanos a sililformatos representa una alternativa sustentable en la transformación del gas invernadero a productos químicos útiles.

⁴³ Fernández-Alvarez, F. J.; Aitani, A. M.; Oro, L. A. *Cat. Sci. Technol.* **2014**, 4, 611-624.



Esquema 1.9 Mecanismo propuesto para la hidrosilación de CO₂ catalizada por el complejo Ir-[SiNN] **5b-Ir** (1 % mol) en ausencia de disolvente.³⁰

Particularmente, una serie de complejos Ir-[NSiN], entre ellos el complejo **5b-Ir** han demostrado ser activos catalíticamente en la hidrosilación de CO₂ a sililformatos en ausencia de disolvente.⁴⁴ Sin embargo, el complejo [(NSiN*)Ir(COE)(H)(CF₃CO₂)] donde (NSiN*) = SiMe{O(*o*-NC₅H₅(4-CH₃))₂} **5e-Ir** con un grupo metilo en la posición 4 de cada anillo amino aromático del fragmento (NSiN*) y la

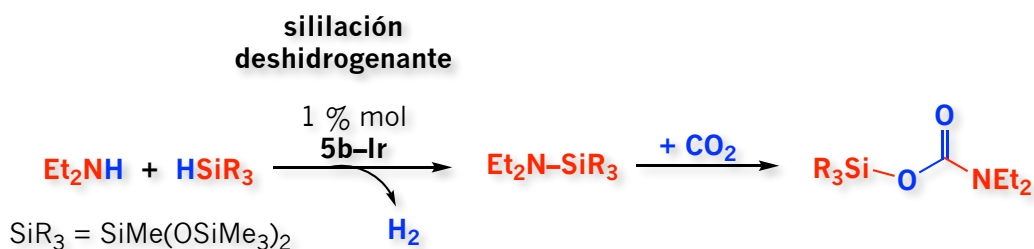
⁴⁴ (a) Lalrempuia, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1–5. (b) Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 4410–4417. (c) Jaseer, E. A.; Akhtar, M. N.; Osman, M.; Al-Shammari, A.; Oladipo, H. B.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; Al-Khattaf, S.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 274–279. (d) Oladipo, H. B.; Jaseer, E. A.; Julián, A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Al-Khattaf, S.; Oro, L. A. *J. CO₂ Utilization* **2015**, 12, 21–26.

Capítulo 1

sustitución del grupo triflato por trifluoroacetato exhibe la mayor actividad catalítica y selectividad debido a la alta densidad electrónica que estos le confieren al centro metálico.^{44b} Ya que de acuerdo al estado transitorio **TSBC** mostrado en el **Esquema 1.9** del mecanismo de reacción propuesto, el ataque nucleofílico del hidruro al átomo de carbono del CO₂ determina la velocidad del proceso de activación del mismo.

Reducción de CO₂ en presencia de aminas secundarias e hidrosilanos: Formación de sililcarbamatos.

La reducción del CO₂ en presencia de aminas secundarias o primarias e hidrosilanos generalmente conduce a la formación de formamida o metilamina según las condiciones de reacción.⁴⁵ Sin embargo, la reducción del mismo en presencia del silano HSiMe(OSiMe₃)₂ y aminas secundarias (pirrolidina, Et₂NH, *i*Pr₂NH o bencilmetilamina) catalizada por el complejo **5b-Ir** en ausencia de disolvente, da lugar a la formación de sililcarbamatos con rendimientos de reacción ~90 % (**Esquema 1.10**).⁴⁶



Esquema 1.10 Reducción del CO₂ en presencia de HSiMe(OSiMe₃)₂ y Et₂NH catalizada por el complejo Ir-[SiNN] **5b-Ir** en ausencia de disolvente.⁴⁶

El autor propone que esta diferencia de productos tiene origen en la especie activa del ciclo catalítico la cual promueve la sililación deshidrogenante de la amina secundaria dando lugar a la sililamina correspondiente. Dicha reacción es más rápida que la hidrosilación del CO₂ descrita en la sección anterior. La inserción posterior del CO₂ al enlace Si-N de la sililamina generada conduce a la formación del sililcarbamato.

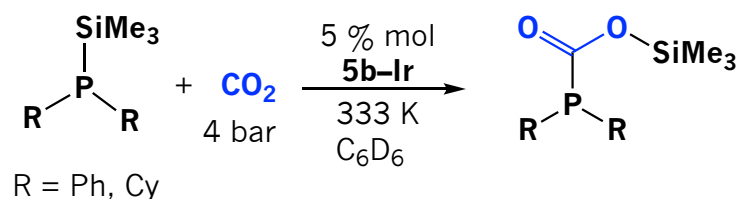
Reducción del CO₂ en presencia de sililfosfinas. La inserción del CO₂ a enlaces P-Si de compuestos sililfosfinas han sido escasamente estudiada debido a la alta reactividad que presentan los carboxilatos

⁴⁵ (a) Tlili, A.; Blondiaux, E.; Frogneux, X.; Cantat, T. *Green Chem.* **2015**, *17*, 157–168. (b) Jacquet, O.; Das Neves Gomes, C.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934–2937. (c) Blondiaux, E.; Pouessel, J.; Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12186–12190. (d) Jacquet, O.; Frogneux, X.; Das Neves Gomes, C.; Cantat, T. *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2127–2131. (e) Frogneux, X.; Jacquet, O.; Cantat, T. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1529–1533. (f) Das Neves Gomes, C.; Jacquet, O.; Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Cantat, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190.

⁴⁶ Julián, A.; Polo, V.; Jaseer, E. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3895–3902.

de sililfosfinas resultantes.⁴⁷ No obstante, existen algunos ejemplos que estabilizan dichos carboxilatos a través de la coordinación de derivados de boro⁴⁸ y fragmentos metálicos de Cr⁰ y W⁰.⁴⁹

El complejo **5b-Ir** cataliza la reacción del sustrato P(SiMe₃)R₂ (R = Ph y Cy) frente a CO₂ conduciendo a la formación cuantitativa del producto de inserción P(CO₂SiMe₃)R₂ cuando R = Ph en sólo 20 minutos (**Esquema 1.11**).⁵⁰ El estudio teórico por DFT proporciona evidencia de que el proceso general es de naturaleza exotérmica favorecido termodinámicamente por 13.5 kcal/mol⁻¹ y que la barrera energética más alta de 25.4 kcal/mol⁻¹ corresponde a la activación del enlace P–Si.



Esquema 1.11 Reducción de CO₂ en presencia de sililfosfinas P(SiMe₃)R₂ catalizada por del complejo Ir-[NSiN] **5b-Ir**.⁵⁰

1.2.3 Sistemas con esqueletos [PSiP]

Sin lugar a duda el estudio de la química de coordinación de sililfosfinas tridentadas hacia metales de transición ha sido mucho más estudiada en comparación con la química de coordinación de ligandos tridentados con un átomo de silicio en combinación con átomos de nitrógeno, azufre, y/o carbono como puntos de coordinación. En particular, la coordinación del ligandos con dos átomos de fósforo laterales unidos por estructuras aromáticas (generalmente grupos fenilo) o grupos alquilo a un átomo de silicio central llamados aquí como ligandos con estructuras [PSiP] hacia metales de transición han sido ampliamente estudiados por autores tales como Stobart,⁵¹ Sola,⁵² Turculet,⁵³ Nakazawa,⁵⁴

⁴⁷ (a) Abel, E. W.; Sabherwal, I. H. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1105–1108. (b) Appel, R.; Laubach, B.; Siray, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4447–4448.

⁴⁸ Takeuchi, K.; Stephan, D. W. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 11304–11306.

⁴⁹ Diemert, K.; Hahn, T.; Kuchen, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 173–181

⁵⁰ Julián, A.; Polo, V.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 1372–1378.

⁵¹ (a) Stobart, S. R.; Zhou, X. J.; Cea-Olivare, R.; Toscano, A. *Organometallics* **2001**, 20, 4766–4768. (b) Bushnell, G. W.; Casado, M. A.; Stobart, S. R. *Organometallics* **2001**, 20, 601–603. (c) Zhou, X. J.; Stobart, S. R. *Organometallics* **2001**, 20, 1898–1900. (d) Brost, R. D.; Bruce, G. C.; Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Organometallics* **1997**, 16, 5669–5680. (e) Gossage, R. A.; McLennan, G. D.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1729–1732.

⁵² (a) Sola, E.; García-Camprubí, A.; Andrés, J. L.; Martín, M.; Plou, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9111–9121. (b) García-Camprubí, A.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10649–10657. (c) Bernal, M. J.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2122–2128.

⁵³ (a) Murphy, L. J.; Hollenhorst, H.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Lumsden, M. D.; Turculet, L. *Organometallics* **2017**, 36, 3709–3720. (b) MacInnis, M.; MacLean, D. F.; Lundgren, R. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2007**, 26, 6522–6525. (c) MacInnis, M. C.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Tobisch, S.; Turculet, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13622–13633.

⁵⁴ (a) Kameo, H.; Kawamoto, T.; Sakaki, S.; Bourissou, D.; Nakazawa, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2370–2375. (b) Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12980–12983.

Capítulo 1

Iwasawa,⁵⁵ Ozerov,⁵⁶ Hazari,⁵⁷ Milstein,⁵⁸ entre otros. Algunos de estos complejos se presentan en la siguiente sección.

1.2.3.1 Activación de enlaces Si–C(sp³), Si–F y Si–Cl

Activación de enlaces Si–C(sp³). Los autores Turculet⁵⁹ y Lee⁶⁰ reportan un rearrreglo inusual que se produce en los esqueletos [PSiP] = SiMe{(o-C₆H₄)PR₂}₂, R = Cy, ⁱPr; de complejos de alquilo y amido de Pd y Ni mostrados en el **Esquema 1.12**, el cual involucra la ruptura de los enlaces Si–C(sp²) y Si–C(sp³). La formación de los complejos **6c–Ni**, **7c–Ni** y **6c–Pd** involucran la transferencia del grupo metilo o NHTrip enlazado al centro metálico al átomo de silicio de los complejos **6b–Ni**, **7b–Ni** y **6b–Pd**, respectivamente, en conjunto con la ruptura de un enlace Si–C(sp²) dando lugar a un metalacido de 4 miembros MCCC. La estructura cristalina del complejo **6c–Pd** mostrada también en el **Esquema 1.12** da evidencia de ello.

En el caso de los derivados de Ni la activación de los enlaces Si–C(sp³) y Si–C(sp²) corresponde a un proceso reversible. La activación del enlace Si–C(sp²) por metales de transición es un proceso bien estudiado.⁶¹ Por el contrario, la activación de los enlaces Si–C(sp³) producidos en la esfera de coordinación con metales de la primera serie transicional es un proceso menos común y por lo tanto menos estudiado.⁶² Y esto se debe a que dicho enlace es un enlace no polarizado, robusto y menos reactivo.

Por otro lado, la reacción del ligando SiMe₂{(o-C₆H₄)PCy₂}₂ **8** frente al precursor metálico de Pt⁰ Pt(PPh₃)₄ produce el complejo correspondiente al de la activación del enlace Si–C(sp³) de uno de los metilos unidos al átomo de silicio, **8b–Pt**^{62a} (**Esquema 1.13**). Este último también se obtiene de la reactividad de **8** frente al precursor de Pt^{II} {(Me₂S)PtMe₂}₂. Sin embargo, en el transcurso de la reacción se detectan dos intermediarios correspondientes a **8d–Pt** y **8e–Pt**, de los cuales la estructura cristalina del primero se muestra en el **Esquema 1.13**. La autora sugiere que el complejo **8d–Pt** da lugar a la formación de la especie de Pt^{IV} **8e–Pt** a través de la adición oxidativa del enlace Si–C(sp³) seguida de la pérdida de una molécula de etano conduciendo finalmente a la formación de **8b–Pt**.

⁵⁵ Imayoshi, R.; Nakajima, K.; Takaya, J. Iwasawa, N.; Nishibayashi, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3769–3778.

⁵⁶ DeMott, J. C.; Gu, W.; McCulloch, B. J.; Herbert, D. E.; Goshert, M. D.; Walensky, J. R.; Zhou, J.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2015**, *34*, 3930–3933.

⁵⁷ (a) Suh, H.-W.; Guard, L. M.; Hazari, N. *Polyhedron* **2014**, *34*, 37–43. (b) Suh, H.-W.; Balcells, D.; Edwards, A. J.; Guard, L. M.; Hazari, N.; Mader, E. A.; Mercado, B. Q.; Repisky, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11411–11422.

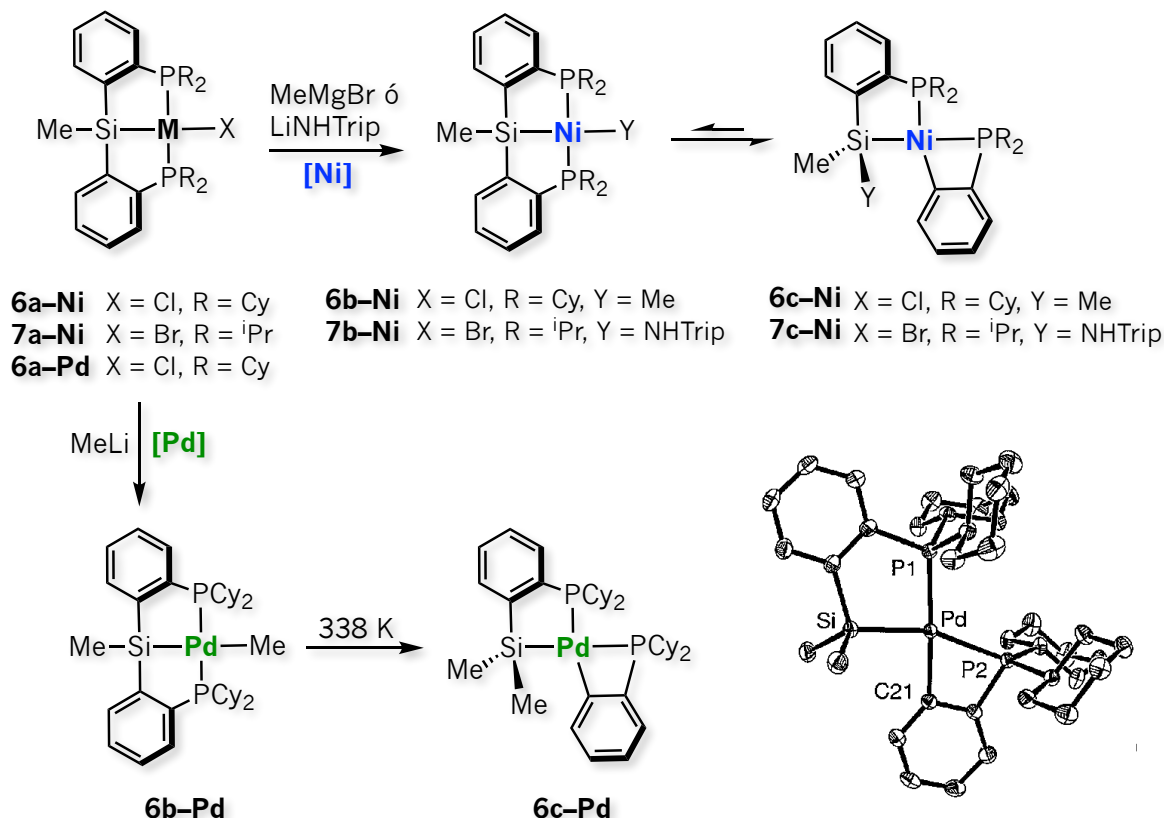
⁵⁸ Korshin, E. E.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Konstantinovski, L.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7177–7189.

⁵⁹ Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8568–8571.

⁶⁰ Kim, J.; Park, K.; Lee, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *24*, 5562–5569.

⁶¹ (a) Mintcheva, N.; Nishihara, Y.; Tanabe, M.; Hirabayashi, K.; Mori, A.; Osakada, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 1243–1246. (b) Gilges, H.; Schubert, U. *Organometallics* **1998**, *17*, 4760–4761. (c) Temple, K.; Lough, A. J.; Sheridan, J. B.; Manners, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2799–2805. (d) Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; Maunula, T.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 763–768.

⁶² (a) Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Polyhedron* **2013**, *32*, 750–754. (b) Hofmann, P.; Heiss, H.; Neiteler, P.; Müller, G.; Lachmann, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880–882. (c) Heyduk, A. F.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6366–6367.



Esquema 1.12 Rearreglo estructural del fragmento [PSiP] = SiMe{(o-C₆H₄)PR₂}₂, R = Cy, ⁱPr, en complejos de alquilo y amido de Pd y Ni, y estructura de rayos-X del complejo **6c-Pd**.^{59, 60}

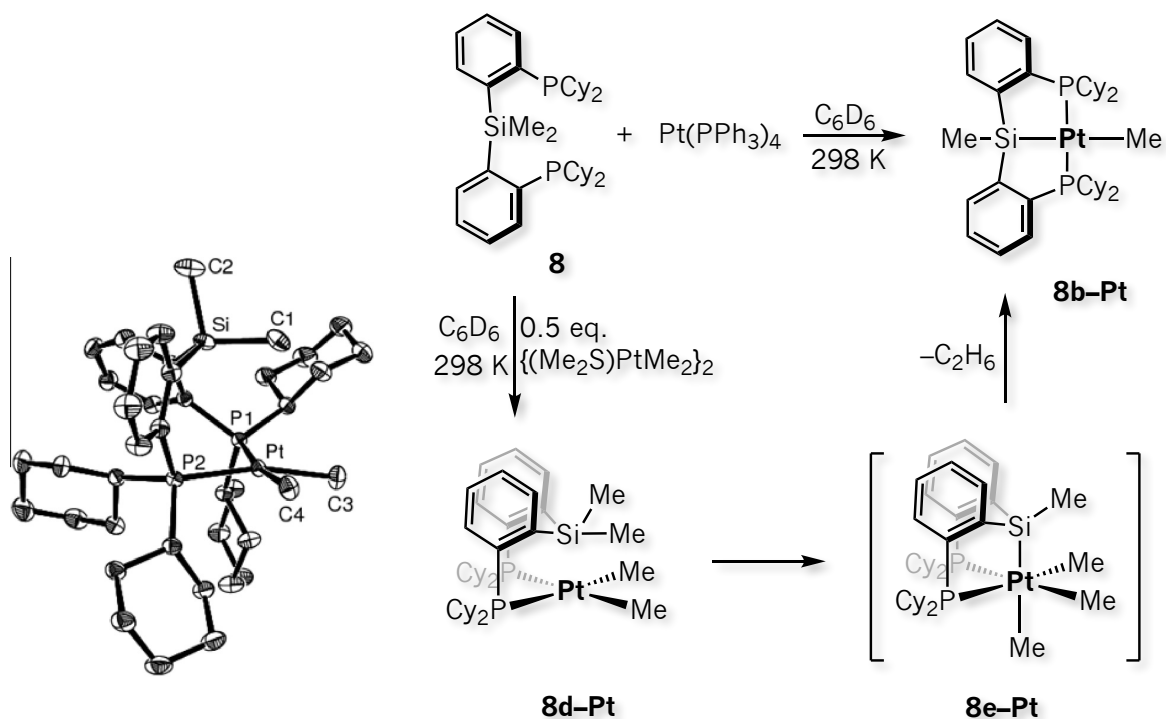
A la par, Iwasawa⁶³ reporta el sistema Pd⁰ con un enlace “no-clásico” (η²-Si-H) **9a-Pd** mostrado en el **Esquema 1.14** el cual es dinámico en presencia de alenos a través de la adición oxidativa/eliminación reductiva del enlace Si-C(sp³) a temperatura ambiente.

Por otro lado, Nakazawa⁶⁴ reporta la activación de enlaces Si-C(sp²) y Si-C(sp³) de los ligandos SiMePh{(o-C₆H₄)PPh₂}₂ **10** y SiMe(CH₂CH₃){(o-C₆H₄)PPh₂}₂ **11** promovida por hidruros de Rh^I e Ir^I, [MH(CO)(PPh₃)₃] (**Esquema 1.15**). La ruptura del enlace Si-C_R (R = Ph, Me, Et) de **10** y **11** procede en el orden Si-C_{Et} < Si-C_{Me} < Si-C_{Ph} a 333 K. La ruptura del enlace Si-C_{Ph} depende de la densidad electrónica del areno, es decir, cuando se incrementa se inhibe la ruptura. Mejores conversiones se obtienen de la activación del enlace Si-C_{Me} de **10** con el precursor de iridio. Por otro lado, la selectividad de activación del enlace Si-C_{Me} frente a Si-C_{Ph} depende de la temperatura, demostrando que la primera está favorecida entrópicamente pero desfavorecida entálpicamente.

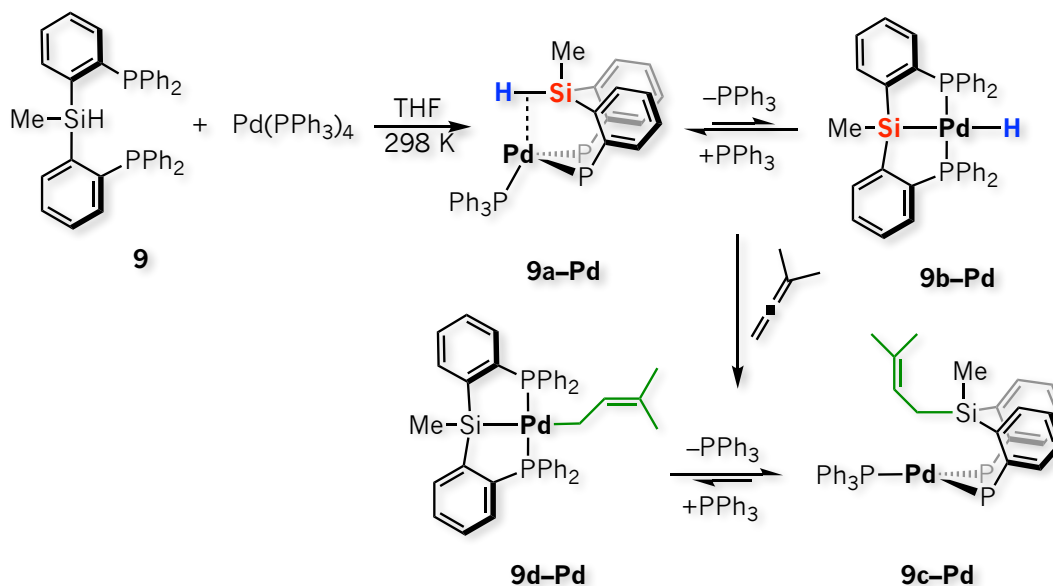
⁶³ Takaya, J.; Iwasawa, N. *Organometallics* **2009**, *28*, 6636–6638.

⁶⁴ Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 4663–4669.

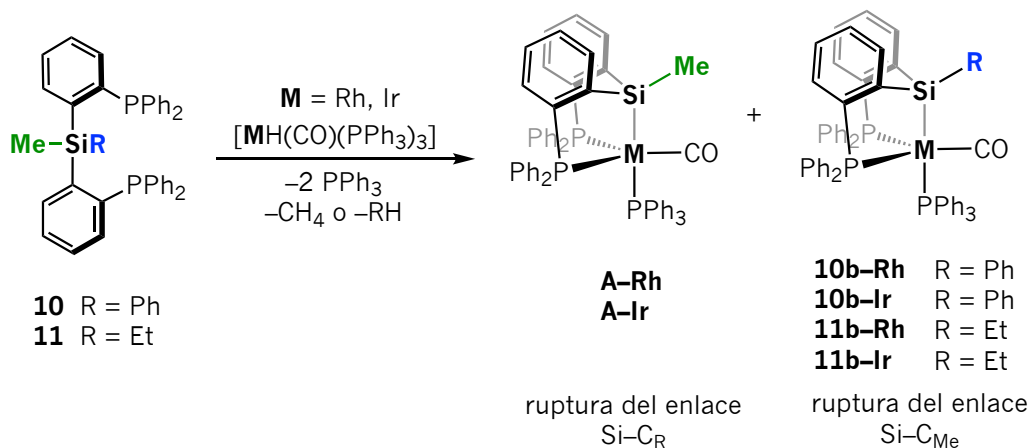
Capítulo 1



Esquema 1.13 Reacción del ligando $\text{SiMe}_2\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{PCy}_2\}_2$ **8** frente a precursores metálicos de Pt^0 y Pt^{II} , y estructura cristalina del complejo **8d-Pt**.^{62a}

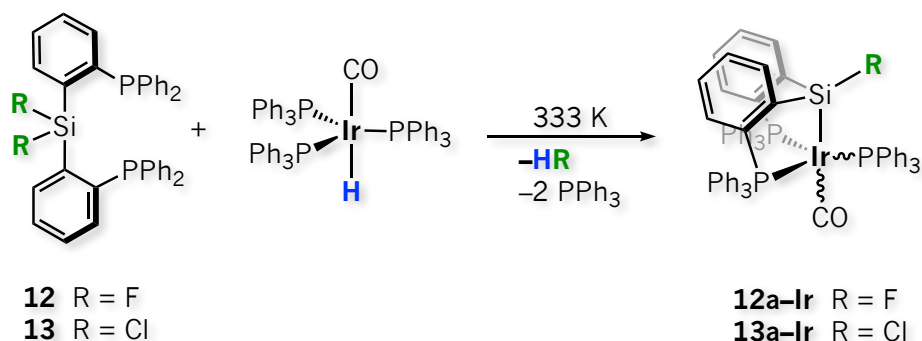


Esquema 1.14 Síntesis del complejo **9a-Pd** y equilibrio dinámico de las especies **9c-Pd** y **9d-Pd** en presencia de alenos.⁶³



Esquema 1.15 Activación de enlaces Si-C(sp²) y Si-C(sp³) de los ligandos SiMePh{(o-C₆H₄)PPh₂)}₂ **10** y SiMe(CH₂CH₃){(o-C₆H₄)PPh₂)}₂ **11** por precursores metálicos de Rh^I e Ir^I.

Activación de enlaces Si-F. La activación de enlaces σ fuertes y polares (e.g. Si-F, Si-Cl) por hidruros de iridio en condiciones suaves ha sido reportada por los autores Kameo y Nakazawa.⁶⁵ En el caso de la activación del enlace Si-F del ligando SiF₂{(o-C₆H₄)PPh₂)}₂ **12** por el precursor metálico de Ir^I [Ir(H)(CO)(PPh₃)₃] rápidamente se produce generando el complejo de Ir^{III} **12a-Ir** como una mezcla de dos isómeros estructurales a través de la liberación de HF (**Esquema 1.16**).



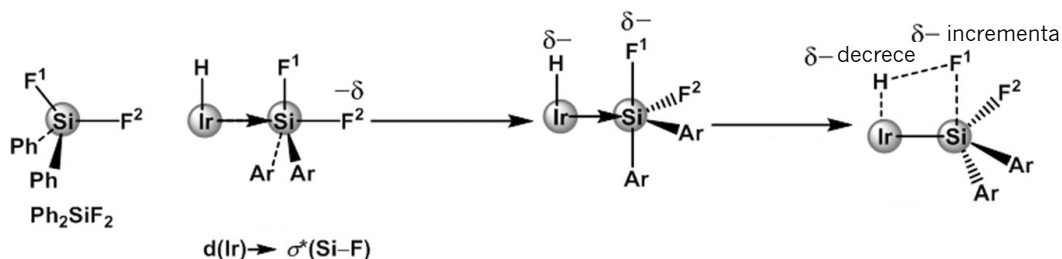
Esquema 1.16 Activación de enlaces Si-F y Si-Cl por el precursor [Ir(H)(CO)(PPh₃)₃].^{65, 66}

El estudio teórico por DFT revela una secuencia de reacción entre el ligando **12** y el precursor metálico mostrada en el **Esquema 1.17** donde **1**) la formación de una interacción Ir→Si, es decir, entre un orbital *d* del metal y un orbital σ^* del enlace Si-F, [*d*(Ir)→ $\sigma^*(\text{Si-F})$], **2**) una pseudorotación de Berry del átomo de silicio pentacoordinado en una geometría pirámide trigonal **3**) y el cambio de la

⁶⁵ Kameo, H.; Kawamoto, T.; Sakaki, S.; Bourissou, D.; Nakazawa, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2370–2375.

Capítulo 1

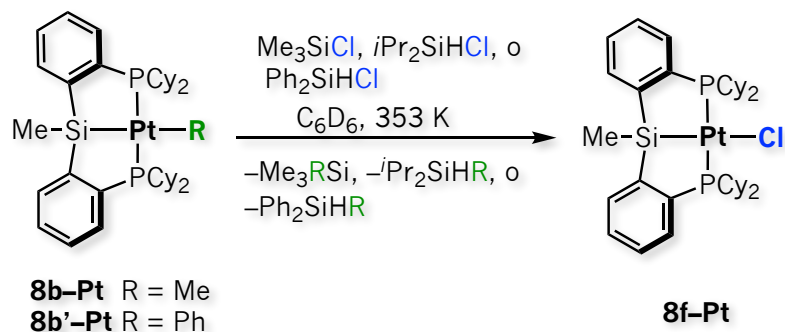
polarización electrónica del hidruro metálico $H^{\delta-}$ a $H^{\delta+}$ como consecuencia de la fuerte interacción $Ir \rightarrow Si$, promueven la ruptura del enlace $Si-F$.



Esquema 1.17 Secuencia de reacción de la activación del enlace $Si-F$ de **12** por el precursor metálico $[Ir(H)(CO)(PPh_3)_3]$.⁶⁵

Activación de enlaces $Si-Cl$. La activación del enlace $Si-Cl$ del ligando análogo a **12**, $SiCl_2\{(o-C_6H_4)PPh_2\}_2$ **13**, promovida por el mismo precursor metálico genera el complejo de Ir^{III} **13a-Ir** mostrado en el **Esquema 1.16** acompañada de la liberación de HCl .⁶⁶ Sin embargo, a diferencia de la ruptura del enlace $Si-F$ del ligando **12** que se produce a través de una σ metatésis, la activación del enlace $Si-Cl$ de **13** procede a través de un mecanismo de tipo S_N2 con la formación de un anión de cloro. Esta diferencia en el mecanismo de reacción reside en la polaridad del enlace Si -halógeno.

La activación del enlace $Si-Cl$ ocurre de los hidrosilanos Me_3SiCl , iPr_2SiHCl y Ph_2SiHCl por los derivados de platino **8b-Pt** y **8b'-Pt** mostrados en el **Esquema 1.18** a través de la formación de $SiMe_4$, iPr_2SiMeH y Ph_2SiMeH , respectivamente. No obstante, las reacciones con el derivado **8b'-Pt** son mucho más lentas.⁶⁷



Esquema 1.18 Activación de enlaces $Si-Cl$ de hidrosilanos por los complejos de Pt^{II} **8b-Pt** y **8b'-Pt**.⁶⁷

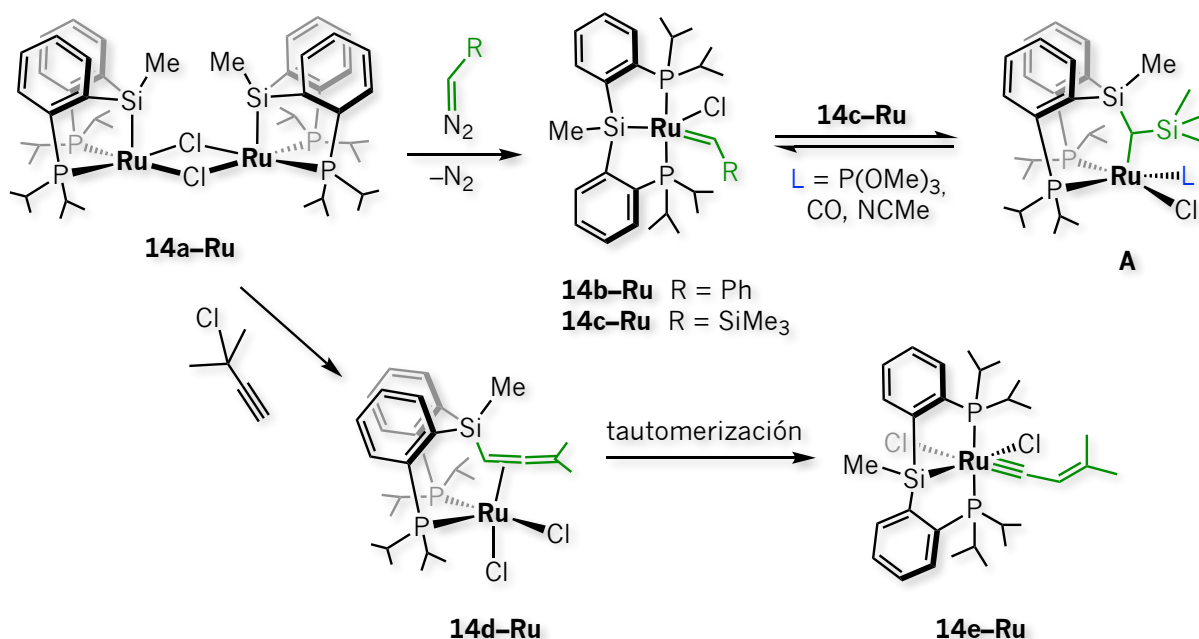
⁶⁶ Kameo, H.; Ikeda, K.; Sakaki, S.; Takemoto, S.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 7570–7580.

⁶⁷ Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2009**, 28, 5122–5136.

1.2.3.2 Inserciones en el enlace M–Si

La inserción de carbenos en el enlace Ru–Si de complejos pentacoordinados **14b–Ru** y **14c–Ru** análogos isoelectrónicamente al catalizador de Grubbs se observa en presencia de ligandos donadores de dos electrones (e.g. P(OMe)₃, CO, NCMe)⁶⁸ (Esquema 1.19). Además, estas inserciones son reversibles y por lo tanto representan un gran potencial en la funcionalización de enlaces C–H y formación de cetena a partir de CO a través de la transformación de ligandos carbeno. La inserción de alenilos al enlace Ru–Si y su tautomerización a alquenilcarbinos a través del intercambio 1,2 del átomo de hidrógeno también se observa en estos complejos.⁶⁹

Por otro lado, el remplazo del átomo de cloro del complejo pentacoordinado de Ir^{III} **15a–Ir** por OTf da lugar al complejo hexacoordinado **15b–Ir** (Esquema 1.20). Sin embargo, el curso de la reacción se modifica en presencia de trazas de agua, observándose la inserción de una molécula de la misma en el enlace Ir–Si de **15a–Ir** generando el complejo dihidruro **15c–Ir**^{52b}.

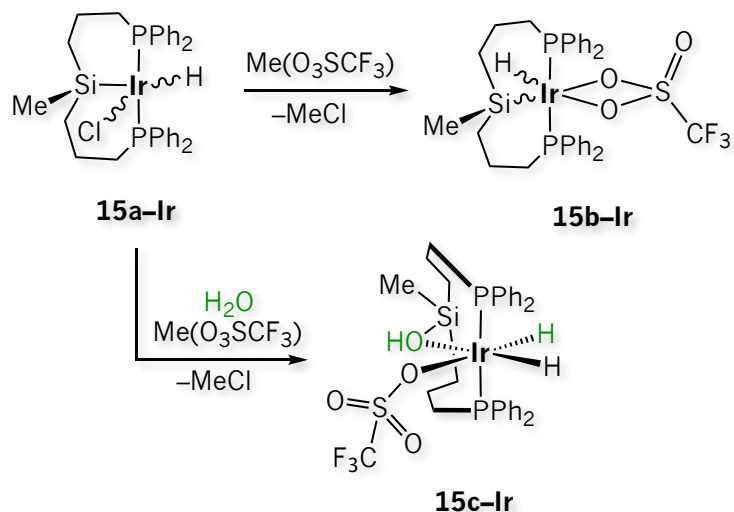


Esquema 1.19 Inserción de carbenos y alenilos en el enlace Ru–Si de los complejos **14b–Ru**, **14c–Ru** y **14d–Ru**.^{68,69}

⁶⁸ Bernal, M. J.; Torres, O.; Martín, M.; Sola, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19008–19015.

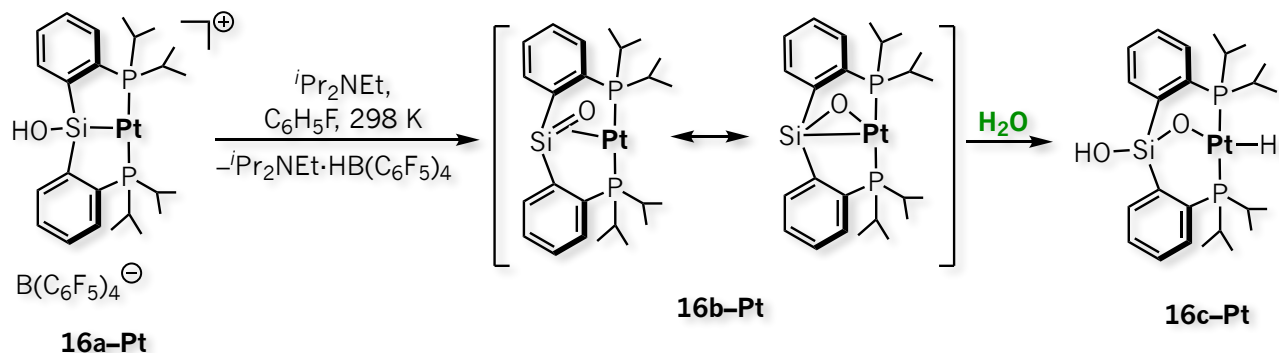
⁶⁹ Bernal, M. J.; Martín, M.; Sola, E. *Organometallics* **2015**, 34, 800–803.

Capítulo 1



Esquema 1.20 Inserción de una molécula de H₂O en el enlace Ir-Si del complejo **15a-Ir**.

La inserción de una molécula de H₂O también se observa en el enlace Pt-Si del complejo catiónico **16a-Pt** mostrado en el **Esquema 1.21**. El autor postula que la formación del hidruro silanolato de Pt^{II} **16c-Pt** se da a través del intermediario **16b-Pt** donde una molécula de H₂O ataca al átomo de silicio.⁵⁸

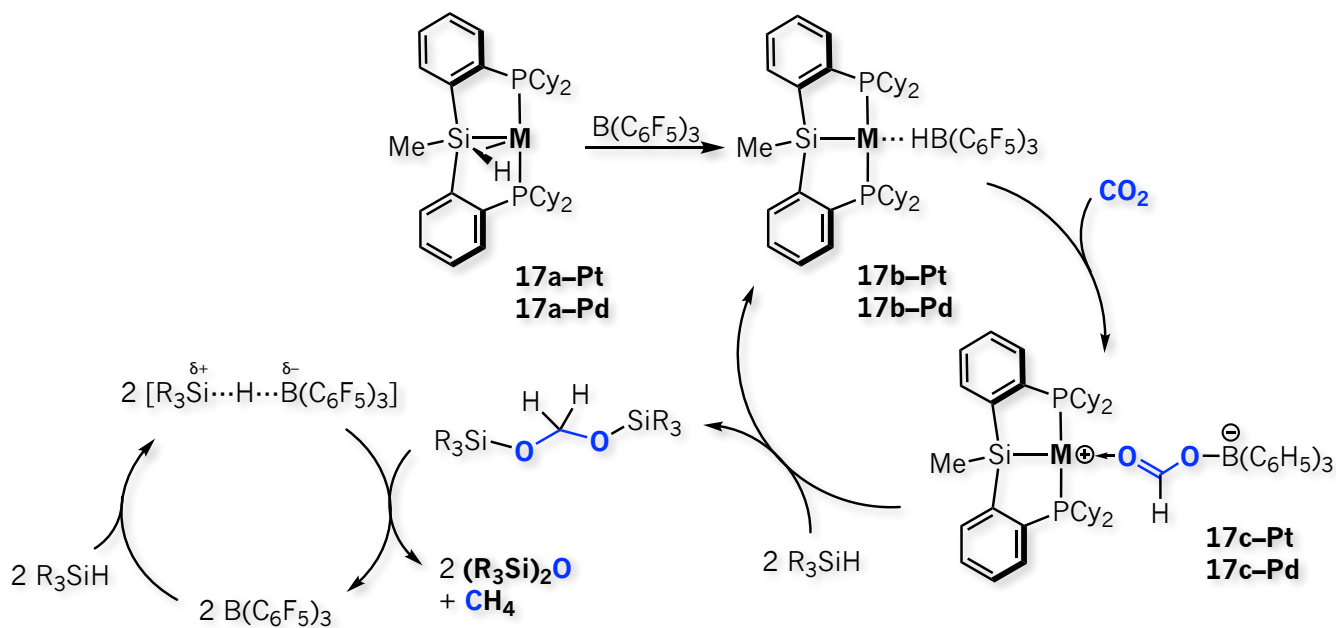
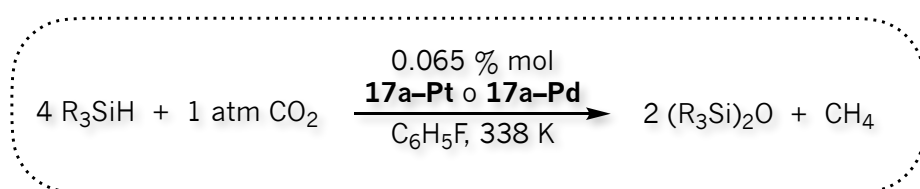


Esquema 1.21 Inserción de una molécula de H₂O en el enlace Pt-Si del complejo **16a-Pt**.

1.2.3.3 Reducción de CO₂

Reducción de CO₂ a CH₄ en presencia de trialquilsilanos. En general, los metales de transición del grupo 10 han sido más recurridos en sistemas catalíticos que contienen ligandos multidentados con esqueletos [PSiP] en la reducción del CO₂. Por el ejemplo, los complejos **17a-Pt** y **17a-Pd** mostrados en el **Esquema 1.22** catalizan la conversión de CO₂ a CH₄ con trialquilsilanos como agentes reductores en

presencia de $B(C_6F_5)_3$ en condiciones suaves.⁷⁰ Bajo las mismas condiciones de reacción el complejo **17a-Pt** es más activo que **17a-Pd**. La actividad catalítica disminuye al hacer uso del silano Et_3SiH estéricamente más impedido y el remplazo del borano $B(C_6F_5)_3$ por BPh_3 no proporciona evidencia de actividad catalítica. Con base en los reportes de la hidrosilación mediada por $B(C_6F_5)_3$, la autora postula la inserción del CO_2 en el enlace M-H de los complejos **17b-Pt** y **17b-Pd** dando lugar a la formación de los derivados **17c-Pt** y **17c-Pd**, respectivamente. Estos últimos reaccionan con 2 equivalentes del silano para volver a formar **17b-Pt** y **17b-Pd** acompañada de la formación de 1 equivalente del compuesto *bis*(silil)acetal. Finalmente, la reducción posterior del mismo da lugar a la formación de CH_4 y al compuesto *bis*(silil)éter.



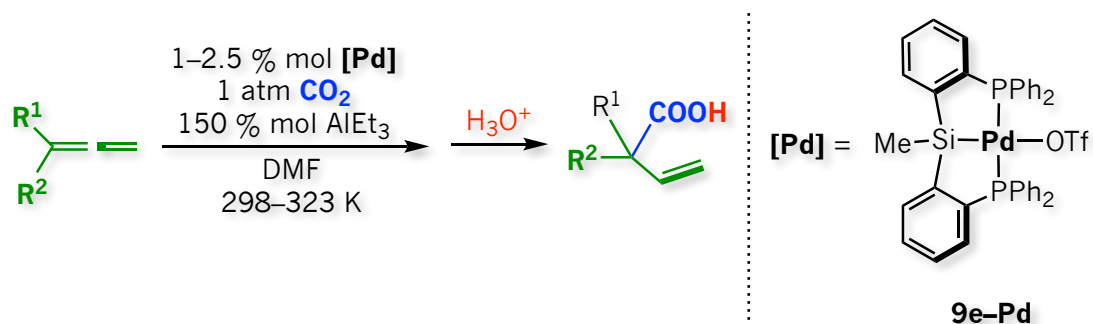
Esquema 1.22 Ciclo catalítico correspondiente a la reducción del CO_2 a CH_4 con trialquilsilanos en presencia de $B(C_6F_5)_3$ catalizada por los complejos **17a-Pt** y **17a-Pd**.⁷⁰

⁷⁰ Mitton, S. J.; Turculet, L. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15258–15262.

Capítulo 1

Síntesis de ácidos carboxílicos β,γ-insaturados a partir de alenos y CO₂. Takaya e Iwasawa reportan el uso del CO₂ como material de partida en la síntesis de productos altamente funcionalizados en condiciones suaves. Los autores muestran la adición reductiva del CO₂ a alenos⁷¹ y 1–3 dienos⁷² que produce ácidos carboxílicos β,γ-insaturados catalizada por el complejo **9e-Pd** mostrado en el **Esquema 1.23**. En general, las reacciones de carboxilación de alenos catalizadas por complejos de Ni y Pd conducen a los derivados de ácidos carboxílicos α,β-insaturados.⁷³ Y el uso de 1–3 dienos en el acoplamiento con el CO₂ se han evitado debido a la facilidad con la que dimerizan frente a complejos de Ni y Pd en estado de oxidación bajos.⁷⁴

La carboxilación de alenos en presencia de un exceso de AlEt₃ como agente reductor, es capaz de tolerar una diversidad de grupos funcionales tales como éteres, estéres, acetales, carbamatos y cetonas. Los autores sugieren que la formación del hidruro metálico **9b-Pd** mostrado anteriormente en el **Esquema 1.14** se forma durante el ciclo catalítico. Sin embargo, los mismos reportan que los intentos por aislarlo y caracterizarlo resultaron sin éxito. En vez de ello, se obtiene el complejo **9a-Pd** mostrado también en el **Esquema 1.14**.



Esquema 1.23 Síntesis de ácidos carboxílicos β,γ-insaturados a partir de la carboxilación de alenos catalizada por el complejo Pd-[PSiP] **9e-Pd**.⁷¹

Interesantemente, el grupo de investigación de Hazari reporta que en el intento por sintetizar y caracterizar el hidruro metálico **9b-Pd** obtiene el complejo de naturaleza dinuclear **9f-Pd** mostrado en **Esquema 1.24** con ambos átomos silicio pentacoordinados o hipervalentes.⁷⁵

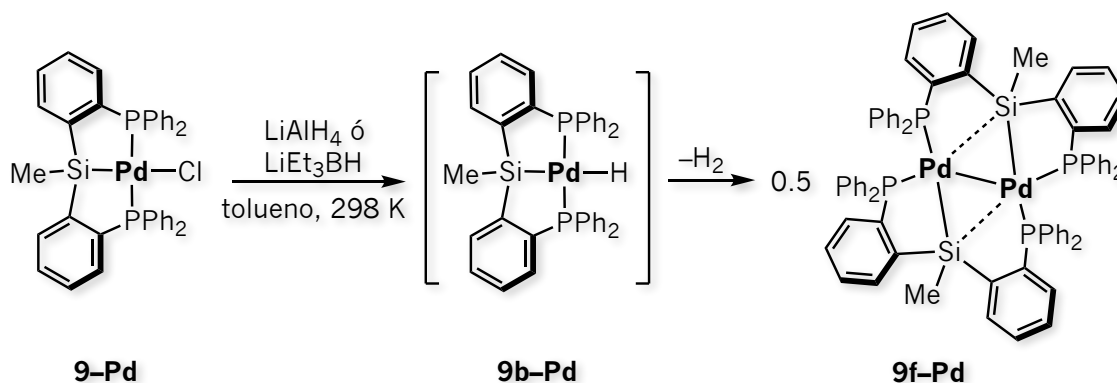
⁷¹ (a) Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15254–15255. (b) North, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4104–4105.

⁷² Takaya, J.; Sasano, K.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1698–1701.

⁷³ (a) Tsuda, T.; Yamamoto, T.; Saegusa, T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, C46 – C48. (b) Takimoto, M.; Kawamura, M.; Mori, M. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2599–2601. (c) Takimoto, M.; Kawamura, M.; Mori, M.; Sato, Y. *Synlett* **2005**, 2019–2022.

⁷⁴ (a) Sasaki, Y.; Inoue, Y.; Hashimoto, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 605–606. (b) Inoue, Y.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2375–2378.

⁷⁵ Nova, A.; Suh, H.-W.; Schmeier, T. J.; Guard, L. M.; Eisenstein, O.; Hazari, N.; Maseras, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1103–1108.



Esquema 1.24 Síntesis del complejo dinuclear **9f-Pd**.⁷⁵

Por el contrario, el hidruro metálico **18a-Pd** mostrado en el Esquema 1.25 con grupos ciclohexilo sobre los átomos de fósforo en vez de grupos fenilo como en el complejo **9b-Pd** es sintetizado y caracterizado a través de la RMN, difracción de rayos-X y estudio teórico por DFT.⁷⁶ El complejo **18a-Pd** también es activo en la carboxilación de alenos.⁷⁷ De hecho, bajo las mismas condiciones de reacción mostradas en el Esquema 1.23, el hidruro metálico **18a-Pd** es ligeramente mejor que el complejo **9e-Pd**.

Hidroboración de CO₂. El complejo **18a-Pd** también es activo en la reacción de hidroboración del CO₂⁷⁷ (Esquema 1.25). Cuando 2 % mol del mismo se emplea como catalizador frente a 1 atm de CO₂, 1 equivalente de 1,1-dimetilaleno y 150 % mol de HBpin en C₆D₆ a 323 K, se obtiene el compuesto HC(O)OBpin de manera cuantitativa. En este caso una molécula de CO₂ se inserta en el enlace Pd-H del complejo **18a-Pd** antes del aleno. Valores de TOF hasta de 60,000 h⁻¹ se obtienen al variar la cantidad del catalizador. Sin embargo, al remplazar el HBpin por el HBCat se observa una pérdida de la selectividad.

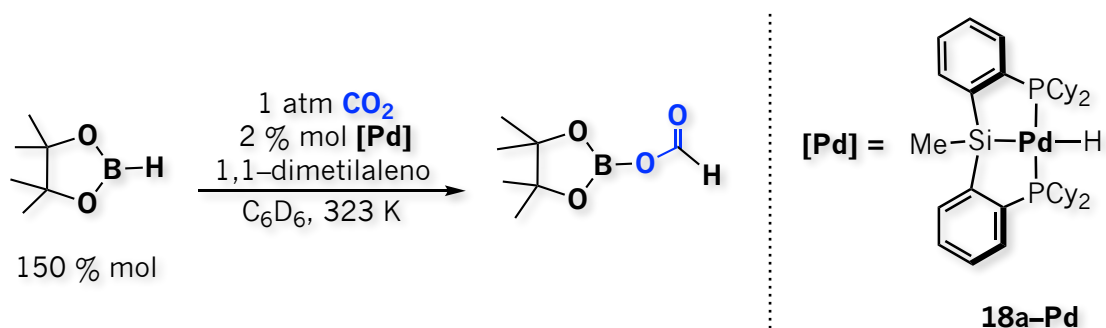
Por otro lado, los hidruros metálicos mostrados en el Esquema 1.26 con ligandos silil-*bis*(indolfosfinas) se obtienen a partir de la reducción de los derivados **19a-Ni**, **19a-Pd** y **19a-Pt** con NaEt₃BH.⁷⁸ Mientras que los complejos **19b-Pd** y **19b-Pt** existen como hidruros terminales M^{II}-H según la evidencia espectroscópica, el complejo **19b-Ni** existe como un equilibrio entre el hidruro terminal M^{II}-H y el aducto de N₂ de Ni⁰-η²(Si-H). La proporción de ambas especies varía de acuerdo a la naturaleza de coligandos neutros presentes (e.g. N₂) del disolvente y la temperatura.

⁷⁶ Suh, H.-W., Schmeier, T. J.; Hazari, N.; Kemp, R. A.; Takase, M. K. *Organometallics* **2012**, 31, 8225–8236.

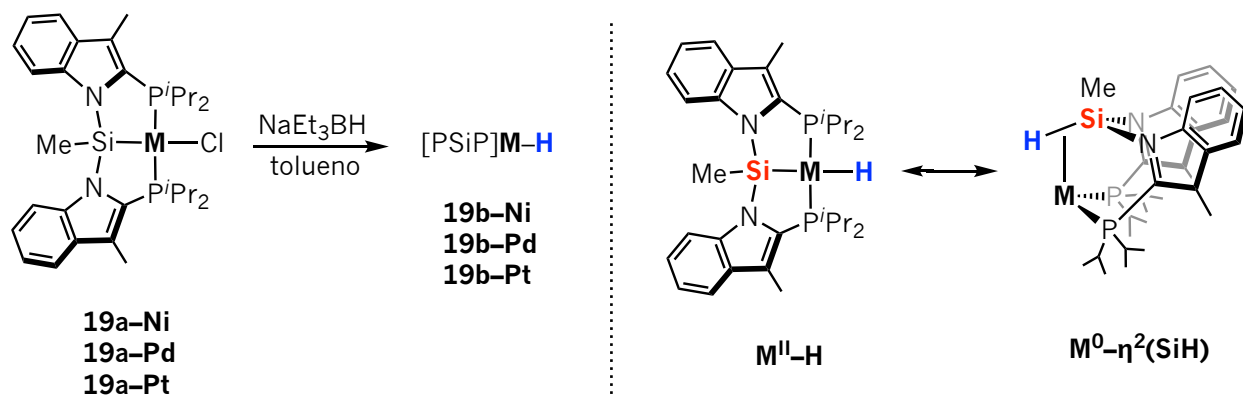
⁷⁷ Suh, H.-W.; Guard, L. M.; Hazari, N. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 3859–3872.

⁷⁸ Murphy, L. J.; Hollenhorst, H.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Lumsden, M. D.; Turculet, L. *Organometallics* **2017**, 36, 3709–3720.

Capítulo 1



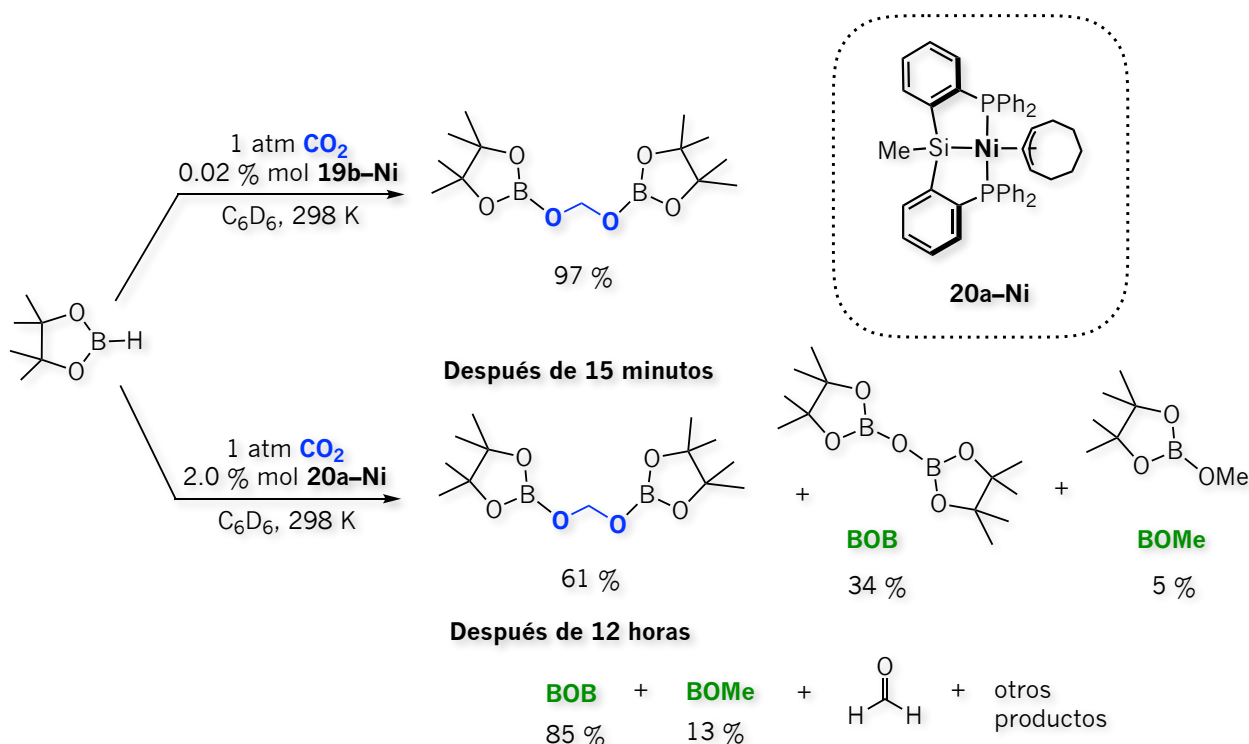
Esquema 1.25 Hidroboración del CO_2 catalizada por el complejo **18a-Pd** en presencia de HBpin.⁷⁷



Esquema 1.26 Síntesis de hidruros metálicos con ligandos silil-*bis*(indolfosfinas) y equilibrio entre derivados de hidruros terminales $\text{M}^{\text{II}}\text{-H}$ y derivados con enlaces “no-clásicos” $\text{M}^0\text{-}\eta^2(\text{SiH})$.⁷⁸

Los complejos **19b-Ni** y **19b-Pd** son activos en la catálisis de hidroboración de CO_2 frente a HBpin como agente reductor. A 1 atm de CO_2 , 0.2 % mol del catalizador, en benceno a 298 K se observa que el complejo **19b-Ni** da mejores resultados, produciéndose el compuesto *bis*(boril)acetal $(\text{pinBO})_2\text{CH}_2$ aislado en un rendimiento de reacción del 84 % y el cual aumenta hasta 97 % al aumentar el tiempo de reacción de 1 a 4 horas (**Esquema 1.27**). Esta selectividad es la más alta hasta el momento reportada.

Por ejemplo, Hazari informa que el sistema de Ni **20a-Ni** mostrado en el **Esquema 1.27** genera una variedad de productos borilados incluido el compuesto *bis*(boril)acetal $(\text{pinBO})_2\text{CH}_2$.^{57a} No obstante, con el tiempo 85 % del compuesto $(\text{pinB})_2\text{O}$, 13 % de pinBOMe, una cantidad de formaldehído sin cuantificar y otros productos sin identificar se observan en el medio de reacción.



Esquema 1.27 Hidroboración de CO_2 con HBpin catalizada por los complejos **19b-Ni** y **20a-Ni**.^{57a}

1.2.3.4 Borilación deshidrogenante de alquenos

La síntesis de diborilalquenos es atractiva debido a que representan bloques de construcción en la generación de moléculas más complejas a través de la formación de enlaces C-C vía reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. Una diversidad de métodos para la síntesis de estos compuestos se encuentran reportados en la literatura, sin embargo la mayoría involucran síntesis de varios pasos donde generalmente se requieren reactivos estequiométricos específicos. El método más general es la diborilación de alquinos catalizada por platino, sin embargo con este método se obtienen sólo los compuestos *cis* 1,2-diborilalquenos.⁷⁹

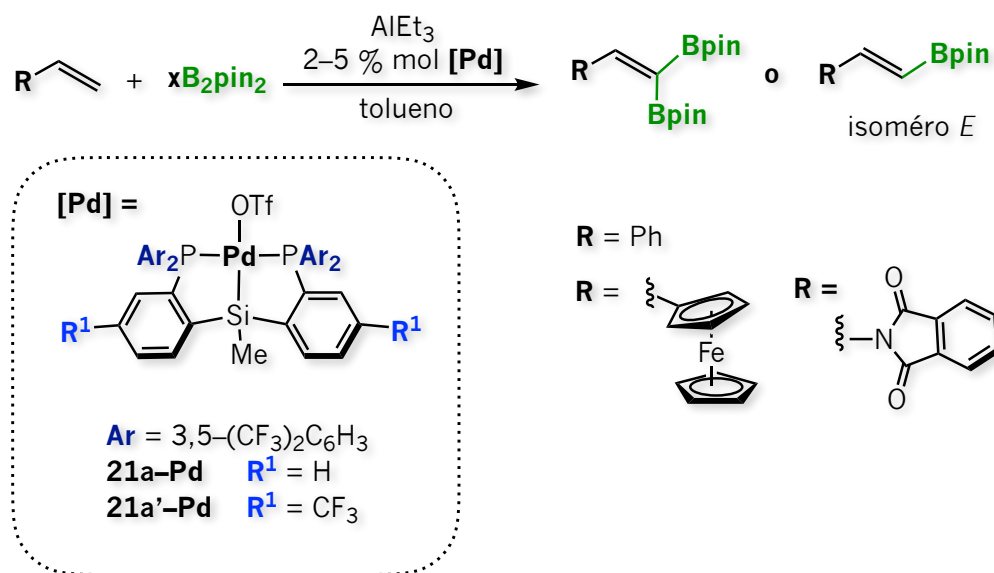
Iwasawa propone un sistema de Pd con un esqueleto robusto [PSiP] = $\text{SiMe}\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)(\text{p-R}^1)\}_2$ el cual es eficiente en la síntesis de los compuestos 1,1-, *trans* 1,2-, y 1,2-diborilalquenos a partir de alquenos⁸⁰ y 1,3-dienos;^{4d} y diboranos (**Esquemas 1.28 y 1.29**). La formación selectiva de di- y monoborilalquenos se obtiene con las condiciones apropiadas de reacción. Por ejemplo, el uso de estireno y B_2pin_2 en una proporción 1:2 frente a 2 % mol del complejo **21a-Pd** como catalizador, AlEt_3

⁷⁹ Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11018–11019.

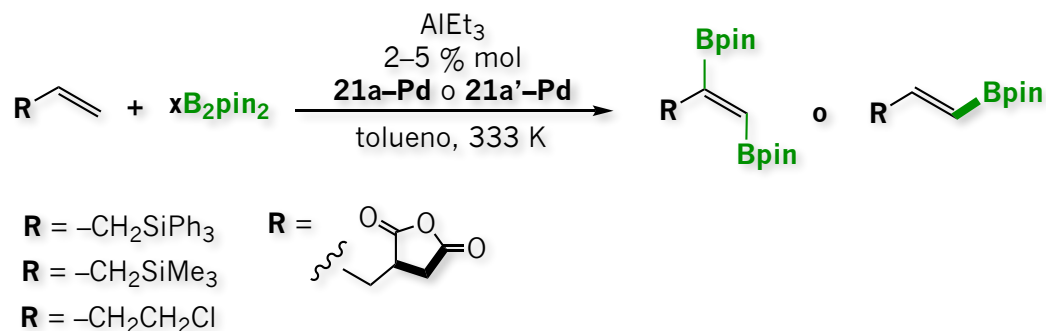
⁸⁰ Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12980–12983.

Capítulo 1

en tolueno a 298 K produce el compuesto 1,1-diborilalqueno en un rendimiento de reacción del 90 %. Sin embargo, cuando se emplea sólo 1 equivalente del diborano se observa la formación del producto (*E*)-monoborilado en un rendimiento de reacción del 92 % (**Esquema 1.28**). Por el contrario, con alquenos estéricamente menos impedidos, por ejemplo, el aliltrifenilsilano frente a 2 % mol del complejo **21a'-Pd** como catalizador se obtiene el *trans* 1,2-diborilalqueno en un rendimiento de reacción del 80 % (**Esquema 1.29**). En este caso también es posible obtener de manera selectiva el compuesto monoborilado a partir del uso de 1 equivalente del diborano.



Esquema 1.28 Síntesis selectiva de (*E*)-monoborilalquenos y/o 1,1-diborilalquenos a través de la borilación deshidrogenante de alquenos y diboranos catalizada por los complejos **21a-Pd** y **21a'-Pd**.⁸⁰

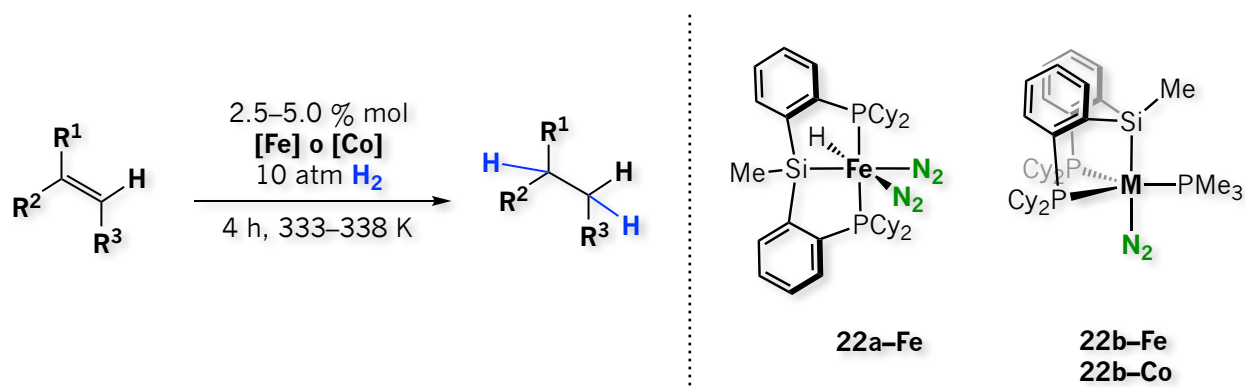


Esquema 1.29 Síntesis selectiva de monoborilalquenos y/o *trans* 1,2-diborilalquenos a través de la borilación deshidrogenante de alquenos y diboranos catalizada por los complejos **21a-Pd** y **21a'-Pd**.⁸⁰

Además, este método es eficiente en la transformación del cicloocteno dando lugar al compuesto *cis* 1,2-diborilcicloocteno el cual no es accesible a través de la diborilación catalizada por platino. La selectividad de estas reacciones se destaca ya que no se observa ninguno de los productos de hidroboração y/o hidrogenación del alqueno.

1.2.3.5 Hidrogenación de alquenos

Un ejemplo interesante respecto a la hidrogenación catalítica de alquenos es el sistema de Fe^{II} **22a-Fe**⁸¹ estabilizado por dos moléculas de N₂ mostrado en el **Esquema 1.30** ya que los sistemas de hierro que efectúan con éxito tal transformación química reportados en la literatura son escasos.⁸² Además, la química de complejos de Fe^{II} saturados con esqueletos [PSiP] está limitada a sólo cuatro reportes de la literatura incluyendo este de hidrogenación de alquenos.^{7b,83}



Esquema 1.30 Hidrogenación de alquenos catalizada por complejos de hierro y cobalto **22a-Fe**, **22b-Fe** y **22b-Co**, respectivamente, estabilizados por N₂.^{81,82}

El 1-octeno se hidrogena a 1-octano con un rendimiento de reacción del 98 % después de 4 horas cuando se emplea 5 % mol del complejo **22a-Fe** como catalizador, 10 atm de H₂ a 298 K. Con 1 atm de H₂, 5 % mol del catalizador a temperatura ambiente, es suficiente para obtener el 1-octano con un rendimiento de reacción del 99 % después de 18 horas. Este tiempo se reduce a 4 horas incrementando la temperatura a 338 K. La cantidad del catalizador puede ser reducida hasta 0.5 % mol dando lugar al hidrocarburo correspondiente en un rendimiento de reacción del 97 % después de 4

⁸¹ Murphy, L. J.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Lumsden, M. D. Turculet, L. *Organometallics*, Article ASAP, DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00807.

⁸² (a) Chirik, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1687–1695. (b) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794–13807. (c) Daida, E. J.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7474–7485. (d) Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Bill, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1470–1478. (e) Xu, R.; Chakraborty, S.; Bellows, S. M.; Yuan, H.; Cundari, T. R.; Jones, W. D. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2127–2135. (f) Ott, J. C.; Blasius, C. K.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3183–3191.

⁸³ (a) Wu, S.; Li, X.; Xiong, Z.; Xu, W.; Lu, Y.; Sun, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 3227–3237. (b) Imayoshi, R.; Nakajima, K.; Takaya, J.; Iwasawa, N.; Nishibayashi, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 3769–3778.

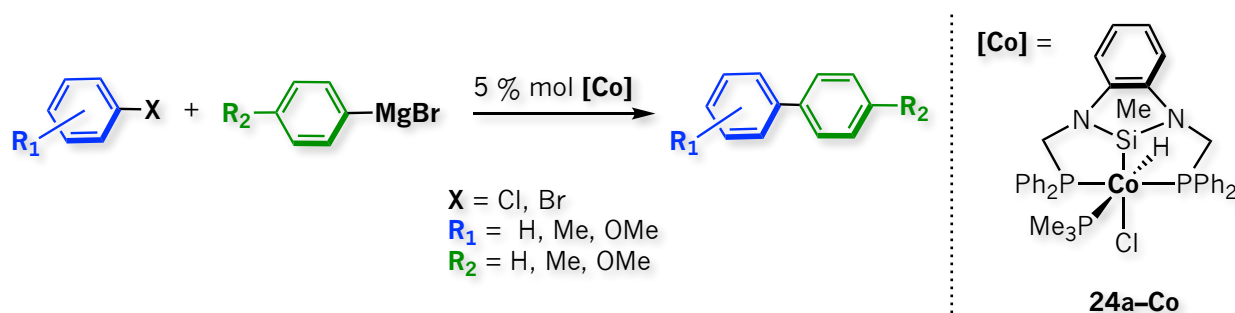
Capítulo 1

horas empleando 10 atm de H₂ a 338 K. Una variedad de alquenos tales como el *cis* y *trans* 4-octeno, *cis*-estilbeno, α -metilestireno y etilidenciclohexano se hidrogenan en buenos rendimientos de reacción a temperatura y presión moderadas (338 K y 10 atm de H₂). El complejo **22a-Fe** tolera grupos éster y éter donde no se requiere ningún tratamiento especial para prevenir la ruptura del enlace C-O.

Por otro lado, los complejos **22b-Fe** y **22b-Co** también son activos en la hidrogenación de alquenos. Sin embargo, cuando se emplea 5 % mol de **22b-Fe**, 10 atm de H₂ a 338 K se obtiene sólo el 35 % del 1-octano después de 4 horas. Por el contrario, bajo condiciones similares de reacción (2.5 % mol del catalizador, 10 atm de H₂, 333 K después de 4 horas) el complejo de cobalto **22b-Co** cataliza la hidrogenación del 1-octeno a 1-octano con un rendimiento de reacción del 96 %.⁸⁴

1.2.3.6 Acoplamiento C-C o reacción de Kumada

Complejos de metales de transición con sililligandos tridentados también han encontrado aplicación en una reacción tan relevante como lo es la reacción de Kumada. El hidruro de Co^{III} **24a-Co** con un esqueleto [PSiP] que a su vez está compuesto por un N-heterociclo mostrado en el **Esquema 1.31** es activo en el acoplamiento de una variedad de cloruros y bromuros de arilo frente a reactivos de Grignard.^{7b}



Esquema 1.31 Acoplamiento C-C o reacción de Kumada catalizada por el hidruro de Co^{III} **24a-Co**.^{7b}

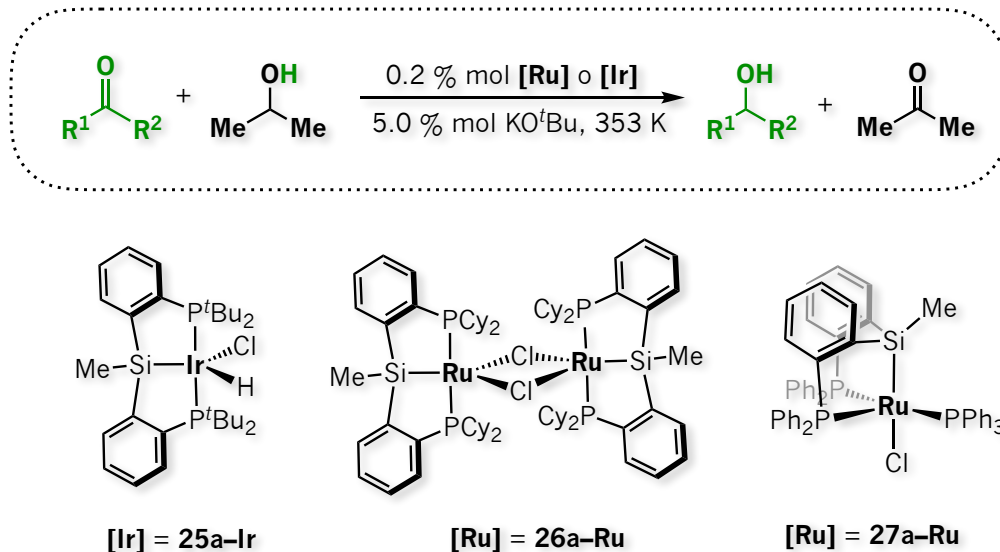
La actividad catalítica es superior en el acoplamiento C-C de bromuros de arilo comparada con la de cloruros de arilo cuando se emplea 5 % mol del catalizador. Además, las condiciones de reacción son más eficientes y los rendimientos de reacción son más altos (283 K, 24 horas y 70–88 % vs. 323 K, 48 horas y 65–84 %, respectivamente). Los rendimientos de reacción también son mayores en el caso de cloruros de arilo que contienen grupos H y Me en la posición 4 del fenilo que con el grupo OMe

⁸⁴ Murphy, L. J.; Ruddy, A. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Turculet, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4481–4493.

cuando se emplea 5 % mol del catalizador a una temperatura de 323 K, después de 48 horas en THF. El acoplamiento C–C de especies dihalogenadas también ocurre, sin embargo, los rendimientos de reacción son menores comparados con los de las especies monosustituidas.

1.2.3.7 Hidrogenación por transferencia de aldehídos y cetonas

La síntesis catalítica de alcoholes primarios y secundarios a través de la hidrogenación por transferencia de aldehídos y cetonas es una reacción más recurrida por sistemas de metales de transición con esqueletos [PSiP]. Por ejemplo, los sistemas de Ir^{III} **25a-Ir**^{6a} y Ru^{II} **26a-Ru** y **27a-Ru**,^{8b,85} mostrados en el **Esquema 1.32** son activos en la hidrogenación de cetonas empleando *i*PrOH como fuente de hidrógeno. Bajo condiciones similares de reacción, es decir 0.2 % mol del catalizador, 2.0–5.0 % mol de KO^tBu a una temperatura de 353 K, una variedad de cetonas diaromáticas, dialquílicas, y alquil aromáticas se reducen a los alcoholes secundarios correspondientes con rendimientos de reacción de moderados a excelentes (< 69 %). Los complejos de rutenio **26a-Ru** y **27a-Ru** son ligeramente más activos que el de iridio **25a-Ir**, siendo el derivado de Ru mononuclear **27a-Ru** el más activo de los tres. En todos los casos la hidrogenación de cetonas alquílicas es más rápida que las aromáticas.

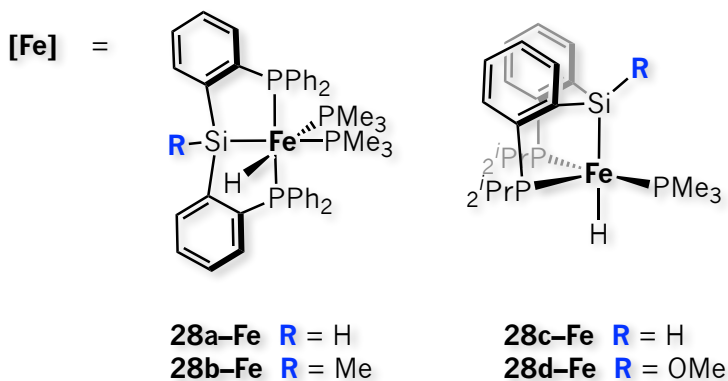
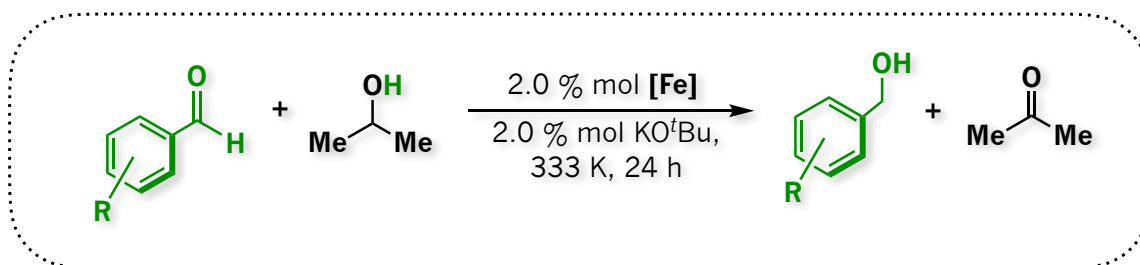


Esquema 1.32 Hidrogenación por transferencia de cetonas catalizada por complejos de Ir^{III} **25a-Ir**^{6a} y Ru^{II} **26a-Ru** y **27a-Ru**.^{8b,85}

⁸⁵ Li, Y.-H.; Ding, X.-H.; Zhang, Y.; He, W.-R.; Huang, W. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 15, 194–197.

Capítulo 1

Por otro lado, la síntesis de alcoholes primarios es posible gracias a la hidrogenación por transferencia de aldehídos catalizada por una serie de complejos de hierro **28a-Fe**, **28b-Fe**, **28c-Fe** y **28d-Fe** mostrados en el **Esquema 1.33**. El complejo **28d-Fe** con un grupo OMe sobre el átomo de silicio da mejores resultados. Una variedad de sustratos con diferentes grupos funcionales han sido transformados exitosamente a sus correspondientes alcoholes con rendimientos de reacción de moderados a excelentes después de 24 horas cuando se emplea 2.0 % mol del complejo **28d-Fe** como catalizador, 2.0 % mol de KO^tBu, ⁱPrOH a una temperatura de 333 K.^{8c} Derivados del benzaldehído con grupos electrodonadores y electroattractores, e incluso sustratos dihalogenados son transformados en buenos rendimientos de reacción. De hecho, aldehídos α,β -insaturados son selectivamente reducidos a alcoholes α,β -insaturados. Los rendimientos de reacción cuando se emplean los complejos **28a-Fe** y **28b-Fe** como catalizadores son menores comparados con los del complejo **28c-Fe**. El autor sugiere que debido a que los complejos hexacoordinados son más estables que los pentacoordinados se desempeñan mejor catalíticamente. También sugiere que el efecto estérico juega un papel importante ya que no se observa la reducción de cetonas bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en la reducción de aldehídos.



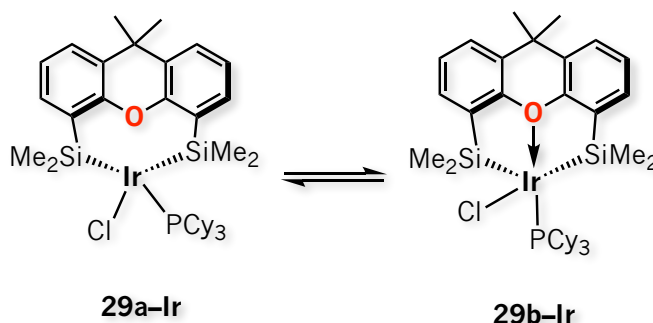
Esquema 1.33 Hidrogenación por transferencia de aldehídos catalizada por complejos de hierro **28a-Fe**, **28b-Fe**, **28c-Fe** y **28d-Fe**.^{8c}

1.2.4 Sistemas con esqueletos [SiOSi]

Sin lugar a dudas la química del ligando con esqueleto [SiOSi] = (9,9-dimetilxanteno-4,5-bis(dimetilsilano)) llamado “xantsil” hacia metales de transición ha sido más estudiada en comparación con el resto de *bis*-silil ligandos tridentados (e.g. [SiNSi] y [SiPSi]).⁸⁶ La coordinación del ligando “xantsil” genera complejos coordinativamente insaturados y centros metálicos ricos en densidad electrónica. Además, posee propiedades hemilábiles a través de la fácil disociación del átomo de oxígeno central y en consecuencia, se observa la coordinación del mismo de manera bidentada, $\kappa^2(\text{Si}, \text{Si})$ y/o tridentada $\kappa^3(\text{Si}, \text{O}, \text{Si})$. En las siguientes secciones se presentará la química de complejos de metales de transición con *bis*-silil ligandos tridentados que hasta el momento ha sido desarrollada.

1.2.4.1 Hemilábilidad del ligando “xantsil”

La coordinación y disociación del átomo de oxígeno del ligando “xantsil” reversible se observa en complejos de Ir^{III} estabilizados por la fosfina PCy₃. En el complejo insaturado de 14 electrones **29a-Ir** mostrado en el **Esquema 1.34** el *bis*-silil ligando se coordina a través de los átomos $\kappa^2(\text{Si}, \text{Si})$ en disolución, mientras que en el derivado de 16 electrones **29b-Ir** se coordina a través de los átomos $\kappa^3(\text{Si}, \text{O}, \text{Si})$.⁸⁷ No obstante, en estado sólido se aísla el complejo insaturado **29a-Ir**, donde la estructura cristalina revela una geometría tetraédrica en forma de balancín con la presencia de dos interacciones agósticas $\gamma\text{-C-H}$ provenientes de la PCy₃ significativamente debilitadas a causa de la presencia de los átomos de silicio *trans* a cada una de ellas.



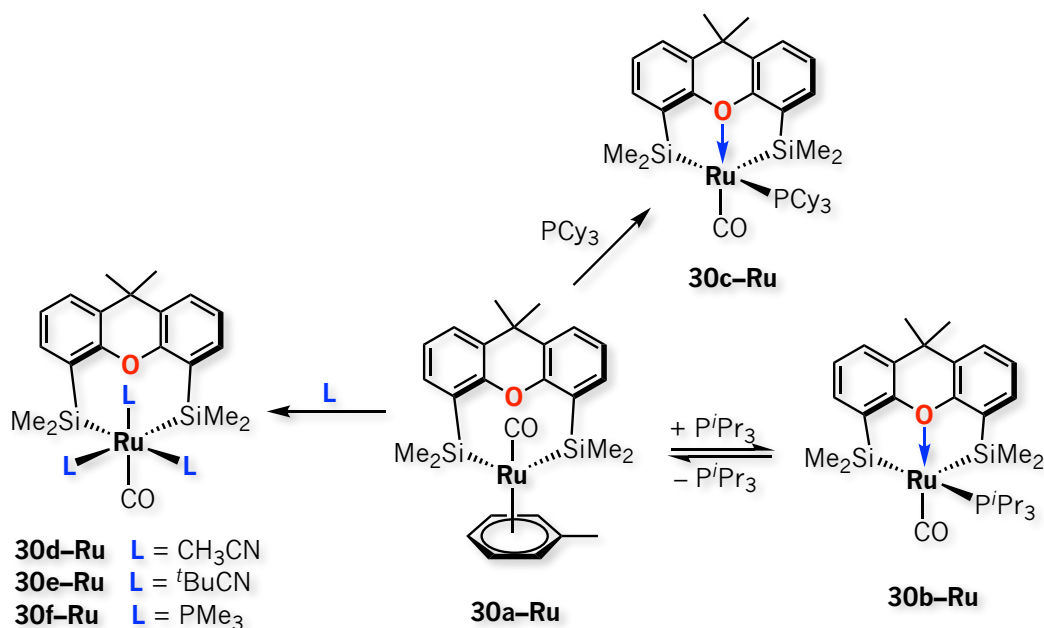
Esquema 1.34 Equilibrio dinámico en disolución de complejos de Ir^{III} con el *bis*-silil ligando “xantsil”.⁸⁷

⁸⁶ (a) Tobita, H.; Yamahira, N.; Ohta, K.; Komuro, T.; Okazaki, M. *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1155–1160. (b) Minglana, J. J. G.; Okazaki, M.; Tobita, H. *Chem. Lett.* **2002**, 406–407. (c) Komuro, T.; Begum, R.; Ono, R.; Tobita, H. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2348–2357. (d) Minglana, J. J. G.; Okazaki, M.; Hasegawa, K.; Luh, L.-S.; Yamahira, N.; Komuro, T.; Ogino, H.; Tobita, H. *Organometallics* **2007**, 26, 5859–5866.

⁸⁷ Komuro, T.; Furuyama, K.; Kitano, T.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 686–694.

Capítulo 1

En el complejo de rutenio **30a-Ru** mostrado en el **Esquema 1.35**, la sustitución del ligando arénico η^6 -tolueno por fosfinas voluminosas tales como P^iPr_3 y PCy_3 promueven la coordinación del átomo de oxígeno central del ligando “xanteno” dando lugar a la formación de complejos de Ru^{II} insaturados de 16 electrones **30b-Ru** y **30c-Ru**, respectivamente.⁸⁸ De manera análoga al complejo de iridio **29a-Ir** mostrado en el **Esquema 1.34**, el complejo **30c-Ru** el cual posee una geometría pirámide de base cuadrada con uno de los átomos de silicio en posición apical, se encuentra estabilizado por interacciones agósticas γ -C-H provenientes de la fosfina PCy_3 . Por el contrario, cuando el ligando arénico del complejo **30a-Ru** se sustituye por ligandos L estéricamente menos impedidos (e.g. CH_3CN , $tBuCN$ y PMe_3) se obtienen los complejos saturados **30d-Ru**, **30e-Ru** y **30f-Ru** con tres ligandos L en la esfera de coordinación.⁸⁹



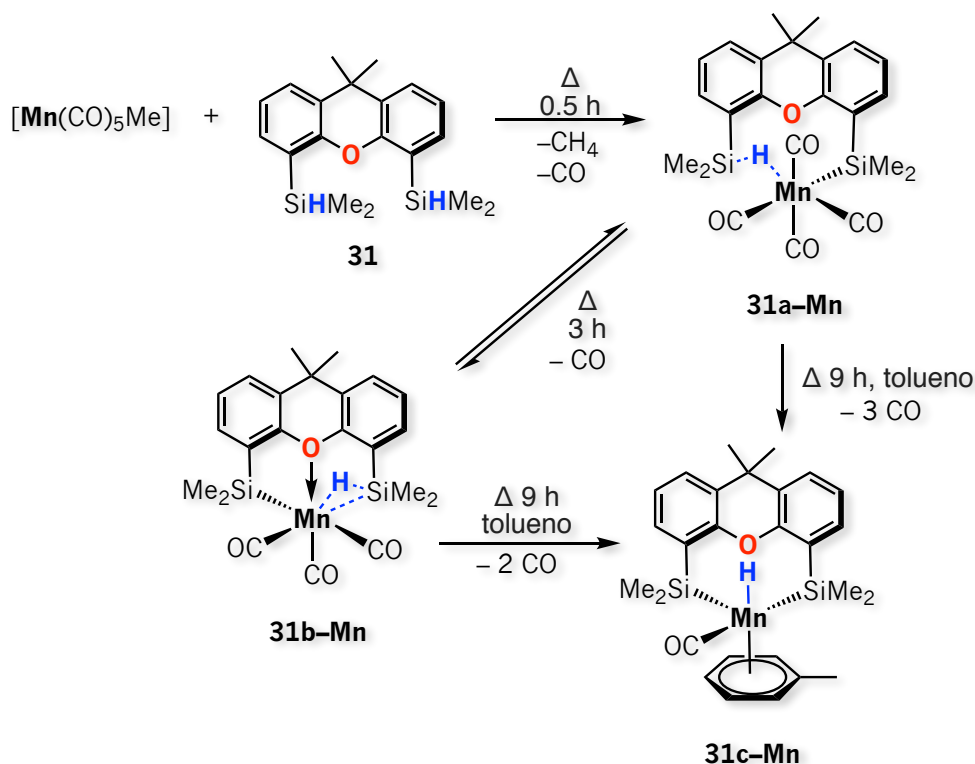
Esquema 1.35 Síntesis de complejos de Ru^{II} con el bis-silil ligando “xanteno”.^{88,89}

Otra serie de ejemplos interesantes son los carbonilos de manganeso mostrados en el **Esquema 1.36**. La pérdida de una molécula de CO del complejo tetracarbonilo de Mn^I **31a-Mn** promueve la coordinación del átomo de oxígeno del ligando “xanteno” al centro metálico dando lugar al complejo **31b-Mn**. Sin embargo, la sustitución de dos moléculas de CO del último por la coordinación de una molécula

⁸⁸ (a) Okazaki, M.; Yamahira, N.; Minglana, J. J. G.; Komuro, T.; Ogino, H.; Tobita, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 918–926. (b) Okazaki, Yamahira, N.; Minglana, J. J. G.; Tobita, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 4531–4533.

⁸⁹ Tobita, H.; Hasegawa, K.; Minglana, J. J. G.; Luh, L.-S.; Okazaki, M.; Ogino, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 2058–2060.

de tolueno promueve la adición oxidativa del enlace η^2 -(SiH) “no-clásico” generando un hidruro terminal y la disociación del átomo de oxígeno central del *bis*-silil ligando.⁹⁰



Esquema 1.36 Síntesis de carbonilos de manganeso con el *bis*-silil ligando “xantsil”.⁹⁰

Las estructuras cristalinas de los complejos **31a-Mn**, **31b-Mn** y **31c-Mn** revelan algunos aspectos interesantes. En el derivado **31a-Mn** con ambos átomos de silicio en disposición *cis* las distancias de enlace Mn-Si se encuentran de 2.4702(9) y 2.9646(9) Å congruentes con un enlace clásico Mn-Si y un enlace “no-clásico” η^1 -(SiH) respectivamente, el cual se confirma a través del ángulo conformado por los átomos Mn-H-Si de 132(2)°. Este ángulo se encuentra fuera del rango de interacciones “no-clásicas” 3c-2e y en consecuencia **31a-Mn** se describe como un complejo con una interacción agóstica Si-H donde el átomo de silicio se encuentra suficientemente distante del centro metálico excluyendo cualquier tipo de interacción. En el derivado **31b-Mn** el átomo de oxígeno del ligando “xantsil” se encuentra coordinado al centro metálico. Las distancias de enlace Mn-Si de 2.3942(5) y 2.6174(5) Å sugieren nuevamente un enlace clásico Mn-Si y un enlace “no-clásico” 3c-2e, respectivamente. El ángulo de enlace Mn-H-Si de 109.6(14)° es menos obtuso que el encontrado en el complejo **31a-Mn**, confirmando la naturaleza “no-clásica” 3c-2e. Finalmente, el complejo **31c-Mn** se

⁹⁰ Komuro, T.; Okawara, S.; Furuyama, K.; Tobita, H. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 774–776.

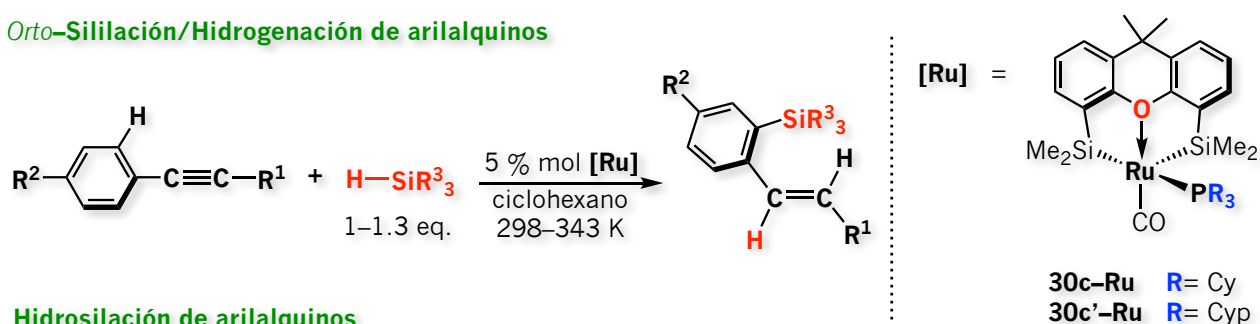
Capítulo 1

describe como un *bis*-silil hidruro de Mn^{III} con longitudes de enlace Mn–Si similares entre sí (2.4026(7) y 2.4069(7) Å) y congruentes para este tipo de enlaces. En disolución, el átomo de hidrógeno en los complejos **31a–Mn** y **31b–Mn** migra fácil y rápidamente según la espectroscopia RMN.

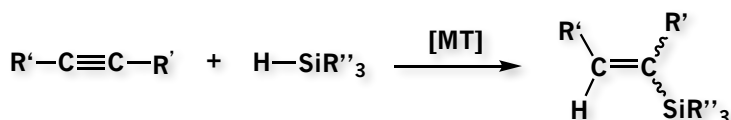
1.2.4.2 Activación de arilalquinos a través de reacciones en cascada y acopladas

Orto-sililación/Hidrogenación de arilalquinos. Los complejos de Ru^{II} **30c–Ru** y **30c'–Ru** estabilizados por ligandos carbonilo y fosfinas voluminosas catalizan la sililación de arilalquinos para dar lugar a la formación de compuestos (*E*)-arilquenos *orto*-sililados en condiciones suaves¹⁰ (**Esquema 1.37**).

Orto-Sililación/Hidrogenación de arilalquinos



Hidrosilación de arilalquinos

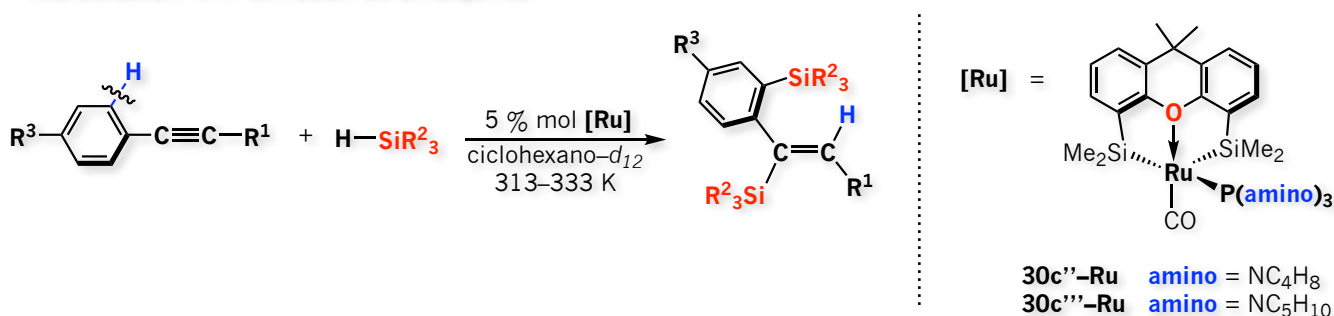


Esquema 1.37 Síntesis de (*E*)-arilquenos *orto*-sililados a través de la reacción acoplada *orto*-sililación/hidrogenación de arilalquinos catalizada por complejos de Ru^{II} **30c–Ru** y **30c'–Ru** e hidrosilación de alquinos catalizada por complejos de metales de transición.¹⁰

Los productos (*E*)-arilquenos *orto*-sililados se forman a través de la sililación selectiva en la posición *orto* del grupo aromático del alquino acoplada con una reacción de hidrogenación *trans* a través del triple enlace C≡C del mismo. En la reacción de sililación el triple enlace C≡C sirve como grupo director y como aceptor de hidrógeno. En contraste, la reacción de hidrosilación de alquinos catalizada por complejos de metales de transición resulta en la formación de compuestos (*E*)/(*Z*)-sililalquenos. Por lo tanto, la *orto*-sililación/hidrogenación de arilquinos catalizada por los complejos de Ru^{II} **30c–Ru** y **30c'–Ru** con el *bis*-silil ligando “xantsil” es un método atractivo con una alta economía atómica en la síntesis de arilalquenos *orto*-sililados sin la formación de productos secundarios.

Hidrosilación/Orto-sililación de arilalquinos. Por otro lado, el remplazo de las fosfinas por ligandos menos voluminosos y con una capacidad menor de donación electrónica (e.g. triaminofosfinas con anillos de 5 y 6 miembros) en los complejos **30c-Ru** y **30c'-Ru** da lugar a un nuevo curso de reacción. Los complejos **30c''-Ru** y **30c'''-Ru** catalizan la hidrosilación/*orto*-sililación de arilquinos para dar lugar a los derivados (*Z*)-2,α-*bis*(silil)estilbeno o (*Z*)-estireno junto con la formación de (*Z*)/(*E*)-arilalquenos como productos secundarios (**Esquema 1.38**). Los compuestos (*Z*)-2,α-*bis*(silil)estilbeno o (*Z*)-estireno se forman a través de la reacción en cascada de la hidrosilación *trans* del triple enlace C≡C del arilquino seguida de la *orto*-sililación del anillo aromático.⁹¹

Hidrosilación/*Orto*-Sililación de arilalquinos



Esquema 1.38 Síntesis de compuestos (*Z*)-2,α-*bis*(silil)estilbeno a través de la reacción en cascada de hidrosilación/*orto*-sililación de arilalquinos catalizada por complejos de Ru^{II} **30c''-Ru** y **30c'''-Ru**.⁹¹

1.2.5 Sistemas con esqueletos [SiNSi]

El único reporte que se encuentra en la literatura respecto de *bis*-silil ligandos con esqueleto [SiNSi] es el basado en la lutidina C₅H₃N(2,6-(CH₂SiMe₂H)₂) **32** mostrado en el **Esquema 1.39**, propuesto por el grupo de investigación de Tobita.⁹²

1.2.5.1 Interacciones "no-clásicas" 3c-2e [Si...C...M]

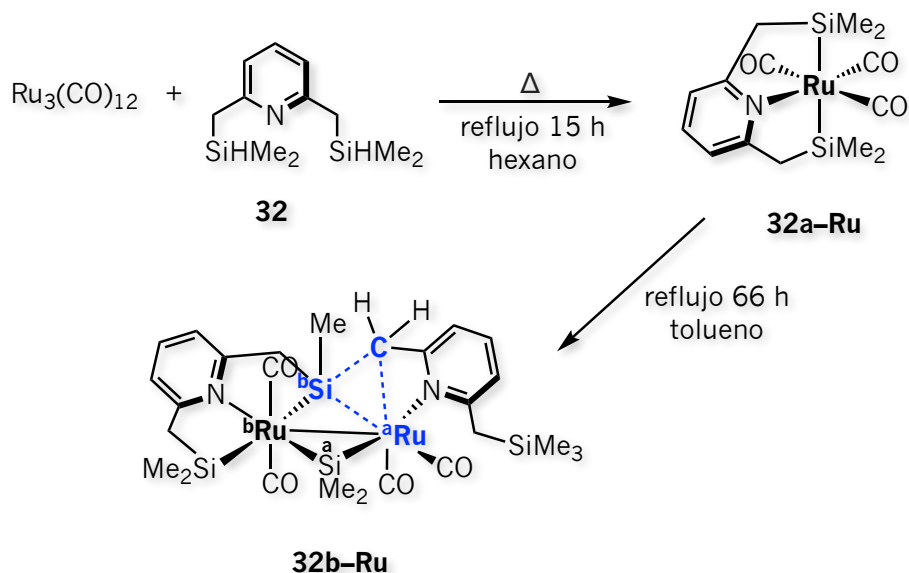
La reactividad del ligando **32** frente al precursor metálico Ru₃(CO)₁₂ después de irradiar con ondas ultrasónicas por unos minutos seguido de un reflujo de 15 horas en disolución de hexano genera el complejo de Ru^{II} **32a-Ru** con el esqueleto [SiNSi] coordinado de manera *meridional* y tres moléculas de CO en un ambiente octahédrico⁹² (**Esquema 1.39**). El reflujo prolongado del complejo **32a-Ru** da lugar al complejo dinuclear **32b-Ru** con un enlace 3c-2e [Si...C...Ru]. **32b-Ru** se compone de un

⁹¹ Kitano, T.; Komuro, T.; Ono, R.; Tobita, H. *Organometallics* **2017**, *36*, 2710–2713.

⁹² Komuro, T.; Tobita, H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1136–1137.

Capítulo 1

dimetil(silileno) simétrico que conecta a ambos centros metálicos ^aRu y ^bRu con un valor medio de longitud de enlace Ru–^aSi de 2.37 Å y cuatro carbonilos terminales, dos por cada centro metálico. La longitud de enlace ^aRu–^bRu de 2.9313(3) Å sugiere un enlace sencillo entre ambos metales. El átomo de silicio involucrado en la interacción “no-clásica” ^bSi une a ambos centros metálicos de manera asimétrica. La distancia de enlace ^aRu–^bSi es significativamente más larga que la longitud de enlace ^bRu–^bSi por ca. 0.34 Å (2.7900(9) vs. 2.4504(9) Å, respectivamente). Esta última es ligeramente más larga que la longitud de enlace ^bRu–Si en disposición *trans* (2.4504(9) vs. 2.4241(9) Å, respectivamente). La distancia de enlace ^aRu–C de 2.735(3) Å es considerablemente más corta que la suma (3.19 Å) del radio atómico de rutenio (1.34 Å) y el radio de van der Waals del carbono (1.85 Å), lo que confirma la presencia de una interacción 3c–2e [Si...C...Ru]. Por su parte, la distancia de enlace ^bSi–C es más larga que el resto de las longitudes de enlace Si–C de los grupos metileno de **32b–Ru** (1.942(3) vs. 1.900(4), 1.895(4) y 1.892(4) Å). Esta elongación se debe a la donación σ del enlace Si–C al centro metálico ^aRu.



Esquema 1.39 Síntesis de complejos de rutenio **32a–Ru** y **32b–Ru** con esqueletos [SiNSi].⁹²

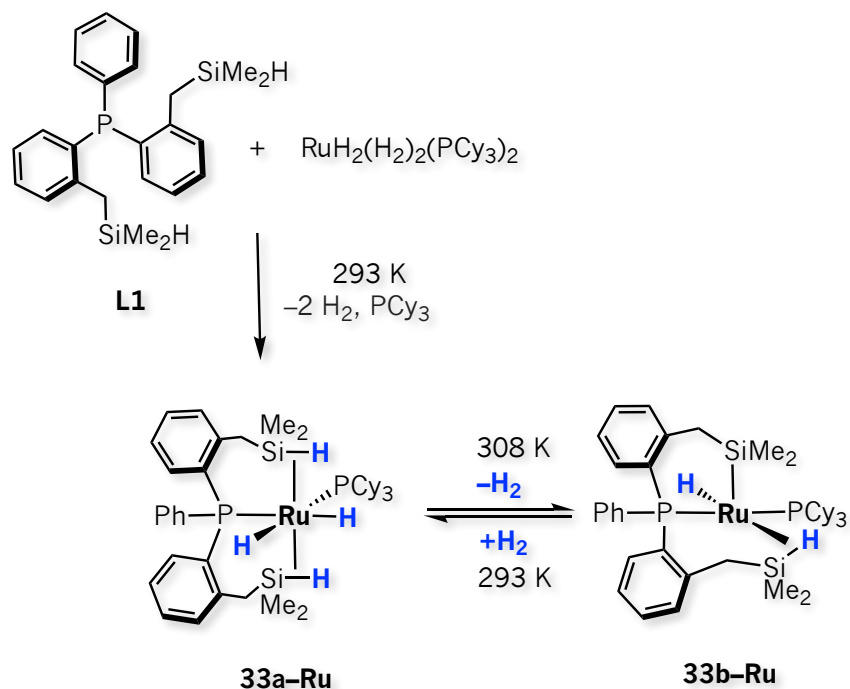
El estudio de interacciones "no-clásicas" como las que se han mostrado a lo largo de este capítulo, por ejemplo las de 3c–2e [Si...C...M] y/o [Si...H...M] por citar algunas, son importantes ya que usualmente están implicadas como especies intermediarias en una diversidad de ciclos catalíticos relevantes a nivel industrial y académico. Estas especies implican la ruptura de enlaces Si–C y Si–H por complejos de metales de transición y han atraído la atención debido a que llevan a cabo

transformaciones químicas que producen en muchos casos compuestos de alto valor agregado. Por lo tanto, el estudio de dichas interacciones desde un punto de vista fundamental es relevante para entender en detalle mecanismos de reacción por los cuales operan dichas transformaciones químicas y en algún momento mejorar la actividad catalítica.

1.2.6 Sistemas con esqueletos [SiPSi]

En el año 2013 nuestro grupo de investigación sintetizó y caracterizó el ligando dibencilsililfosfina $\text{PPh}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ con esqueleto [SiPSi] **L1** y estudió su reactividad hacia precursores de rutenio⁹³ (**Esquema 1.40**).

1.2.6.1 Interacciones "no-clásicas" 3c-2e [Si...H...M] en sistemas de rutenio



Esquema 1.40 Síntesis de complejos de Ru^{II} coordinados al ligando dibencilsililfosfina [SiPSi] **L1**.⁹³

La reactividad de **L1** frente al precursor metálico $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ da lugar a la formación del complejo saturado de Ru^{II} **33a-Ru** mostrado en el **Esquema 1.40** a través de la pérdida de dos moléculas de H_2 y el desplazamiento de una fosfina PCy_3 .⁹³ El ligando tridentado [SiPSi] **L1** se coordina

⁹³ Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Cuevas-Chávez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9798–9806.

Capítulo 1

a través del átomo de fósforo central y de manera agóstica a través de ambos enlaces Si–H, η^2 –(SiH). Ambos átomos de hidrógeno correspondientes a los enlaces agósticos así como ambos hidruros metálicos del complejo **33a–Ru** se encuentran en intercambio dinámico según la RMN de ^1H a temperatura variable. Además, la evidencia espectroscópica en disolución y en estado sólido sugieren la presencia de interacciones SISHA descritas en la sección 1.1.3 de este capítulo. Por otra parte, el complejo **33a–Ru** es capaz de perder una molécula H_2 para dar lugar a la formación del derivado de 16 electrones de Ru^{II} **33b–Ru** donde se observa que uno de los enlaces agósticos η^2 –(SiH) se mantiene, mientras que la adición oxidativa del otro sucede dando lugar a un enlace Ru–Si clásico y a un hidruro metálico. La interconversión de ambos complejos **33a–Ru** y **33b–Ru** es reversible a través de eliminación y coordinación de una molécula de H_2 a 308 y 293 K, respectivamente.

1.3 Complejos de metales de transición con estanil ligandos tridentados

Contrario a la química de complejos de metales de transición con silil ligandos multidentados, la química de complejos de transición con estanil y/o germil ligandos ha sido estudiada en menor medida y por tanto menos desarrollada a pesar de las características singulares que estos pueden conferir al centro metálico. El grupo de investigación de Nakazawa ha propuesto complejos de iridio y rodio con ligandos tetradentados $[\text{P}_3\text{Ge}]$ y $[\text{P}_3\text{Sn}]$ así como su reactividad posterior en reacciones de disociación y sustitución.⁹⁴ La coordinación de estos ligandos hacia el centro metálico ocurre a través de la activación de enlaces Ge–H y Sn–H, respectivamente, tal como toda la química que se ha presentado a lo largo de este capítulo con los silil ligandos. No obstante, la estrategia de algunos grupos de investigación respecto a la obtención de estanil complejos ha sido la activación de enlaces Sn–C ya que la disociación de enlace y la polaridad son menores que la del enlace Si–C (Sn–C: $D = 53$ kcal/mol, Si–C: 83 kcal/mol)⁹⁵ y en consecuencia ocurren con mayor facilidad.

1.3.1 Sistemas con esqueletos $[\text{PSnP}]$

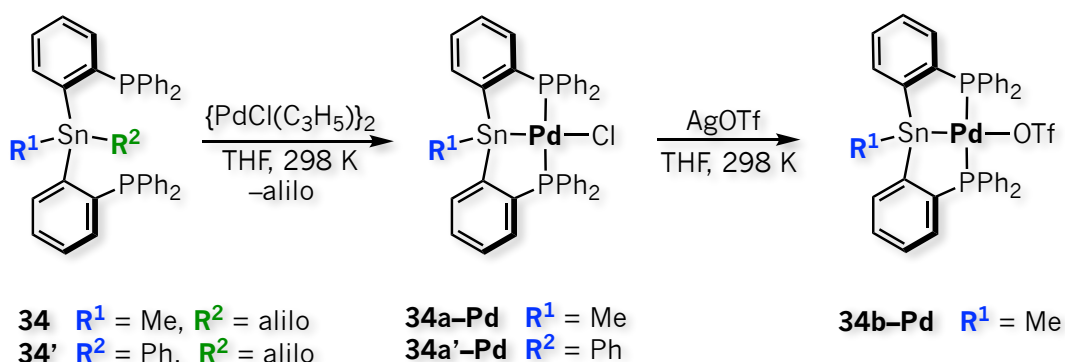
El grupo de investigación de Iwasawa reporta la síntesis y caracterización de estanilfosfinas tridentados con esqueletos $[\text{SnPSn}] = \text{SnMeR}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}_2$ **34** y **34'** mostrados en el **Esquema 1.41** y su coordinación hacia paladio, donde la formación de los mismos se da gracias a la facilidad del remplazo del ligando alilo.⁹⁶

⁹⁴ (a) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Organometallics* **2012**, 31, 2212–2218. (b) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8290–8296.

⁹⁵ J. Emsley, *The Elements*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1991**.

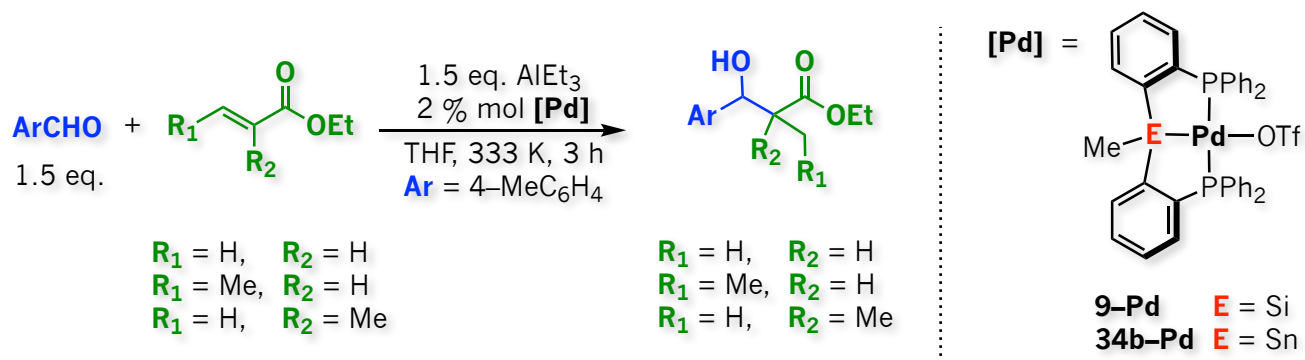
⁹⁶ Takaya, J.; Nakamura, S.; Iwasawa, N. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 967–969.

1.3.1.1 Reacción aldólica de ésteres α,β -insaturados y aldehídos



Esquema 1.41 Síntesis de complejos de Pd^{II} con ligandos estanilfosfinas [PSnP].⁹⁶

Los sistemas de paladio con ligandos estanilfosfinas [PSnP] **34a-Pd**, **34a'-Pd** y **34b-Pd** mostrados en el **Esquema 1.41** son análogos a los complejos **9-Pd** y **9e-Pd** con ligandos [PSiP] mostrados en la sección 1.2.3.3 de este capítulo. Los complejos **34b-Pd** y **9e-Pd** son activos catalíticamente en la reacción aldólica de ésteres α,β -insaturados y aldehídos (**Esquema 1.42**).



Esquema 1.42 Acoplamiento carbono-carbono de ésteres α,β -insaturados y aldehídos a través de la reacción aldólica catalizada por complejos de Pd^{II} con ligandos [PEP] E = Si, Sn.⁹⁶

El tratamiento del 4-metilbenzaldehído y acrilato de etilo frente a 1.5 equivalentes de AlEt₃, 2 % mol de **9e-Pd** o **34b-Pd**, en THF a 333 K da lugar a la formación del compuesto β -hidroxiéster en buenos rendimientos de reacción. Bajo las mismas condiciones de reacción el crotonato de etilo también es transformado al correspondiente producto de reducción aldólica. La diastereoselectividad de ambos productos de reacción es moderada y poco afectada por el elemento del grupo 14 en los

Capítulo 1

catalizadores (65:35 y 72:28 para **9e-Pd** y **34b-Pd**, respectivamente). Frente al metacrilato de etilo el complejo **34b-Pd** es más eficaz que el complejo **9e-Pd**, ya que el rendimiento de reacción del producto de la reducción aldólica es de 93 y 52 %, respectivamente.

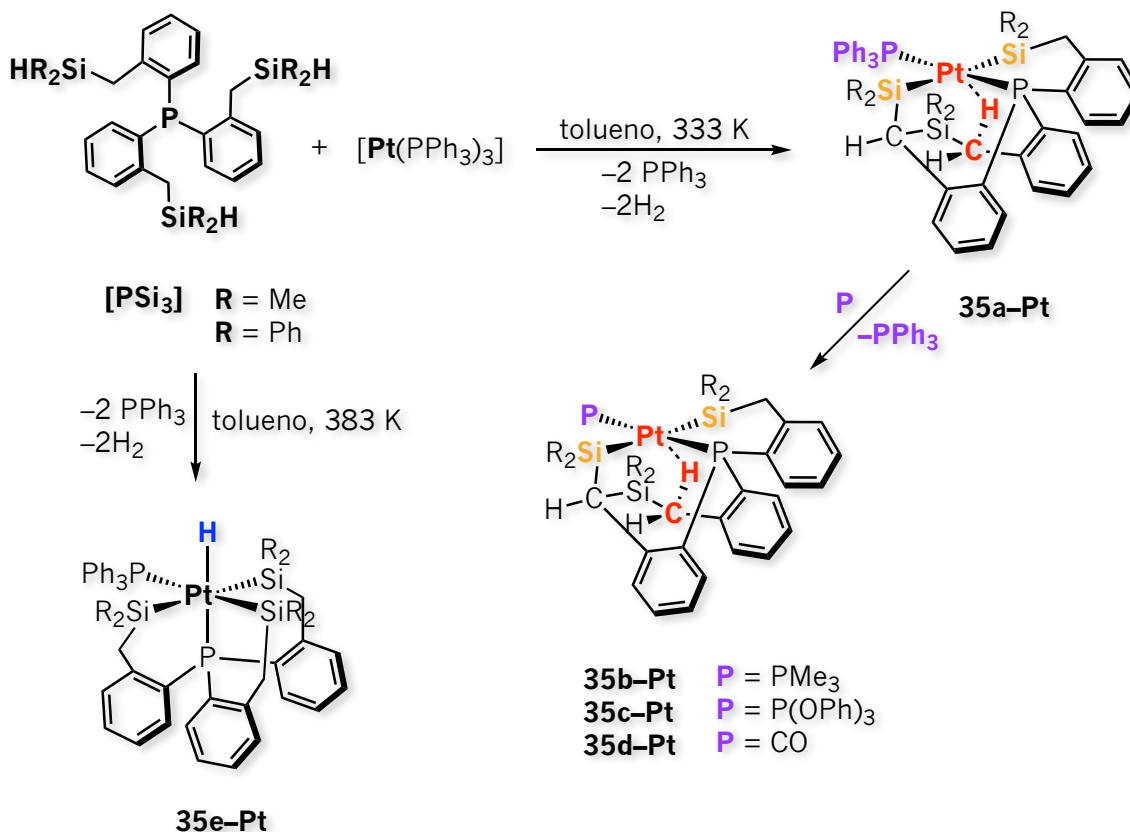
1.4 Desarrollo y motivación de la química en el grupo de investigación

Como ya se mencionó anteriormente en la sección 1.2.6 y 1.2.6.1, en el año 2013 nuestro grupo de investigación sintetizó y caracterizó un nuevo ligando tridentado con esqueleto [SiPSi] = PPh{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **L1** que posteriormente se empleó para estudiar la reactividad hacia el complejo de Ru^{II}, RuH₂(H₂)₂(PCy₃)₂ proporcionando resultados interesantes.⁹³ Desde entonces, nuestro grupo de investigación ha estado interesado en el estudio de ligandos multidentados tipo sililfosfina frente a metales de transición, principalmente los del grupo de platino. En particular, se ha centrado en la síntesis de sililfosfinas semirígidas incorporando de uno a tres átomos de Si por un átomo de P para dar lugar a sistemas *bis-*, *tri-* y *tetradentados*, es decir con esqueletos **[PSi]** = PPh₂(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H, **[SiPSi]** = PPh{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ y **[PSi₃]** = P{(o-C₆H₄)CH₂SiR₂H}₃.

La formación de complejos de Pt^{II}, *d*⁸, con una geometría cuadrada plana se obtiene a partir del ligando [PSi₃] frente a precursores de platino en bajo estado de oxidación, donde el ligando actúa como un ligando tridentado κ³(Si,P,Si) acompañada de la activación intramolecular de un enlace C–H del grupo metileno por el átomo de silicio del “tercer brazo” (**Esquema 1.43**).^{97,25}

La configuración *trans* de los átomos de silicio a pesar de su alta influencia *trans* en los complejos **35a-Pt**, **35b-Pt**, **35c-Pt** y **35d-Pt** es destacable, además de la interacción anagóstica C–H...Pt en la posición apical que estos establecen según la espectroscopia de RMN–multinuclear y la difracción de rayos–X. La variación sistemática del desplazamiento químico del átomo de hidrógeno implicado en la interacción anagóstica C–H...Pt observada en la RMN de ¹H, resulta de la capacidad π aceptora de los ligandos PPh₃, PMe₃, P(OPh)₃ y CO de 4.60, 4.57, 4.16 y 3.79 ppm en los complejos **35a-Pt**, **35b-Pt**, **35c-Pt** y **35d-Pt**, respectivamente.²⁵ El estudio teórico por DFT indica variaciones pequeñas en los orbitales frontera de dichos complejos en acuerdo con una naturaleza predominantemente electrostática. Por otra parte, cuando se replazan los grupos metilo por grupos fenilo en el ligando P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₃ frente al mismo precursor metálico de Pt se obtiene un hidruro de Pt^{IV} **35e-Pt** donde el esqueleto P{(o-C₆H₄)CH₂SiPh}₃ se coordina a través de los átomos κ⁴(Si, Si,P,Si) (**Esquema 1.43**).

⁹⁷ Cuevas–Chávez, C. A.; Zamora–Moreno, J.; Muñoz–Hernández, M. A.; Bijani, C.; Sabo–Etienne, S.; Montiel–Palma, V. *Organometallics* **2018**, *37*, 720–728.



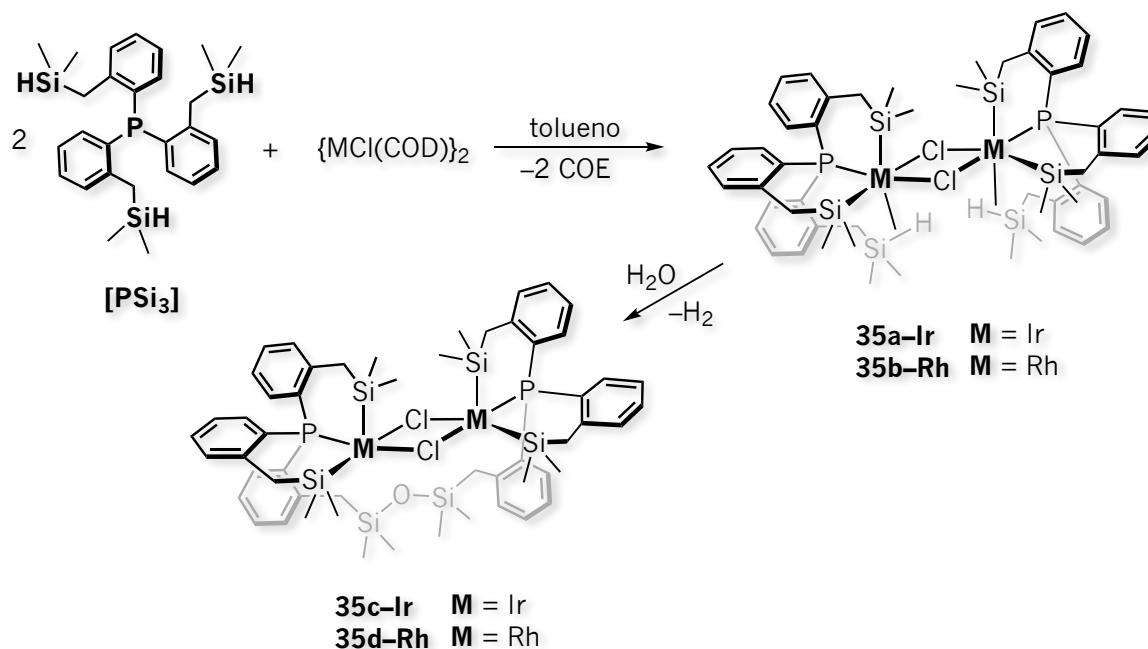
Esquema 1.43 Síntesis de complejos de Pt^{II}, d⁸ cuadrado planos **35a-Pt**, **35b-Pt**, **35c-Pt** y **35d-Pt**; e hidruro de Pt^{IV} **35e-Pt** a partir del ligando [PSi₃] frente al precursor de platino [Pt(PPh₃)₃].^{97,25}

Por otro lado, la formación de especies dinucleares M^{III} se observa a partir de la reactividad del ligando P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₃ frente a precursores de rodio e iridio en bajo estados de oxidación, donde el ligando se coordina de manera *tetra-* y *tridentada* según la exclusión total de trazas de agua⁹⁸ (**Esquema 1.44**). En ausencia de ellas se observa la formación de los complejos **35a-Ir** y **35b-Rh** con el ligando coordinado de manera *tetradentada*. Es decir, se observan dos enlaces M-Si clásicos y un enlace “no-clásico” de naturaleza agóstica M-η²-(SiH). Este último es más débil en el complejo de Rh, **35b-Rh** que en el complejo de Ir, **35a-Ir**. La constante de acoplamiento ¹J_{Si-H} = 149 Hz medida a temperatura baja correspondiente al complejo **35b-Rh** es más pequeña que la del ligando libre ¹J_{Si-H} = 189 Hz congruente con una interacción débil. No obstante, es más grande que la del complejo **35a-Ir** de ¹J_{Si-H} = 126 Hz congruente con una mayor activación del enlace Si-H. Por otro lado, la presencia de trazas de agua favorece la formación de los complejos **35c-Ir** y **35d-Rh** los cuales se caracterizan por un grupo

⁹⁸ Corona-González, M. V.; Zamora-Moreno, J.; Cuevas-Chávez, C. A.; Rufino-Felipe, E.; Mothes-Martin, E.; Coppel, Y.; Muñoz-Hernández, M. A.; Vendier, L.; Flores-Alamo, M.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S.; Montiel-Palma, V. *Dalton. Trans.*, **2017**, 46, 8827-8838.

Capítulo 1

siloxano puente que se forma a partir de la ruptura de los enlaces Si-H de los complejos **35a-Ir** y **35b-Rh**.



Esquema 1.44 Síntesis de complejos de Ir^{III} y Rh^{III} con enlaces agósticos M- η^2 -(SiH) **35a-Ir** y **35b-Rh**; y siloxanos puente **35c-Ir** y **35d-Rh** a partir del ligando **[PSi₃]** frente a los precursores metálicos $\{MCl(COD)\}_2$.⁹⁸

Más recientemente, nuestro grupo de investigación empezó a proponer ligandos multidentados con esqueletos semejantes a los de las sililfosfinas **[PSi]**, **[SiPSi]** y **[PSi₃]** remplazando el átomo de silicio por estaño.

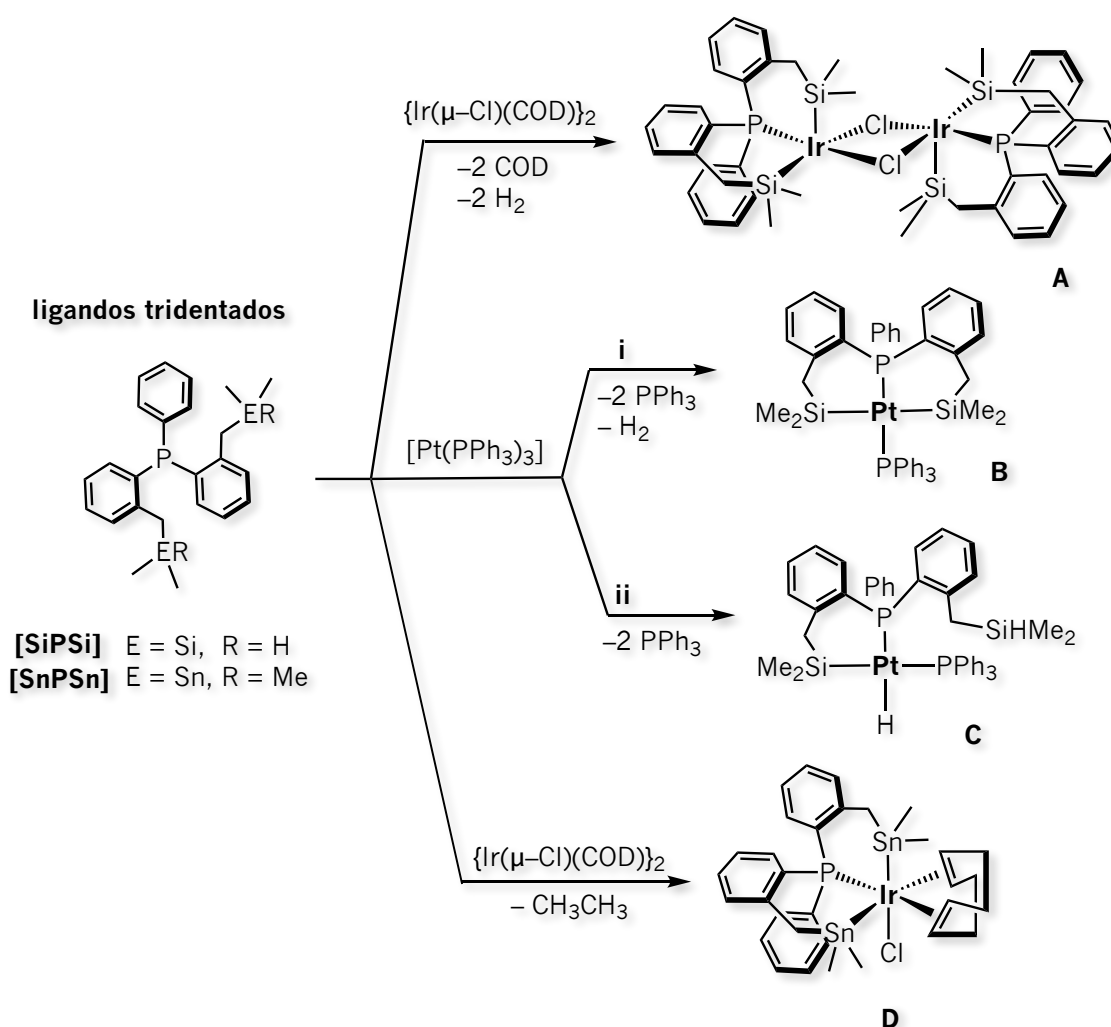
En este contexto, la química que se ha desarrollado en este trabajo y que se presenta en los siguientes capítulos trata particularmente sobre el ligando $[SiPSi] = PPh\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H\}_2$ **L1** frente a precursores metálicos de iridio y platino en bajo estado de oxidación con el fin de obtener silil complejos y sobre la síntesis y caracterización de un nuevo ligando tridentado con esqueleto $[SnPSn] = PPh\{(o-C_6H_4)CH_2SnMe_3\}_2$ análogo al ligando **L1** y su coordinación hacia iridio. De acuerdo a la vasta cantidad de ejemplos de reacciones catalíticas de relevancia industrial y académica presentados a lo largo de este capítulo, se espera que los complejos sintetizados y caracterizados en este trabajo se empleen en un futuro en alguna transformación química que permita obtener compuestos de alto valor agregado.

II. Hipótesis



II. Hipótesis

Los ligandos dibencilsililfosfina [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄CH₂)SiMe₂H}₂ **L1** y dibencilstanilfosfina [SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄CH₂)SnMe₃}₂ **L2** reaccionarán frente a precursores de iridio y platino en bajo estados de oxidación para formar compuestos en los que el ligando se coordine de forma tridentada a través de los átomos de fósforo, silicio y estaño, es decir $\kappa^3\text{-(Si,P,Si)}$ y $\kappa^3\text{-(Sn,P,Sn)}$, respectivamente. Se prevé que la coordinación de los mismos a los centros metálicos conferirá una alta densidad electrónica preparándolos para la activación de moléculas pequeñas. La formación de nuevos complejos de iridio y platino con ligandos **L1** y **L2** se favorecerán gracias a la activación de los enlaces Si-H y Sn-C, respectivamente.



Hipótesis esquematizada de los ligandos [SiPSi] **L1** y [SnPSn] **L2** frente a precursores de iridio y platino en bajo estados de oxidación.

III. Objetivos



III. Objetivos

i. *Objetivo general*

Extender el estudio de la química de los ligandos tridentados dibencilsililfosfina [SiPSi] = $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ **L1** y dibencilestanilfosfina [SnPSn] = $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SnMe}_3\}_2$ **L2** con complejos de iridio y platino, y examinar sus propiedades químicas y estructurales a través de la RMN-multinuclear y difracción de rayos-X.

ii. *Objetivos particulares*

- Estudiar la reactividad del ligando dibencilsililfosfina [SiPSi] **L1** hacia precursores insaturados de iridio y platino, $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$ y $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, respectivamente.
- Estudiar la reactividad de los nuevos complejos frente a moléculas pequeñas (H_2 , CO , C_2H_4 , HBpin) y ligandos con diferentes propiedades químicas donadores y aceptoras (ligandos nitrogenados: piridina, acetonitrilo, benzonitrilo; fosfinas: PPh_3 , PCy_3 ; y fosfitos: $\text{P}(\text{OEt})_3$).
- Implementar una metodología sintética óptima para la obtención del ligando dibencilestanilfosfina [SnPSn] = **L2**
- Estudiar la reactividad del ligando dibencilestanilfosfina [SnPSn] = **L2** con el precursor insaturado de iridio $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$.
- Plantear mecanismos de reacción, que permitan explicar la formación de los nuevos complejos obtenidos sustentados en evidencias espectroscópicas y/o experimentales.

CAPÍTULO 2:
Complejos de platino con ligandos
[SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂

2.1 Introducción

El estudio de sistemas moleculares Pt–Si ha sido de gran interés debido a que han mostrado ser excelentes catalizadores en la producción de compuestos organosililados de valor agregado. Tales procesos catalizados se llevan a cabo a través de reacciones de hidrosilación y sililación deshidrogenante por citar algunos ejemplos, siendo ambas relevantes a nivel industrial.¹ Debido a la alta influencia *trans* que ejerce el átomo de silicio y su excepcional capacidad σ donadora, la mayoría de complejos cuadrado planos de Pt^{II} formulados como [Pt(SiR₃)₂(PR'₃)₂] prefieren una disposición *cis*. Un buen número de ejemplos publicados en la literatura manifiestan esta preferencia, desde los primeros reportes de Eaborn;² comparados con aquellos que poseen una geometría *trans*. Sin embargo, existen algunos reportes donde informan complejos de platino con átomos de silicio en disposición *trans*.³ Estos se muestran en la **Figura 2.1**.

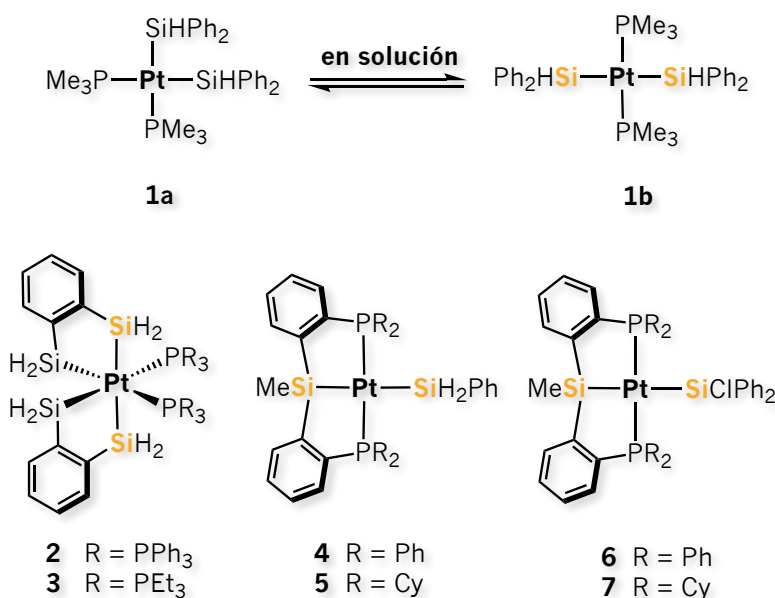


Figura 2.1 Complejos de platino con ligandos silanos y sililfosfinas, enfatizando la disposición *trans* de los átomos de silicio.^{3a,b,c,d,e}

¹ (a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., **1989**; Vols. 1 and 2. (b) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11291–11435.

² Por citar algunos ejemplos: (a) Chatt, J.; Eaborn, C.; Kapoor, P. N. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 0, 881–884. (b) Chatt, J.; Eaborn, C.; Ibekwe, S. D.; Kapoor, P. N. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 0, 1343–1351. (c) Holmes–Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Cameron, T. S.; Jochem, K. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 0, 937–939. (d) Grundy, S. L.; Holmes–Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Williams, M. A. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3333–3337. (e) Ozawa, F.; Kamite, J. *Organometallics* **1997**, 17, 5630–5639.

³ (a) Kim, Y.–J.; Park, J.–I.; Lee, S.–C.; Osakada, K.; Tanabe, M.; Choi, J.–C.; Koizumi, T.–a.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1999**, 18, 1349–1352. (b) Osakada, K.; Tanabe, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1887–1898. (c) Shimada, S.; Tanaka, M.; Honda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8289–8290. (d) Shimada, S.; Tanaka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 991–1011. (e) Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2009**, 28, 5122–5136. (f) Lee, Y.–J.; Bae, J.–Y.; Kim, S.–J.; Ko, J.; Choi, M.–G.; Kang, S. O. *Organometallics*, **2000**, 19, 5546–5548. (g) Lee, Y.–J.; Lee, J.–D.; Kim, S.–J.; Keum, S.; Ko, J.; Suh, I.–H.; Cheong, M.; Kang, S. O. *Organometallics*, **2004**, 23, 203–214. (h) Cuevas–Chávez, C. A.; Zamora–Moreno, J.; Muñoz–Hernández, M. A.; Bijani, C.; Sabo–Etienne, S.; Montiel–Palma, V. *Organometallics* **2018**, 37, 720–728. (i) Zamora–Moreno, J.; Murillo, F.; Muñoz–Hernández, M. A.; Grellier, M.; Pan, S.; Jalife, S.; Merino, G.; Sabo–Etienne, S.; Montiel–Palma, V. *Organometallics* **2018**, 37, 3581–3587.

Capítulo 2

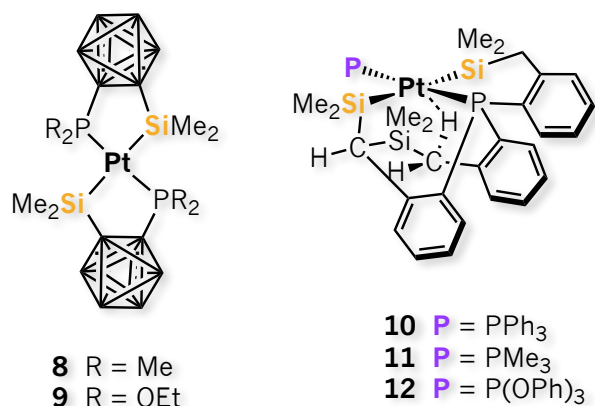


Figura 2.1 Complejos de platino con ligandos silanos y sililfosfinas, enfatizando la disposición *trans* de los átomos de silicio.^{3f,g,h,i}

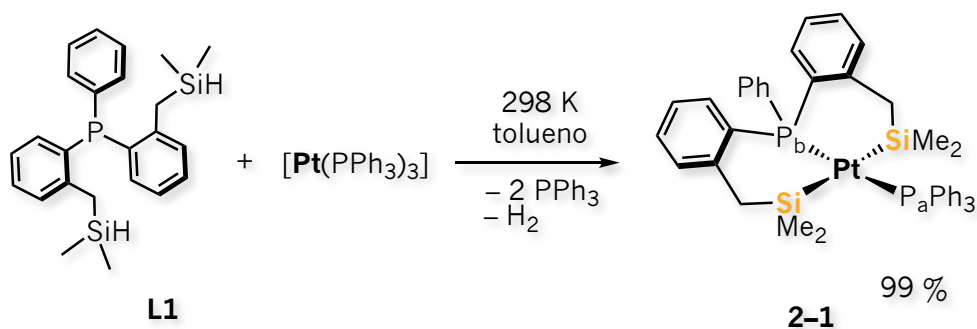
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la coordinación del ligando [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **L1** hacia un precursor de Pt⁰, que da lugar a la formación de un complejo de Pt^{II} *d*⁸ *trans*-[Pt(SiPSi)(PPh₃)] **2-1** con una geometría cuadrada plana. Posteriormente, se presenta la reactividad del complejo **2-1** hacia moléculas pequeñas, tales como H₂, CO, C₂H₂ y HBpin; y P(OEt)₃.

2.2 Síntesis y caracterización del complejo *trans*-[Pt(SiPSi)(PPh₃)]

[SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **2-1**

2.2.1 Análisis en disolución del complejo **2-1**

La reacción equimolar del ligando [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **L1** frente al precursor metálico [Pt(PPh₃)₃] en tolueno o benceno a temperatura ambiente, conduce a la formación cuantitativa del complejo de Pt^{II} *trans*-[Pt(SiPSi)(PPh₃)] **2-1** como un sólido amarillo (**Esquema 2.1**).



Esquema 2.1 Síntesis del complejo de Pt^{II} [Pt(SiPSi)(PPh₃)] **2-1**.

L1 se coordina al centro metálico a través de los átomos $\kappa^3-(Si,P,Si)$ de manera *meridional* desplazando dos moléculas de PPh_3 del precursor de Pt^0 para dar lugar al complejo de Pt^{II} cuadrado plano **2-1**. La reacción libera H_2 el cual se observa físicamente como un burbujeo que se confirma posteriormente a través de la RMN de 1H como una señal centrada en 4.46 ppm en C_6D_6 .⁴

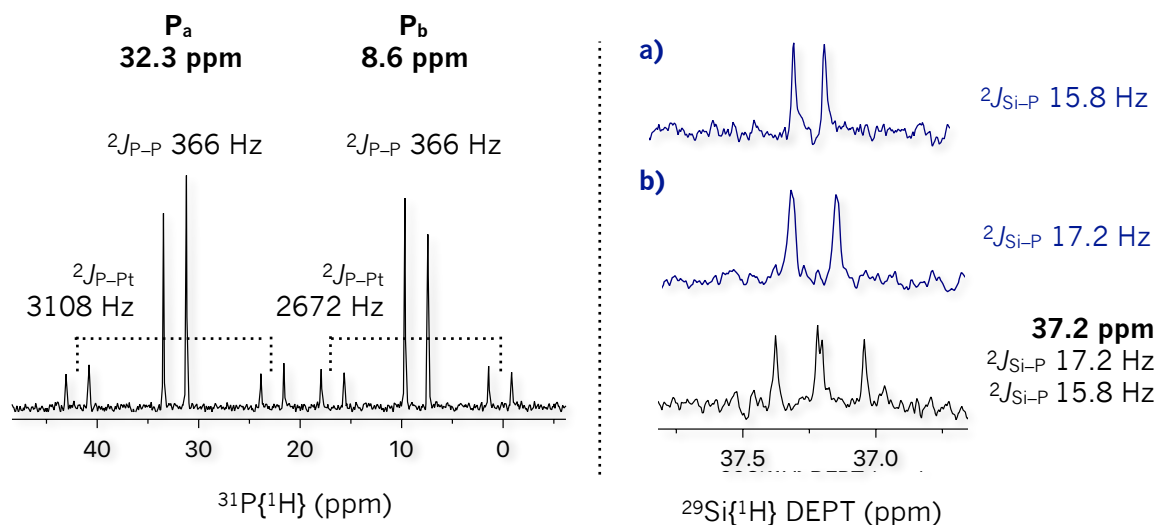


Figura 2.2 Espectros de RMN correspondientes al complejo **2-1**. Izquierda: $^{31}P\{^1H\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6). Derecha: $^{29}Si\{^1H\}$ DEPT (99.4 MHz, 298 K, C_6D_6). **a)** $^{29}Si\{^1H\}$ $\{^{31}P\}$ sel: 8.6 ppm y **b)** $^{29}Si\{^1H\}\{^{31}P\}$ sel: 32.3 ppm.

El complejo **2-1** se caracteriza por un sistema AX de dobletes centrados en 8.6 y 32.3 ppm en el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ mostrado en la **Figura 2.2**. Ambas señales poseen una constante de acoplamiento $^2J_{P_a-P_b} = 366$ Hz congruente con el arreglo *trans* de ambos átomos de fósforo. La señal a menor frecuencia corresponde al átomo de fósforo P_b , mientras que la señal a mayor frecuencia corresponde al átomo de fósforo P_a , provenientes del esqueleto $[SiPSi]$ y la fosfina PPh_3 del complejo **2-1**, respectivamente. Ambas señales están flanqueadas por satélites de platino correspondientes al núcleo de ^{195}Pt de abundancia 33.8 % y espín nuclear $I = 1/2$. Por lo tanto, se observan constantes de acoplamiento $^1J_{P-Pt} = 2672$ y 3108 Hz respectivamente, congruentes con un estado de Pt^{II} . De manera general, las constantes de acoplamiento $^1J_{P-Pt^{IV}} \leq ^1J_{P-Pt^{II}} \leq ^1J_{P-Pt^0}$, de las cuales se observan valores de 1086–2074 Hz para complejos de Pt^{IV} , de 1686–5859 Hz para complejos de Pt^{II} y de 2837–9150 Hz para complejos de Pt^0 . Sin embargo, ya que existen otros factores estructurales más allá del estado de

⁴ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherde, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.

Capítulo 2

oxidación del metal, muchas veces la dependencia entre la constante de acoplamiento $^1J_{P-Pt}$ y el estado de oxidación no es tan directa.⁵

Los valores de las constantes de acoplamiento $^1J_{P-Pt}$ de **2-1** son dos veces más grandes comparadas con los de sistemas *cis*-[P₂PtSi₂] informados en la literatura, los cuales tienen valores de 1300–1750 Hz⁶. No obstante, son semejantes a las constantes de acoplamiento de los complejos que reporta Ko y Kang *trans*-[Pt(Carborano^{P, Si})₂]^{3f,g} **8** y **9** mostrados en la **Figura 2.1**, así como con los de complejos recientemente reportados por nuestro grupo de investigación de fórmula *trans*-[Pt{P((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂(*o*-C₆H₄)-CHSiMe₂)}P]^{3h,i} (P = PPh₃, PMe₃) **10** y **11**, respectivamente; en los que se observan interacciones anagósticas. Estos últimos poseen constantes de acoplamiento de $^1J_{P-Pt} = 2324$ – 4049 Hz. En el presente caso, los valores de las constantes de acoplamiento $^1J_{P-Pt} = 2672$ y 3108 Hz de **2-1** son congruentes con una disposición *trans* de los átomos de silicio, reflejo de la fuerte influencia *trans* que ejercen los mismos.

Por su parte, en la RMN de ²⁹Si{¹H} DEPT mostrada en la **Figura 2.2** se observa una señal centrada en 37.2 ppm con una multiplicidad doble de dobles sugiriendo la equivalencia química de ambos átomos de silicio. Por lo tanto, se observan constantes de acoplamiento $^2J_{Si-P} = 15.8$ y 17.2 Hz muy similares entre ellas. Este desplazamiento químico es congruente con una hibridación sp³ del átomo de silicio. El espectro de RMN de 2D ¹H–²⁹Si HMQC mostrado en la **Figura 2A.1** del apéndice, exhibe correlaciones entre la señal de ²⁹Si y los protones de los grupos metilo y metileno en el espectro de RMN de ¹H discutidas posteriormente.

En lo que respecta al espectro de RMN de ¹H mostrado en la **Figura 2.3**, el complejo **2-1** se caracteriza por dos singuletes desplazados ligeramente a frecuencias negativas, es decir en -0.17 y -0.10 ppm correspondientes a los grupos metilo. Además, se observan dos señales en 2.51 y 2.72 ppm las cuales poseen una multiplicidad doble de dobles asociados a los grupos metileno. Ambas señales poseen constantes de acoplamiento geminales $^2J_{H-H} = 12.4$ Hz y constantes de acoplamientos más pequeñas $^4J_{H-P} = 4.0$ y 2.8 Hz, respectivamente. Las señales de grupos metilo y metileno integran para 12 y 4 protones, respectivamente. Mientras que los protones aromáticos los cuales aparecen en la región esperada tienen un valor de integral de 28. Por lo tanto, estas son congruentes con la estructura molecular de **2-1**. A 193 K se observa la decoalescencia de una de las señales de los grupos metilo, mientras que la otra señal se mantiene como un singulete. A esta temperatura la anchura a la mitad de

⁵ Pregosin, P. S.; Kunz, R. W. *NMR Basics Principles and Progress* Springer-Verlag Berlín **1979**, 16, 1–156.

⁶ (a) Tsuji, Y.; Nishiyama, K.; Hori, S.-i.; Ebihara, M.; Kawamura, T. *Organometallics* **1998**, 17, 507–512. (b) Kang, Y.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, 19, 1216–1224. (c) Goikhman, R.; Karakuz, T.; Shimon, L. J. W.; Leitius, G.; Milstein, D. *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 786–792. (d) Ahrens, T.; Braun, T.; Braun, B. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 93–99. (e) Li, Y.; Zeng, W.; Lai, W.; Shimada, S.; Wang, S.; Wang, L.; Huang, W. *Chin. J. Chem.* **2015**, 33, 1206–1210.

altura para las tres señales corresponde a $w_{1/2} = 20$ Hz. Las integrales de cada una de las señales que decoalescen corresponden a 3 protones, mientras que para la señal que no decoalesce corresponde a 6 protones. A 353 K los satélites de platino asociados a las señales de grupos metileno se vuelven más estrechas comparadas con las observadas a temperatura ambiente. En consecuencia, se observan constantes de acoplamiento $^3J_{H-P} = 35$ y 40 Hz.

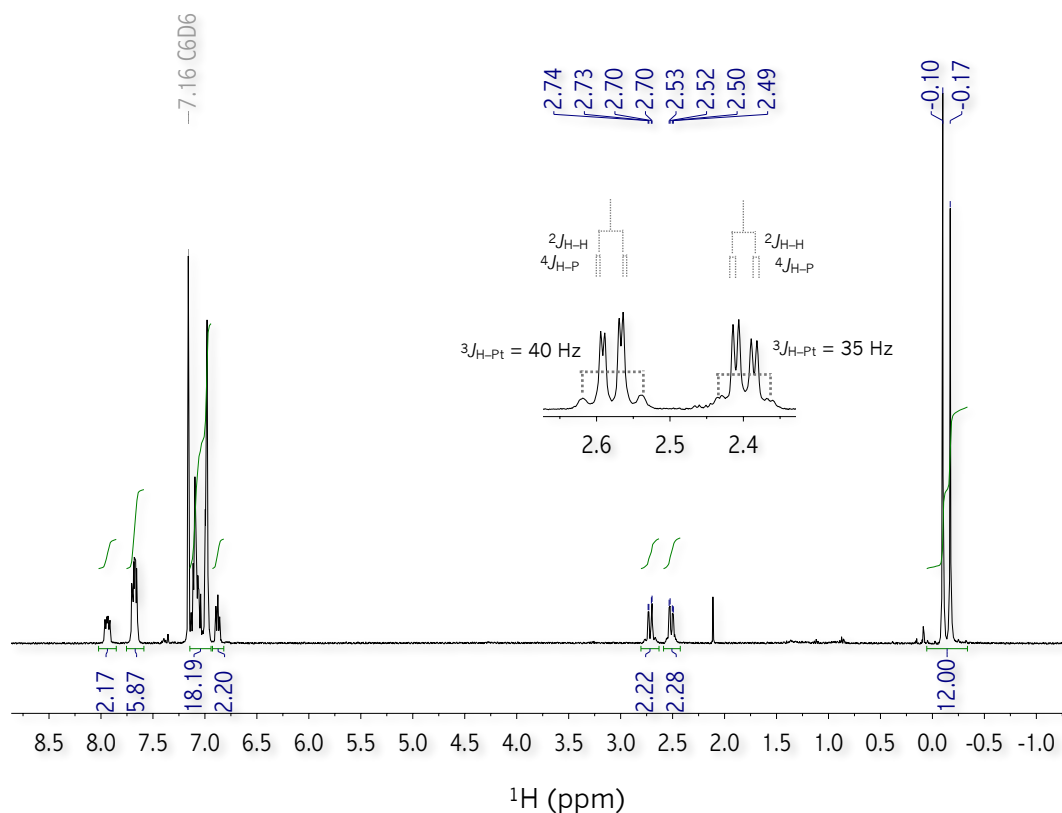


Figura 2.3 Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **2-1** y ampliación en la región de grupos metileno a 353 K.

Congruente con la RMN de ^1H , el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la **Figura 2A.2** del apéndice exhibe dos señales correspondientes a los carbonos de los grupos metilo centradas en 4.26 y 4.66 ppm; y una señal doble en 31.01 ppm correspondiente a los átomos de carbono de los grupos metileno con una constante de acoplamiento $^3J_{C-P} = 18$ Hz.

Capítulo 2

2.2.2 Análisis en estado sólido del complejo 2-1

Cristales amarillos crecen a temperatura ambiente en una mezcla de disolventes C₆D₆/pentano. El estudio a través de la difracción de rayos-X de un monocristal correspondiente al complejo **2-1** mostrado en la **Figura 2.4** revela una geometría cuadrada plana distorsionada para un centro metálico de Pt^{II} d⁸ con ángulos de enlace de 155.16(3)° y 164.76(2)° correspondientes a Si1–Pt–Si2 y P1–Pt–P2, respectivamente. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la **Tabla 2.1**. El complejo **2-1** cristaliza en un sistema monoclinico en un grupo espacial P2₁/n con 4 moléculas independientes.⁷

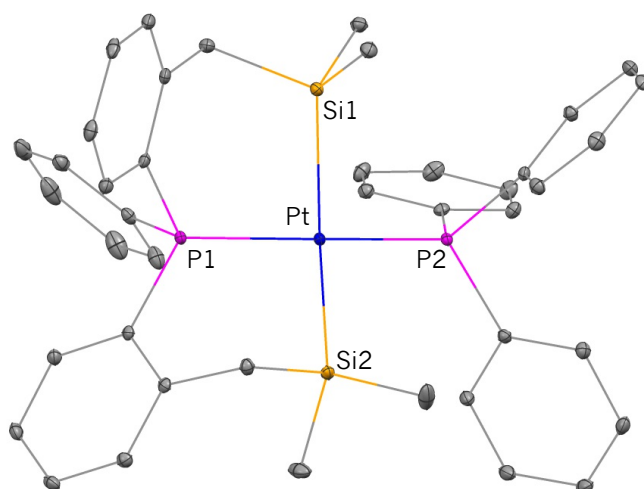


Figura 2.4 Diagrama ORTEP correspondiente al complejo **2-1**. Elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Ambas longitudes de enlace Pt–Si de **2-1** correspondientes a 2.4271(6) y 2.3985(6) Å se encuentran en el límite más alto para este tipo de enlaces en complejos similares debido a la disposición geométrica de los átomos de silicio con una alta influencia *trans*.^{1b} De hecho, el valor medio correspondiente a 2.413 Å es más grande que el encontrado en sus análogos isoméricos *cis*-[P₂PtSi₂]. Por ejemplo, el valor medio para el complejo *cis*-[Pt(Ph₂PCH₂CH₂SiMe₂)₂]^{2c} es de 2.355 Å y para los complejos *cis*-[(PPh₃)₂Pt(SiHMe₂)₂]⁸ y *cis*-[Pt(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)(SiHMe₂)(SiMe₃)]⁹ es de 2.392 Å en ambos casos. Por el contrario, el valor medio de la longitud de enlace Pt–P de **2-1** correspondiente a

⁷ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **2-1** se muestran en el apéndice en la **Tabla 2A.1**

⁸ Arii, H.; Takahashi, M.; Noda, A.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2008**, 27, 1929–1935.

⁹ Arii, H.; Takahashi, M.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6434–6440.

2.2712 Å es significativamente más corta en comparación con los respectivos compuestos descritos anteriormente con valores medios de 2.346, 2.3417 y 2.321 Å, respectivamente.

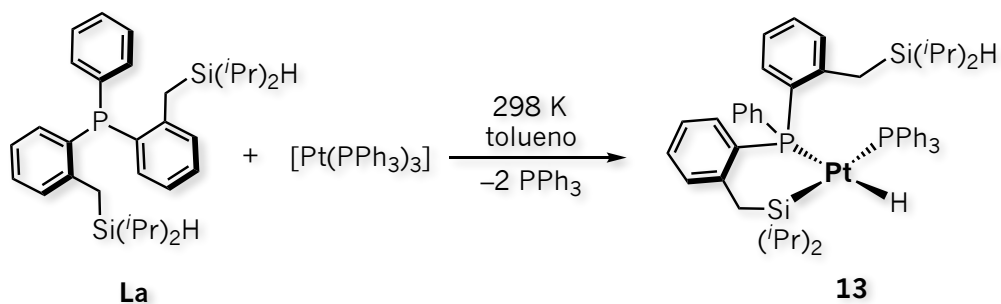
Por otro lado, las longitudes de enlace Pt–Si y Pt–P de **2-1** y la de los complejos de Pt^{II} *trans*–[P₂PtSi₂] **8**, **9**,^{3f,g} **10** y **12**^{3h,i} mostrados en la **Figura 2.1** son semejantes. En todos ellos, una de las longitudes de enlace Pt–Si es ligeramente más corta que la otra y el valor medio es más grande que el valor medio para de las distancias de enlace Pt–P. Por otra parte, el ángulo de enlace Si1–Pt–Si2 correspondiente al complejo **2-1** es menos obtuso que los ángulos Si–Pt–Si de los complejos **10** y **12**^{3h,i} (155.16(3) vs. 169.43(4), 174.04(2)° respectivamente).

Pt–Si1	2.4271(6)	P1–Pt–P2	164.76(2)
Pt–Si2	2.3985(6)	Si1–Pt–Si2	155.16(2)
Pt–P1	2.2803(6)	Si1–Pt–P2	90.84(2)
Pt–P2	2.2620(6)	Si2–Pt–P1	89.55(2)

Como se ha mencionado anteriormente, los complejos Pt^{II} cuadrados plano formulados como [P₂PtSi₂] prefieren una disposición *cis*, la cual se ve reflejada en la mayor cantidad de publicaciones que las de sus análogos isoméricos. En la mayoría de los casos presentados en la **Figura 2.1** se observa que el uso de sistemas quelantes favorece la geometría *trans* de complejos [P₂PtSi₂], sin embargo existen factores estéricos y electrónicos que contribuyen en la formación de una u otra geometría. Tal es el caso de los complejos *trans*–[Pt(Carborano^{P,Si})₂]^{3f,g} **8** y **9** (**Figura 2.1**), los cuales isomerizan frente a acetilenos activados. Por el contrario, en disolución se observa la presencia de los complejos **1** y **2**^{3ab} como una mezcla isomérica, no obstante en estado sólido sólo se obtiene el isómero *trans*. En los complejos **10**, **11** y **12**^{3h,i} la interacción anagóstica que se observa entre el centro metálico y uno de los átomos de hidrógeno proveniente de un carbono metilénico es probable que juegue un papel importante en la estabilización de estos y es probable también que promueva la geometría *trans* observada. En nuestro caso, se propone que el factor estérico tenga un rol importante en la estabilización del complejo **2-1**, ya que el remplazo de los grupos metilo por isopropilo de ambos átomos de silicio en el ligando **L1** frente al mismo precursor metálico de platino, [Pt(PPh₃)₃], da lugar al hidruro de Pt^{II} [Pt(H)(PPh₃)₃]{(iPr₂)SiCH₂(*o*-C₆H₄)PPh(*o*-C₆H₄)CH₂Si(iPr₂)H}¹⁰ **13** mostrado en el **Esquema 2.2**.

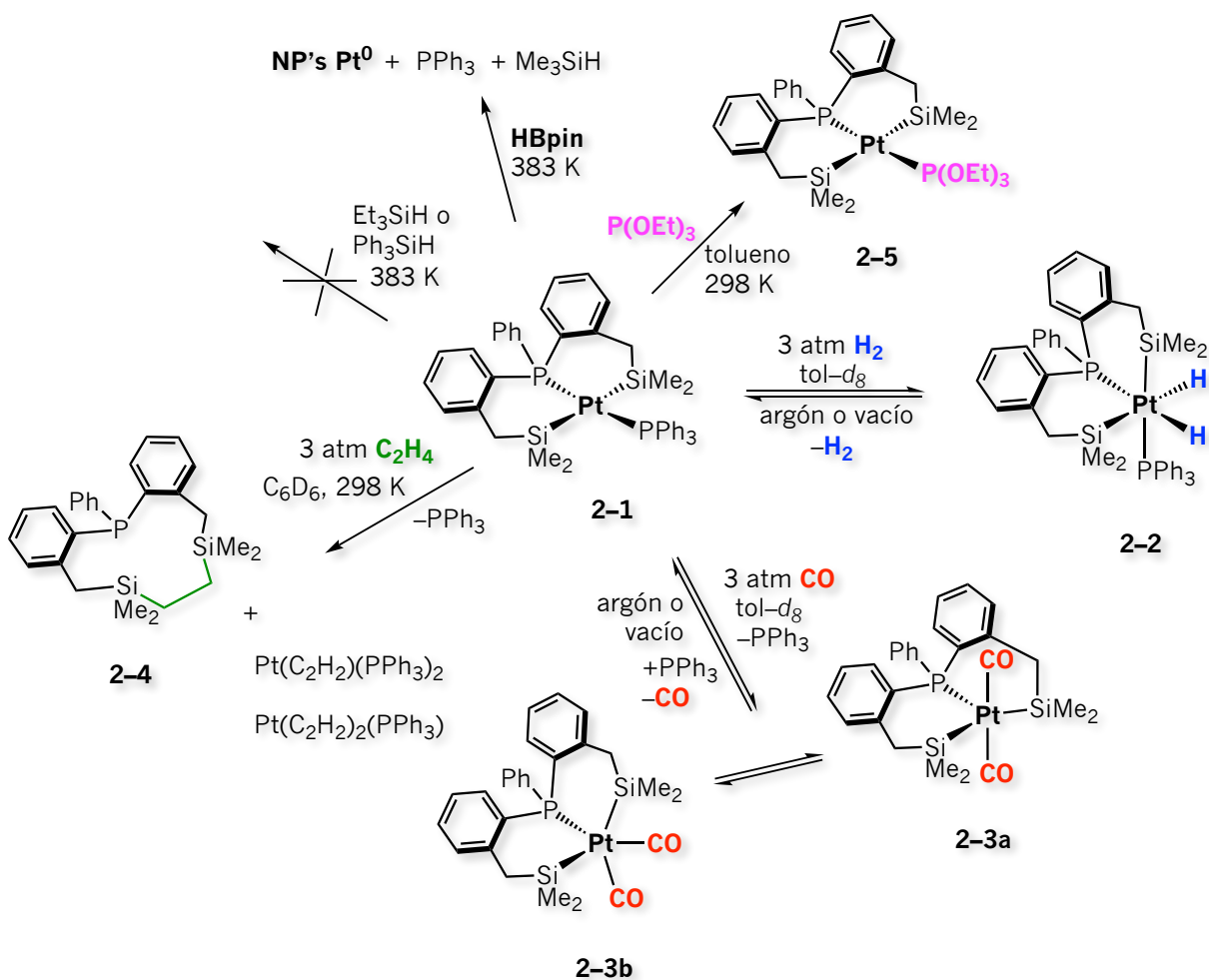
¹⁰ Corona–González, M. V.; Monitel–Palma, V. (Por publicar)

Capítulo 2



Esquema 2.2 Reactividad del ligando **La** frente al precursor metálico $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$.¹⁰

2.3 Reactividad del complejo 2-1 frente a H_2 , CO , C_2H_4 , HBpin y $\text{P}(\text{OEt})_3$

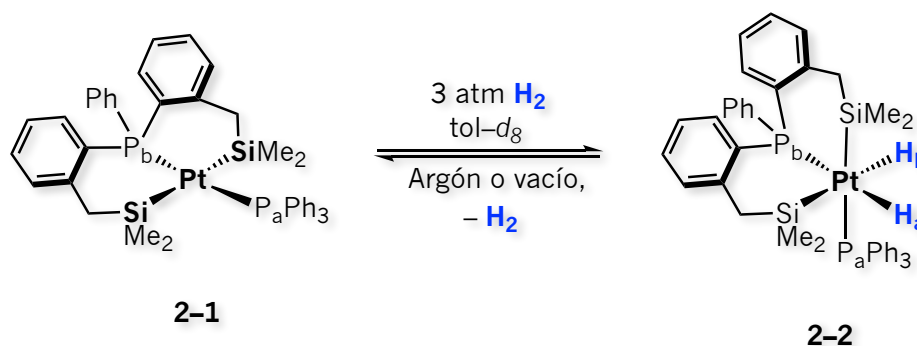


Esquema 2.3 Reactividad del complejo *trans*- $[\text{Pt}(\text{SiP}(\text{Si})\text{Me}_2)(\text{PPh}_3)]$ **2-1** frente a H_2 , CO , C_2H_4 , Et_3SiH , Ph_3SiH , HBpin y $\text{P}(\text{OEt})_3$.

La reactividad del complejo de Pt^{II} *trans*-[Pt(SiPSi)(PPh₃)] ([SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂) **2-1** se estudió frente a H₂, CO, C₂H₄, HBpin y P(OEt)₃ (**Esquema 2.3**). **2-1** reacciona reversiblemente con H₂ y CO formando especies dihidruro y dicarbonílico de 18 electrones, [Pt(SiPSi)(PPh₃)(H)₂] **2-2** y [Pt(SiPSi)(CO)₂] **2-3a/2-3b**, respectivamente. La formación estequiométrica del compuesto cíclico organosililado PPh{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂CH₂}₂ **2-4** se detecta frente a un exceso de C₂H₂. Por otro lado, mientras que no se observa reactividad de **2-1** frente a los silanos Et₃SiH y Ph₃SiH incluso a 383 K, la termólisis de este en presencia de cantidades estequiométricas o exceso de HBpin da lugar a la formación de NP's de Pt⁰. Finalmente, la sustitución de la fosfina PPh₃ en el complejo **2-1** por el fosfito P(OEt)₃ da lugar al derivado *trans*-[(SiPSi)Pt(P(OEt)₃)] **2-5**. Estos resultados se discutirán en las secciones posteriores.

2.3.1 Hidrógeno molecular: Detección espectroscópica del equilibrio dinámico entre los complejos **2-1** y **2-2**

La reacción del complejo **2-1** frente a H₂ en tol-*d*₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión, da origen a una nueva especie formulada como [Pt(SiPSi)(PPh₃)(H)₂] **2-2**. En esta reacción no se logra conversión total, sino que el producto se encuentra en equilibrio con el complejo de partida, **2-1** (**Esquema 2.4**). La formación del dihidruro metálico **2-2** se ve ligeramente favorecido al aumentar la presión del gas de 1 a 3 atm. **2-2** también se favorece a baja temperatura, es decir a 298 K la proporción entre ambos complejos **2-1:2-2** es de 1:1.2, mientras que a 173 K es de 1:2.6 respectivamente.



Esquema 2.4 Equilibrio dinámico entre los complejos *trans*-[Pt(SiPSi)(PPh₃)] **2-1** y [Pt(SiPSi)(PPh₃)(H)₂] **2-2**.

A temperatura ambiente, la RMN de ¹H no revela ninguna señal correspondiente a hidruros metálicos, no obstante en el límite de intercambio lento, a 213 K se observan dos señales estrechas centradas en -7.04 y -9.07 ppm con multiplicidad pseudotriple y doble, respectivamente,

Capítulo 2

correspondientes a ambos hidruros del complejo **2-2**, H_b y H_a (Figura 2.5). La señal a mayor frecuencia presenta constantes de acoplamiento ${}^2J_{\text{Hb-P}} = 15 \text{ Hz}$ y ${}^1J_{\text{Hb-Pt}} = 645 \text{ Hz}$, mientras que la señal a menor frecuencia posee constantes de acoplamiento ${}^2J_{\text{Ha-Pa}} = 25 \text{ Hz}$ y ${}^2J_{\text{Ha-Pb}} = 170 \text{ Hz}$, además de una constante de acoplamiento ${}^1J_{\text{Ha-Pt}} = 980 \text{ Hz}$.

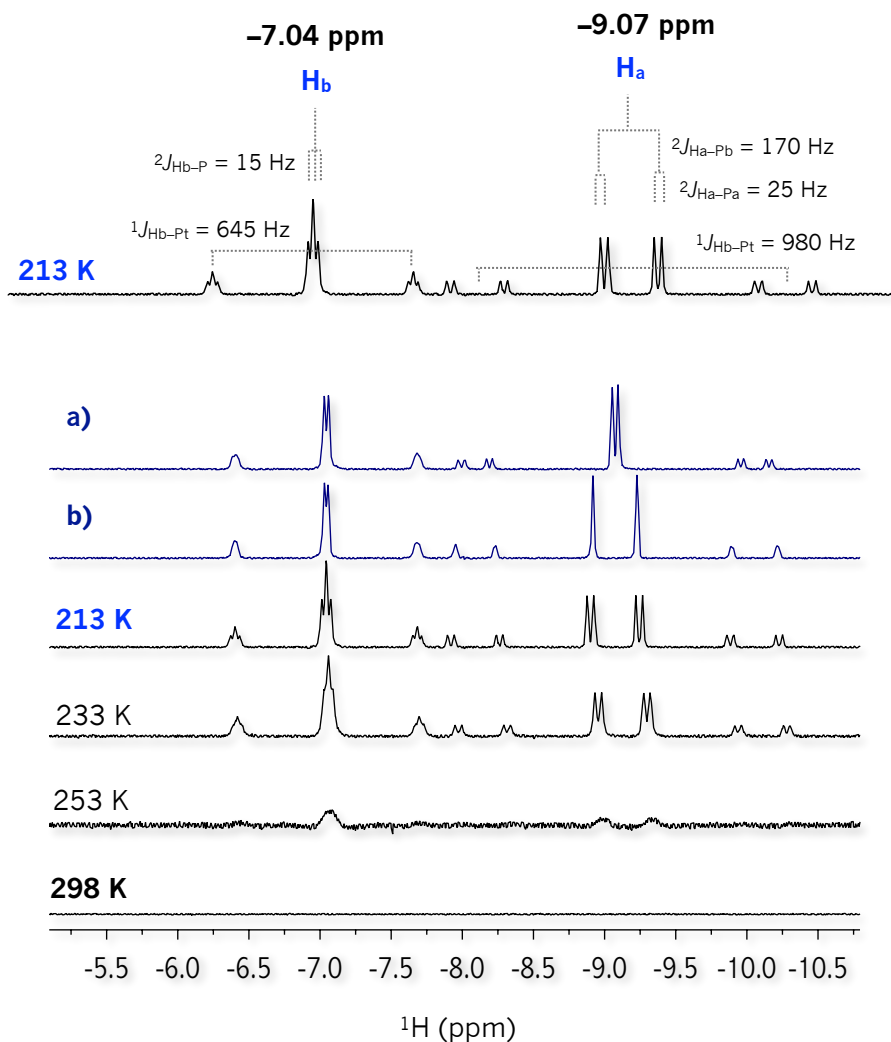


Figura 2.5 Espectros de RMN de ${}^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{tol-}d_8$) en la región de hidruros metálicos a diferentes temperaturas correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de H_2 en $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión y ampliación del espectro a 213 K. Detección espectroscópica del complejo **2-2**. **a)** ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ sel: -16.2 ppm y **b)** ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ sel: -3.5 ppm a 213 K.

Estos valores están de acuerdo con un centro metálico de Pt en un estado de oxidación alto.¹¹ El hecho de que las constantes de acoplamiento $^1J_{H-Pt}$ sean diferentes sugiere que cada hidruro metálico se encuentre *trans* a un ligando diferente. El hidruro H_b con la constante de acoplamiento $^1J_{H_b-Pt} = 645$ Hz más pequeña está situado *trans* al ligando con la mayor influencia *trans*, es decir a uno de los átomos de silicio del esqueleto [SiPSi], mientras que aquel con la constante de acoplamiento $^1J_{H_a-Pt} = 980$ Hz más grande está situado *trans* al átomo de fósforo P_b que a su vez tiene la constante de acoplamiento $^2J_{H_a-P_b} = 170$ Hz más grande.

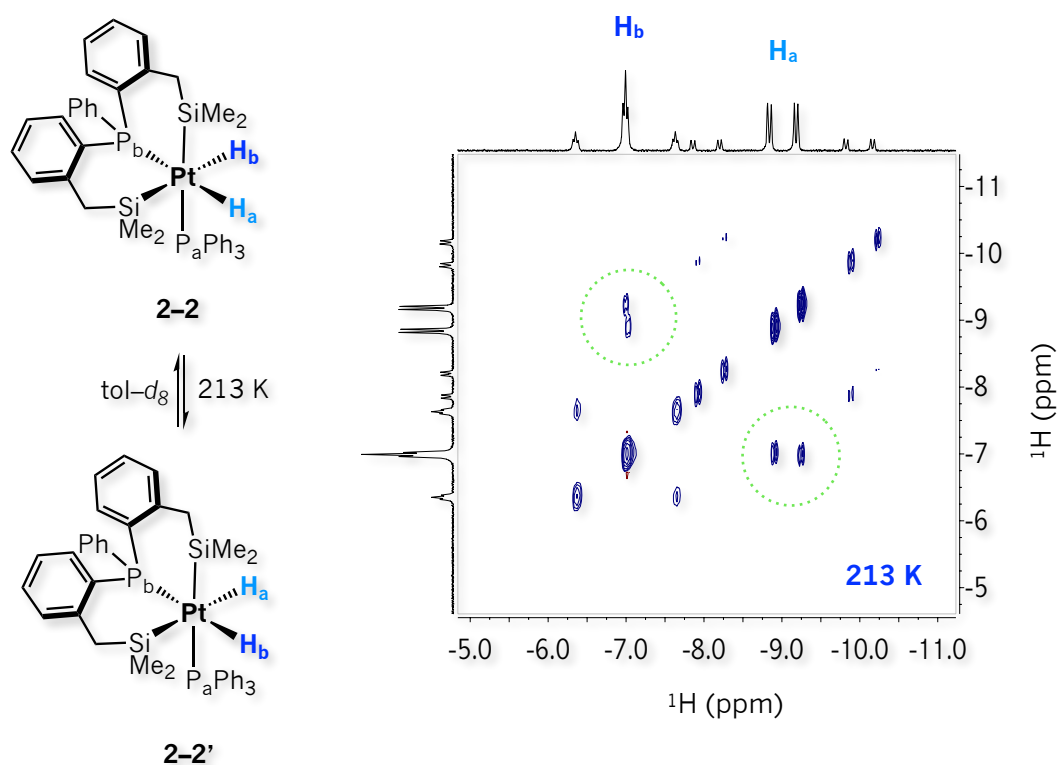


Figura 2.6 Espectro de RMN de 2D 1H - 1H EXSY en la región de hidruros a 213 K en disolución de $tol-d_8$ correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de H_2 en $tol-d_8$ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del intercambio de los hidruros metálicos del complejo **2-2**.

Adicionalmente, ambos hidruros metálicos H_a y H_b están en intercambio dinámico, es decir intercambian posiciones entre ellos según la RMN de 2D 1H - 1H EXSY medida a 213K (**Figura 2.6**). A frecuencias más altas respecto de las frecuencias de los hidruros metálicos en la RMN de 1H a 213 K (**Figura 2.7**), se detectan 4 señales centradas en 1.08, 0.98, 0.52 y -0.41 ppm correspondientes a los protones de los cuatro grupos metilo, sugiriendo que el esqueleto [SiPSi] se mantiene dentro de la

¹¹ (a) West, N. M.; White, P. S.; Templeton, J. L.; Nixon, J. F. *Organometallics* **2009**, 28, 1425–1434. (b) McBee, J. L.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2009**, 28, 3947–3952.

Capítulo 2

esfera de coordinación. La RMN de 2D ^1H - ^1H EXSY sugiere también el intercambio dinámico entre los protones de los grupos metilo centrados en 1.08 y -0.41 ppm, y 0.98 y 0.52 ppm debido a las correlaciones observadas. Esto se explica con base en un equilibrio conformacional de los ciclos Pt(SiCCCP).

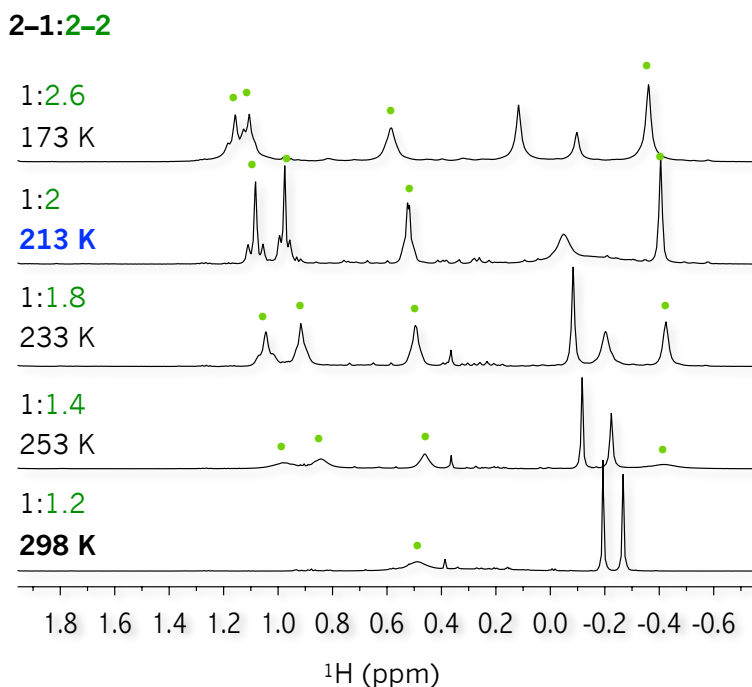


Figura 2.7 Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, tol-d_8) en la región de los grupos metilo a diferentes temperaturas correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de H_2 en tol-d_8 en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de los complejos **2-1** y **2-2**. Las señales marcadas con puntos corresponden a las del complejo dihidruro **2-2**. La proporción entre los complejos **2-1:2-2** está basada en la integrales en esta región del espectro.

Por otro lado, el complejo **2-2** se caracteriza por un sistema de dobletes centrados en -16.24 y -3.52 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ medido a 213 K (**Figura 2.9**). Ambas señales poseen constantes de acoplamiento pequeñas $^2J_{\text{P}_a-\text{P}_b} = 18.4$ Hz congruente con una disposición *cis* entre ambos átomos de fósforo P_a y P_b . Estas señales están flanqueadas por satélites de platino. En consecuencia, se observan constantes de acoplamiento $^1J_{\text{P}-\text{Pt}} = 1743$ y 1004 Hz, respectivamente. La constante de acoplamiento $^2J_{\text{P}_a-\text{Si}} = 126$ Hz asociada al doblete centrado en -3.52 ppm se obtiene a partir de la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrada en la **Figura 2A.3** con un tiempo de adquisición mayor. Este valor indica una disposición *trans* entre el átomo de silicio y el fósforo correspondiente a la fosfina PPh_3 coordinada, o P_a .

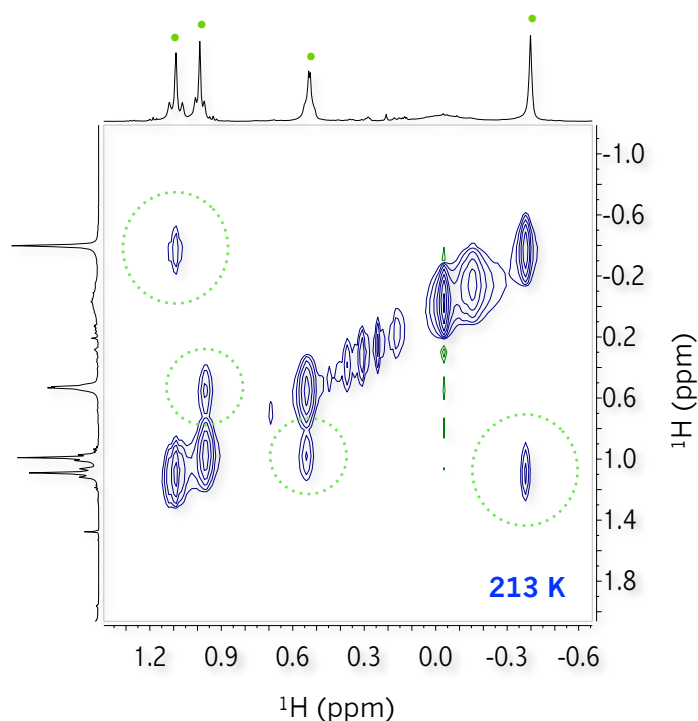


Figura 2.8 Espectro de RMN de 2D ^1H - ^1H EXSY en la región de los grupos metilo medido a 213 K correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de H_2 en $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de los complejos **2-1** y **2-2**. Las señales marcadas con puntos corresponden a las del complejo dihidruro **2-2**.

Por su parte, la RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC medido a 213 K mostrada en la **Figura 2A.4** del apéndice exhibe dos señales centradas en 7.24 y 0.54 ppm congruentes con la inequivalencia química de los átomos silicio. En resumen, el conjunto de esta información espectroscópica es congruente con la estructura molecular del complejo **2-2** que comprende un arreglo *cis* entre ambos hidruros metálicos los cuales intercambian posiciones a una velocidad comparable a la escala de la RMN. Así mismo, un equilibrio conformacional de los ciclos $\text{Pt}(\text{SiCCCP})$ se detecta a baja temperatura. El complejo **2-2** se encuentra en equilibrio dinámico con el complejo de partida **2-1** sugerido por la RMN a temperatura variable. Este proceso dinámico es totalmente reversible, es decir el evacuar o remplazar la atmósfera de H_2 por argón resulta en el restablecimiento del complejo **2-1**. La adición oxidativa de complejos de $\text{Pt}^{\text{II}} d^8$ en una geometría cuadrada plana que en consecuencia da lugar a complejos de $\text{Pt}^{\text{IV}} d^6$ y su reversibilidad microscópica (eliminación reductiva) representan reacciones fundamentales que se encuentran en una variedad de ciclos catalíticos importantes.¹² De hecho, estudios teóricos¹³ y

¹² (a) Couzijn, E.P. A.; Kobylanski, I. J.; Moret, M.-E.; Chen, P. *Organometallics* **2014**, *33*, 2889–2897. (b) Sehnal, P.; Taylor, R. J. K.; Fairlamb, I. J. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889. (c) Lersch, M.; Tilset, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526. (d) Wick, D. D.; Goldberg, K. I.; *J. Am. Soc. Chem.* **1997**, *119*, 10235–10236. (e) Crumpton-Bregel, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9442–9456.

¹³ Ariaifard, A.; Ejeji, Z.; Sadrara, H.; Mehrabi, T.; Etaati, S.; Moradzadeh, A.; Moshtaghi, M.; Nosrati, H.; Brookes, N. J.; Yates, B. F. *Organometallics* **2011**, *30*, 422–432.

Capítulo 2

experimentales¹⁴ de complejos de platino ya sea en estado de oxidación bajo o alto con ligandos de alta influencia *trans* que involucran un proceso de eliminación reductiva se han discutido ampliamente.

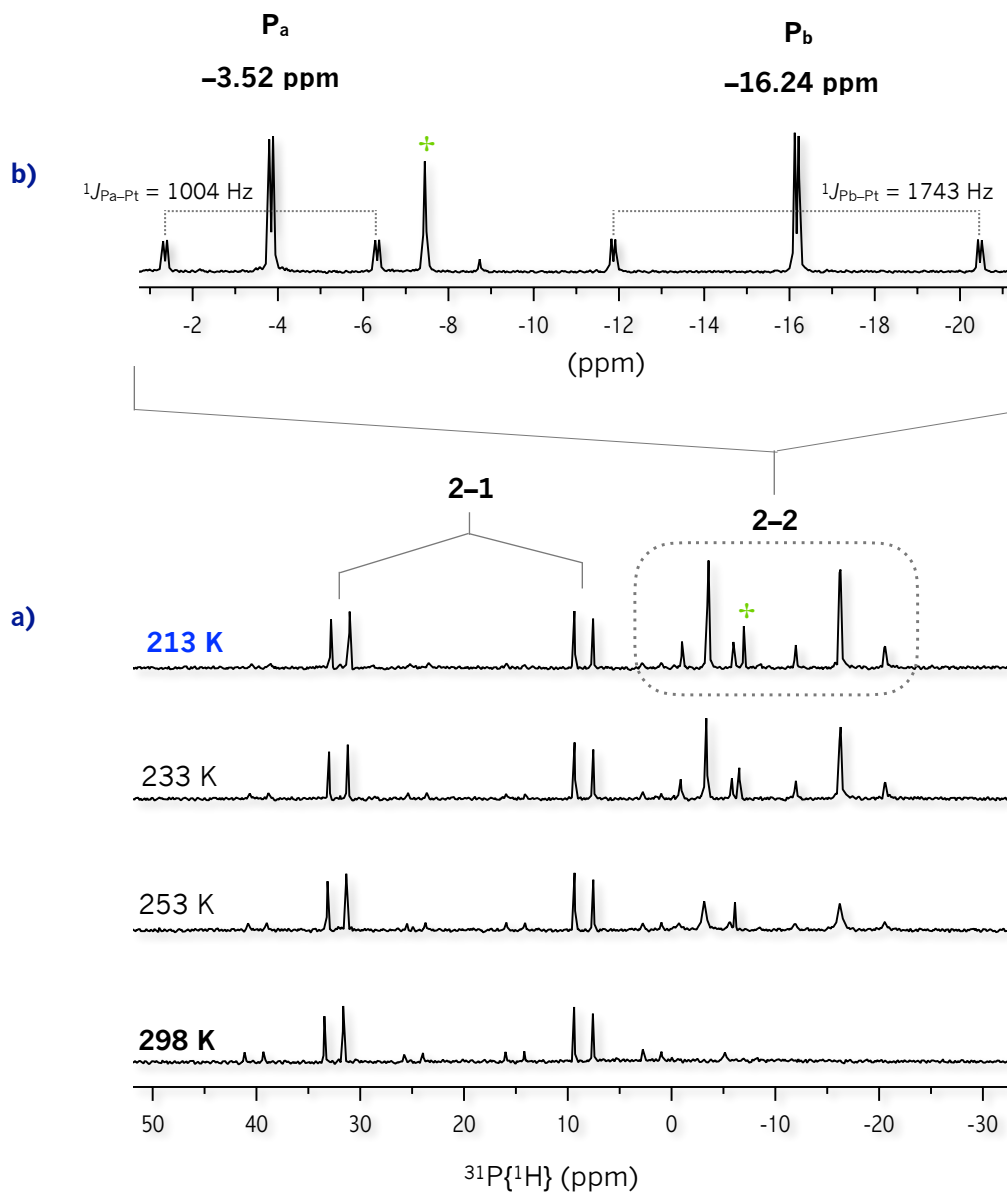


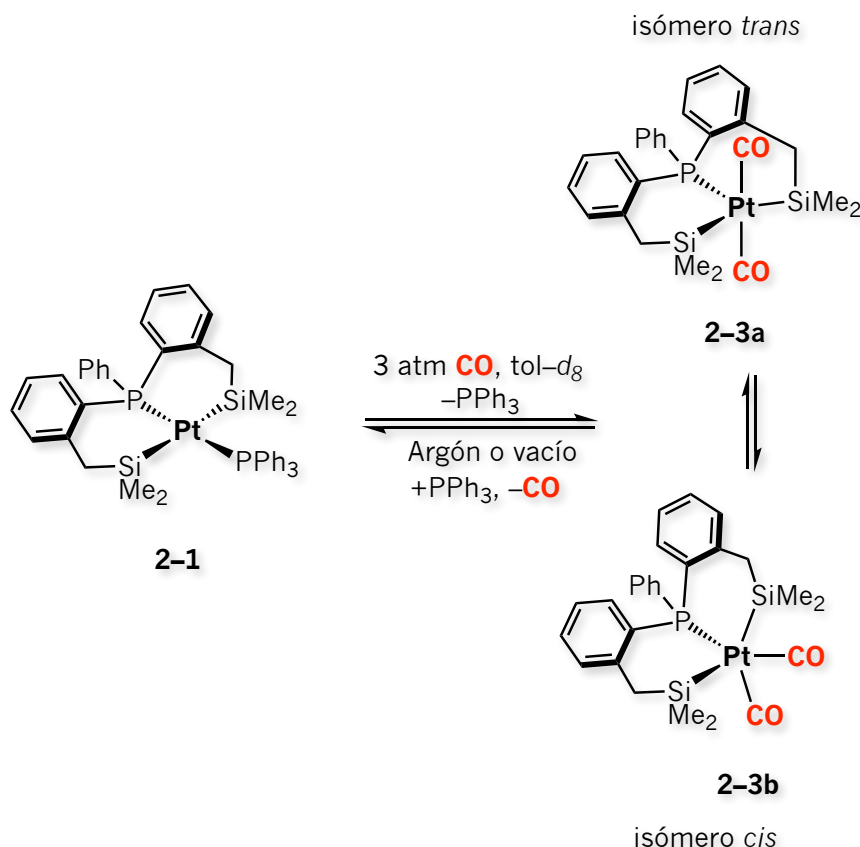
Figura 2.9 Espectros de RMN correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de H₂ en tolueno-*d*₈ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de los complejos **2-1** y **2-2**. **a)** ³¹P{¹H} (202.4 MHz, tolueno-*d*₈) a diferentes temperaturas. + Denota PPh₃ libre que proviene del complejo **2-1** como una impureza. **b)** Ampliación del sistema de dobletes del complejo **2-2** a 213 K.

¹⁴ (a) Rivada-Wheelaghan, O.; Roselló-Merino, M.; Díez, J.; Maya, C.; López-Serrano, J.; Conejero, S. *Organometallics* **2014**, *33*, 5944–5947. (b) Luedtke, A. T.; Goldberg, K.I.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8496–8498.

En nuestro caso, este proceso relativamente fácil del complejo dihidruro **2-2** ocurre debido a la donación σ de ambos átomos de silicio, así como su preferencia por disponerse en una geometría *trans*. Para finalizar, esta capacidad de donación σ confiere al centro metálico una alta densidad electrónica la cual podría aprovecharse en el campo de catálisis homogénea.

2.3.2 Monóxido de carbono: Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**

La reacción del complejo **2-1** frente a 1 ó 3 atm de CO en *tol-d*₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión, da lugar al complejo de Pt^{II} dicarbonílico [Pt(SiPSi)(CO)₂] **2-3a**, **2-3b** mostrados en el **Esquema 2.5**.



Esquema 2.5 Detección espectroscópica del proceso de isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a** del complejo de Pt^{II} dicarbonílico [Pt(SiPSi)(CO)₂].

A diferencia del complejo de Pt^{II} monocarbonílico [Pt{P(*o*-C₆H₄-CH₂SiMe₂)₂(*o*-C₆H₄-CHSiMe₂)}(CO)]³¹ sintetizado también dentro de nuestro grupo de investigación y análogo estructuralmente a los complejos **10**, **11** y **12** mostrados en la **Figura 2.1**, **2-3a/2-3b** son especies saturadas de 18 electrones

Capítulo 2

con dos moléculas de CO coordinadas al centro metálico, los cuales se ha formado a través de la pérdida de una molécula de PPh₃ del complejo de partida, **2-1**.

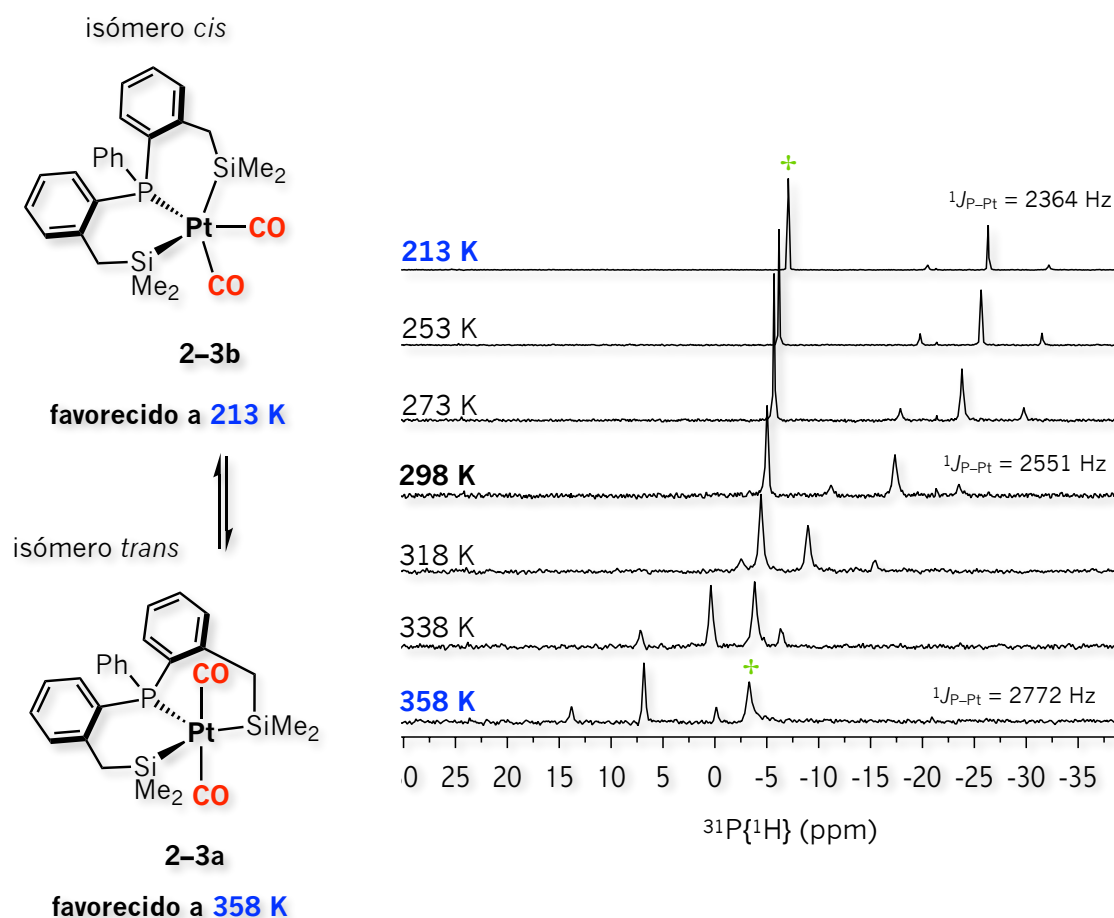


Figura 2.10 Espectros de RMN de ³¹P{¹H} (202.4 MHz, tol-*d*₈) a diferentes temperaturas correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en tol-*d*₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**. + Fosfina PPh₃ libre.

Los complejos **2-3b/2-3a** son parte de un proceso de isomerización *cis/trans* detectado a través de la RMN de ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H}, y ²⁹Si{¹H} dependiente de la temperatura. A 298 K se observan dos señales en el espectro de ³¹P{¹H} mostrado en la **Figura 2.10** correspondientes a la PPh₃ libre y al complejo dicarbonílico [Pt(SiPSi)(CO)₂] centradas en -5.0 y -17.3 ppm, respectivamente. La señal correspondiente al complejo dicarbonílico está flanqueada por satélites de platino. En consecuencia, se observa una constante de acoplamiento ¹J_{P-Pt} = 2551 Hz. El monitoreo de la reacción en un rango de temperatura de 213 a 358 K permite observar la reversibilidad del proceso de isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a** ya que al regresar a 298 K ya sea de alta o baja temperatura se obtiene el mismo espectro.

Además, el desplazamiento químico de la PPh_3 varía de -7 a -3.2 ppm en este rango de temperatura. La adición de 1 o 10 equivalentes de PPh_3 no produce ningún cambio. Por el contrario, el complejo de partida, **2-1** se restablece a partir de la remoción de la atmósfera de CO y su remplazo por argón previniendo el aislamiento del complejo dicarbonílico $[\text{Pt}(\text{SiPSi})(\text{CO})_2]$. A 213 K, el complejo dicarbonílico se caracteriza por una señal estrecha en -26.2 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ la cual se desplaza a 6.8 ppm a 358 K acompañada de un incremento en la constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Pt}}$ de 2364 a 2772 Hz, respectivamente (**Figura 2.10**).

Cabe señalar que a 298 K la RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC muestra la correlación de una señal centrada en 18 ppm en el espectro de RMN de ^{29}Si con dos señales simples correspondientes a los protones de los grupos metilo en el espectro de RMN de ^1H . Esta señal observada en el espectro de RMN de ^{29}Si se desplaza a 39.1 ppm y posteriormente a 6.7 ppm a 358 y 273 K respectivamente, mientras que a 213 K esta señal decoalesce dando lugar a dos señales centradas en 3.2 y 1.6 ppm tal como se observan en los espectros de RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC mostrados en la **Figura 2.11**.

Por lo tanto, el isómero *trans* **2-3a** con ambos átomos de silicio equivalentes se favorece a 358 K y se caracteriza por una señal centrada en 39.1 ppm en la RMN de ^{29}Si . La presencia de este isómero a esta temperatura se confirma a través del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la **Figura 2A.5** del apéndice, ya que se observa una señal ancha en 190 ppm correspondiente a ambos átomos de carbono de los grupos carbonilo. Esta señal se desplaza a 182.1 ppm a 298 K, mientras que a 213 K (**Figura 2A.6** del apéndice) dos señales centradas en 176.9 y 172.8 ppm aparecen las cuales son muy levemente afectadas en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$. La ausencia de un cambio drástico en estas señales excluye la disposición *trans* de cualquiera de ellas o cualquier átomo de carbono de los grupos carbonilos al átomo de fósforo congruente con el isómero *cis* **2-3b**.

Esta propuesta es acorde con la RMN de ^1H a temperatura variable en la región de los grupos metilo y metileno mostrada en la **Figura 2.12**. A 358 K se observan dos señales simples centradas en 0.49 y 0.27 ppm correspondientes a los protones de los grupos metilo. Cada una de ellas tiene un valor de integral de 6 congruente con la estructura del isómero *trans* **2-3a** más simétrica que **2-3b**. Así mismo, en la región de los grupos metileno se observan dos señales en 2.59 y 2.25 ppm con multiplicidad doble de dobles con constantes de acoplamiento geminales $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz y constantes de acoplamiento $^4J_{\text{H-P}} = 2.0$ y 2.6 Hz, respectivamente. Por el contrario, a 213 K el isómero *cis* **2-3b** se caracteriza por 4 señales simples centradas en 0.90, 0.67, 0.55 y 0.51 ppm las cuales integran para 3 protones cada una correspondientes a los protones de los grupos metilo. Mientras que 4 señales centradas en 2.83, 2.72, 2.21 y 1.85 ppm se observan para los protones de los grupos metileno. Las señales en 2.83 y 1.85 ppm poseen multiplicidad doble con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$

Capítulo 2

Hz, mientras que las señales en 2.72 y 2.21 ppm presentan multiplicidad doble de dobles con constantes de acoplamiento ${}^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz y ${}^4J_{\text{H-P}} = 7.5$ y 6.0 Hz, respectivamente. Finalmente, son notables los satélites de platino observados en las señales correspondientes a los protones de los grupos metilo y metileno del complejo *trans* **2-3a** y la ausencia de ellos en complejo **2-3b**.

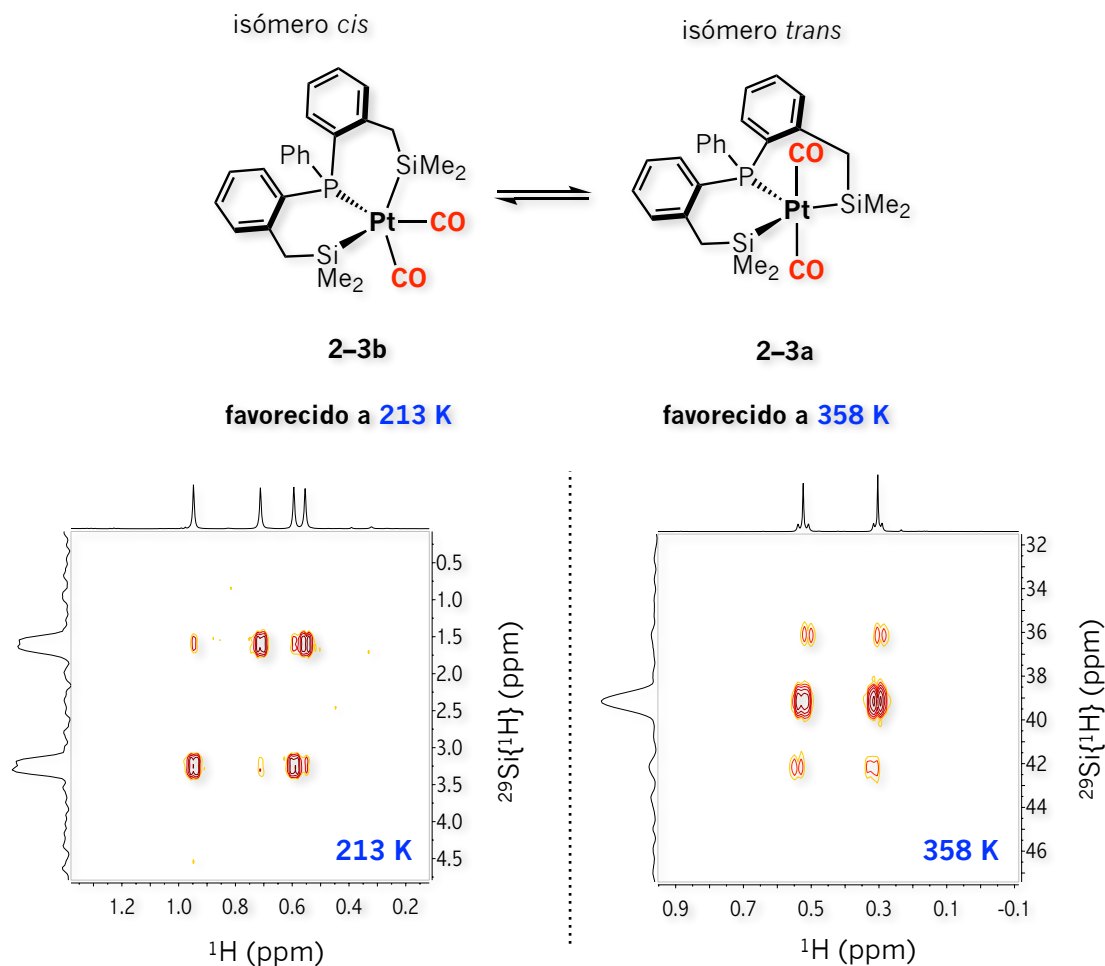


Figura 2.11 Espectros de RMN de 2D ${}^1\text{H}$ - ${}^{29}\text{Si}$ HMQC adquiridos a 213 y 358 K correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en $\text{tol-}d_8$ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**.

Congruente con la presencia de dos moléculas de CO en el complejo de Pt^{II} dicarbonílico $[\text{Pt}(\text{SiPSi})(\text{CO})_2]$, la espectroscopia IR-ATR medida a 298 K en disolución de C_6D_6 mostrada en la **Figura 2A.7** del apéndice da lugar a dos bandas de vibración intensas correspondientes a las vibraciones $\text{C}\equiv\text{O}$ de tensión simétrica y asimétrica en $\nu_{\text{CO}} = 1981$ y 2024 cm^{-1} , respectivamente. El ángulo entre ambos grupos carbonilo se estima de 80° , calculado a partir de la relación de las intensidades de ambas

bandas. Estas frecuencias están de acuerdo con un centro metálico de platino en estado de oxidación +2. En comparación con el complejo de Pt^{II} monocarbonílico relacionado [Pt{P(o-C₆H₄-CH₂SiMe₂)₂(o-C₆H₄-CHSiMe₂)}(CO)]³ⁱ derivado del ligando que posee tres átomos de silicio y uno de fósforo arriba mencionado el cual presenta una frecuencia de vibración $\nu_{\text{CO}} = 2024 \text{ cm}^{-1}$, se concluye una mayor retrodonación del centro metálico de un orbital atómico *d* hacia el orbital molecular π^* del carbonilo ($\text{M}d_{\pi} \rightarrow \text{CO}\pi^*$) en el complejo [Pt(SiPSi)(CO)₂] a 298 K. Esta mayor retrodonación es reflejo de la alta densidad electrónica del centro metálico conferida por los átomos de silicio.

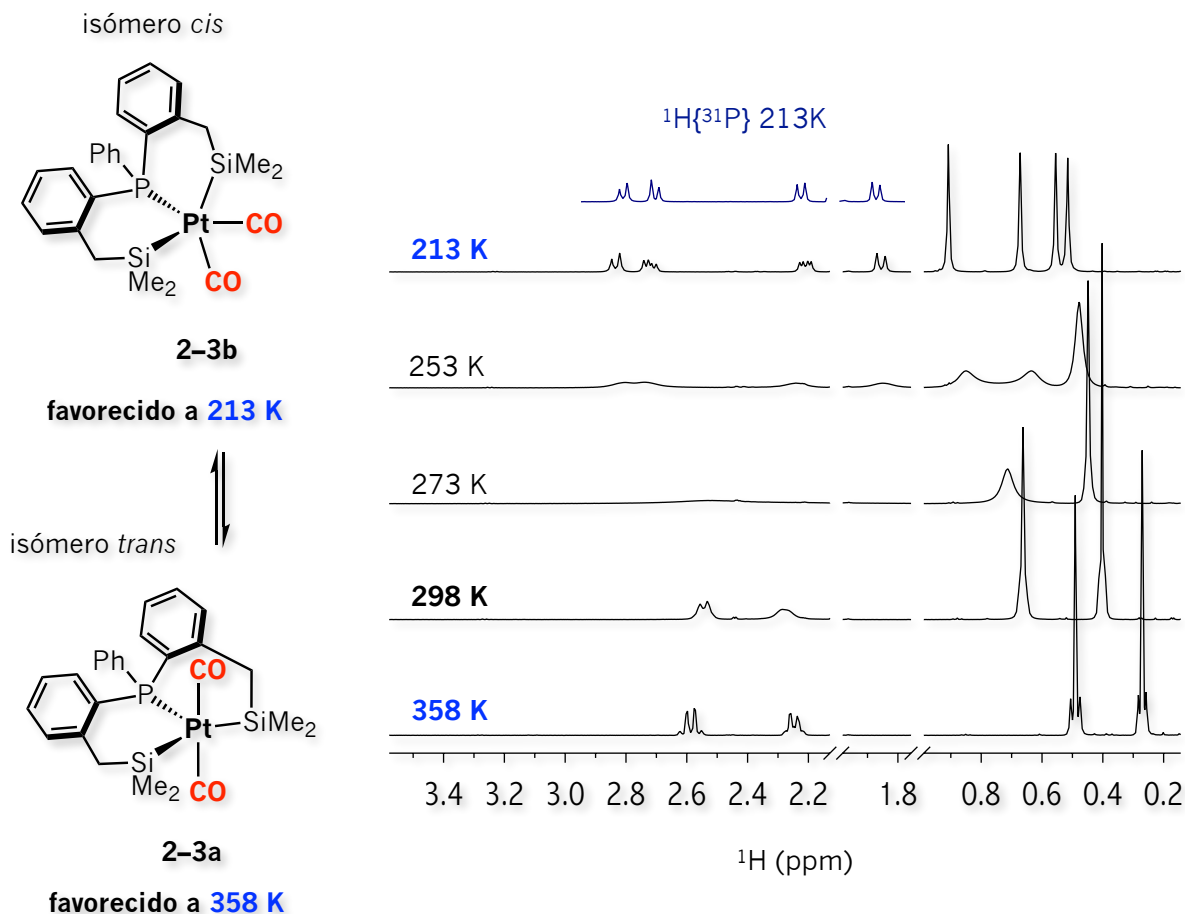


Figura 2.12 Espectros de RMN ¹H (500 MHz, tol-*d*₈) en la región de los grupos metilo y metileno a diferentes temperaturas correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en tol-*d*₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**.¹⁵

En resumen, la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en disolución de tol-*d*₈ en un tubo de RMN de presión da lugar a la formación del complejo dicarbonílico [Pt(SiPSi)(CO)₂] el cual se

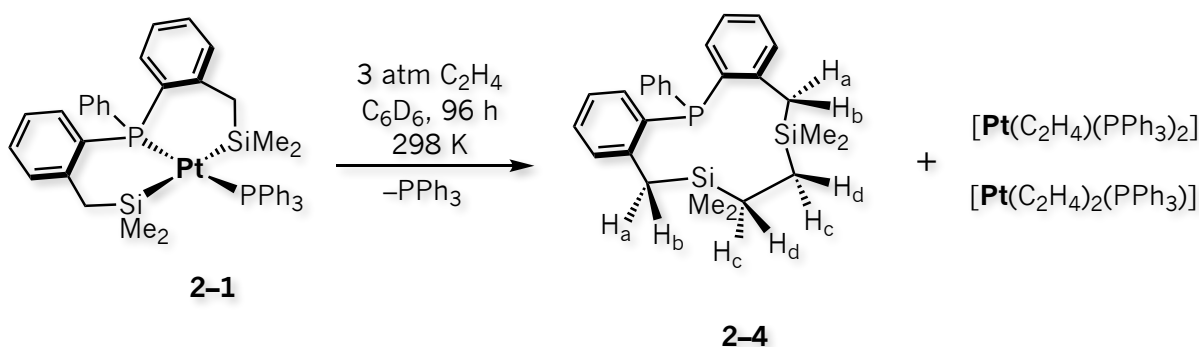
¹⁵ Los espectros de RMN de ¹H completos a 213 y 358 K se muestran en las Figuras 2A.8 y 2A.9 del apéndice.

Capítulo 2

detecta existe en equilibrio dinámico entre los isómeros geométricos *cis/trans* **2-3b/2-3a**, respectivamente. Los experimentos de RMN-multinuclear a diferentes temperaturas sugieren un continuo entre ambas estructuras, con los extremos representados por el isómero *trans* **2-3a** favorecido a 358 K y el isómero *cis* **2-3b** favorecido a 213 K. Este proceso es totalmente reversible.

2.3.3 Etileno: Detección espectroscópica del compuesto 2-4

La reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de etileno en disolución de C_6D_6 llevada a cabo en un tubo de RMN de presión a 298 K después de 96 h da lugar a la formación estequiométrica del compuesto cíclico organosililado $\{CH_2SiMe_2CH_2(o-C_6H_4)\}PPh\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2CH_2\}$ **2-4** mostrado en el **Esquema 2.6**.



Esquema 2.6 Detección espectroscópica del compuesto cíclico organosililado **2-4** resultado de la reactividad del complejo **2-1** frente a etileno.

Este producto de 11 miembros se caracteriza por dos señales centradas en 0.04 y -0.05 ppm correspondientes a los protones de los grupos metilo y cuatro señales en 3.12, 2.06, 0.93 y 0.29 ppm correspondientes a los protones H_a/H_b y H_c/H_d de los grupos metileno en el espectro de RMN de 1H mostrada en la **Figura 2.13**. El valor de las integrales de cada una de las señales de los protones de los grupos metilo y metileno es de 6 y 2, respectivamente. El espectro de RMN de $^1H\{^{31}P\}$ da evidencia del acoplamiento de protones geminales $^2J_{H-H}$ de los grupos metileno, donde además a excepción de la señal centrada en 0.93 ppm todas las señales presentan acoplamientos $^4J_{H-P}$ o $^6J_{H-P}$. El espectro de RMN de 2D $^1H-^1H$ COSY mostrado en la **Figura 2.14** establece la correlación entre las señales en 0.29 y 0.93 ppm de H_c/H_d por un lado y las señales en 2.06 y 3.12 ppm de H_a/H_b por el otro. Los desplazamientos químicos de los protones metilénicos H_c/H_d de **2-4** en el espectro de RMN de 1H son semejantes a los

del compuesto cíclico organosililado $\{\text{CH}_2(i\text{Pr})(\text{Me})\text{Si}\}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\{\text{Si}(\text{Me})(i\text{Pr})\text{CH}_2\}$ ¹⁶ **14** (0.91–1.16 ppm) mostrado en la **Figura 2.14** estructuralmente similar.

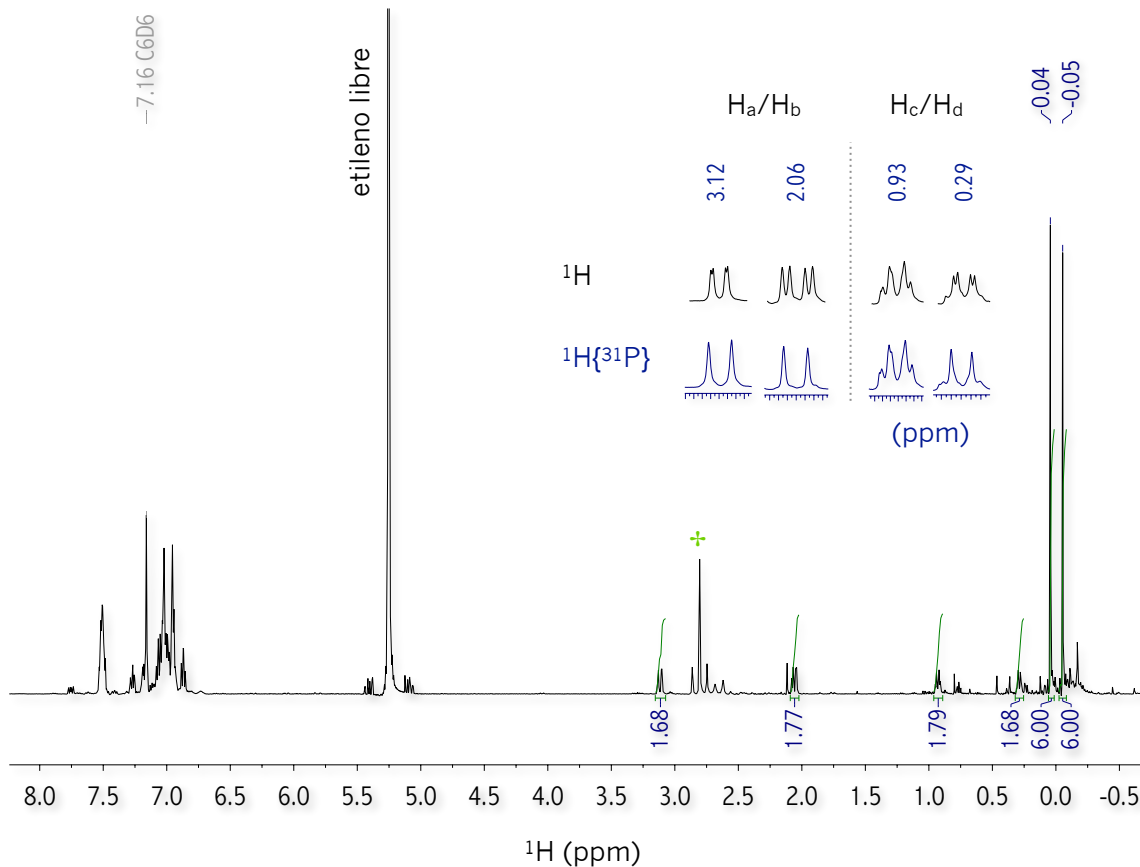


Figura 2.13 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** en disolución de C_6D_6 frente a 3 atm de etileno en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del compuesto **2-4**. Las ampliaciones corresponden a las señales de los protones de los grupos metileno de este último. + Protones del etileno de los complejos de Pt^0 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]$ mostrados en el Esquema 2.6.

Adicionalmente, el compuesto **2-4** se caracteriza por una señal centrada en -24.0 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ la cual correlaciona con todas las señales de los grupos metileno en la RMN de ^1H antes mencionadas excepto la de 0.93 ppm. Estas correlaciones se observan en el espectro de RMN de 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-}^1\text{H}$ HMBC mostrado en la **Figura 2A.10** del apéndice. El desplazamiento químico negativo es congruente para un átomo de fósforo en estado de oxidación +3 y es semejante al

¹⁶ Naka, A.; Ohshita, J.; Miyazaki, E.; Miura, T.; Kobayashi, H.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2012**, 31, 3492–3498.

Capítulo 2

desplazamiento químico del ligando dibencilsililfosfina [SiPSi] **L1**, el cual aparece en -21.1 ppm. Por otro lado, una señal centrada en 3.29 ppm se extrae del espectro de RMN de 2D ^{29}Si - ^1H HMQC mostrado en la **Figura 2A.11** del apéndice, congruente con la equivalencia química de los átomos de silicio.

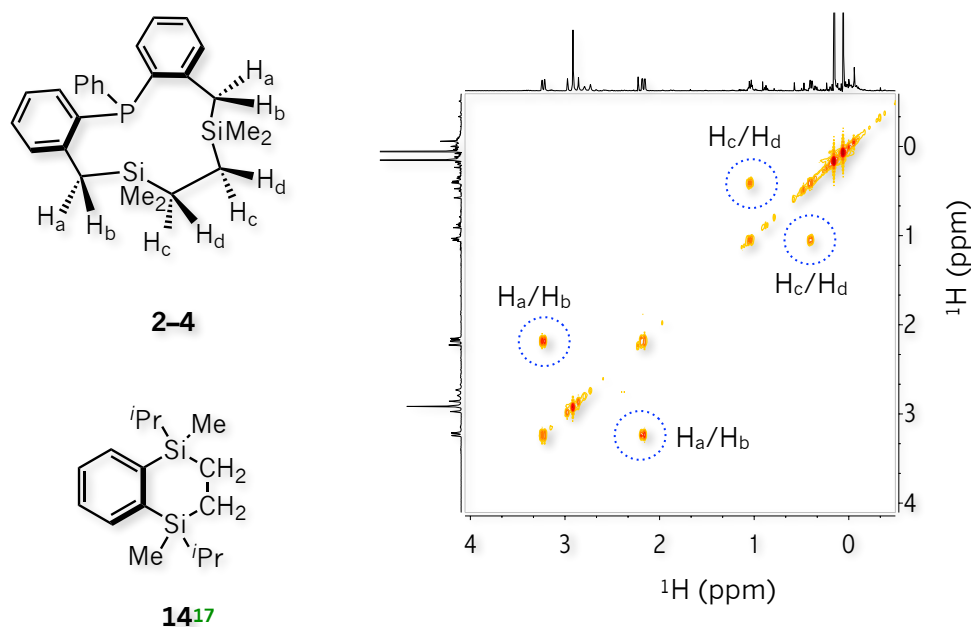
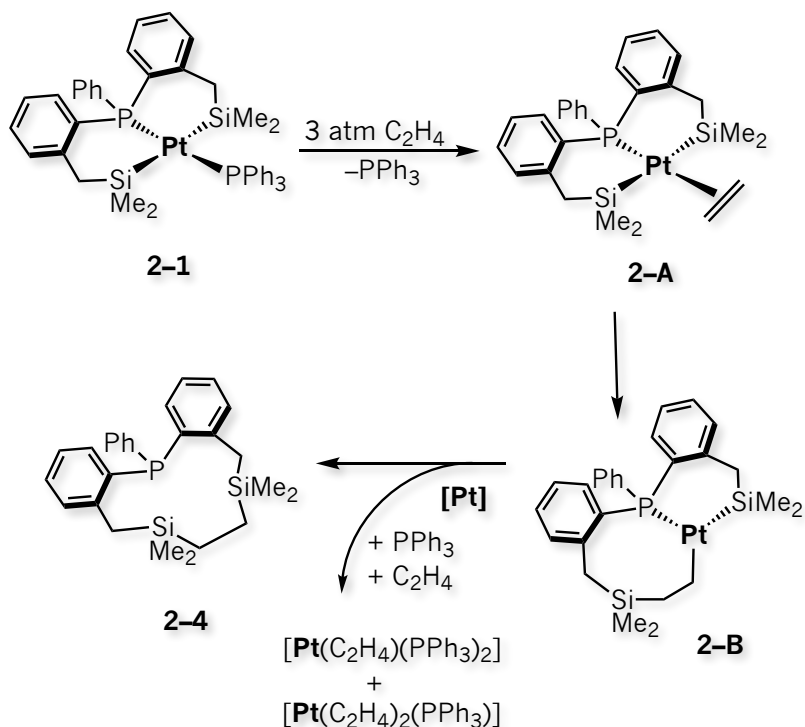


Figura 2.14 Estructuras de los compuestos cíclicos organosililados **2-4** y **14¹⁷** y espectro de RMN de 2D ^1H - ^1H COSY (298 K, C_6D_6) en la región de -0.5 a 4.0 ppm correspondiente a la reacción del complejo **2-1** en disolución de C_6D_6 frente a 3 atm de etileno en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del compuesto **2-4**. Se enfatiza la correlación de los protones H_a/H_b y H_c/H_d de este último.

Además de la formación estequiométrica del compuesto cíclico organosililado **2-4**, la RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e incluso de ^{195}Pt , proporcionan evidencia de la formación de dos especies de Pt^0 tricoordinadas correspondientes a $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]$. Cualitativamente se observa una proporción 1:1 de ambos complejos metálicos insaturados según el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El complejo $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ se caracteriza por un triplete y un singulete centrados en -5065.0 y 34.6 ppm en los espectros de RMN de ^{195}Pt y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, respectivamente. Ambas señales poseen una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Pt}} = 3740$ Hz. De la misma manera, el complejo $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]$ se caracteriza por un doblete y un singulete centrados en -5555.0 y 24.7 ppm observados en los espectros de RMN de ^{195}Pt y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, respectivamente. Ambas señales presentan una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-Pt}} = 3426$ Hz. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{195}Pt se muestran en la **Figura 2A.12** del apéndice. En lo que respecta al espectro de RMN de ^1H se observa una señal centrada en 2.8 ppm flanqueada por satélites

de platino, en consecuencia se observa una constante de acoplamiento $J_{H-Pt} = 55$ Hz (**Figura 2.13**). Esta señal corresponde al etileno coordinado al centro metálico de ambos complejos. Así mismo, esta información espectroscópica de ambas especies de Pt^0 insaturadas reportadas en la literatura¹⁷ son congruentes con lo que se presenta en esta sección.



Esquema 2.7 Mecanismo de reacción propuesto para la formación del compuesto cíclico organosililado $\{CH_2SiMe_2CH_2(o-C_6H_4)\}PPh\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2CH_2\}$ **2-4**.

Cabe destacar que en ningún momento del seguimiento de la reacción se observa alguna otra especie que pudiera ser atribuida a un intermediario de reacción incluso a baja temperatura. De hecho, la reacción del complejo **2-1** frente a otros alquenos sustituidos, por ejemplo 1-hexeno o tetrametiletileno no ocurre incluso a 338 K probablemente debido a factores estéricos. Sin embargo, se postula que la formación del compuesto **2-4** se da a partir de los siguientes pasos sucesivos: **1)** la sustitución de la fosfina PPh_3 de **2-1** por una molécula de etileno la cual se coordina a través del doble enlace $C=C$ dando lugar al complejo cuadrado plano **2-A** mostrado en el **Esquema 2.7**, **2)** la inserción del alqueno a uno de los enlaces $Pt-Si$ que da origen a **2-B**, **3)** seguida de la eliminación reductiva de

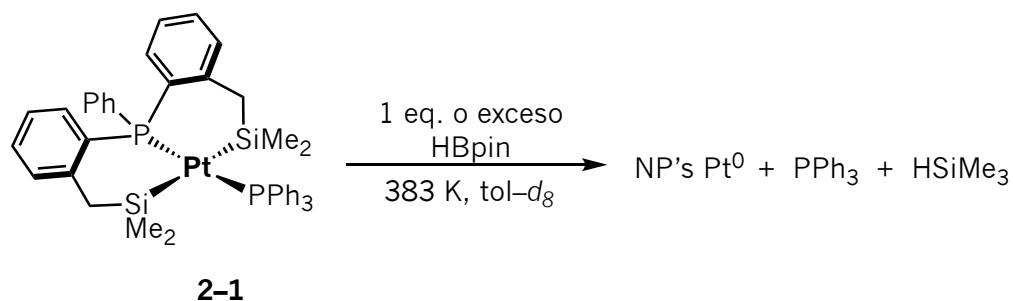
¹⁷ (a) Harrison, N. C.; Murray, M.; Spencer, J. L.; A. Stone, F. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1337–1342. (b) Bashilov, V. V.; Sokolov, V. I. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, **1986**, 35, 1079–1080.

Capítulo 2

platino que forma ambos complejos insaturados, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]$; y el compuesto cíclico organosililado **2-4**.

Esta propuesta es compatible con los reportes de Ishikawa en la formación de moléculas cíclicas organosililadas. Los autores proponen que la síntesis de estos compuestos se da a través del intermediario análogo a **2-B** del **Esquema 2.7** a partir de reacciones que involucran benzodisilaciclobutenos sustituidos por grupos *ter*-butilo¹⁸ e isopropilo^{17,19} frente a alquenos y alquinos catalizadas por el complejo de Pd^0 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. En nuestro caso, la reacción en condiciones catalíticas, es decir el uso de 20 equivalentes del ligando $[\text{SiPSi}]$ **L1** frente a 1 equivalente del complejo **2-1** bajo 3 atm de etileno en un tubo de RMN de presión, no muestra evidencia de la formación del compuesto **2-4** incluso al seguir la reacción durante 15 días.

2.3.4 HBpin: Detección espectroscópica de la formación de NP's de platino



Esquema 2.8 Detección espectroscópica de NP's de Pt^0 a partir de la reacción del complejo **2-1** frente a 1 eq. o exceso de HBPIn en disolución de $\text{tol-}d_8$ a 383 K llevada a cabo en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young.

Las reacciones de térmolisis del complejo **2-1** frente a silanos terciarios tales como Ph_3SiH y/o Et_3SiH en disolución de $\text{tol-}d_8$ no ocurren incluso a 383 K por varios días. Por el contrario, frente a un equivalente o exceso de HBPIn a 383 K en disolución de $\text{tol-}d_8$ llevada a cabo en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young da lugar a la formación de HSiMe_3 y la eliminación de PPh_3 sugerido por la RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Es decir, en el espectro de RMN de ^1H mostrado en la **Figura 2.15** se observan dos señales centradas en 0.04 y 4.28 ppm con multiplicidad doble y múltiple las cuales integran para 9 y 1 protón, respectivamente características del silano HSiMe_3 . Ambas señales poseen una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz. Mientras que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrado

¹⁸ Naka, A.; Ikadai, J.; Sakata, J.; Miyahara, I.; Hirotsu, K.; Ishikawa, M. *Organometallics* **2004**, 23, 2397–2404.

¹⁹ Naka, A.; Sakata, J.; Ikadai, J.; Kawaskaki, H.; Ohshita, J.; Miyazaki, E.; Kunai, A.; Yoshizawa, K.; Ishikawa, M. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2009**, 64b, 1580–1590.

en la **Figura 2.16** se observa una señal centrada en -7.4 ppm correspondiente a la fosfina PPh_3 . No hay evidencia de la presencia de alguna otra especie incluso a 193 K.

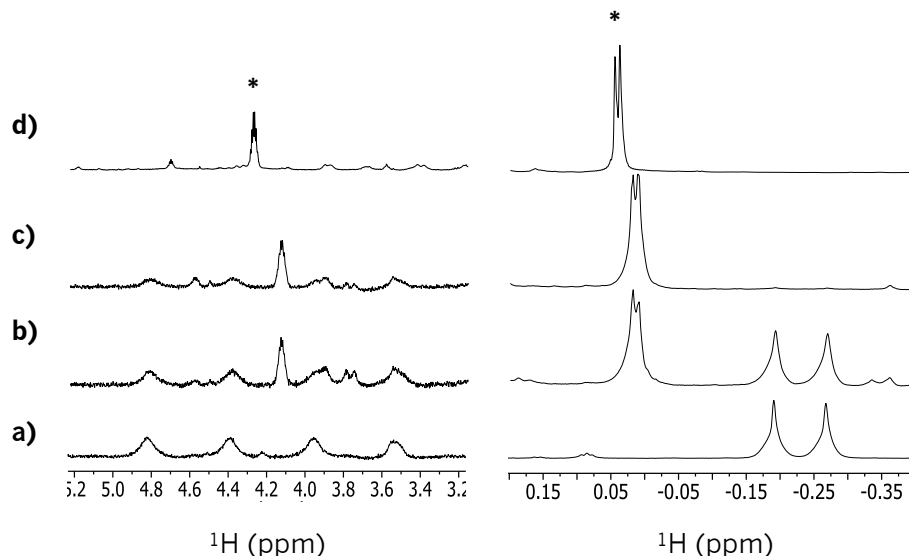


Figura 2.15 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{tol}-d_8$) correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a un exceso de HBpin en $\text{tol}-d_8$ llevada a cabo en tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young en la región de los grupos metilo (derecha) y alrededor de 4 ppm (izquierda) tomados a **a)** 298 K **b)** después de calentar por 2h a 403 K **c)** después de calentar por 8h a 403 K y **d)** a 193 K. * HSiMe_3

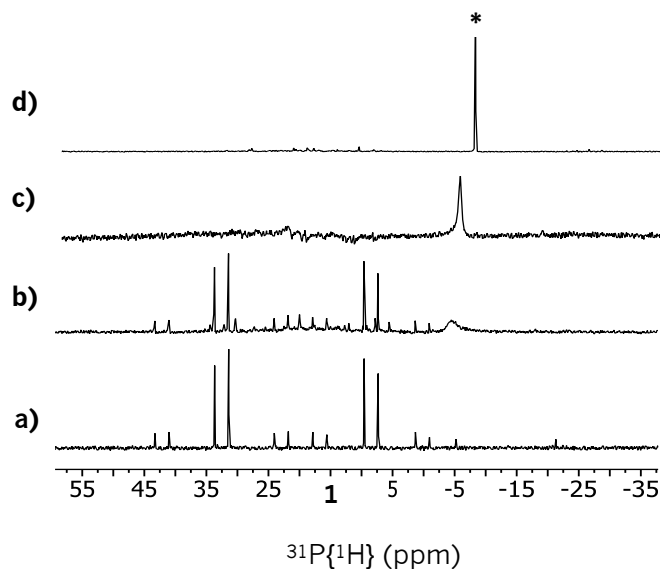


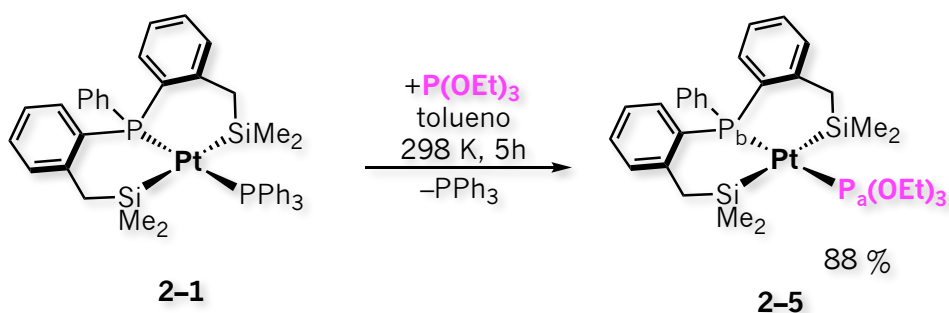
Figura 2.16 Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, $\text{tol}-d_8$) correspondientes a la reacción del complejo **2-1** frente a un exceso de HBpin en $\text{tol}-d_8$ llevada a cabo en tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young a **a)** 298 K **b)** después de calentar por 2h a 403 K **c)** después de calentar por 8h a 403 K y **d)** a 193 K. * PPh_3 libre.

Capítulo 2

Por lo tanto, se concluye que el borano actúa como agente reductor conduciendo a la formación de NP's de Pt⁰ y la descomposición del esqueleto [SiPSi] del complejo **2-4** en PPh₃ y HSiMe₃. De hecho, el análisis por TEM de la mezcla de reacción mostrado en la **Figura 2A.13** confirma la presencia de estas NP's con un diámetro de ca. 300 nm.²⁰

2.3.5 Trietilfosfito: Síntesis y caracterización del complejo 2-5

La reacción equimolar del complejo **2-1** frente al fosfito P(OEt)₃ en tolueno seco a temperatura ambiente después de 5 horas da lugar al complejo *trans*-[Pt(SiPSi)(P(OEt)₃)] **2-5** mostrado en el **Esquema 2.8** como un sólido blanco en un rendimiento de reacción del 88 %.



Esquema 2.8 Síntesis del complejo *trans*-[Pt(SiPSi)(P(OEt)₃)] **2-5**.

El complejo **2-5** se caracteriza por un sistema AX de dobletes centrados en 14.3 y 135.5 ppm con constantes de acoplamiento $^2J_{P_a-P_b} = 527$ Hz en el espectro de la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la **Figura 2.17** congruente con una disposición *trans* de ambos átomos de fósforo. Ambas señales están flanqueadas por satélites de platino, por lo tanto, se observan constantes de acoplamiento $^1J_{P_b-Pt} = 2438$ Hz para la señal doble centrada en 14.3 ppm y $^1J_{P_a-Pt} = 5014$ Hz para la señal en 135.5 ppm, congruentes con acoplamientos de los átomos de fósforo P_b y P_a del ligando fosfito y del esqueleto [SiPSi], respectivamente. Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento $^2J_{P-P}$ difieren de las del sistema *trans*-[Pt(SiPSi)(PPh₃)] **2-1**. La diferencia de desplazamientos químicos entre ambas señales dobles en la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es mucho grande para **2-5** que para **2-1** ($\Delta = 121.2$ ppm vs. 23.7, respectivamente), consecuencia de la presencia de los átomos de oxígeno en el fosfito. Así mismo, la constante de acoplamiento $^2J_{P_a-P_b} = 527$ Hz del complejo **2-5**, es más grande que la encontrada en el complejo **2-1** ($^2J_{P_a-P_b} = 366$ Hz). No obstante, esta constante de acoplamiento es semejante con la del complejo *trans*-[Pt{P((o-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂(o-C₆H₄)-CHSiMe₂)}(P(OPh)₃)]³ⁱ **12** mostrado en la **Figura 2.1**

²⁰ Martínez-Prieto, L. M.; Cano, I.; Marquez, A.; Baquero, E. A.; Tricard, S.; Cusinato, L.; del Rosal, I.; Poteau, R.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Campora, J.; vanLeeuwen, P.W.N.M. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2931–2941.

al inicio de este capítulo estructuralmente similar (${}^2J_{P-P} = 552$ Hz). El valor de las constantes de acoplamiento ${}^2J_{P-P}$ más grandes de los complejos **2-5** y **12** comparadas con las del complejo **2-1** sugieren que en solución el ángulo P–Pt–P es más cercano al ideal o 180° . Y en efecto, en estado sólido el complejo **12** posee un ángulo de enlace P–Pt–P de $176.96(2)^\circ$ mucho más obtuso que los ángulos encontrados en las estructuras cristalinas de los complejos **2-1** y *trans*–[Pt{P((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂(*o*-C₆H₄)–CHSiMe₂)}(PPh₃)]^{3h} **10** ($164.76(2)$ y $164.37(3)^\circ$, respectivamente). Por lo tanto, en estado sólido se esperaría que el ángulo P–Pt–P del complejo **2-5** sea mayor al de los complejos **2-1** y **10**, y comparable con la de su análogo **12**.

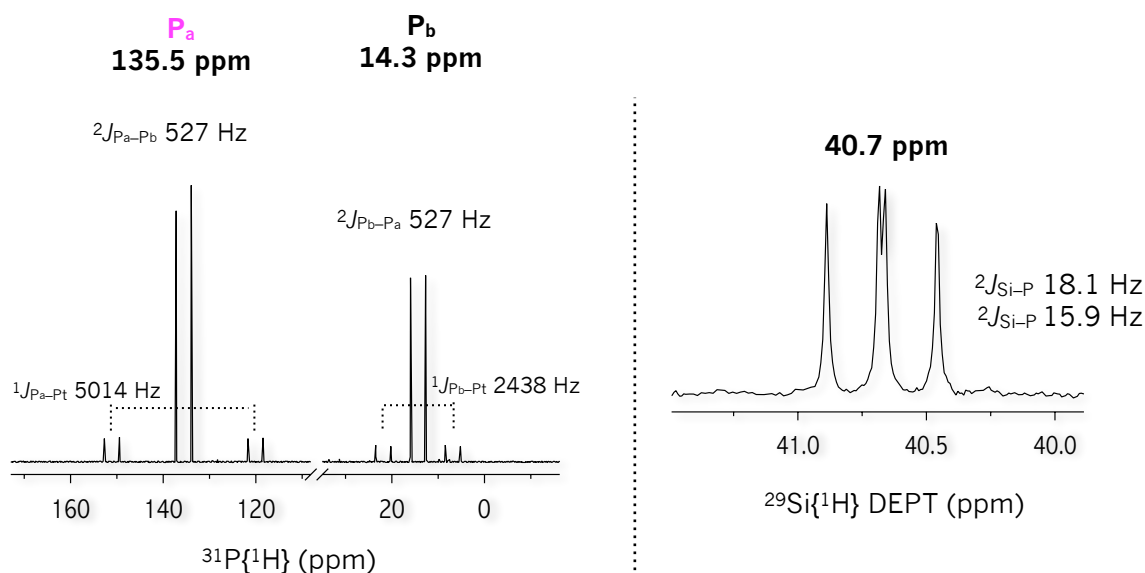


Figura 2.17 Espectros de RMN correspondientes al complejo **2-5**. Izquierda: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C₆D₆). Derecha: ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT (99.4 MHz, 298 K, C₆D₆).

Por otro lado, las constantes de acoplamiento ${}^1J_{P-Pt} = 5014$ y 2438 Hz correspondientes al complejo **2-5** son muy diferentes entre ellas comparadas con la del complejo de partida **2-1** (${}^1J_{P-Pt} = 2672$ y 3108 Hz). Sin embargo, son similares nuevamente a las encontradas en el complejo **12**³ⁱ mencionado arriba (${}^1J_{P-Pt} = 5370$ y 2480 Hz) el cual al igual que **2-5** posee un ligando fosfito. Para reiterar, los valores más altos de las constantes de acoplamiento ${}^1J_{P-Pt}$ de los complejos **2-5** y **12** son congruentes con la presencia de un ligando fosfito P(OR)₃ con propiedades electrónicas diferentes a la de ligandos fosfinas. La constante de acoplamiento ${}^1J_{Pa-Pt} = 5014$ Hz del complejo **2-5** es el doble de grande que la análoga del complejo **2-1** (${}^1J_{Pa-Pt} = 2672$), lo cual sugiere que el enlace Pt–P es más fuerte en el primero que en el segundo.²¹ Esto es congruente con la mayor capacidad retrodonadora del fosfito

²¹ Cobley, C. J.; Pringle, P. G. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 265, 107–115.

Capítulo 2

P(OEt)₃ en el complejo **2-5** que el de la fosfina PPh₃ del complejo **2-1**, y por lo tanto se esperaría que las longitudes de enlace Pt–P en estado sólido fuesen más cortas en el caso de ligandos fosfitos que con fosfinas.²²

Por otro lado, la RMN de ²⁹Si{¹H} DEPT mostrada en la **Figura 2.17** proporciona evidencia de una señal centrada en 40.7 ppm con una multiplicidad doble de dobles. En consecuencia, se observan constantes de acoplamiento ²J_{Si–P} = 15.9 y 18.1 Hz. El desplazamiento químico de esta señal semejante al del complejo **2-1** es congruente con un átomo de silicio en estado de oxidación +4. De hecho, las constantes de acoplamiento ²J_{Si–P} de **2-5** son muy semejantes entre sí como en el caso del complejo de partida, **2-1**.

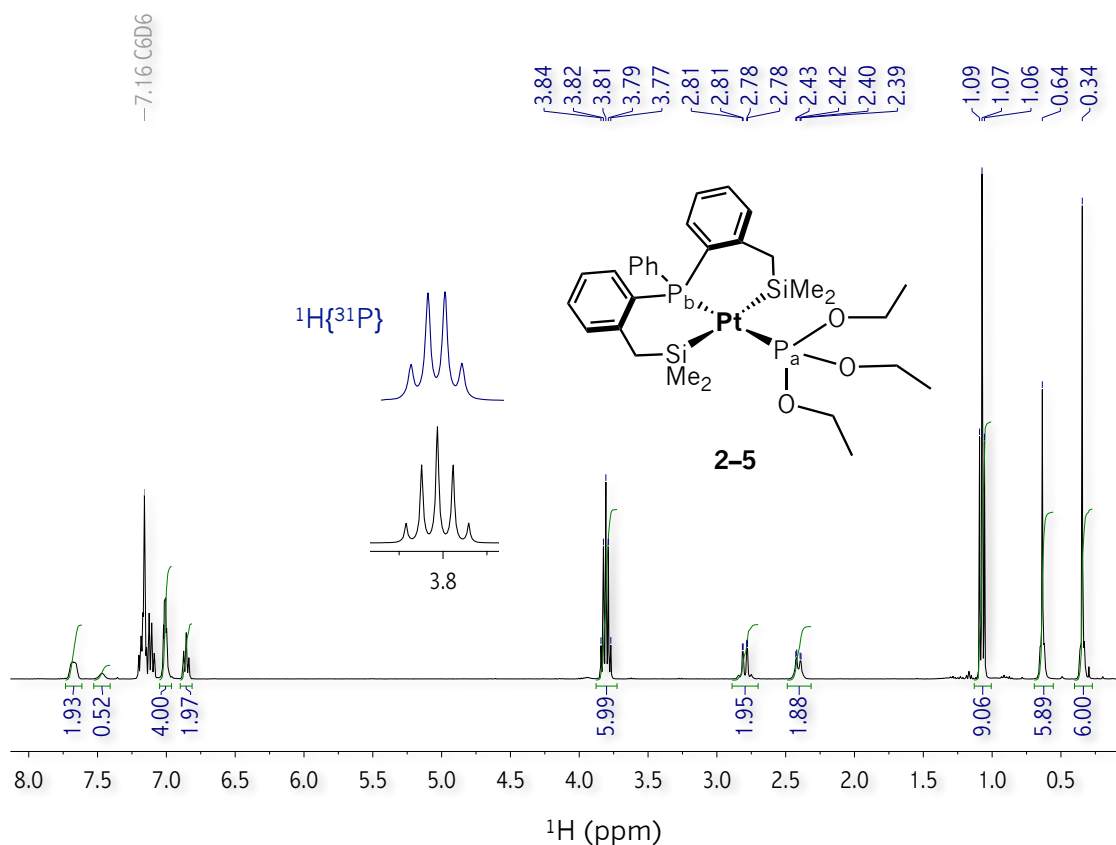
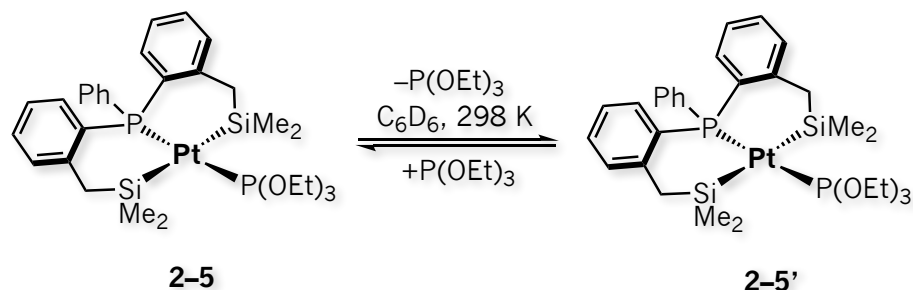


Figura 2.18 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, 298 K, C₆D₆) correspondiente al complejo **2-5** y ampliación de la señal de los protones de los grupos metileno del P(OEt)₃ coordinado.

²² Waddell, P. G.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 8620–8625.

En lo que respecta a la RMN de ^1H mostrada en la **Figura 2.18**, el complejo **2-5** se caracteriza por dos señales simples centradas en 0.34 y 0.64 ppm con valores de integrales de 6 cada una correspondientes a los protones de los grupos metilo enlazados a los átomos de silicio. Estas señales están ligeramente desplazadas a mayores frecuencias que las del complejo **2-1** (-0.10 y -0.17 ppm). Cada uno de los grupos metileno del esqueleto [SiPSi] de **2-5** muestra una señal con multiplicidad doble de dobles centrados en 2.41 y 2.80 ppm. Los metilos y metilenos del fosfito coordinado aparecen como señales con multiplicidad triple y quintuple, respectivamente en desplazamientos químicos de 1.09 y 3.81 ppm. Ambas señales comparten la misma constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz. Cuando el espectro de RMN de ^1H se desacopla de ^{31}P la señal quintuple aparece como un cuarteto lo que indica que los protones de los grupos metileno además de acoplarse con los protones de los grupos metilo se acoplan también con el átomo de fósforo del fosfito o P_a con la misma constante de acoplamiento, es decir, $^3J_{\text{H-H}} = ^3J_{\text{H-P}_a}$. Finalmente, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la **Figura 2A.14** del apéndice es congruente con la RMN de ^1H . Dos señales centradas en 5.82 y 6.63 ppm se observan para los átomos de carbono de los grupos metilo enlazados a los átomos de silicio, mientras que una señal en 16.22 ppm se observa para los carbonos de los grupos metilo del fosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$ coordinado. Por su parte, los carbonos de los grupos metileno aparecen en 31.09 y 61.05 ppm correspondientes a los del esqueleto [SiPSi] y del fosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$, respectivamente.



Esquema 2.9 Reversibilidad de la eliminación y coordinación del $\text{P}(\text{OEt})_3$ en el complejo **2-5** en disolución de C_6D_6 a temperatura ambiente en presencia de un exceso de este.

Por otro lado, la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ proporciona evidencia de la reversibilidad de la eliminación y coordinación del $\text{P}(\text{OEt})_3$ en el complejo **2-5** en disolución de C_6D_6 a temperatura ambiente en presencia de un exceso de este (**Esquema 2.9**), puesto que las señales correspondientes a P_a y P_b de los átomos de fósforo del $\text{P}(\text{OEt})_3$ y del esqueleto [SiPSi] aparecen como señales significativamente anchas en 12 y 135 ppm.

CAPÍTULO 3:

Complejos de iridio con ligandos

[SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ y

[SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SnMe₃}₂

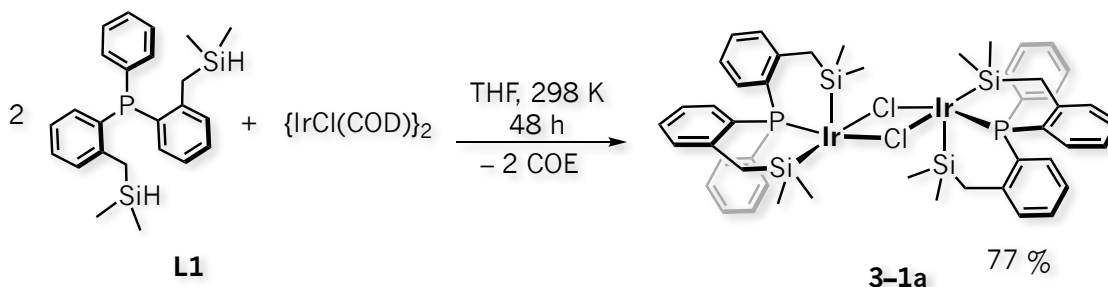
3.1 Introducción

Debido al poco estudio de ligandos tridentados con esqueletos [SiESi] (E = O,¹ N²) y motivados por las propiedades químicas sobresalientes de ligandos sililo, nuestro grupo de investigación sintetizó y caracterizó el ligando dibencilsililfosfina con esqueleto [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **L1** que posteriormente se estudió frente a complejos de rutenio en bajo estados de oxidación.³ La versatilidad de dicho ligando se refleja en los distintos modos de coordinación que adopta frente al centro metálico gracias a los diferentes grados de activación de los enlaces Si-H. Con el fin de expandir la química de complejos de metales de transición, particularmente iridio y basados en el estudio que han hecho autores como Stobart, Sola, Turculet, Tilley, Tobita, Ozerov y Oro de sistemas de iridio con ligandos sililfosfinas revisados en el capítulo 1, parte de este trabajo se centró en el estudio de la coordinación del ligando [SiPSi] **L1** frente a un complejo de iridio en bajo estado de oxidación. El análisis estructural y estudio de las propiedades espectroscópicas del complejo resultante se presentan en la siguiente sección. Por otro lado, al final de este capítulo, en la sección 3.5 se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo ligando análogo a la dibencilsililfosfina [SiPSi] **L1**, [SnPSn] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SnMe₃}₂ **L2** y su reactividad hacia iridio.

3.2 Síntesis y caracterización del complejo {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂ **3-1a**

3.2.1 Análisis en estado sólido del complejo **3-1a**

La reacción de 2 equivalentes de **L1** frente a 1 equivalente del precursor {Ir(μ-Cl)(COD)}₂ en THF seco a temperatura ambiente, conduce a la formación del complejo {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a** como un sólido cristalino de color amarillo aislado en un rendimiento del 77 % acompañada de la eliminación de COE detectado por RMN de ¹H al cabo de 48 horas (**Esquema 3.1**).



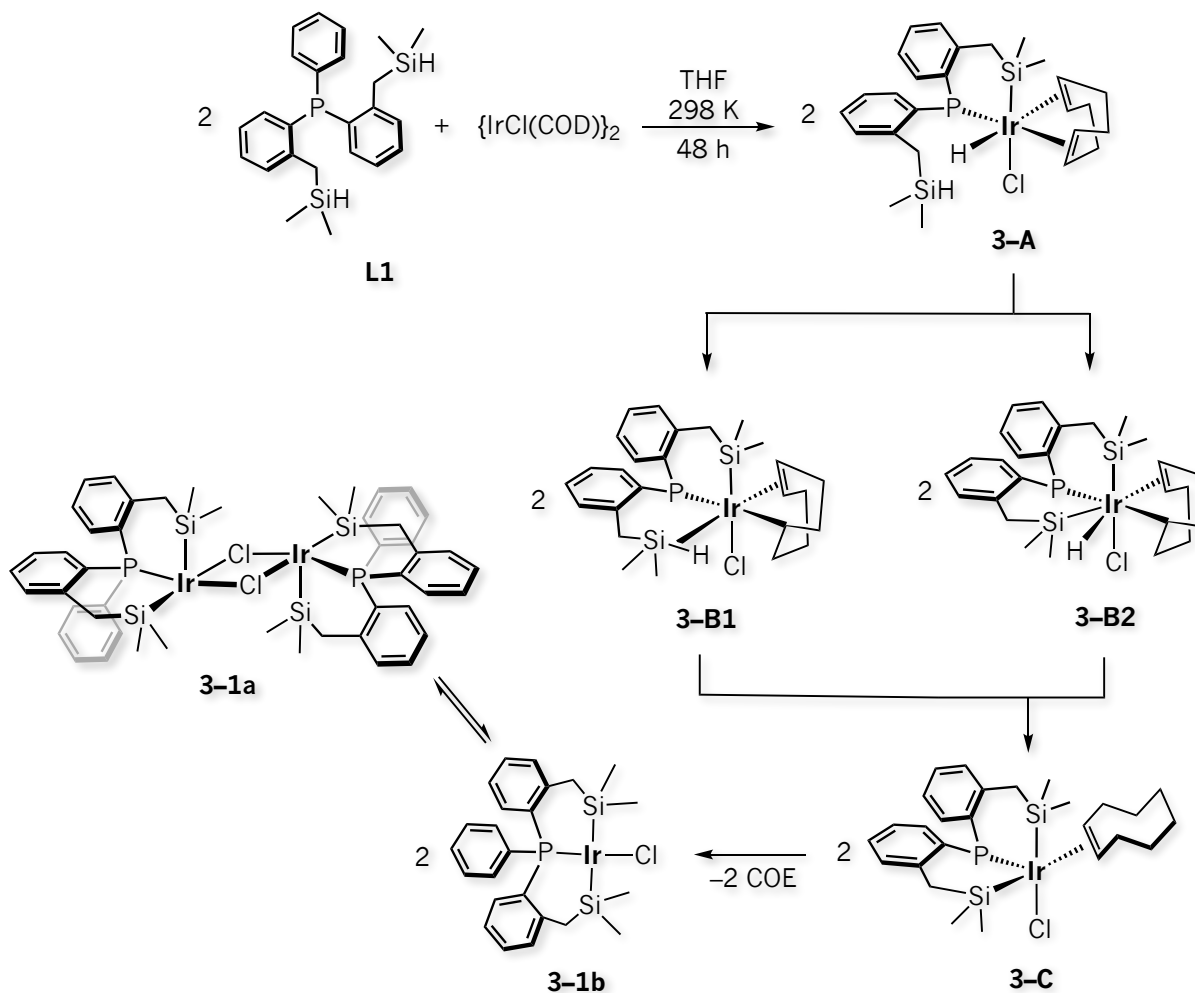
Esquema 3.1 Síntesis del complejo {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a**.

¹ Véanse las referencias de la sección 1.2.4 del Capítulo 1.

² Komuro, T.; Tobita, H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1136–1137.

³ Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Cuevas-Chávez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9798–9806.

Capítulo 3



Esquema 3.2 Mecanismo propuesto para la formación del complejo **3-1a** y la hidrogenación del ligando COD. El grupo fenilo enlazado al átomo de fósforo del ligando tridentado ha sido omitido en algunas estructuras para mayor claridad.

La formación del complejo **3-1a** y la hidrogenación del ligando COD fácilmente reemplazable a COE, se racionaliza a través de **1)** la adición oxidativa de uno de los enlaces Si–H del ligando tridentado por el centro metálico asistida por la coordinación del átomo de fósforo correspondiente a la estructura **3-A** del **Esquema 3.2**, **2)** seguida de la inserción de uno de los enlaces C=C del ligando COD al enlace Ir–H acompañada ya sea de *i)* la formación de un enlace “no clásico” $\eta^2\text{-SiH}$ que daría lugar a un complejo de Ir^{III} **3-B1** o *ii)* la adición oxidativa del enlace Si–H que daría lugar a un complejo de iridio en alto estado de oxidación **3-B2**, por parte del otro brazo del ligando [SiPSi]. **3)** La eliminación reductiva del enlace C–H daría lugar a la formación de COE en un derivado pentacoordinado **3-C**, donde finalmente **4)** la remoción de este de la esfera de coordinación daría lugar a la especie mononuclear **3-1b** que está en equilibrio con la especie dinuclear **3-1a**. Aunque este mecanismo parece razonable, necesita ser

verificado experimentalmente y de ser posible a través de un estudio teórico. No obstante, los reportes de Poli⁴ y Jiménez⁵ sobre el estudio de hidrogenación catalítica por transferencia de moléculas insaturadas (típicamente aldehídos y cetonas) mediada por sistemas de iridio $\{\text{IrCl}(\text{COD})\}_2/\text{PPh}_3/\text{KO}^t\text{Bu}$ y $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{NHC})_2]^+/\text{KOH}$ en 2-propanol, proponen que la eliminación del ligando COD hidrogenado o COE observado durante la catálisis involucra la presencia de hidruros metálicos y la inserción de uno de los enlace C=C del ligando COD al enlace Ir-H.

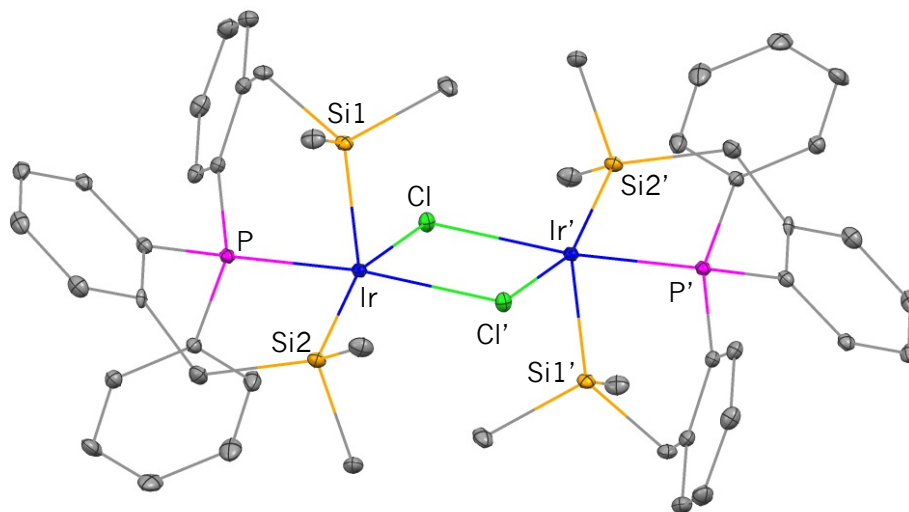


Figura 3.1 Diagrama ORTEP del complejo **3-1a** · C_6D_6 . Elipsoides térmicas al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad.

El estudio por difracción de rayos-X de un monocristal correspondiente a **3-1a**, el cual se obtiene de una disolución de C_6D_6 concentrada a temperatura ambiente, revela una estructura dimérica de Ir^{III} mostrada en la **Figura 3.1** la cual es generada por simetría. La unidad asimétrica contiene una molécula de C_6D_6 y una molécula de **3-1a** en un sistema triclinico en un grupo espacial $P\bar{1}$. Cada centro metálico de 16 electrones está compuesto por un ligando **L1** que se coordina a través de los átomos $\kappa^3\text{-(Si,P,Si)}$ de manera *facial* y dos átomos de cloro puente en una geometría pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada. El átomo de Si1 ocupa la posición apical, la cual se alterna con el siguiente centro metálico, mientras que ambos átomos de Cl así como los átomos de P y Si2 ocupan la base de la pirámide de base cuadrada. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la **Tabla 3.1**.⁶

⁴ Rahaman, S. M. W.; Daran, J.-C.; Manoury, E.; Poli, R. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 829, 14–21.

⁵ Jiménez, M. V.; Fernández-Tornos, J.; Pérez-Torrente, J. J.; Modrego, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2015**, 34, 926–940.

⁶ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-1a** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.1**

Capítulo 3

Ir–P	2.2056(8)	P–Ir–Cl'	173.00(2)
Ir–Si1	2.2980(8)	Si2–Ir–Cl	158.84(3)
Ir–Si2	2.3031(8)	Si1–Ir–Cl	100.17(3)
Ir–Cl	2.5534(7)	Si1–Ir–Cl'	100.24(3)
Ir–Cl'	2.4120(7)	Si1–Ir–P	86.84(3)
Si2–Ir–P	89.81(3)	Si1–Ir–Si2	100.16(3)

Esta disposición espacial encontrada en estado sólido es semejante a la de su análogo de rodio enlazado al mismo ligando tridentado, $[[\text{SiPSi}]\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ así como a la de los complejos siloxano de rodio e iridio $[\text{M}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\text{P}((\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_3\}_2]_2\text{O}$ enlazados al ligando tetradentado $[\text{PSi}_3]$.⁷

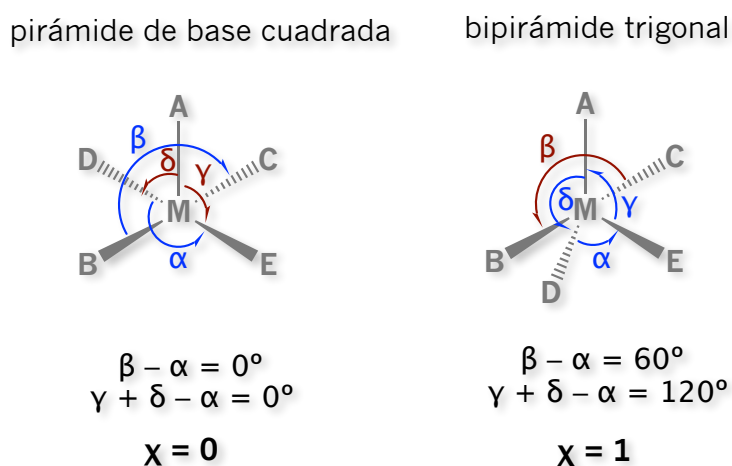


Figura 3.2 Ángulos de enlace asociados a las geometrías pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal perfectas.

La geometría de **3-1a** puede constatarse a través de la ecuación de Konno,⁸ la cual señala que χ puede tomar valores entre 0 y 1 donde $\chi = (\beta + \gamma + \delta - 2\alpha) / 180$. $\chi = 0$ se refiere a una geometría pirámide de base cuadrada perfecta, mientras que $\chi = 1$ se refiere a una geometría bipirámide trigonal perfecta (**Figura 3.2**). En la ecuación anterior α y β representan los ángulos de mayor amplitud definidos por cuatro de los cinco átomos de coordinación B, C, D y E ($\beta = \text{B-M-C}$, $\alpha = \text{D-M-E}$, $\beta > \alpha$). Por otro

⁷ Corona-González, M. V.; Zamora-Moreno, J.; Cuevas-Chávez, C. A.; Rufino-Felipe, E.; Mothes-Martin, E.; Coppel, Y.; Muñoz-Hernández, M.; Vendier, L.; Flores-Alamo, M.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S.; Montiel-Palma, V. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 8827–8838.

⁸ Konno, T.; Tokuda, K.; Sakurai, J.; Okamoto, K.-I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 2767–2773.

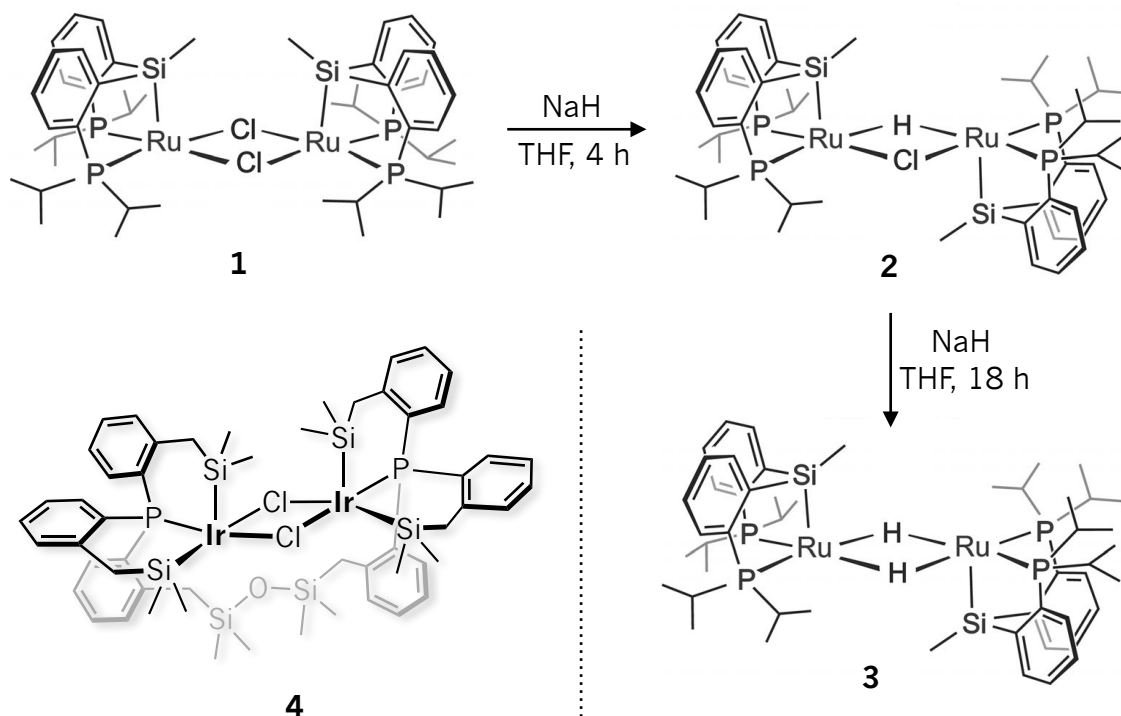
lado, γ y δ representan los ángulos donde el átomo de coordinación A está involucrado ($\gamma = A-M-E$, $\delta = A-M-D$). Es decir, α y β representan los ángulos de la base de la geometría pirámide de base cuadrada, mientras que γ , δ y α representan los ángulos de la base de la geometría bipirámide trigonal. Para una geometría pirámide de base cuadrada perfecta α y $\beta = 180^\circ$, γ y $\delta = 90^\circ$, $\beta - \alpha = 0$, $\gamma + \delta - \alpha = 0$ y para una geometría bipirámide trigonal perfecta $\alpha = \gamma = \delta = 120^\circ$, $\beta = 180^\circ$, $\beta - \alpha = 60^\circ$ y $\gamma + \delta - \alpha = 120^\circ$. Para **3-1a** $\chi = 0.30$, donde $\beta = P-Ir-Cl'$, $\alpha = Si_2-Ir-Cl$, $\delta = Si_1-Ir-Cl$ y $\gamma = Si_1-Ir-Si_2$; siendo el ángulo $\beta = 173.00(2)^\circ$ el de mayor amplitud. Por lo tanto, la estructura del complejo **3-1a** se describe mejor como una geometría pirámide de base cuadrada distorsionada.

La longitud de enlace Ir-Si1 de **3-1a** correspondiente a 2.2980(8) Å es ligeramente más corta que la longitud de enlace Ir-Si2 de 2.3031(8) Å congruente con la ausencia de un ligando *trans* al átomo de Si1 en posición apical. Estas longitudes son semejantes a la de los enlaces Ir-Si del complejo siloxano $[Ir_2(\mu-Cl)_2\{P((O-C_6H_4)CH_2SiMe_2)_3\}_2]_2O$ **47** mostrado en el **Esquema 3.3** con un valor medio de 2.29 Å. Así mismo, los valores de estas longitudes de enlace se encuentran intermedias entre los valores reportados de enlaces Ir-Si de sistemas con ligandos multidentados que contienen silicio (2.219–2.454 Å).⁹ Aunque la longitud de enlace Ir-P de 2.2056(8) Å es muy semejante a la de su análogo de rodio, $\{[SiPSi]Rh(\mu-Cl)_2\}_2$ (2.2075(5) Å)⁷ a pesar de la diferencia de los radios iónicos de ambos metales de transición (0.80 y 0.82 Å para Rh^{III} e Ir^{III}, respectivamente), estos valores se encuentran por debajo del límite inferior de sistemas de Ir^{III} con ligandos siliolfosfinas (SiP_n, n = 1,2,3) (2.264–2.396 Å)^{9c,l,m,o,p,q,r,s,t,u,v,w} De hecho, las longitudes de enlace Ir-P del complejo siloxano **4** enlazado al ligando [PSi₃] con un valor medio de 2.223 Å, también se encuentra por debajo del límite inferior antes mencionado. Por lo tanto, se concluye que la presencia de más de un átomo de silicio (excelentes donadores σ) en el esqueleto multidentado en los complejos **3-1a** y **4**, confieren una densidad electrónica mayor que la que aporta un sólo átomo de silicio al centro metálico la cual se desplaza hacia el átomo de fósforo a través de un proceso de retrodonación ($Md_n \rightarrow P\sigma^*$) acortando las distancias de enlace Ir-P. Por otro lado, las longitudes de enlace Ir-Cl de **3-1a** correspondientes a 2.4120(7) y

⁹ **Sistemas bidentados:** (a) Okazaki, M.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1996**, 15, 2790–2793. (b) Auburn, M. J.; Grundy, S. L.; Stobart, S. R.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 266–267. (c) Auburn, M. J.; Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S. *Organometallics* **1996**, 15, 3032–3036. **Sistemas tridentados:** (d) Lalrempuia, R.; Iglesias, M.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Fernández-Alvarez, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1–5. (e) Julián, A.; Jaseer, E. A.; Garcés, K.; Fernández-Alvarez, F. J.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 4410–4417. (f) Julián, A.; Guzmán, J.; Jaseer, E. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Royo, R.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11898–11907. (g) Julián, A.; Garcés, K.; Lalrempuia, R.; Jaseer, E. A.; García-Orduña, P.; Fernández-Alvarez, F. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2018**, 10, 1027–1034. (h) Lee, C.-H.; Zhou, J.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3560–3566. (i) Stradiotto, M.; Fajdala, K. L.; Tilley, T. D. *Chem. Commun.* **2001**, 1200–1201. (j) Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2007**, 26, 5557–5568. (k) Komuro, T.; Furuyama, K.; Kitano, T.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 686–694. (l) Fang, H.; Choe, Y.-K.; Li, Y.; Shimada, S. *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 2512–2521. (m) MacLean, D. F.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Caddell, A. J.; Turculet, T. *Chem. Commun.* **2008**, 5146–5148. (n) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 4663–4669. (o) Kameo, H.; Ikeda, K.; Sakaki, S.; Takemoto, S.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 7570–7580. (p) Suañez, E.; Plou, P.; Gusev, D. G.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 7190–7199. (q) Li, Y.-H.; Zhang, Y.; Ding, X.-H. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1306–1310. (r) Morgan, E.; MacLean, D. F.; McDonald, R.; Turculet, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14234–14236. (s) García-Camprubí, A.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10649–10657. (t) Sola, E.; García-Camprubí, A.; Andrés, J. L.; Martín, M.; Plou, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9111–9121. (u) Brost, R. D.; Bruce, G. C.; Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Organometallics* **1997**, 16, 5669–5680. **Sistemas tetradentados:** (v) Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8290–8296. (w) Whited, M. T.; Mankad, N. P.; Lee, Y.; Oblad, P. F.; Peters, J. C. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2507–2517.

Capítulo 3

2.5534(7) Å son congruentes para este tipo de enlaces. Sin embargo, la mayor influencia *trans* del átomo de silicio en la base de la geometría pirámide de base cuadrada Si2 comparada con el átomo de fósforo se refleja en la longitud de enlace Ir–Cl (2.5534(7) Å) *trans* a Si2 más larga que la longitud de enlace Ir–Cl' (2.4120(7) Å) *trans* al átomo de fósforo.



Esquema 3.3 Síntesis de estructuras dinucleares de Ru^{II} enlazados al ligando [PSiP] con hidruros puente y estructura del complejo siloxano [Ir₂(μ-Cl)₂P((o-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₃]₂O **4** con el ligando [PSi₃].

Las estructuras en estado sólido de los complejos **3-1a** y {[SiPSi]Rh(μ-Cl)}₂ difieren de las estructuras dinucleares propuestas por Sola¹⁰ y Turculet¹¹ para complejos de Ru^{II} pentacoordinados enlazados al ligando [PSiP] con grupos isopropilo y ciclohexilo sobre los átomos de fósforo en geometrías pirámide de base cuadrada. El complejo **1** mostrado en el **Esquema 3.3** posee ambos sitios vacantes o ambos átomos de silicio en el mismo lado considerando un plano geométrico formado por los átomos de la base de la geometría pirámide de base cuadrada. No obstante, ambos átomos de silicio en posiciones apicales se invierten quedando por encima y por debajo de dicho plano debido a

¹⁰ Bernal, M. J.; Torres, O.; Martín, M.; Sola, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19008–19015.

¹¹ MacInnis, M. C.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Tobisch, S.; Turculet, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13622–13633.

factores éstericos al acortarse las distancias entre ambos centros metálicos después de la reacción con NaH y remplazar progresivamente los átomos de cloro por hidruros metálicos.¹²

La estructura molecular del complejo **3-1a** se confirma a través de la RMN en estado sólido. El espectro de RMN de ²⁹Si (CP MAS) mostrado en la **Figura 3.4** exhibe dos señales centradas en 22.7 y 13.8 ppm congruente para dos átomos de silicio químicamente inequivalentes, uno en posición apical y otro en posición ecuatorial. Por su parte, el espectro de RMN de ³¹P (CP MAS) mostrado en la **Figura 3A.1** del apéndice, revela una señal centrada en 11.76 ppm y una señal en menor proporción en -1.11 ppm que no ha podido ser asignada. Finalmente, la RMN de ¹³C (CP MAS) mostrada en la **Figura 3A.2** del apéndice es congruente con 4 grupos metilo y 2 grupos metileno centradas en 2.02, 2.84, 3.57, 8.88; y 25.40, 28.59 ppm, respectivamente.

3.2.2 Análisis en disolución del complejo 3-1a

El complejo **3-1a** es ligeramente soluble en benceno, tolueno, THF y CH₂Cl₂. En disolución de C₆D₆ se detectan señales correspondientes a los protones de los grupos metilo, metileno y aromáticos en las regiones esperadas en el espectro de RMN de ¹H mostrado en la **Figura 3.3**. Dos singuletes centrados en 0.31 y 0.70 ppm se observan para grupos metilo, mientras que un cuarteto AB ($\Delta\nu_{AB} = 16.0$ Hz, $J_{AB} = 12.0$ Hz)¹³ centrado en 2.16 ppm se observa para los grupos metileno. Por su parte, el espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra una señal centrada en 4.03 ppm la cual se muestra en la **Figura 3A.3** del apéndice. Mientras que la RMN de 2D ¹H-²⁹Si HMQC mostrado en la **Figura 3.4** exhibe una única señal centrada en 15.85 ppm que correlaciona a su vez con ambos grupos metilo en la RMN de ¹H sugiriendo la equivalencia química de ambos átomos de silicio.

Por lo tanto, se propone que en disolución el complejo **3-1a** con una cuenta electrónica de 16 electrones se disocia en el complejo de 14 electrones mononuclear **3-1b** tal como se muestra en el **Esquema 3.3**. De hecho, Ozerov¹⁴ y Waterman¹⁵ reportan sistemas dinucleares de Ir^{III} enlazados a ligandos [POCOP] = 2,6-(^tBu₂PO)₂C₆H₃⁻, los cuales se encuentran en equilibrio con sus respectivos complejos mononucleares en solución. La estructura de **3-1a** se confirma a través del análisis elemental, el cual arroja los siguientes datos en %: C, 45.42; H, 4.14 congruentes con el calculado C₄₈H₅₈Cl₂P₂Ir₂Si₄: C, 45.58; H, 4.62.

¹² Bernal, M. J.; Martín, M.; Sola, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2122–2128.

¹³ $|J_{AB}| = (\nu_1 - \nu_2) = (\nu_3 - \nu_4) = 12.0$ Hz, $\Delta\nu_{AB} = \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)} = 16.0$ Hz

¹⁴ Press, L. P.; Kosanovich, A. J.; McCulloch, B. J.; Ozerov, O. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9487–9497.

¹⁵ Mucha, N. T.; Waterman, R. *Organometallics* **2015**, 34, 3865–3872.

Capítulo 3

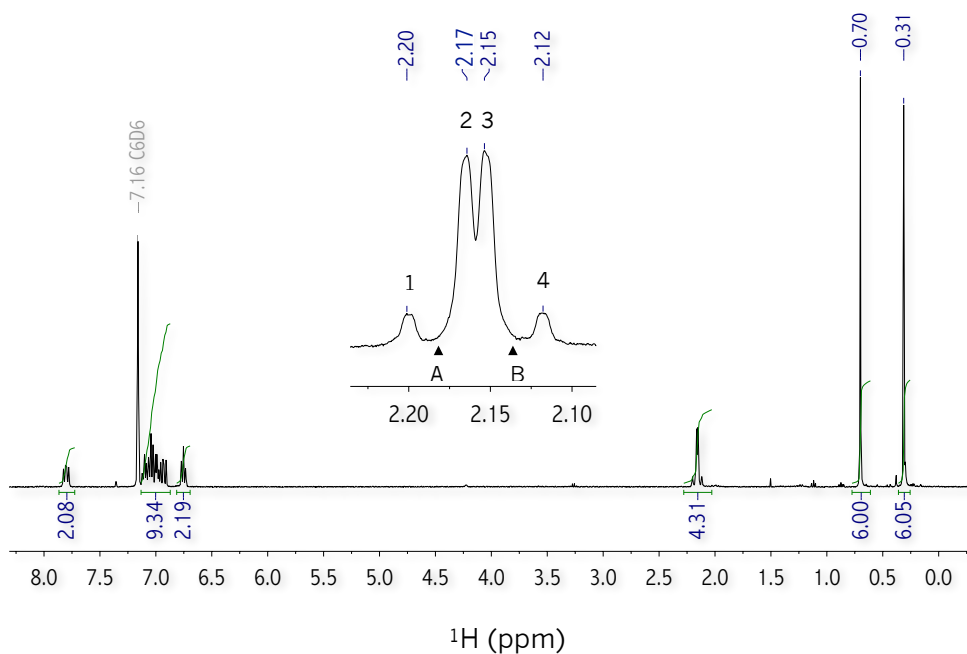


Figura 3.3 Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-1a**.

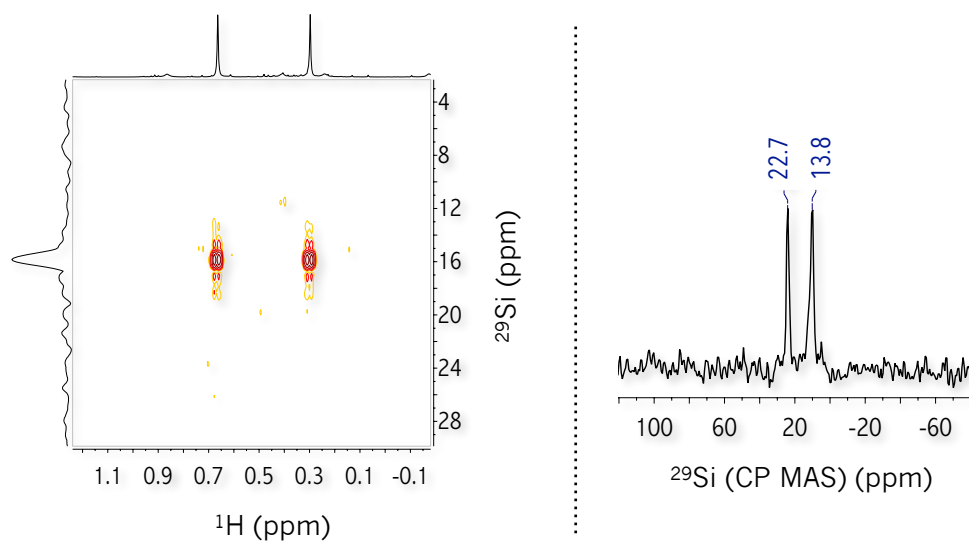
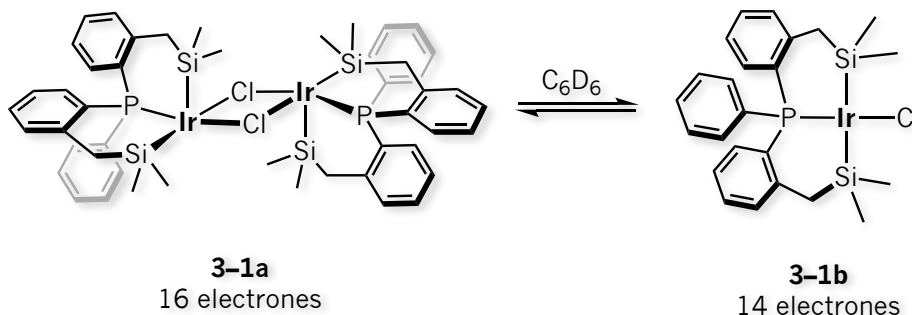


Figura 3.4 Espectros de RMN en solución y en estado sólido correspondientes al complejo **3-1a**. Izquierda: ^1H - ^{29}Si HMQC (C_6D_6 , 298 K). Derecha: ^{29}Si (CP MAS) (sonda: 3.2 mm, $V_r=12$ kHz).



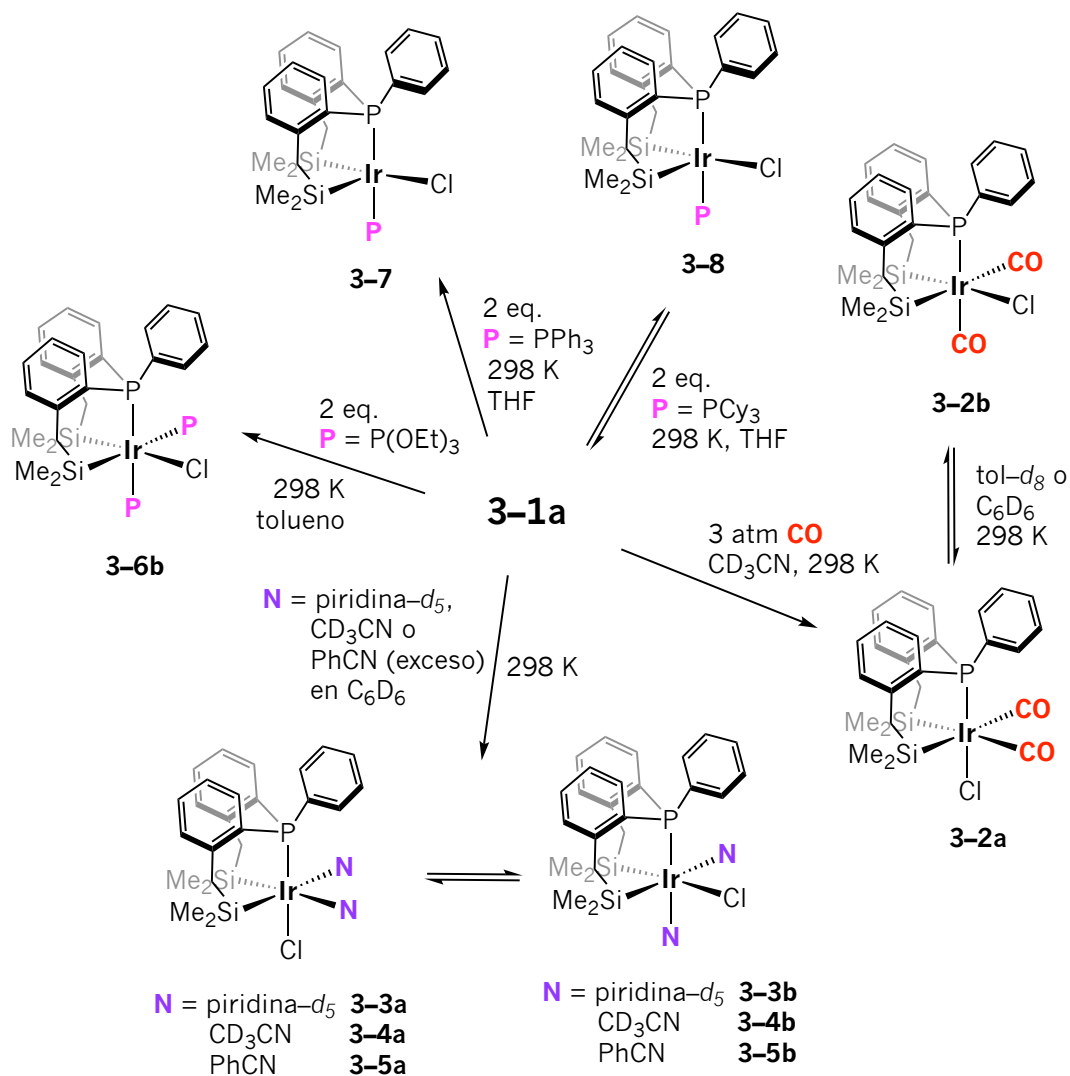
Esquema 3.3 Disociación en solución de C_6D_6 del complejo dinuclear **3-1a** al complejo mononuclear **3-1b**.

3.3 Reactividad del complejo **3-1a** frente a ligandos neutros donadores de 2 electrones

La adición de ligandos neutros donadores de 2 electrones con diferentes propiedades σ/π donadoras-aceptoras a **3-1a**, da lugar a una diversidad de complejos de Ir^{III} mononucleares hexa-, y pentacoordinados de 18 y 16 electrones, respectivamente, mostrados en el **Esquema 3.4**.

La formación de especies saturadas $[(SiPSi)IrClL_2]$ donde $L = CO$ (**3-2a**, **3-2b**), piridina- d_5 (**3-3a**, **3-3b**), CD_3CN (**3-4a**, **3-4b**), $PhCN$ (**3-5a**, **3-5b**), y $P(OEt)_3$ (**3-6b**); se favorecen cuando se adicionan moléculas pequeñas y/o estéricamente poco impedidas. Mientras que la formación de especies insaturadas $[(SiPSi)IrClL]$ donde $L = PPh_3$ (**3-7**) y PCy_3 (**3-8**), se favorecen cuando se adicionan fosfinas mediana y estéricamente impedidas. La disposición *facial* del ligando $[SiPSi]$ se mantiene tanto en los complejos saturados $[(SiPSi)IrClL_2]$ como en los complejos insaturados $[(SiPSi)IrClL]$ respecto del complejo de partida **3-1a**. La isomería *cis/trans* (respecto de los ligandos L) de los complejos saturados $[(SiPSi)IrClL_2]$ se observa para $L = CO$, piridina- d_5 , CD_3CN y $PhCN$. En las siguientes secciones se describirá y se discutirá cada una de las reacciones de adición mostradas en el **Esquema 3.4**.

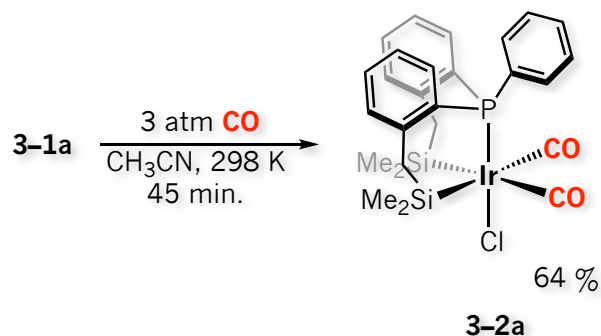
Capítulo 3



Esquema 3.4 Reactividad del complejo **3-1a** frente a ligandos neutros donadores de 2 electrones.

3.3.1 Monóxido de carbono

La reacción del complejo **3-1a** frente a 3 atm de CO en acetonitrilo a temperatura ambiente llevada a cabo en un tubo Fisher-Porter, da lugar a la formación del complejo dicarbonilo de 18 electrones [(SiP*Si*)IrCl(CO)₂] **3-2a** mostrado en el **Esquema 3.5** como un sólido cristalino aislado en un rendimiento del 64 %.



Esquema 3.5 Síntesis del complejo dicarbonilo $[(\text{SiPSi})\text{IrCl}(\text{CO})_2]$ **3-2a**.

3.3.1.1 Análisis estructural del complejo 3-2a

Cristales incoloros crecen de una disolución concentrada de CD_3CN a 235 K. El estudio a través de la difracción de rayos-X de un monocristal revela una estructura mononuclear de Ir^{III} en una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, donde el ligando $[\text{SiPSi}]$ mantiene su coordinación $\kappa^3\text{-(Si,P,Si)}$ de manera facial (**Figura 3.5**). Ambos ligandos carbonilo se posicionan *trans* a cada átomo de silicio estableciendo el plano ecuatorial dejando a los átomos de cloro y fósforo en posiciones axiales. La unidad asimétrica de **3-2a** contiene dos moléculas independientes en un sistema cristalino triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$.

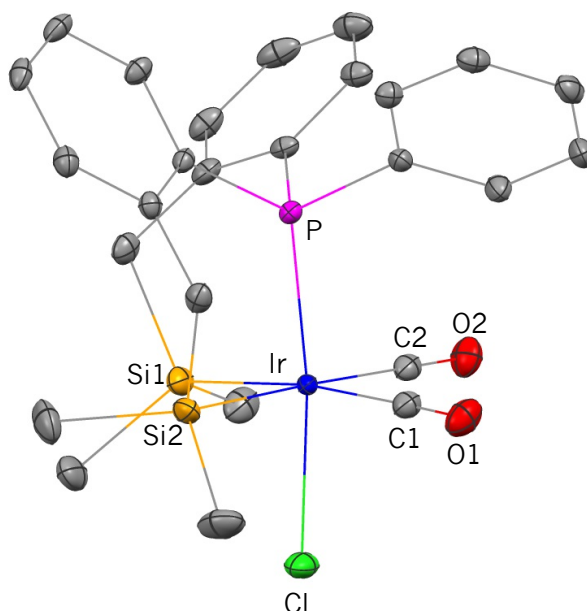


Figura 3.5 Diagrama ORTEP correspondiente al complejo **3-2a**. Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Capítulo 3

Tabla 3.2 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados en [Å] y [°] del complejo **3-2a**

Ir-P	2.3026(8)	P-Ir-Cl	172.06(3)
Ir-Si1	2.4535(10)	Si1-Ir-C1	173.30(11)
Ir-Si2	2.4478(11)	Si2-Ir-C2	178.12(11)
Ir-Cl	2.4269(10)	P-Ir-C1	96.06(11)
Ir-C1	1.982(4)	P-Ir-C2	92.27(10)
Ir-C2	1.984(4)	P-Ir-Si1	90.28(3)
C1-O1	1.105(5)	P-Ir-Si2	89.25(3)
C2-O2	1.117(5)	Cl-Ir-C1	91.22(11)
Cl-Ir-Si1	82.34(3)	Cl-Ir-C2	90.04(11)
Si1-Ir-Si2	95.77(4)	Cl-Ir-Si2	88.59(4)

Como consecuencia de la coordinación de dos ligandos ácidos π dentro de la esfera de coordinación, las longitudes de enlace Ir-P, Ir-Si1 e Ir-Si2 se elongan de 2.2056(8), 2.2980(8) y 2.3031(8) Å, respectivamente; a 2.3026(8), 2.4535(10) y 2.4478(11) Å del complejo de partida **3-1a** al complejo dicarbonilo **3-2a**. Debido al mismo factor, el ángulo de enlace Si1-Ir-Si2 de **3-2a** se cierra ligeramente comparado con el del complejo **3-1a** (95.77(4)° vs. 100.16(3)°). Por otro lado, el valor medio de las longitudes de enlace Ir-CO de **3-2a** de 1.983(4) Å es congruente con este tipo de enlaces.¹⁶ No obstante, este valor se encuentra en el límite superior del rango observado en complejos carbonilo de Ir^{III} estabilizados con ligandos multidentados (1.79–2.00 Å)¹⁷ consecuencia de la influencia *trans* de los átomos de silicio. Por lo tanto, la retrodonación de densidad electrónica desde un orbital atómico *d* lleno del centro metálico hacia el orbital molecular π^* del carbonilo ($Md_{\pi} \rightarrow CO\pi^*$), es ineficiente. El rango observado para longitudes de enlace Ir-Cl con grupos situados *trans* al átomo de cloro e.g. Cl, P, H donde su influencia *trans* es baja, intermedia y alta, respectivamente; es de 2.36–2.40, 2.42–2.45 y 2.50–2.52 Å.¹⁸ Por lo tanto, la longitud de enlace Ir-Cl de **3-2a** correspondiente a 2.4269(10) Å y semejante a la longitud de enlace Ir-Cl' (2.4120(7) Å) del compuesto de partida **3-1a**, es congruente con la influencia *trans* intermedia del átomo de fósforo situado *trans* al átomo de cloro. El ángulo de enlace P-Ir-Cl de **3-2a** es el ángulo más desviado del ideal con un valor de 172.06(3)°, mientras que el ángulo conformado por los átomos Si2-Ir-C2 (178.12(11)°) es más obtuso comparado

¹⁶ Orpen, A. G.; Brammer, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 0, S1–S83.

¹⁷ (a) Goldberg, J. M.; Wong, G. W.; Brastow, K. E.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2015**, 34, 753–762. (b) Meredith, J. M.; Goldberg, K. I.; Kaminsky, W.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2009**, 28, 3546–3551. Véanse también las referencias 10c,o,p,t,u,v.

¹⁸ Robertson, G. B.; Tucker, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 317–318.

con el ángulo Si1-Ir-C1 (173.30(11)°). Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace se muestran en la **Tabla 3.2**.¹⁹

La estructura molecular del complejo **3-2a** se confirma a través del análisis elemental, el cual arroja los siguientes datos en %: C, 45.52 e H, 4.61. Estos valores son semejantes al calculado (C₂₆H₂₉ClIrO₂PSi₂ (%): C, 45.37; H, 4.25).

3.3.1.2 Análisis en disolución de CD₃CN del complejo 3-2a

El complejo **3-2a** se caracteriza por dos señales correspondientes a los grupos metilo enlazados directamente a los átomos de silicio centradas en 0.15 y 0.35 ppm en el espectro de RMN de ¹H mostrado en la **Figura 3.6**. Además, se observan dos dobletes para los grupos metileno centrados en 2.31 y 2.44 ppm, con constantes de acoplamiento geminales ²J_{H-H} = 13.0 Hz en ambos casos y constantes de acoplamiento ⁴J_{H-P} = 2.3 y 2.7 Hz, respectivamente. Las integrales correspondientes a dichas señales además de las señales correspondientes a los protones aromáticos son congruentes con el fragmento [SiPSi] del complejo **3-2a**.

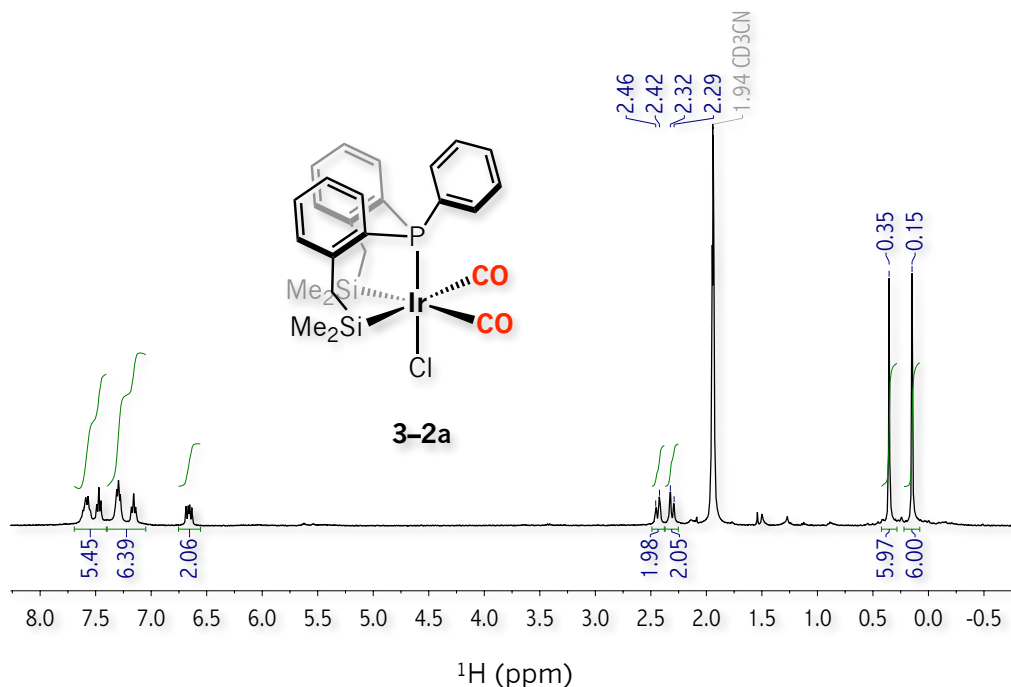


Figura 3.6 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, 298 K, CD₃CN) correspondiente al complejo **3-2a**.

¹⁹ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-2a** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.2**

Capítulo 3

Respecto de la señal que caracteriza al complejo de partida **3-1a** en la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ centrada en 4.03 ppm, la señal correspondiente al complejo **3-2a** se desplaza a frecuencias negativas apareciendo en -17.21 ppm (**Figura 3.7**).

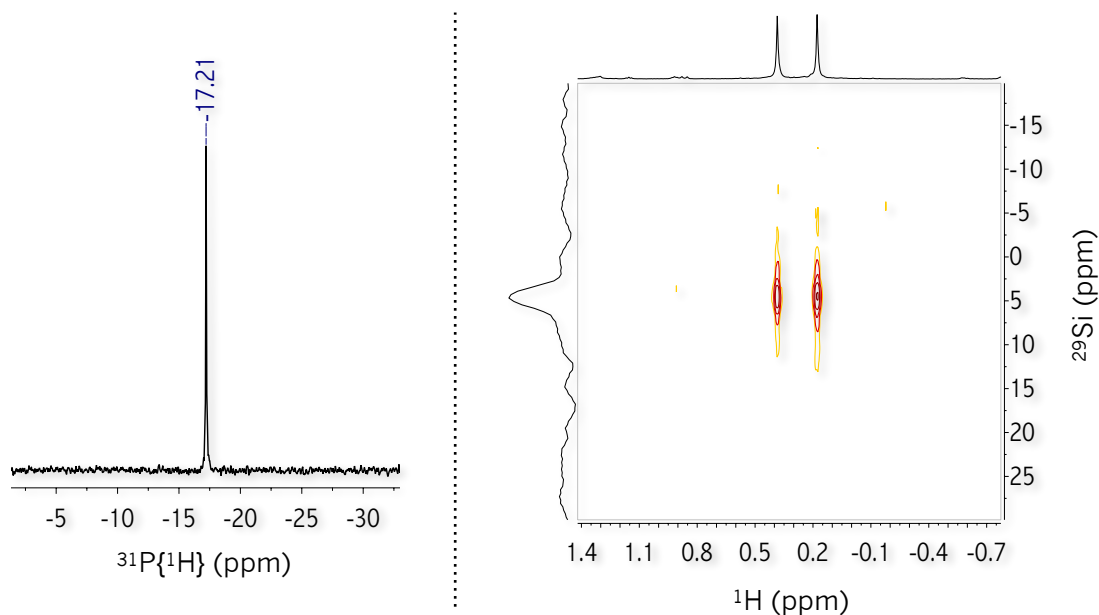


Figura 3.7 Espectros de RMN correspondientes al complejo **3-2a**. Izquierda: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, CD_3CN). Derecha: ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, CD_3CN).

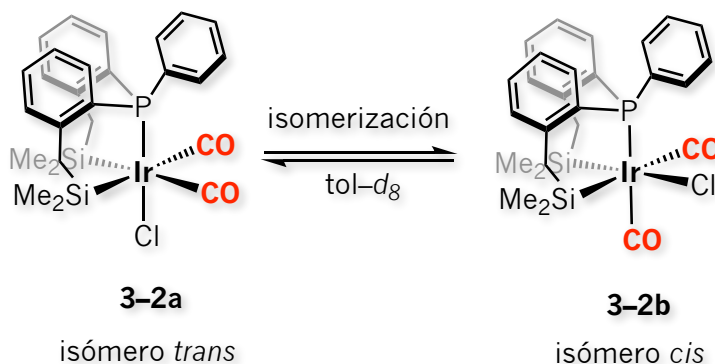
La RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC mostrada en la **Figura 3.7** establece la disposición de ambos ligandos carbonilo *trans* a cada uno de los átomos de silicio químicamente equivalentes, ya que sólo se observa una señal centrada en 4.48 ppm que correlaciona con ambas señales de grupos metilo en el espectro de RMN de ^1H . El isómero estructural *trans* **3-2a** se confirma a través de la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ debido a que se observa una señal de multiplicidad simple centrada en 170.2 ppm correspondiente al carbono de ambos grupos carbonilo químicamente equivalentes mostrado en la **Figura 3A.4** del apéndice. La espectroscopia IR-ATR da evidencia de la presencia de dos grupos carbonilo, puesto que se observan dos bandas de vibración intensas correspondientes a las vibraciones $\text{C}=\text{O}$ de tensión simétrica y asimétrica en $\nu_{\text{CO}} = 2035$ y 2074 cm^{-1} , respectivamente (**Figura 3A.5** del apéndice).

La frecuencia de vibración simétrica $\nu_{\text{CO}} = 2035 \text{ cm}^{-1}$ del complejo *trans* **3-2a** es semejante a la de complejos neutros de Ir^{III} $[(\text{bPSi})\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\text{CO})]^{20}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) estabilizados por el ligando $[\text{bPSi}] = \text{HSiMe}((\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_2$, donde el grupo carbonilo se encuentra *trans* al átomo de silicio con valores de $\nu_{\text{CO}} = 2030, 2040$ y 2038 cm^{-1} ; respectivamente. Sin embargo, es interesante que estos valores sean

²⁰ Sola, E.; García-Camprubí, A.; Andrés, J. L.; Martín, M.; Plou, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9111–9121.

semejantes a los de complejos catiónicos de Ir^{III} [(P₃Si)Ir(H)(CO)][BF₄]²¹ y [Ir(P₃Si)₂(CO)₂][BF₄]²² (P₃Si=HSiMe(*o*-C₆H₄)PPh₂)₃, P₃Si = HSiMe₂(CH₂)₂PPh₂) donde los grupos carbonilos también se encuentran *trans* a los átomos de silicio con valores de $\nu_{\text{CO}} = 2034$ y 2040 cm^{-1} ; respectivamente. De hecho, la banda de vibración C≡O de tensión asimétrica correspondiente al complejo [Ir(P₃Si)₂(CO)₂][BF₄] arriba mencionado correspondiente a $\nu_{\text{CO}} = 2078 \text{ cm}^{-1}$, también es semejante a la del complejo *trans* **3-2a** ($\nu_{\text{CO}} = 2074 \text{ cm}^{-1}$). Estos datos sugieren la retrodonación ineficiente del centro metálico al carbonilo ($\text{M}d_{\pi} \rightarrow \text{CO}\pi^*$) en el complejo **3-2a**, la cual es congruente con las longitudes de enlace Ir–CO discutidas en la sección anterior.

3.3.1.3 Isomerización *cis/trans* del complejo **3-2a** en disolución de *tol-d*₈



Esquema 3.6 Isomerización *cis/trans* del complejo **3-2a** en solución de *tol-d*₈.

Cuando se disuelve el complejo *trans* **3-2a** en una disolución de *tol-d*₈, isomeriza al complejo *cis* **3-2b** mostrado en el **Esquema 3.6**. La RMN de ³¹P{¹H} a temperatura ambiente, sugiere la interconversión rápida de ambos isómeros estructurales ya que se observa una señal ancha alrededor de -20 ppm (**Figura 3.8**). En el límite de intercambio lento, a 193 K dos señales estrechas centradas en -18.13 y -23.03 ppm se observan correspondientes a los isómeros **3-2a** y **3-2b** en una proporción 2:1, respectivamente.

Por su parte, la RMN de ¹H a 193 K en la región de los grupos metilo muestra 4 singuletes centrados en -0.01, 0.07, 0.50 y 1.16 ppm que integran para 3 protones cada uno correspondientes al complejo **3-2a**, y tres singuletes en -0.05, 0.52 y 0.64 ppm que integran para 3, 6 y 3 protones

²¹ Kameo, H.; Ishii, S.; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8290–8296.

²² Auburn, M. J.; Stobart, S. R. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 318–323.

Capítulo 3

correspondientes a **3-2b**, respectivamente. Ambos grupos de señales poseen una proporción 2:1 respectivamente, confirmando la proporción observada en la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.9).²³

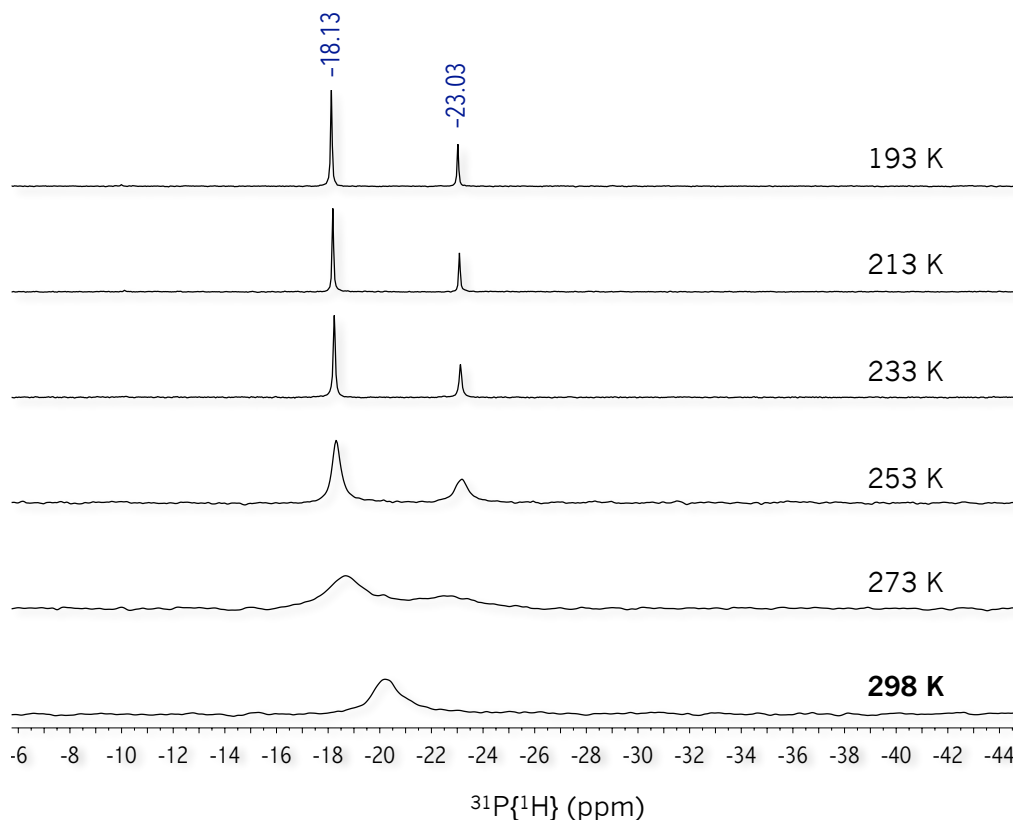


Figura 3.8 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, $\text{tol}-d_8$) a diferentes temperaturas correspondiente al proceso de isomerización del complejo **3-2a**.

La RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC a 193 K mostrada en la Figura 3.10 da evidencia que las señales en mayor proporción o de **3-2a** correspondientes a los grupos metilo en ^1H , correlacionan con dos señales en ^{29}Si centradas en 1.58 y 13.77 ppm, mientras que el grupo de señales en menor proporción correlaciona con dos señales en ^{29}Si centradas en 5.27 y 11.20 ppm. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la Figura 3.10, confirma la presencia de ambos isómeros *cis/trans* **3-2b/3-2a**, puesto que se observan tres señales en la región esperada para grupos carbonilo centradas en 174.08, 170.49 y 169.33 ppm. La señal desplazada a frecuencia más alta se asigna al carbonilo situado *trans* al átomo de fósforo en el isómero *cis* **3-2b** debido a la multiplicidad doble y a la constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}} = 106.8$ Hz. Por lo tanto, las señales a menores frecuencias corresponden al carbonilo situado *trans* a uno

²³ El espectro de RMN de ^1H a 193 K completo y a otras temperaturas correspondientes a la isomerización del complejo **3-2a** en disolución de $\text{tol}-d_8$, se muestran en la Figura 3A.6 del apéndice.

de los átomos de silicio del isómero **3-2b** y a ambos grupos carbonilo situados *trans* a los átomos de silicio del isómero **3-2a**.

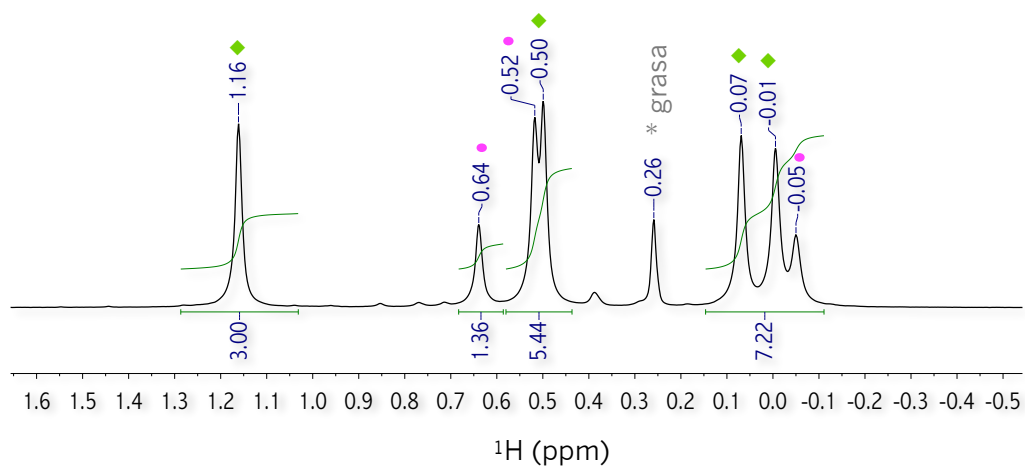


Figura 3.9 RMN de ^1H (500 MHz, 193 K, $\text{tol-}d_8$) en la región de grupos metilo correspondiente al proceso de isomerización del complejo **3-2a**. \blacklozenge **3-2a**. \bullet **3-2b**.

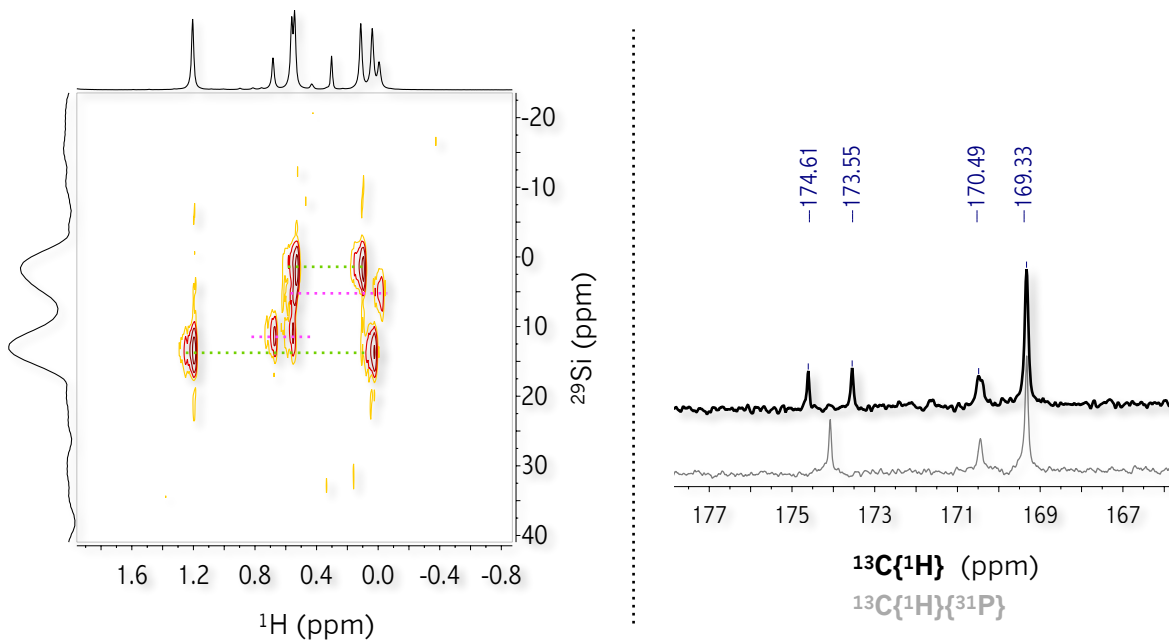
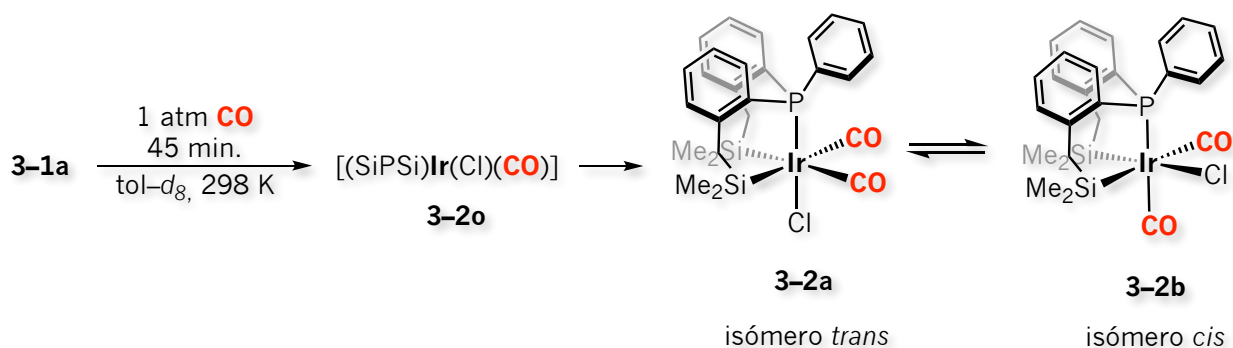


Figura 3.10 Espectros de RMN correspondientes al proceso de isomerización del complejo **3-2a**. Izquierda: ^1H - ^{29}Si HMQC (193 K, $\text{tol-}d_8$). Derecha: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, $\text{tol-}d_8$) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (100.6 MHz, 298 K, $\text{tol-}d_8$) en la región de los grupos carbonilo.²⁴

²⁴ El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ completo correspondiente a la isomerización del complejo **3-2a** en disolución de $\text{tol-}d_8$ se muestra en la **Figura 3A.7** del apéndice.

Capítulo 3

3.3.1.4 Detección espectroscópica del intermediario 3-2o en disolución de tol-d_8



Esquema 3.7 Reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de tol-d_8 .

Cuando se lleva a cabo la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente 1 atm de CO en disolución de tol-d_8 en un tubo de RMN de presión, se detecta el intermediario de reacción **3-2o** mostrado en el **Esquema 3.7**. **3-2o** se caracteriza por una señal estrecha centrada en -16.26 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente. Dicha señal no se modifica al bajar la temperatura tal como se observa en la **Figura 3.11**. Al monitorear la reacción con el tiempo a través de la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se observa la desaparición de la señal correspondiente al complejo **3-2o** confirmándolo como una especie intermediaria. **3-2o** se propone como una especie monocarbonilo insaturado de 16 electrones que eventualmente en atmósfera de CO da lugar a la coordinación de otro ligando ácido π y la formación del isómero *trans* **3-2a** seguida de su isomerización.

A temperatura ambiente, la señal correspondiente al complejo **3-2o** en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correlaciona con dos singuletes centrados en 0.41 y 0.70 ppm en el espectro de RMN de ^1H , tal como se muestra en la RMN de 2D $^1\text{H}-^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrada en la **Figura 3A.8** del apéndice. Además, se observa la correlación con dos dobletes centrados en 2.26 y 2.37 ppm correspondientes a los grupos metilo y metileno. Ambas señales de grupos metilo decoalecen dando lugar a cuatro señales en total centradas 0.26, 0.68, 0.85 y 1.10 ppm a 193 K (**Figura 3.12**). Por el contrario, a esta temperatura las señales correspondientes a grupos metileno se ensanchan.²⁵

²⁵ Los espectros de RMN de ^1H completos a diferentes temperaturas correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de tol-d_8 en un tubo de RMN de presión, se muestran en la **Figura 3A.9** del apéndice.

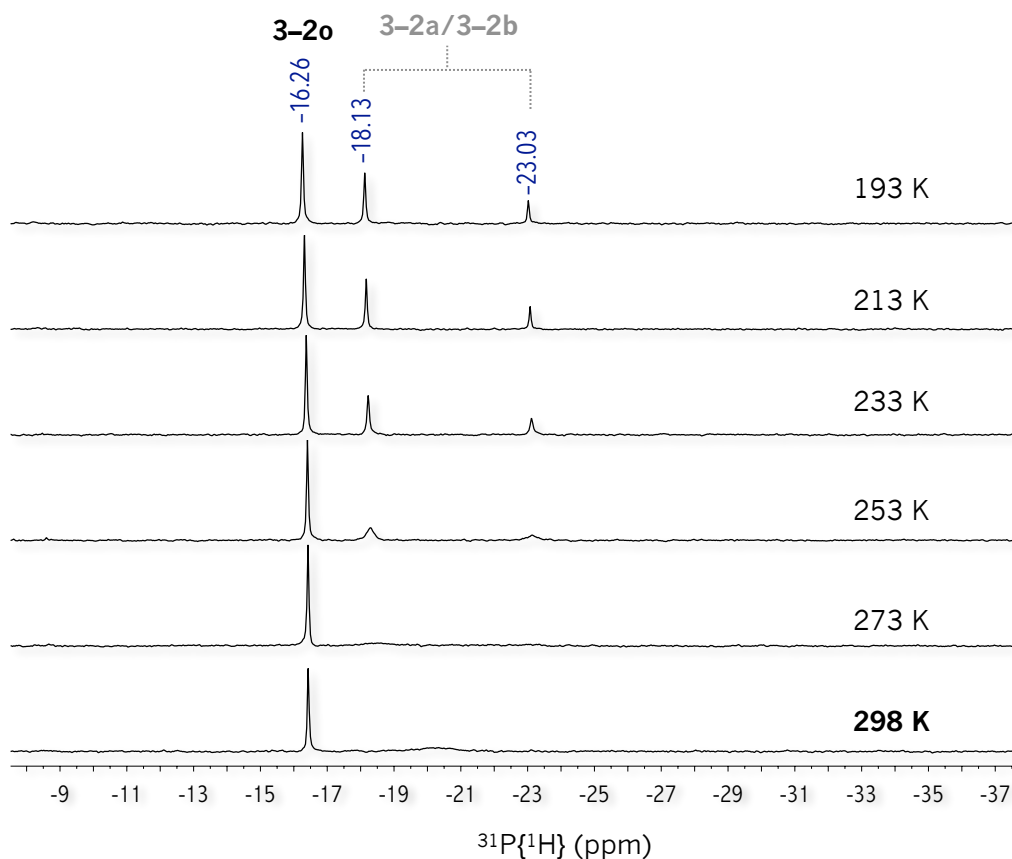


Figura 3.11 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz, $\text{tol-}d_8$) a diferentes temperaturas correspondiente a la reacción *in situ* del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión.

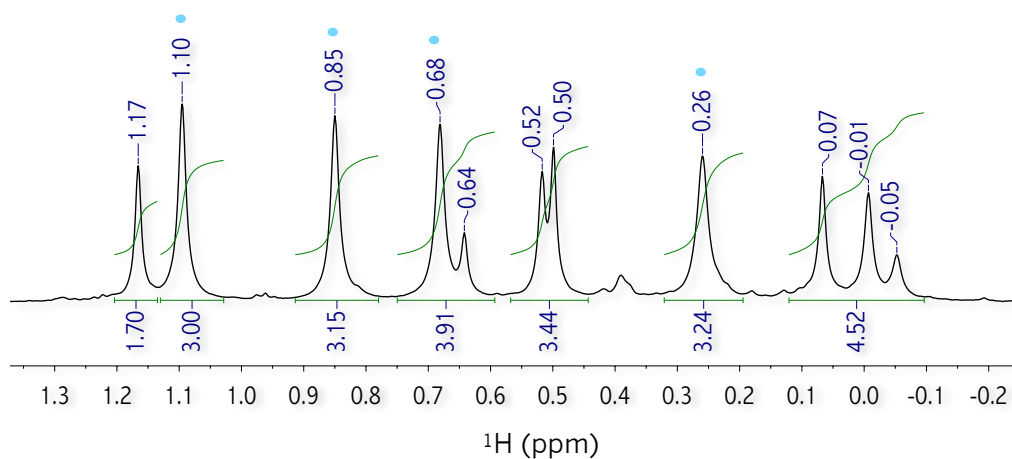


Figura 3.12 RMN de ^1H (500 MHz, 193 K, $\text{tol-}d_8$) en la región de los grupos metilo correspondiente a la reacción *in situ* del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. ● Señales correspondientes al complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})]$ **3-2o**.

Capítulo 3

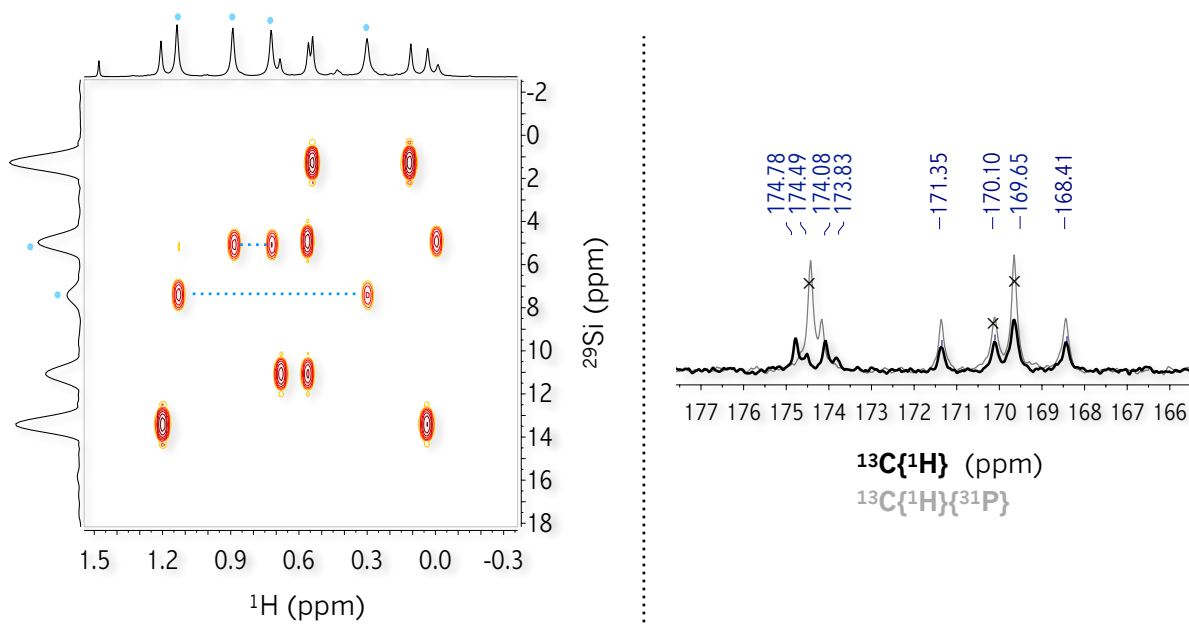


Figura 3.13 Espectros de RMN correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. Izquierda: ^1H - ^{29}Si HMQC (193 K, $\text{tol-}d_8$). Derecha: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (151.0 MHz, 193 K, $\text{tol-}d_8$) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ (151.0 MHz, 193 K, $\text{tol-}d_8$) en la región de los grupos carbonilo.²⁶ • Señales correspondientes al complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})]$ **3-2o**. × Señales correspondientes a los complejos **3-2a** y **3-2b**.

El espectro de RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC medido a 193 K mostrado en la **Figura 3.13**, da evidencia de que las señales centradas en 0.26 y 1.10 ppm en el espectro de RMN de ^1H correlacionan con una señal de ^{29}Si en 7.46 ppm, mientras que las señales en 0.68 y 0.85 ppm correlacionan con una señal en ^{29}Si en 5.03 ppm. Un experimento de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT medido a 193 K mostrado en la **Figura 3A.10** del apéndice, confirma las señales centradas en 5.03 y 7.46 ppm correspondientes al complejo **3-2o** observadas en la RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC medido a la misma temperatura. Estas señales poseen multiplicidad doble con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{Si-P}} = 11.9$ Hz. Además, se observan las señales correspondientes a los complejos **3-2a** y **3-2b** en 1.58 y 13.77 ppm para el isómero mayoritario y 5.27 y 11.20 ppm para el isómero minoritario. La multiplicidad doble de ambos conjuntos de señales da evidencia de constantes de acoplamiento $^2J_{\text{Si-P}} = 9.5$ y 8.2 Hz, respectivamente.

Por otro lado, la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ en la región de los grupos carbonilo muestran además de la presencia de los complejos **3-2a** y **3-2b** (señales marcadas con una X en el espectro de

²⁶ El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ completo a 193 K correspondiente a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión, se muestran en la **Figura 3A.11** del apéndice.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ en la **Figura 3.13**) dos singuletes y un doblete centrados en 168.41, 171.35 y 174.30 ppm, respectivamente. Si el ligando carbonilo en el intermediario **3-2o** se encuentra *trans* al átomo de fósforo, entonces el doblete centrado en 174.30 ppm sería asignado a dicho carbonilo descartando las señales en 168.41 y 171.35 ppm. Sin embargo, si el ligando carbonilo se encuentra *cis* al átomo de fósforo entonces daría lugar a una señal simple 168.41 ppm o 171.35 ppm descartando la señal doble en 174.30 ppm. Cabe mencionar que los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$ HMQC, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de *tol-d*₈ en un tubo de RMN de presión; se adquirieron en ese orden y justo después de presurizar la muestra por un periodo de 45 min. La RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$ HMQC proporcionan evidencia de la presencia de tres especies, **3-2a**, **3-2b** y el intermediario **3-2o**. No obstante, las señales observadas en la región de los grupos carbonilo en la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sugieren la presencia de dos especies más. Una explicación a este hecho es que estas especies que sólo se observan en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ y no en el resto, es que se formen después de haber adquirido los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$ HMQC y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT.

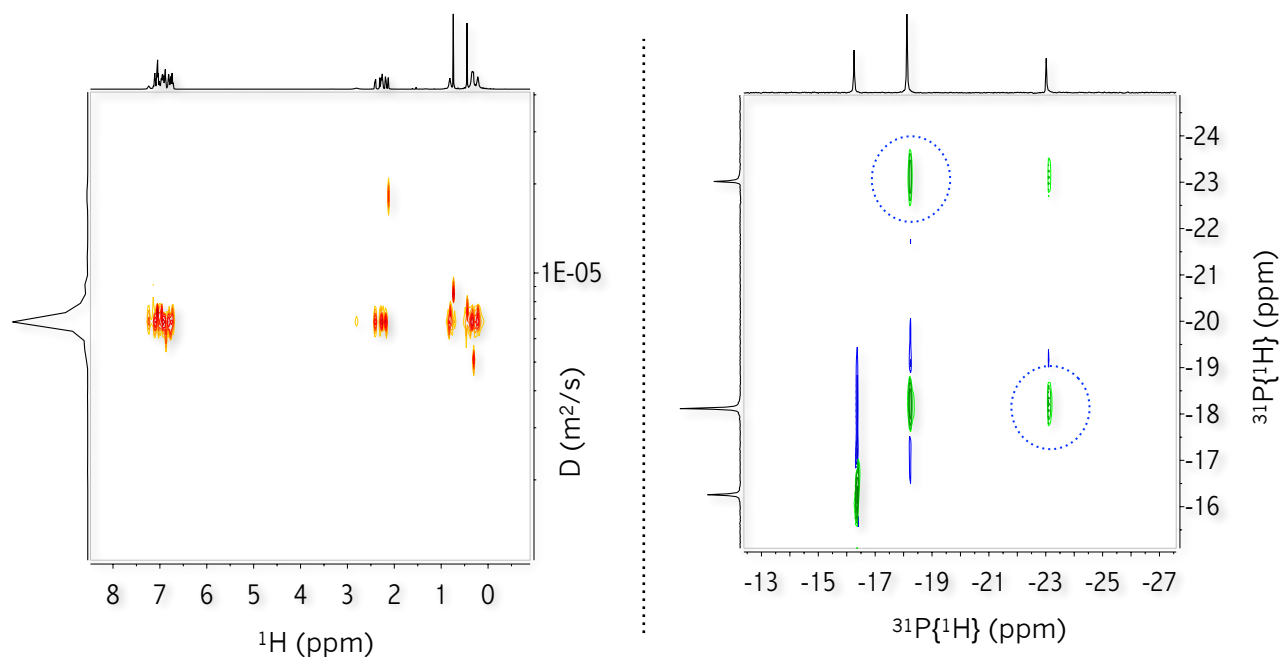


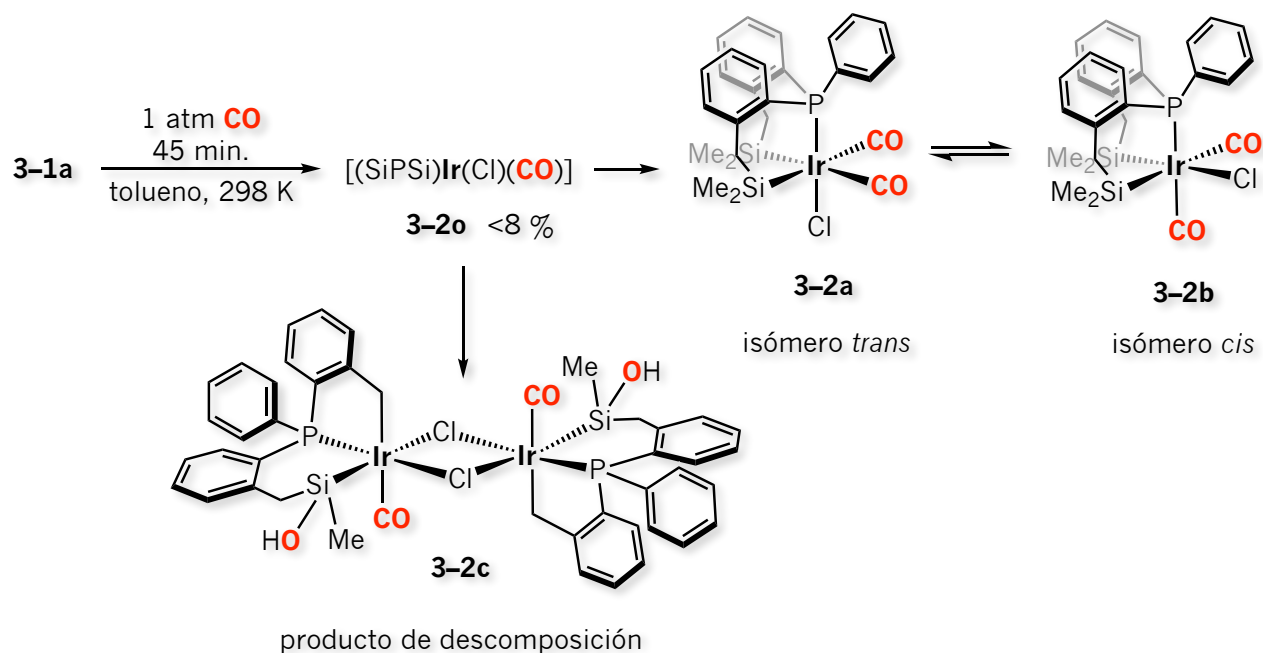
Figura 3.14 Espectros de RMN correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de *tol-d*₈ en un tubo de RMN de presión. Izquierda: ^1H -DOSY (600 MHz, 298 K). Derecha: $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ EXSY ($t_m = 150$ ms, 233 K).

Con el fin de obtener mayor información sobre la naturaleza del intermediario **3-2o** se adquirió la RMN de 2D ^1H -DOSY. Esta sugiere que **3-2o** consiste en una especie mononuclear al igual que los

Capítulo 3

derivados **3-2a** y **3-2b**, las tres con un valor de coeficiente de difusión $D = 6.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. La RMN de 2D ^{31}P - ^{31}P EXSY excluye a **3-2o** de cualquier proceso dinámico en base a este núcleo. Sin embargo, confirma la isomerización *cis/trans* del complejo **3-2a** (Figura 3.14).

3.3.1.5 Estructura en estado sólido del complejo 3-2c



Esquema 3.8 Reacción del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de tolueno.

Una vez llevada a cabo la reacción del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de tolueno seco en un tubo Fisher-Porter y presurizar durante un periodo de 45 minutos, se remueven los volátiles obteniendo un residuo amarillo que al lavar con pentano seco da lugar a un sólido blanco soluble en C_6D_6 . Desafortunadamente, debido al bajo rendimiento de reacción de este producto (< 8 %) correspondiente al intermediario de reacción **3-2o** presentado en la sección anterior y mostrado en el **Esquema 3.8**, la caracterización espectroscópica a través de la RMN-multinuclear en C_6D_6 sólo ha sido posible de manera parcial. Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrados en la **Figura 3A.12** del apéndice, dan evidencia de un sistema dinámico a juzgar por la anchura de las señales. En la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal centrada en 3.04 ppm con una anchura a mitad de altura $w_{1/2} = 162 \text{ Hz}$. Mientras que en la RMN ^1H se observan dos señales en la región de los grupos metilo centradas en 0.15 y 0.55 ppm con anchuras a mitad de altura $w_{1/2} = 40$ y 60 Hz, respectivamente. Una señal doble centrada en 2.15 ppm con una anchura a mitad de altura $w_{1/2} = 20 \text{ Hz}$ y constante de acoplamiento $J =$

8.0 Hz en la región de los grupos metileno, también se observa en el espectro de RMN de ^1H . El valor de las integrales de las señales observadas tanto en la región de los grupos metilo como en la región de los grupos metileno de 12 y 4, respectivamente; son acordes al fragmento $[\text{SiPSi}]$ de **3-2o**. De esta disolución se obtiene un monocristal de color amarillo como resultado de la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente, después de varias semanas.

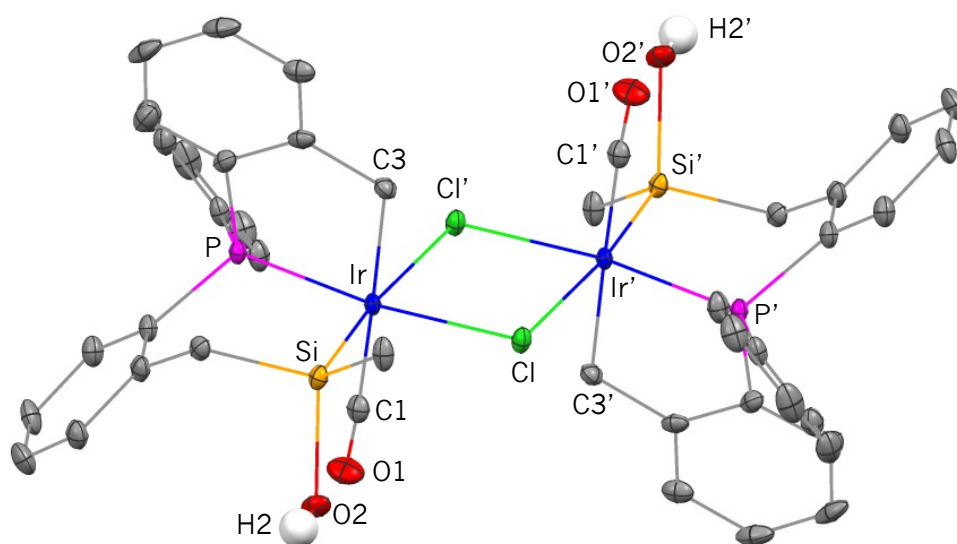
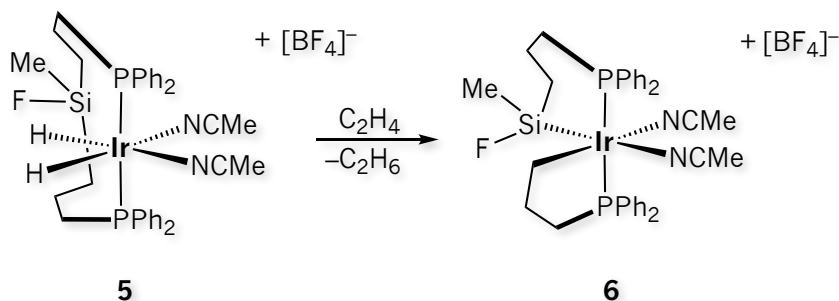


Figura 3.15 Diagrama ORTEP del complejo **3-2c**. Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad excepto el hidrógeno correspondiente al grupo silanol.

El estudio de este cristal a través de la difracción de rayos-X revela una estructura dinuclear de Ir^{III} $\{[\text{Ir}[\text{CPSi}^{\text{OH}}](\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2][\text{CPSi}^{\text{OH}}] = \{\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\}\text{PPh}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})\}\}$ **3-2c** mostrada en la **Figura 3.15** y **Esquema 3.8** la cual es generada por simetría. El complejo **3-2c** cristaliza en un sistema triclinico en un grupo espacial $P\bar{1}$ con una molécula en la unidad asimétrica. Cada centro metálico de 18 electrones contiene una molécula de CO y dos átomos de cloro ocupando tres sitios de coordinación. Estos últimos sirven de puente hacia el siguiente centro metálico. Por su parte, el esqueleto del ligando original $[\text{SiPSi}]$ se mantiene coordinado a través del átomo de fósforo y por uno de los átomos de silicio formando un anillo de 6 miembros. Sin embargo, el otro “brazo” del ligando se modifica de tal manera que un fragmento $:\text{SiMe}_2$ se pierde muy probablemente a través de la activación del enlace C-Si dando lugar a un anillo de 5 miembros a través de la ciclometalación del átomo de carbono metilénico. Además, un grupo metilo ha sido remplazado por un grupo $-\text{OH}$ en el átomo de silicio coordinado al centro metálico. El ligando carbonilo se sitúa *trans* al átomo de carbono ciclometalado C3, mientras que el átomo de silicio se sitúa *trans* al átomo de Cl' dejando al átomo de fósforo *trans* al átomo de Cl.

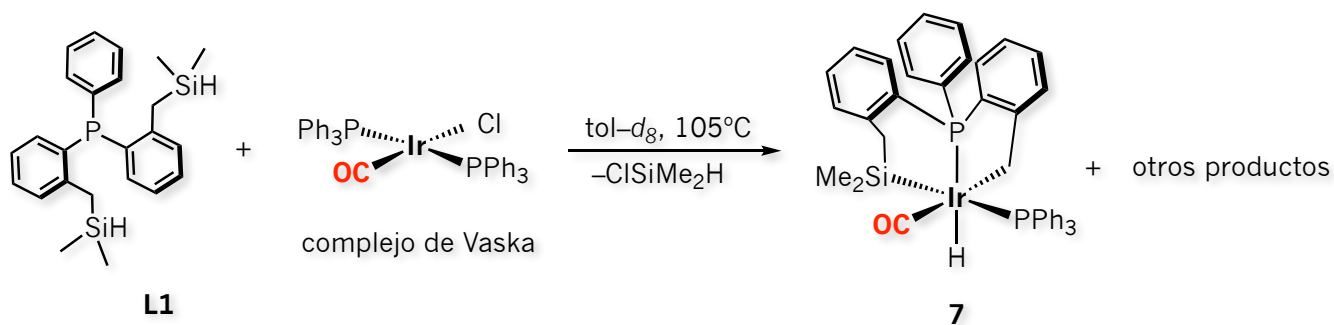
Capítulo 3

La activación C–Si de uno de los átomos de carbono metilénicos del ligando [bPSiF] = Si(Me)(F)((CH₂)₃PPh₂)₂, se observa en el complejo catiónico de Ir^{III} [IrH₂(biPSiF)(CNMe)₂][BF₄] **5** mostrado en el **Esquema 3.9** provocando la formación del derivado [Ir(CNMe)₂{Si(Me)(F)(CH₂)₃PPh₂}{(CH₂)₃PPh₂}]⁺[BF₄]⁻ **6** a través de la ruptura del ligando original [bPSiF] y ciclometalación.²⁷



Esquema 3.9 Activación del enlace C–Si del carbono metilénico del ligando [bPSiF] en el complejo **5** y formación del derivado **6**.²⁷

El proceso de ciclometalación y modificación del ligando [SiPSi] a un esqueleto [CPSi] en el complejo **3–2c** también se observa en uno de los productos formados y detectados espectroscópicamente en la reacción “*in situ*” del ligando **L1** frente al complejo de Vaska *trans*–[(PPh₃)₂Ir(CO)(Cl)] en disolución de *tol-d*₈ a 105°C llevada a cabo en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young (**Esquema 3.10**). El ligando [CPSi] de dicho producto ciclometalado [(CPSi)Ir(H)(CO)(PPh₃)]²⁸ **7** ([CPSi] = {CH₂(*o*-C₆H₄)}PPh{(*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂}) resulta de esta reacción, adquiere una disposición *facial* revelada a través del estudio por difracción de rayos-X, tal como lo hace en el complejo **3–2c**. Y al igual que este último el grupo carbonilo se posiciona *trans* al átomo de carbono ciclometalado.



Esquema 3.10 Detección espectroscópica del complejo de Ir^{III} [(CPSi)Ir(H)(CO)(PPh₃)] **7**.²⁸

²⁷ García-Camprubí, A.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10649–10657.

²⁸ Cuevas-Chávez, C. A.; Montiel-Palma, V. (*Resultados por publicar*)

Tabla 3.3 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados en [Å] y [°] del complejo **3-2c**

Ir-P	2.2441(10)	P-Ir-Cl	170.28(3)
Ir-Si	2.3609(13)	Si-Ir-Cl'	171.20(3)
Ir-Cl	2.4415(10)	C3-Ir-Cl	178.71(15)
Ir-Cl'	2.6122(12)	C3-Ir-P	83.29(10)
Ir-C3	2.119(3)	C3-Ir-Si	89.55(10)
Ir-C1	1.914(4)	C3-Ir-Cl	87.04(10)
C1-O1	1.130(5)	C3-Ir-Cl'	87.30(10)
Si-O2	1.990(3)		

A pesar de los ligandos situados *trans* a los átomos de silicio diferentes en los complejos **3-2c** y **5** (Cl y PPh₃ respectivamente), las longitudes de enlace Ir-Si son muy semejantes entre sí (**3-2c**: 2.3609(13) Å y **5**: 2.3717(9) Å). Por su parte, la longitud de enlace Ir-C3 correspondiente a la del carbono ciclometalado de **3-2c** (2.119(3) Å) es ligeramente más larga que la del complejo **7** (2.097(6) Å) con un ligando CNMe *trans* al átomo de carbono y más corta que la del complejo **5** de 2.200 Å. Es decir, las longitudes de enlace Ir-C de carbonos ciclometalados son más largas con ligandos ácido π *trans* a los átomos de carbono que aquella que tiene un ligando puramente σ. La longitud de enlace Ir-C3 de **3-2c** (2.119(3) Å) es comparable con las longitudes de enlace Ir-C(sp³) de sistemas de Ir^{III} con ligandos tipo pinza donde el carbono C(sp³) es el átomo central.²⁹ Dentro de estos sistemas, la longitud de enlace de **3-2c** es más semejante a la de aquellos con ligandos donadores π e.g. Cl o menor influencia *trans* (2.11–2.12 Å) situados *trans* al átomo de carbono C(sp³), que aquellos con ligandos de mayor influencia *trans* e.g. Ph, H (2.18–2.26 Å). La longitud de enlace Ir-C1 de **3-2c** (1.914(4) Å) correspondiente a la del carbono del grupo carbonilo es ligeramente más larga que la del complejo **5** de 1.8644(5) Å, sugiriendo una retrodonación de densidad electrónica (M_dπ→COπ*) ligeramente mejor en este último. La longitud de enlace Ir-P de **3-2c** (2.2441(10) Å) es mucho más corta que la encontrada en el complejo **5** la cual tiene un valor de 2.3858(8) Å. Esto se atribuye a la mayor influencia *trans* que posee el hidruro metálico *trans* al átomo de fósforo en **5**, comparada con la del átomo de cloro en **3-2c**. A causa del mismo factor, es decir debido a la alta influencia *trans* que posee el átomo de silicio, la longitud de enlace Ir-Cl' de **3-2c** es más larga que de del enlace Ir-Cl (2.6122(12) vs. 2.4415(10) Å, respectivamente). Finalmente, la longitud de enlace Si-O2 de 1.990(3) Å, es más larga comparada con

²⁹ (a) Polukeev, A. V.; Marcos, R.; Ahlquist, M. S. G.; Wendt, O. F. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2060–2067. (b) Silantyev, G. A.; Filippov, O. A.; Musa, S.; Gelman, D.; Belkova, N. V.; Weisz, K.; Epstein, L. M.; Shubina, E. S. *Organometallics* **2014**, 33, 5964–5973. (c) Babbini, D. C.; Iluc, V. M. *Organometallics* **2015**, 34, 3141–3151.

Capítulo 3

algunos sistemas de iridio y rutenio con grupos silanoles los cuales tienen valores alrededor de 1.6 Å.³⁰ Por su parte, los ángulos de enlace de **3-2c** son cercanos a los ideales para una geometría octaédrica. El ángulo C3-Ir-Si corresponde a 89.55(10)°. Mientras que el ángulo formado por los átomos C3-Ir-C1 de 178.71(15)° es más obtuso comparado con los ángulos P-Ir-Cl y Si-Ir-Cl' de 170.28(3) y 171.20(3)°, respectivamente. Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3-2c** se muestran en la **Tabla 3.3**.³¹

La formación de enlaces Si-O a través de la hidrólisis o alcoholisis de silanos ha sido tema de investigación debido a la importancia de los grupos silanoles como bloques de construcción en síntesis orgánica y en la industria de polímeros.³² Estas reacciones pueden ser catalizadas por complejos de metales de transición, particularmente por complejos de iridio.³³ Aunque se desconoce el mecanismo de reacción que da lugar al complejo **3-2c**, la formación de enlaces Si-O generalmente involucra el ataque nucleofílico de agua o un alcohol al silano previamente activado en la esfera de coordinación del centro metálico. Por ejemplo, la inserción de una molécula de agua se observa en el enlace Ir-Si del complejo [Ir(H)(Cl)(bPSi)]²⁷ ([bPSi] = Si(Me){(CH₂)₃PPh₂}₂) **15a-Ir** mostrado en el **Esquema 1.20** del capítulo 1. La formación del derivado [Ir(O₃SCF₃)(H)₂]{(HOSi(Me){(CH₂)₃PPh₂}₂)} **15c-Ir** resulta en el remplazo del átomo de Cl de **15a-Ir** por un ligando menos coordinante en presencia de trazas de agua. Por lo tanto, se propone que la formación del grupo silanol primero o después de la ciclometalación en el complejo **3-2c** ocurre probablemente a través del ataque nucleofílico de una molécula de agua al átomo de silicio en el complejo insaturado **3-2o**.

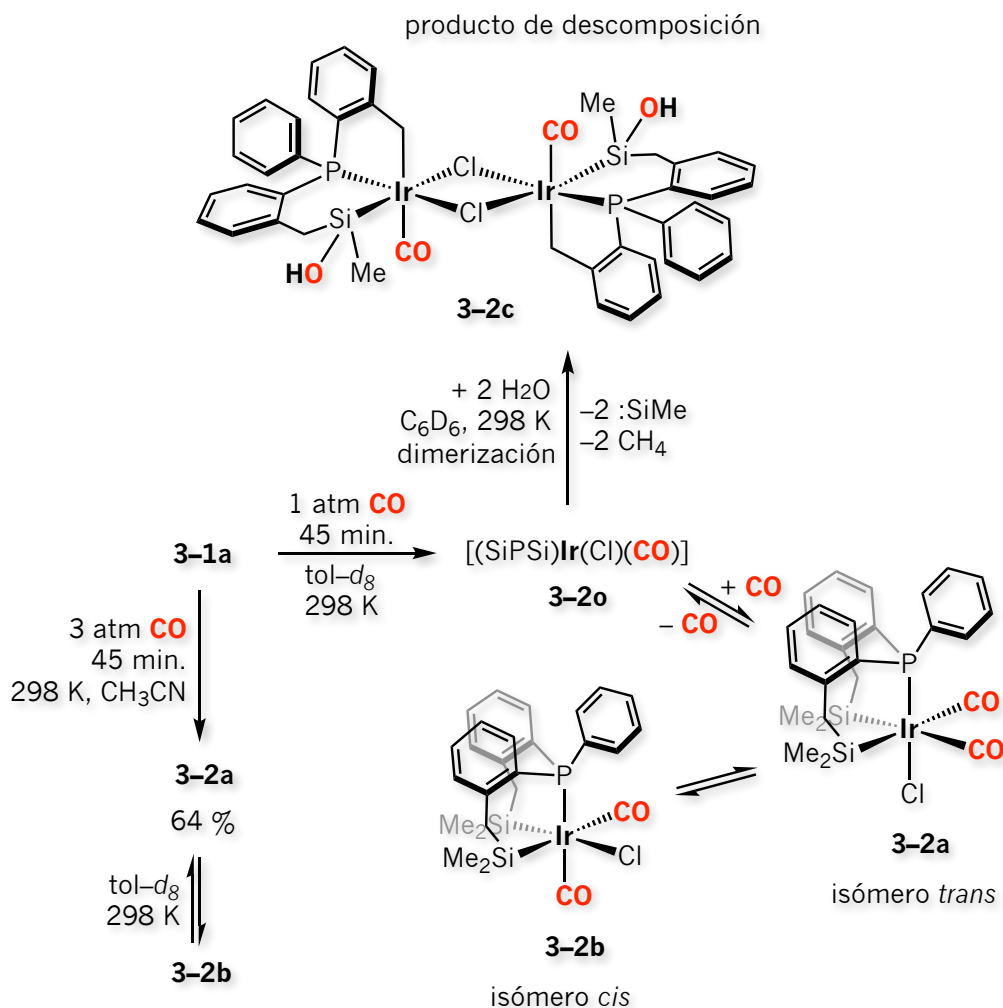
En resumen, en relación a la reactividad del complejo **3-1a** frente a monóxido de carbono se observa que la reacción en disolución de acetonitrilo a 298 K y 3 atm de CO, da lugar exclusivamente al complejo *trans* **3-2a** caracterizado y aislado (**Esquema 3.11**). **3-2a** isomeriza en disolución de *tol-d*₈. A temperatura ambiente se observa la interconversión rápida de ambos isómeros *cis/trans* **3-2b/3-2a**. En el régimen de intercambio lento, a 193 K se detectan ambos isómeros en una proporción 2:1. El intermediario **3-2o** es detectado espectroscópicamente a través de la reacción "*in situ*" de **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de *tol-d*₈ en un tubo de RMN de presión. Desafortunadamente, debido al bajo rendimiento de este producto (<8 %) su caracterización sólo ha sido posible de manera parcial. El complejo dinuclear **3-2c** representa un producto de descomposición de **3-2o** en disolución de C₆D₆, que a su vez resulta de la presencia de trazas de agua.

³⁰ (a) Goikhman, R.; Aizenberg, M.; Kraatz, H-B.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5865-5866. (b) García-Camprubí, A.; Martín, M.; Sola, E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10649-10657. (c) Stobart, S. R.; Zhou, X. J.; Cea-Olivares, R.; Toscano, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 4766-4768.

³¹ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-2c** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.3**

³² Lickiss, P. D. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147-262.

³³ (a) Calimano, E.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2010**, *29*, 1680-1692. (b) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Rehr, M.; Soler, L. P.; Hambley, T. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 2387-2395. (c) Lee, Y.; Seomoon, D.; Kim, S.; Han, H.; Chang, S.; Lee, P. H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1741-1743.



Esquema 3.11 Reactividad del complejo $\{[\text{SiPSi}]\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\}$ **3-1a** frente a CO.

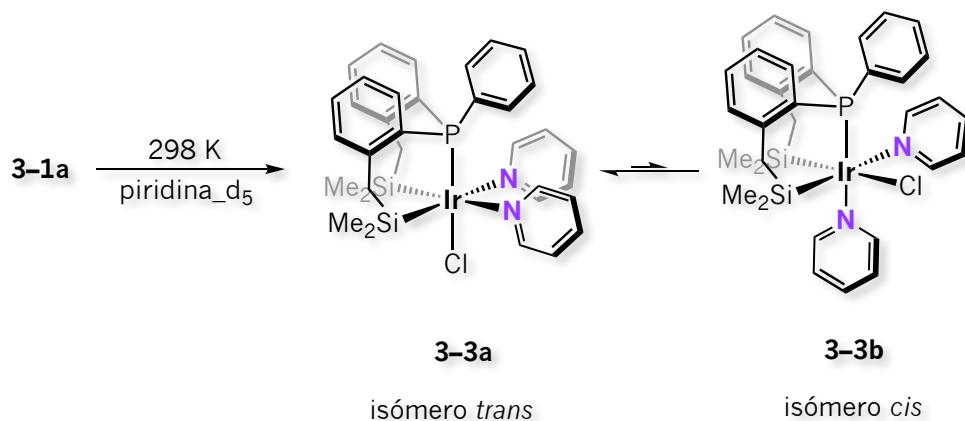
3.3.2 Ligandos nitrogenados: piridina, acetonitrilo y benzonitrilo

En las siguientes secciones se mostrará la reactividad del complejo dinuclear **3-1a** discutido al inicio de este capítulo frente a ligandos nitrogenados: piridina-*d*₅ (**3-3a**, **3-3b**), CD₃CN (**3-4a**, **3-4b**) y PhCN (**3-5a**, **3-5b**) mostrados anteriormente en el **Esquema 3.4**.

3.3.2.1 Detección espectroscópica del complejo **3-3a**

El complejo **3-3a** mostrado en el **Esquema 3.12** es detectado espectroscópicamente a partir de la reacción de **3-1a** en disolución de piridina-*d*₅ a temperatura ambiente llevada a cabo en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young.

Capítulo 3



Esquema 3.12 Reacción del complejo **3-1a** en disolución de piridina- d_5 a 298 K.

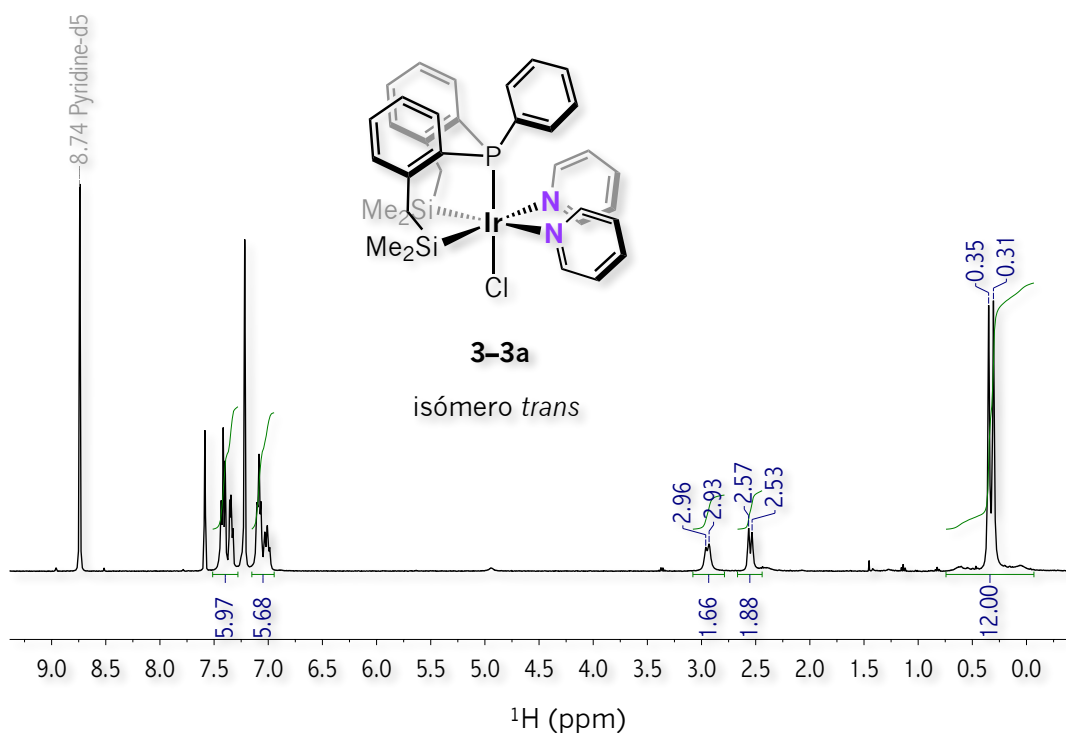


Figura 3.16 RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, piridina- d_5) correspondiente a la reacción de **3-1a** en disolución de piridina- d_5 a 298 K. Detección espectroscópica de **3-3a**.

3-3a se caracteriza por dos singletes centrados en 0.31 y 0.35 correspondientes a los grupos metilo enlazados a los átomos de silicio y dos señales dobles centradas en 2.55 y 2.94 ppm con constantes de acoplamiento geminales $^2J_{\text{H-H}} = 12.8$ Hz correspondientes a los grupos metileno en la RMN de ^1H (**Figura 3.16**). Ambos grupos de señales integran para 12 y 4 protones congruentes con el esqueleto $[\text{SiPSi}]$ de **3-3a**. Las señales observadas en el espectro de RMN de ^1H son acordes a lo que se

observa en la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrada en la **Figura 3A.13** del apéndice. Es decir, dos señales centradas en 3.87 y 4.99 ppm se atribuyen a los carbonos de grupos metilo, mientras que sólo una señal doble en 30.20 ppm se observa para los carbonos de grupos metileno. La RMN de 2D $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ HMQC mostrada en la **Figura 3.17** confirma la disposición *trans* de ambos ligandos nitrogenados respecto de los átomos de silicio, ya que se observa una sola señal centrada en -5.99 ppm que correlaciona con ambas señales de los grupos metilo en la RMN de ^1H . Mientras que la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da evidencia de una señal centrada en -13.91 ppm atribuida al complejo **3-3a** (**Figura 3.17**). No obstante, también se detecta una señal centrada en -7.42 ppm en una proporción alrededor de 10 veces menor respecto de la señal observada en -13.91 ppm que en base a la reactividad observada del complejo **3-1a** frente a monóxido de carbono y la formación de los isómeros *cis/trans* **3-2b/3-2a**, se atribuye al isómero *cis* **3-3b** mostrado en el **Esquema 3.12**.

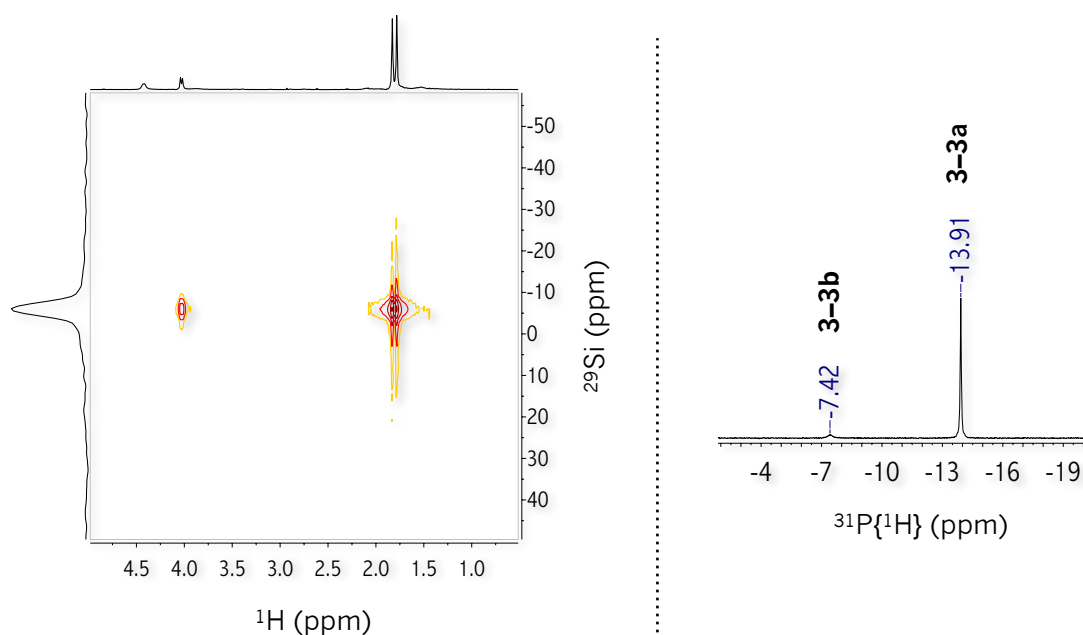


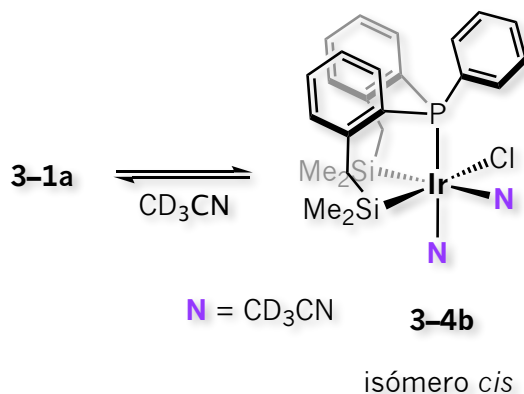
Figura 3.17 RMN correspondiente a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de piridina- d_5 . Derecha: $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ HMQC (298 K, piridina- d_5) (Detección espectroscópica del complejo **3-3a**). Izquierda: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, piridina- d_5) (Detección espectroscópica del complejo **3-3a** y **3-3b**).

3.3.2.2 Análisis estructural del complejo 3-4b

Al disolver el complejo **3-1a** en CD_3CN se obtiene una disolución homogénea de color ligeramente amarilla. Cristales incoloros crecen de esta disolución a 235 K, los cuales son térmicamente inestables ya que al tomar la temperatura ambiente se redisuelven en su propia disolución (**Esquema**

Capítulo 3

3.13). Sin embargo, a pesar de este inconveniente fue posible analizar un monocristal a través de la difracción de rayos-X la cual se muestra en la **Figura 3.18**.



Esquema 3.13 Reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN . Formación del complejo **3-4b** a 235 K.

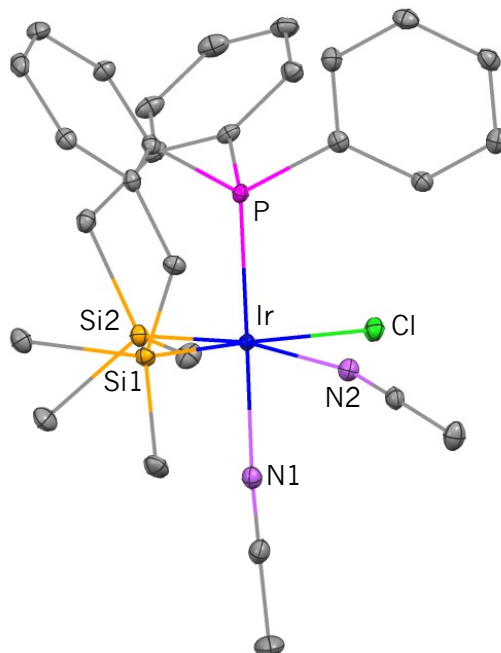


Figura 3.18 Diagramas ORTEP del complejos **3-4b · 2(CD₃CN)**. Elipsoides térmicas al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad.

La estructura en estado sólido revela una especie mononuclear de Ir^{III} de 18 electrones hexacoordinada. El ligando $[\text{SiPSi}]$ mantiene su coordinación a través de los átomos $\kappa^3\text{-(Si,P,Si)}$ hacia el

centro metálico de manera *facial*. Un átomo de cloro y dos moléculas de CD₃CN completan la esfera de coordinación para una geometría octaédrica. Una de las moléculas de CD₃CN se posiciona *trans* a uno de los átomos de silicio, mientras que la otra se sitúa *trans* al átomo de fósforo de manera que se obtiene el isómero *cis* (CD₃CN respecto de silicio) (Figura 3.18). El complejo **3-4b** cristaliza en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$ con 4 moléculas independientes en la unidad asimétrica.

Tabla 3.4 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados en [Å] y [°] del complejo **3-4b**

Ir-P	2.2512(7)	P-Ir-N1	176.55(8)
Ir-Si1	2.3362(8)	Si1-Ir-Cl	172.20(3)
Ir-Si2	2.3449(8)	Si2-Ir-N2	171.49(7)
Ir-Cl	2.5430(7)	P-Ir-Cl	91.68(3)
Ir-N1	2.067(3)	P-Ir-N2	98.15(7)
Ir-N2	2.215(3)	P-Ir-Si1	89.15(3)
P-Ir-Si2	90.36(3)	N1-Ir-N2	84.62(10)
N1-Ir-Cl	86.38(7)	N1-Ir-Si2	86.88(7)
Si1-Ir-Si2	95.48(3)	N1-Ir-Si1	93.16(7)

Las longitudes de enlace Ir-P, Ir-Si1 e Ir-Si2 de 2.2512(7), 2.3362(8) y 2.3449(8) Å, respectivamente del complejo **3-4b** son ligeramente más largas que las del complejo de partida **3-1a** de 2.2056(8), 2.2980(8) y 2.3031(8) Å. No obstante, estas longitudes de enlaces de **3-4b** son más cortas que las del complejo con ligandos ácidos π [(SiPSi)Ir(Cl)(CO)₂] **3-2a** con valores de 2.3026(8), 2.4535(10) y 2.4478(11) Å, respectivamente. Y de la misma manera que este último, el ángulo de enlace Si1-Ir-Si2 se cierra ligeramente de 100.16(3) a 95.48(3)° del complejo **3-1a** a **3-4b** como consecuencia del alojamiento de dos moléculas de CD₃CN en la esfera de coordinación. La longitud de enlace Ir-N2 de 2.215(3) Å es considerablemente más larga que la del enlace Ir-N1 de 2.067(3) Å, ya que nuevamente se hace notar la alta influencia *trans* del átomo de silicio situado *trans* al átomo de N2. Aunque esta propiedad química del átomo de silicio también se refleja en las longitudes de enlace Ir-NCMe del complejo catiónico de Ir^{III} [(NSiN)Ir(SiPh₃)(NCMe)₂][OSO₂CF₃]³⁴ (NSiN = metilsilil-bis{8-quinolina}) donde la longitud de enlace más larga es precisamente aquella que tiene al átomo de silicio del esqueleto (NSiN) en posición *trans* vs. uno de los átomos de nitrógeno del mismo ligando tridentado (2.3687(9) vs. (2.3032(9) Å respectivamente), estos valores correspondientes a las longitudes de enlace

³⁴ Sangtrirutnugul, P.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2007**, 26, 5557–5568.

Capítulo 3

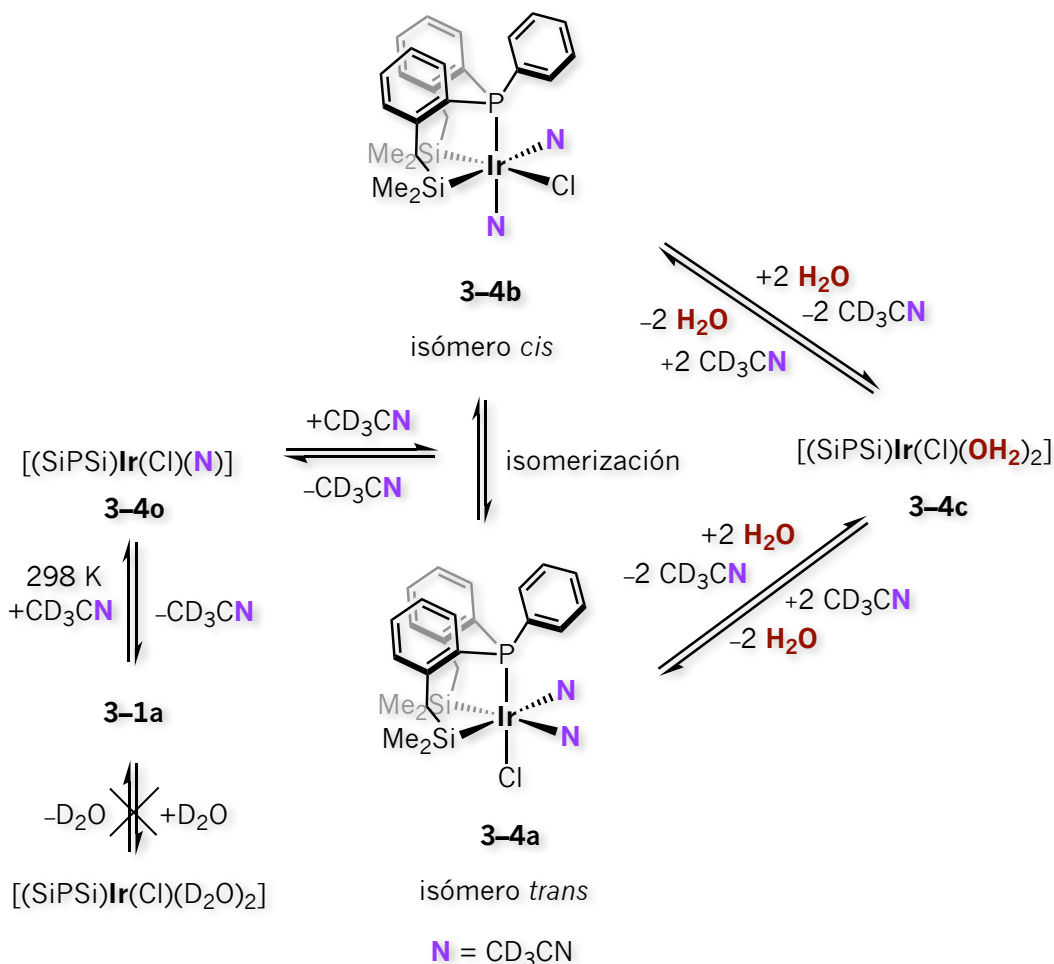
Ir–N son más largas que las encontradas para el complejo **3–4b**. Sin embargo, las longitudes de enlace Ir–N1 e Ir–N2 de **3–4b** son más semejantes a las de complejos de Ir^{III} estabilizados por ligandos siliilfosfinas. Por ejemplo, la longitud de enlace Ir–N del complejo neutro [(biPSi)Ir(H)(Cl)(NCMe)]^{9t} ([bPSi] = Si(Me){(CH₂)₃PPh₂}) con el átomo de silicio del ligando bPSi en posición *trans* de 2.148(5) Å posee un valor intermedio entre las longitudes de enlace Ir–N de **3–4b**. Las longitudes de enlace Ir–N del complejo catiónico **7** mostrado en el **Esquema 3.9** son de 2.064(5) y 2.155(5) Å. Finalmente, la longitud de enlace Ir–Cl de 2.5430(7) Å es congruente con la presencia de un átomo de silicio *trans* a este y semejante al que se encuentra en el complejo de partida **3–1a** de 2.5534(7) Å. Por otra parte, los ángulos de enlace encontrados en el complejo **3–4b** son cercanos a los ideales. El ángulo menos desviado corresponde a aquel formado por los átomos en posiciones axiales, es decir P–Ir–N1 correspondiente a 176.55(8)°. Mientras que los ángulos más amplios en el plano ecuatorial conformados por los átomos Si1–Ir–Cl y Si2–Ir–N2 corresponden a 172.20(3) y 171.49(7)°, respectivamente. Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3–4b** se muestran en la **Tabla 3.4**.³⁵

3.3.2.3 Detección espectroscópica de los complejos 3–4a, 3–4b, 3–4o y 3–4c

Al analizar el complejo **3–1a** en disolución de CD₃CN a través de la RMN–multinuclear en una y dos dimensiones y experimentos de temperatura variable se detecta la presencia de los isómeros *cis/trans* correspondientes a **3–4b** y **3–4a** mostrados en el **Esquema 3.14**. De los cuales el isómero *cis* **3–4b** cristaliza de esta disolución a 235 K como se vió en la sección anterior. No obstante, estos experimentos también proporcionan evidencia de la presencia del complejo insaturado [(SiPSi)Ir(Cl)(CD₃CN)] **3–4o** análogo al intermediario observado en la reacción “*in situ*” del complejo **3–1a** frente a 1 atm de CO en disolución de toI–*d*₈, [(SiPSi)Ir(Cl)(CO)] **3–2o** y a un nuevo complejo saturado que se propone resulta de la facilidad de intercambio de los ligandos CD₃CN en **3–4a** y/o **3–4b** en presencia de trazas de agua, el aducto [(SiPSi)Ir(Cl)(OH₂)₂] **3–4c**.

Los isómeros *cis/trans* **3–4b/3–4a** se caracterizan por dos señales centradas en –8.55 y –12.15 ppm en la RMN de ³¹P{¹H} a 298 K, las cuales se encuentran menos desplazadas a frecuencias negativas que las señales observadas para los isómeros [(SiPSi)Ir(Cl)(CO)₂] *cis/trans* **3–2b/3–2a** (–18.13 y –23.03 ppm). La presencia de los complejos **3–4b/3–4a** se confirma a través de un experimento de RMN de 2D ³¹P–³¹P EXSY, donde se encuentra que ambas señales situadas a frecuencias negativas correlacionan entre sí. Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} y ³¹P–³¹P EXSY se muestran en la **Figura 3.19**.

³⁵ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3–4b** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.4**



Esquema 3.14 Especies propuestas en equilibrio dinámico presentes en la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K.

La formación del aducto **3-4c** debido a la facilidad del intercambio de los ligandos CD_3CN en **3-4a** y/o **3-4b** en presencia de trazas de agua se confirma ya que al agregar un exceso de agua³⁶ la señal apenas perceptible y ancha centrada en -13.2 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se estrecha e intensifica (**Figura 3.19**). En consecuencia, la señal centrada en -9.95 ppm en este mismo espectro de RMN se atribuye al intermediario de reacción **3-4o**. La RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas mostrada en la **Figura 3.20** da evidencia de la interconversión rápida de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c** a 358 K dado que se observa una señal ancha centrada en -10.4 ppm. Las señales correspondientes a los isómeros *cis/trans* **3-4b/3-4a** se desplazan ligeramente a menores frecuencias de 298 a 233 K, es decir de -8.55 y -12.15 ppm a -9.44 y -12.45 ppm, respectivamente. A estas temperaturas, las intensidades de ambas señales también se modifican de 2.5:1 (a 298 K) a 4:1 (a 233 K). La señal correspondiente al aducto **3-4c** se desplaza ligeramente a frecuencias menores de -13.2 (a

³⁶ 11.0 mg del complejo **3-1a** en 0.6 mL de CD_3CN por 313 μL de agua destilada.

Capítulo 3

298 K) a -13.4 ppm (a 233 K). Además esta señal se estrecha. Por el contrario, la señal atribuida al intermediario **3-4o** no se observa más a 233 K.

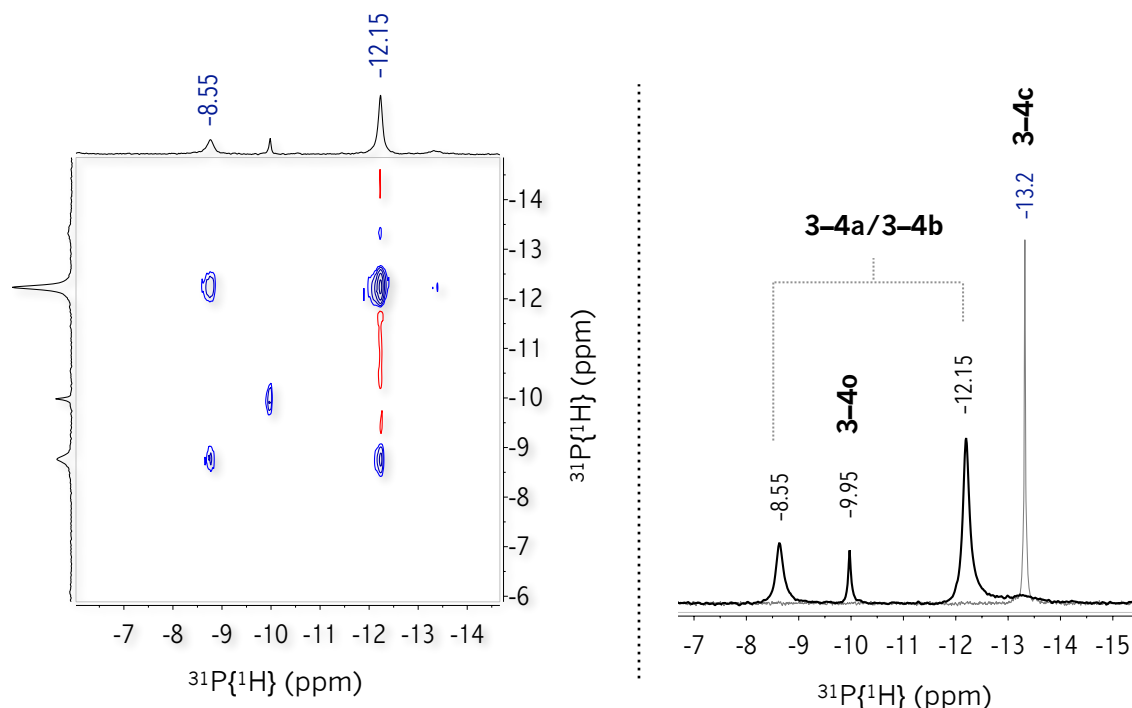


Figura 3.19 Espectros de RMN correspondientes a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K. Detección espectroscópica de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**. Izquierda: $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ EXSY ($t_m = 150$ ms, 263 K). Derecha: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, CD_3CN). Espectro en gris: después de tratar con un exceso de agua.³⁶

La RMN de ^1H medido a 298 K de la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN mostrado en la **Figura 3A.14** del apéndice, no ofrece la misma claridad que la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ debido a que las señales de los derivados **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c** se traslapan. Sin embargo, el valor de las integrales de los protones en la región de los grupos metilo, metileno y aromáticos corresponden a 12, 4 y 13; congruentes con el esqueleto $[\text{SiPSi}]$. A 233 K la RMN de ^1H es congruente con la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 3.21**), es decir se observan tres complejos **3-4a**, **3-4b** y **3-4c**. En la región de los grupos metilo ambos isómeros *cis/trans* **3-4b/3-4a** se caracterizan por dos singuletes cada uno, donde se observa que el isómero mayoritario posee señales centradas en -0.09 y -0.03 ppm, mientras que el isómero minoritario presenta una señal centrada en 0.00 ppm y otra que parece traslaparse con las señales del isómero mayoritario. La asignación no es clara en la región de los grupos metileno ya que además de que las señales correspondientes a ambos isómeros **3-4b/3-4a** se traslapan, la señal correspondiente al CD_3CN que aparece como un quintuplete se encuentra también en esta región. Por su parte, a 233 K el aducto **3-4c** se caracteriza por señales anchas. Al volver a 298 K ya sea de baja o

alta temperatura se obtiene el mismo espectro de RMN de ^1H observado a temperatura ambiente antes de llevar a cabo los experimentos de temperatura variable. Aún más, la labilidad del CD_3CN queda en evidencia ya que al remover el disolvente y redissolver el producto en C_6D_6 se observan las señales características del complejo de partida **3-1a** evitando aislar las especies formadas.

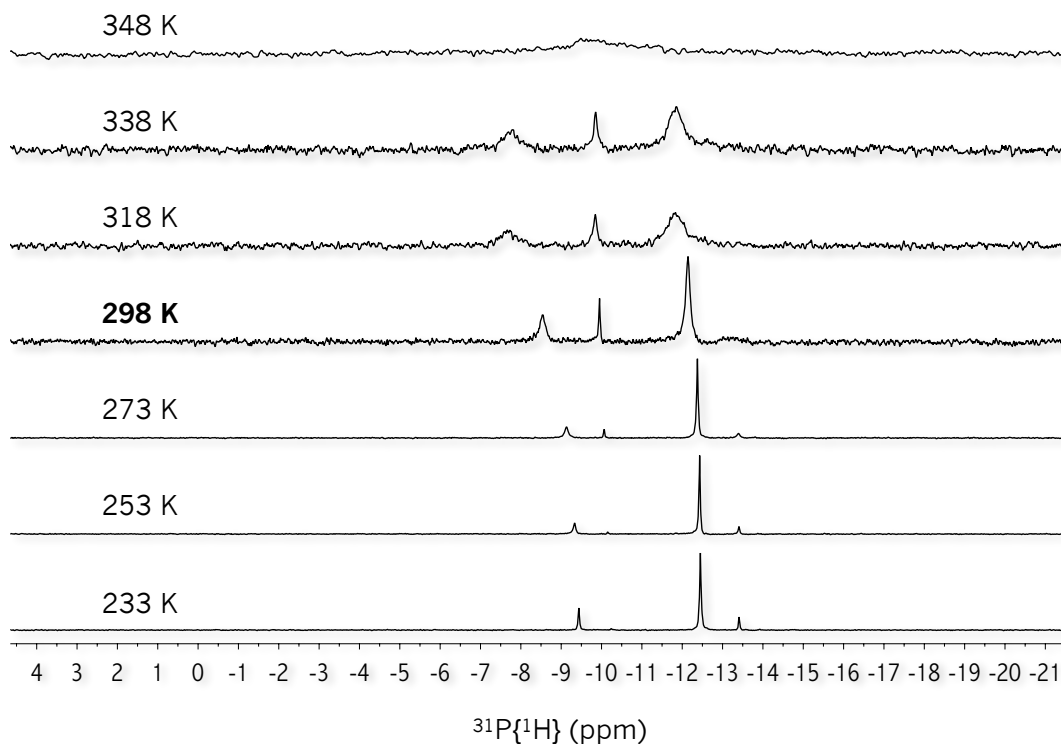


Figura 3.20 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.5 MHz) a diferentes temperaturas correspondiente a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K. Detección espectroscópica de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**.

La RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC medido a 298 K mostrado en la **Figura 3A.15** del apéndice da evidencia de una serie de señales en ^{29}Si cercanas entre ellas alrededor de -5 ppm que correlacionan con las señales de los grupos metilo observadas en la RMN de ^1H . Sin embargo, desafortunadamente debido a la cercanía de estas señales en ^{29}Si no es posible proporcionar una asignación propia a los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**.

Por otra parte, el aducto $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{OH}_2)_2]$ **3-4c** confirmado a través de la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con una señal centrada en -13.2 ppm a partir de la adición de un exceso de agua (**Figura 3.19**), **3-4c** se caracteriza por dos singuletes centrados en -0.05 y -0.02 ppm, así como un cuarteto AB centrado en 2.08 ppm ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, $J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz) correspondiente a los grupos metilo y metileno,

Capítulo 3

respectivamente en el espectro de RMN de ^1H mostrado en la [Figura 3.22](#). Las integrales para estas señales y las correspondientes a los protones aromáticos están de acuerdo con el fragmento [SiPSi] del aducto propuesto. Es probable que las señales de los protones de ambas moléculas de agua coordinadas al centro metálico de **3-4c** se encuentren traslapadas con la señal del agua no coordinada la cual aparece en 3.5–4.7 ppm.

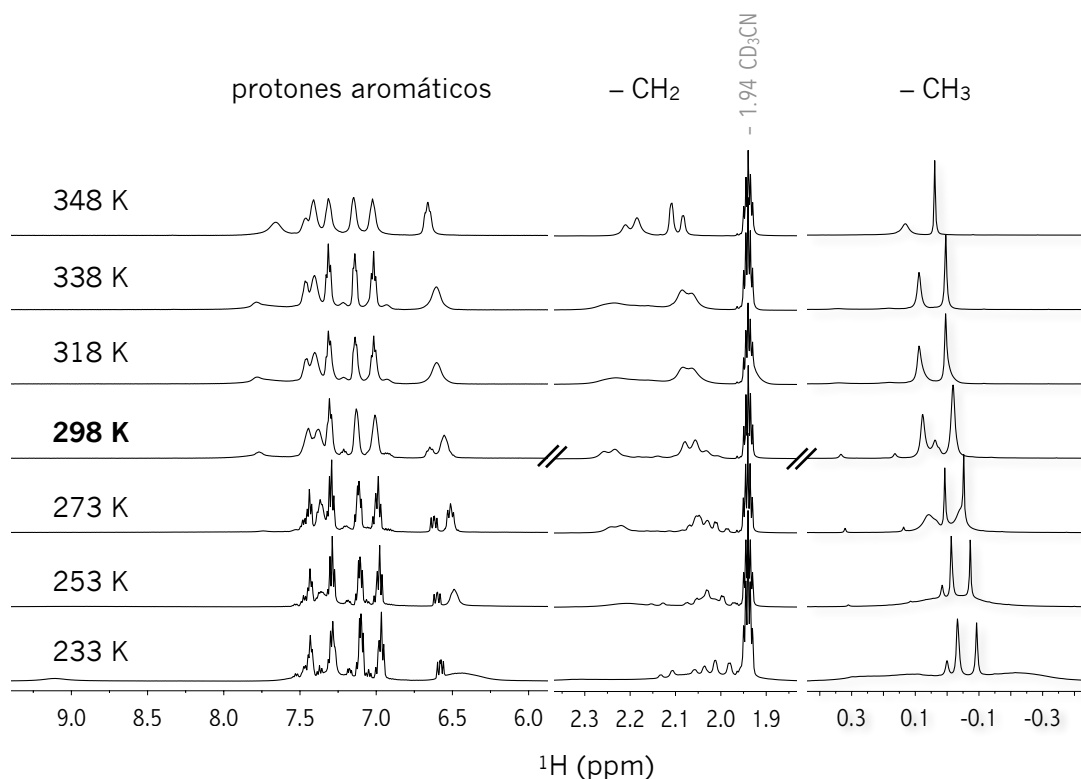


Figura 3.21 RMN de ^1H (500 MHz) a diferentes temperaturas correspondiente a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K. Detección espectroscópica de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**.

El grupo de investigación de Sola por ejemplo reporta dos señales anchas de igual intensidad centradas en 4.30 y 4.89 ppm en la RMN de ^1H para dos moléculas de agua inequivalentes coordinadas a un centro metálico de Ir^{III} ([Esquema 3.14](#)).^{9p} A diferencia de este equilibrio mostrado en el [Esquema 3.14](#) evidenciado a temperatura baja, en nuestro caso la adición de un exceso de agua a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN da lugar a una única especie donde ambas moléculas de CD_3CN en los complejos **3-4a/3-4b** han sido remplazadas por dos moléculas de agua en una reacción

irreversible. La formación del aducto **3-4c** no se observa en la reacción del complejo **3-1a** en disolución de D₂O.

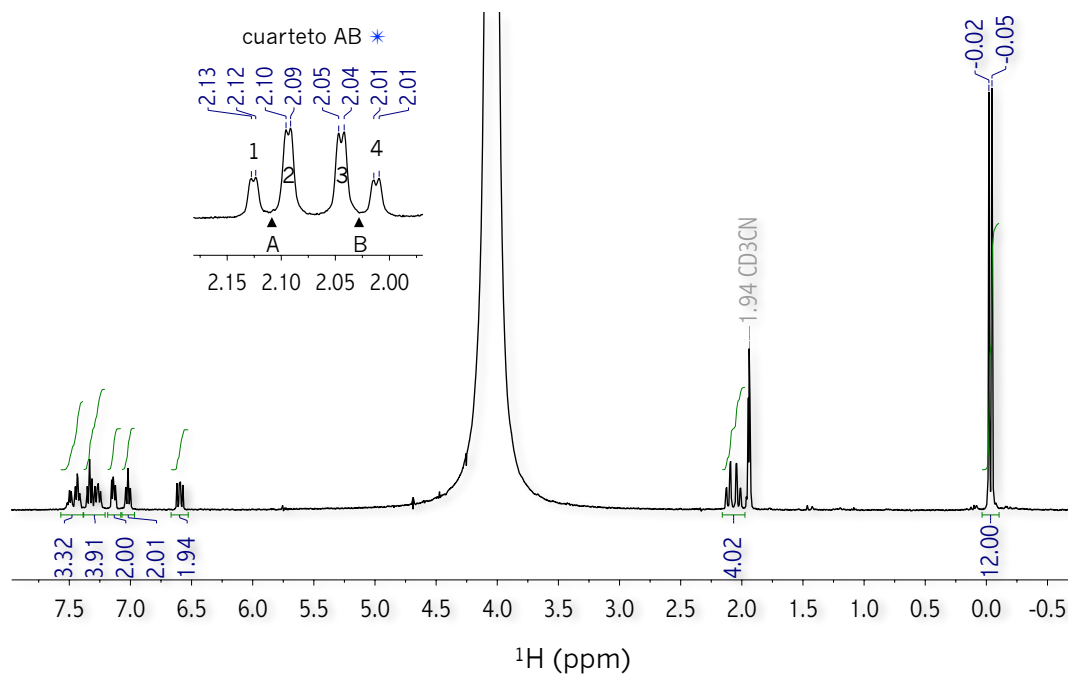
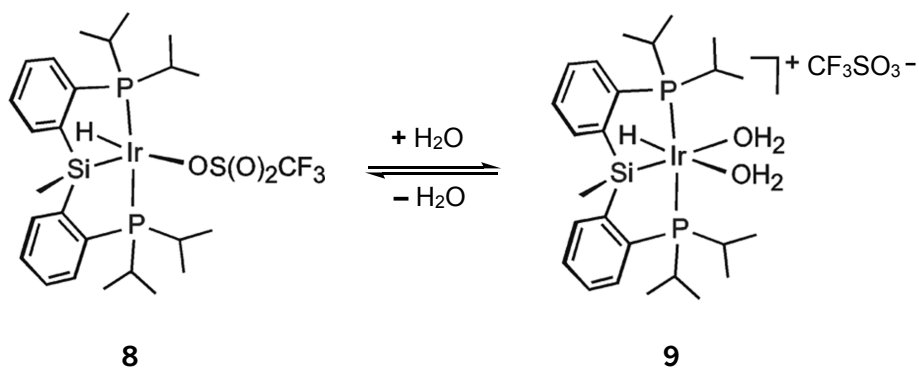


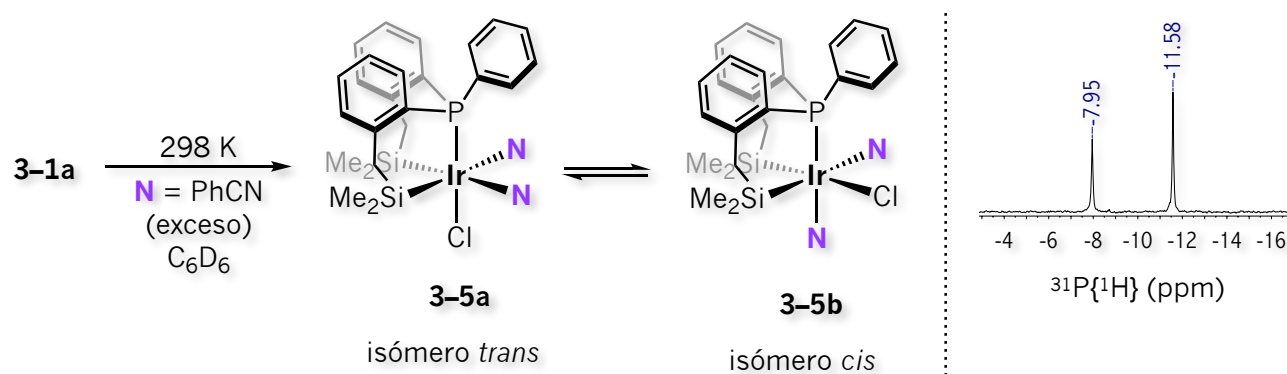
Figura 3.22 RMN de ¹H (400 MHz, 298 K, CD₃CN) correspondiente a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD₃CN con un exceso de agua a 298 K.³⁶ Detección espectroscópica del aducto **3-4c**. * $|J_{AB}| = (\nu_1 - \nu_2) = (\nu_3 - \nu_4) = 12.0$ Hz, $J = 4.0$ Hz, $\Delta\nu_{AB} = \sqrt{(\nu_1 - \nu_4)(\nu_2 - \nu_3)} = 30.3$ Hz.



Esquema 3.14 Formación del aducto **9** en presencia de trazas de agua en equilibrio dinámico con el derivado **8**.^{9p}

Capítulo 3

3.3.2.4 Detección espectroscópica de los complejos 3-5a y 3-5b



Esquema 3.15 Reacción del complejo **3-1a** en disolución de C_6D_6 con un exceso de benzonitrilo a 298 K. **Figura 3.23** Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K) correspondiente a la reacción mostrada en el Esquema 3.15. Detección espectroscópica de los isómeros *cis/trans* **3-5b/3-5a**.

La presencia de los isómeros *cis/trans* **3-5b/3-5a** análogos a los observados de las reacciones de **3-1a** frente a CO (**3-2b/3-2a**), piridina- d_5 (**3-3b/3-3a**) y CD_3CN (**3-4b/3-4a**) mostrados en el **Esquema 3.15** también se observan en solución de C_6D_6 con un exceso de benzonitrilo³⁷ evidenciados a través de la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrada en la **Figura 3.23**. **3-5b/3-5a** se caracterizan por dos señales centradas en -7.95 y -11.58 ppm en una proporción 1:1.5 respectivamente. Estos desplazamientos químicos son semejantes a los observados con los complejos **3-3b/3-3a** (-7.42 y -13.91 ppm) y **3-4b/3-4a** (-8.55 y -12.15 ppm) y diferentes de los de **3-2b/3-2a** (-18.13 y -23.03 ppm).

En resumen, la reactividad del complejo **3-1a** frente a ligandos nitrogenados **N** = piridina- d_5 (**3-3a**, **3-3b**), CD_3CN (**3-4a**, **3-4b**) y PhCN (**3-5a**, **3-5b**); da lugar a la formación de complejos de Ir^{III} saturados de fórmula $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{N})_2]$ como dos isómeros estructurales *cis/trans* detectados espectroscópicamente. La proporción de ambos isómeros en solución depende de la naturaleza del ligando nitrogenado. Con los menos básicos, es decir CD_3CN y PhCN la proporción es de 1:2.5 y 1:1.5, respectivamente. Mientras que con piridina- d_5 el isómero *trans* se favorece casi exclusivamente (1:10). Adicionalmente, el complejo insaturado $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CD}_3\text{CN})]$ **3-4o** se detecta en la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K como un intermediario de reacción. La facilidad de intercambio de los ligandos CD_3CN en la mezcla isomérica *cis/trans* **3-4b/3-4a** se refleja en la presencia de trazas agua formando un nuevo complejo saturado $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{OH}_2)_2]$ **3-4c**.

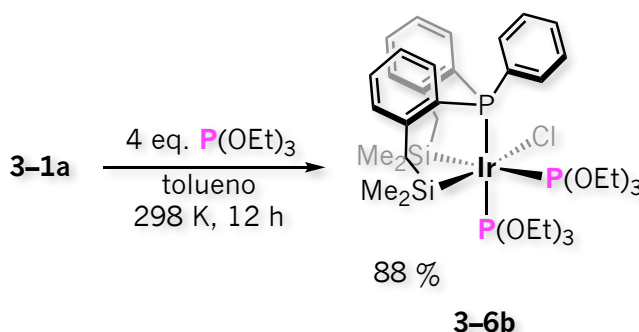
³⁷ 12.0 mg del complejo **3-1a** en 0.6 mL de C_6D_6 por 200 μL de benzonitrilo.

3.3.3 Fosfinas y fofitos: trifenilfosfina, triciclohexilfosfina y trietilfosfito

En las siguientes secciones se mostrará la reactividad del complejo dinuclear **3-1a** discutido al inicio de este capítulo frente a fosfinas y fofitos: P(OEt)₃ (**3-6b**), PPh₃ (**3-7**) y PCy₃ (**3-8**) mostrados anteriormente en el **Esquema 3.4**.

3.3.3.1 Análisis estructural del complejo 3-6b

La reacción del complejo **3-1a** frente a 4 equivalentes del fofito P(OEt)₃ en tolueno seco a 298 K da lugar al complejo [(SiPSi)Ir(Cl)(P(OEt)₃)₂] *cis* **3-6b** mostrado en el **Esquema 3.16** como un sólido blanco cristalino en un rendimiento de reacción de 88 %.



Esquema 3.16 Síntesis del complejo [(PSi₂)Ir(Cl)(P(OEt)₃)₂] *cis* **3-6b**.

Cristales incoloros crecen de una disolución de THF concentrada a 235 K. El estudio por difracción de rayos-X de uno de estos cristales revela una estructura mononuclear de Ir^{III} de 18 electrones mostrada en la **Figura 3.24**. El complejo **3-6b** cristaliza en un sistema monoclinico, en el grupo espacial *P*₂₁/*c* con cuatro moléculas independientes en la unidad asimétrica. El ligando tridentado [SiPSi] mantiene su coordinación a través de los átomos κ³-(Si,P,Si) hacia el centro metálico de manera *facial*. El átomo Si1 se posiciona *trans* al átomo de cloro, mientras que el átomo Si2 se posiciona *trans* a un fofito P(OEt)₃ dejando al átomo de fósforo del fragmento [SiPSi] *trans* a otro fofito P(OEt)₃.

Las longitudes de enlace Ir-P del complejo **3-6b** son significativamente diferentes entre ellas. La más corta corresponde al enlace Ir-P2 con un valor de 2.2476(8) Å. La más larga corresponde al enlace Ir-P1 con un valor de 2.4170(8) Å y donde además se encuentra en el mismo eje que el enlace Ir-P2. El valor de la longitud de enlace Ir-P3 de 2.3512(8) Å se encuentra intermedia entre los valores encontrados para los enlaces Ir-P1 e Ir-P2. Los fofitos no son buenos donadores σ, sin embargo son

Capítulo 3

buenos aceptores π . Por el contrario, las fosfinas son buenas donadoras σ pero no tan buenasceptoras π como lo son los fosfitos. Dicho esto, las longitudes de enlace Ir–P1 (correspondiente al átomo de fósforo del ligando tridentado [SiPSi]) e Ir–P2 (correspondiente al átomo de fósforo del fosfito P(OEt)₃) pueden comprenderse en estos términos. Es decir, la capacidad del P(OEt)₃ para recibir densidad electrónica en un orbital molecular σ^* proveniente de un orbital atómico d lleno del centro metálico ($Md_{\pi} \rightarrow P(OEt)_3\sigma^*$) acorta la longitud de enlace Ir–P2. Sin embargo, es interesante notar que la longitud de enlace Ir–P1 de 2.4170(8) Å es incluso mayor que la del enlace Ir–P3 de 2.3512(8) Å el cual tiene en disposición *trans* el ligando con mayor influencia *trans*.

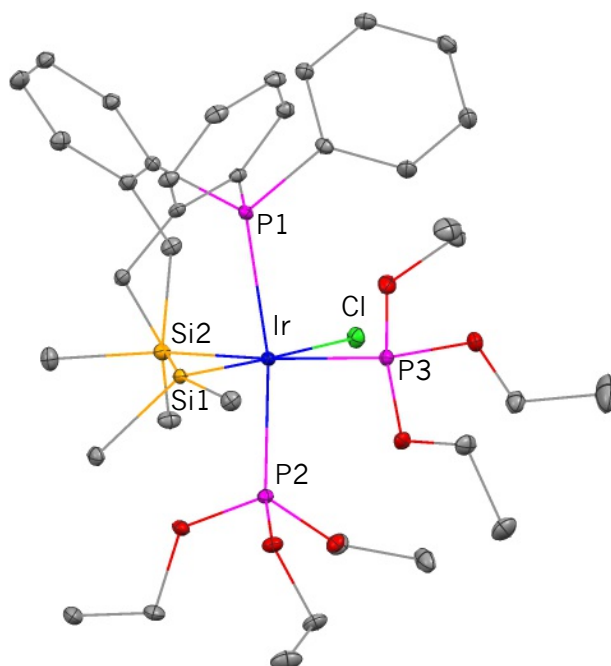


Figura 3.24 Diagrama ORTEP del complejo **3-6b** · (C₄H₈O). Elipsoides térmicas al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad.

El valor de la longitud del enlace Ir–Si1 de 2.3861(8) Å del complejo **3-6b** se encuentra que es menor que el del enlace Ir–Si2 correspondiente a 2.4564(9) Å, sugiriendo que el átomo Si1 ejerce una mayor influencia *trans* al átomo de cloro que lo que ejerce el átomo Si2 al átomo de fósforo P3. La longitud de enlace Ir–Si2 es congruente con la naturaleza sinérgica de enlace (donación/retrodonación) entre el fosfito (*trans* a Si2) y el centro metálico. De hecho, la longitud de enlace Ir–Si2 es semejante con la de los enlaces Ir–Si1 e Ir–Si2 del complejo [(SiPSi)Ir(Cl)(CO)₂] *trans* **3-2a** de 2.4535(10) y 2.4478(11) Å, respectivamente; donde ambos átomos de silicio se encuentran *trans* a un grupo carbonilo. Por otro

lado, la longitud de enlace Ir–Cl de **3–6b** correspondiente a 2.5270(8) Å es semejante a las longitudes de enlace Ir–Cl de los complejos [(SiPSi)Ir(Cl)(CD₃CN)₂] *cis* **3–4b** y **3–1a** de 2.5430(7) y 2.5534(7) Å, respectivamente; con un átomo de silicio *trans* respecto del átomo de cloro. El ángulo conformado por los átomos Si1–Ir–Si2 de 98.06(3)° correspondiente al complejo **3–6b** es más obtuso que el de los complejos [(SiPSi)Ir(Cl)(CO)₂] **3–2a** y [(SiPSi)Ir(Cl)(CD₃CN)₂] **3–4b** de 95.77(4) y 95.48(3)°, respectivamente. Es decir, el ángulo Si1–Ir–Si2 de **3–6b** apenas se modifica respecto del complejo de partida **3–1a** el cual tiene un valor de 100.16(3)°. Sin embargo, a diferencia de los ángulos Si1–Ir–P y Si2–Ir–P mostrados por los complejos **3–2a** (90.28(3) y 89.25(3)°, respectivamente) y **3–4a** (89.15(3) y 90.36(3)°, respectivamente) muy cercanos a los ángulos ideales, el ángulo conformado por los átomos Si2–Ir–P1 correspondiente al complejo **3–6b** se encuentra significativamente desviado del ideal con un valor de 84.80(3)°, mientras que el ángulo Si1–Ir–P1 se encuentra de 87.77(3)°. De los ángulos más amplios, se encuentra que el menos desviado del ideal es el conformado por los átomos Si1–Ir–Cl de 177.42 (2)°. Mientras que los ángulos conformados por los átomos P1–Ir–P2 y Si2–Ir–P3 se encuentran de 170.03(2) y 169.48(2)°, respectivamente. Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3–6b** se muestran en la **Tabla 3.5**.³⁸

Tabla 3.5 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados en [Å] y [°] del complejo **3–6b**

Ir–P1	2.4170(8)	P1–Ir–P2	170.03(2)
Ir–P2	2.2476(8)	Si2–Ir–P3	169.48(2)
Ir–P3	2.3512(8)	Si1–Ir–Cl	177.42(2)
Ir–Si1	2.3861(8)	P1–Ir–P3	93.99(3)
Ir–Si2	2.4564(9)	P2–Ir–P3	93.52(3)
Ir–Cl	2.5270(8)	Si1–Ir–P1	87.77(3)
Si1–Ir–Si2	98.06(3)	Si2–Ir–P1	84.80(3)

3.3.3.2 Análisis en disolución del complejo 3–6b

El análisis espectroscópico del complejo **3–6b** a través de la RMN–multinuclear en 1 y 2D confirman la estructura molecular encontrada en estado sólido. **3–6b** se caracteriza por un sistema de dobletes y un triplete centrados en –18.5, 83.1 y 87.3 ppm, respectivamente en la RMN de ³¹P{¹H} mostrada en la **Figura 3.25**. La señal doble observada a menor frecuencia corresponde al átomo de fósforo del fragmento [SiPSi] o P_a. Mientras que la señal doble centrada en 83.1 ppm corresponde al

³⁸ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3–6b** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.5**

Capítulo 3

átomo de fósforo P_b . Ambas señales presentan constantes de acoplamiento ${}^2J_{P-P} = 492$ y 494 Hz, respectivamente congruentes con una disposición *trans* entre ambos núcleos. Además estas señales poseen una anchura a mitad de altura $w_{1/2} = 119$ y 71 Hz, respectivamente. Aún más, la señal correspondiente al átomo de fósforo P_b presenta una constante de acoplamiento pequeña ${}^2J_{P-P} = 32$ Hz consecuencia del acoplamiento con el átomo de fósforo P_c en disposición *cis*. Finalmente, el triplete correspondiente a P_c posee una constante de acoplamiento ${}^2J_{P-P} = 34$ Hz.

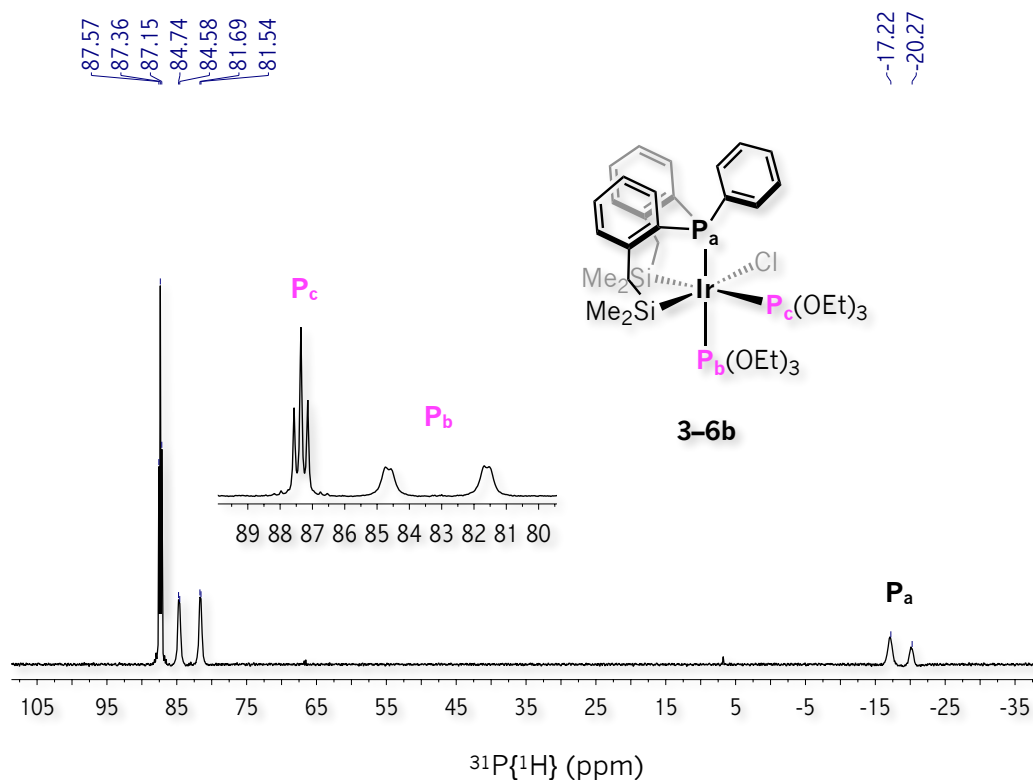


Figura 3.25 RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (169.2 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente a **3-6b**.

Por otro lado, la RMN de ${}^1\text{H}$ muestra señales correspondientes a los grupos metilo y metileno del fragmento $[\text{SiPSi}]$ y de ambos fosfitos $\text{P}(\text{OEt})_3$ coordinados, así como protones aromáticos en las regiones esperadas y con las integrales adecuadas para el complejo **3-6b** (Figura 3.26). Cuatro señales correspondientes a cada uno de los grupos metilo unidos directamente a los átomos de silicio se observan en 0.43, 0.46, 0.64 y 1.06–1.00 ppm. Esta última se observa como una señal ancha que se traslapa con una señal triple correspondiente a los grupos metilo de un fosfito coordinado (Figura 3.27). Cada una de estas señales integra para 3 protones. La señal centrada en 0.43 ppm posee una multiplicidad doble con una constante de acoplamiento ${}^4J_{\text{H-Pc}} = 3.6$ Hz según los experimentos de RMN ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ selectivo y de 2D ${}^1\text{H}$ - ${}^{31}\text{P}$ HMQC mostrados en la Figura 3.27 de este texto y en la Figura 3A.16 del apéndice, respectivamente. Por su parte, cada conjunto de grupos metilo de ambos fosfitos $\text{P}(\text{OEt})_3$

coordinados se observan como tripletes centrados en 1.01 y 1.14 ppm. Las dos señales presentan constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz. La correlación de los protones asociados al triplete en 1.14 ppm y el átomo de fósforo P_b se observa en la RMN de 2D ^1H - ^{31}P HMQC mostrado en la **Figura 3A.16**.

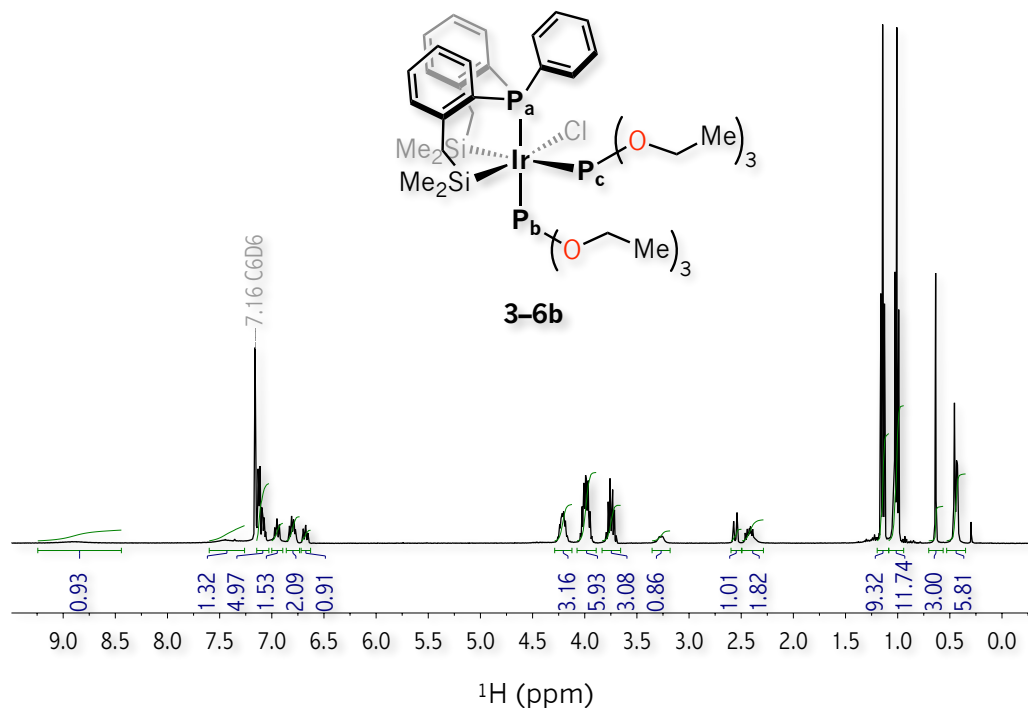


Figura 3.26 RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-6b**.

Por otro lado, los protones de los grupos metileno H_d , H_a , H_d' y H_a' correspondientes a los del fragmento $[\text{SiPSi}]$ mostrados en la **Figura 3.28** se observan en una región de desplazamiento químico de 2.2–3.4 ppm. Los protones H_d y H_a se traslapan entre ellos. H_d se caracteriza por una señal ancha que abarca un desplazamiento químico de 2.48–2.31 ppm, mientras que H_a se muestra como una señal múltiple centrada en 2.42 ppm. H_d' se caracteriza por una señal estrecha doble en 2.56 ppm y finalmente H_a' se muestra como una señal ancha doble en 3.27 ppm con una anchura a mitad de altura $w_{1/2} = 24$ Hz.

En el espectro de RMN de 2D ^1H - ^1H COSY mostrado en la **Figura 3.28** se observa que los protones centrados en 3.27 y 2.42 ppm correspondientes a H_a' y H_a respectivamente, correlacionan entre sí. En consecuencia, H_a' y H_a son protones geminales. En este espectro de RMN también se encuentra la correlación entre los protones centrados en 2.56 y 2.48–2.31 ppm correspondientes a H_d' y H_d , respectivamente. Es decir, al igual que H_a' y H_a ; H_d' y H_d también son protones geminales. El desacople de

Capítulo 3

banda ancha en la RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ afecta la multiplicidad de la señal centrada en 2.42 ppm de múltiple a doble, mientras que el resto de las señales de los protones de los grupos metileno permanecen igual (Figura 3.29, Izquierda, b). Es decir, de los cuatro protones metilénicos correspondientes al fragmento $[\text{SiPSi}]$, el protón correspondiente a H_a es el único que presenta acoplamiento $^4J_{\text{Ha-P}}$. De este espectro se obtienen las constantes de acoplamiento geminales $^2J_{\text{Ha-Ha}'} = 12.6$ Hz, $^2J_{\text{Hd}'-\text{Hd}} = 12.9$ Hz y $^2J_{\text{Ha}'-\text{Ha}} = 12.5$ Hz para los dobletes centrados en 2.42, 2.56 y 3.27 ppm, respectivamente.

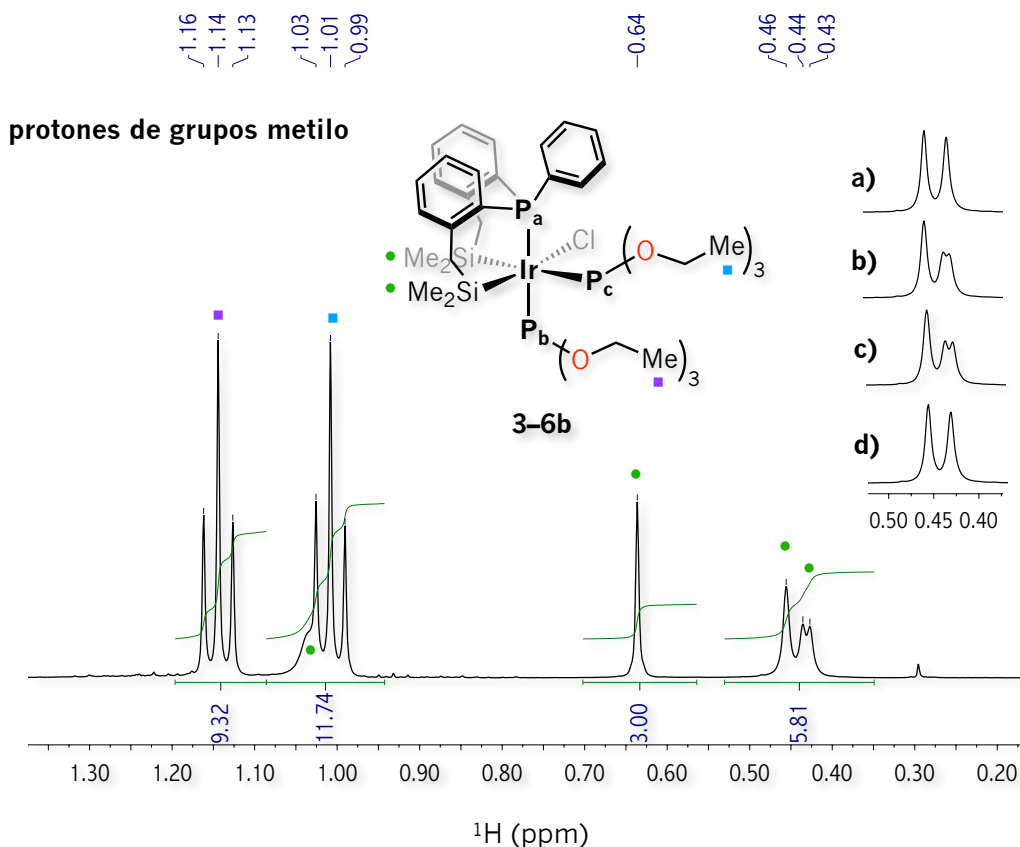


Figura 3.27 RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) en la región de 0.20–1.30 ppm correspondiente al complejo **3-6b** y ampliaciones de la región de 0.40–0.50 ppm. **a)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 87.3 ppm, P_c . **b)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 83.1 ppm, P_b . **c)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: -18.5 ppm, P_a . **d)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$.

Los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ selectivos dan evidencia de que el protón H_a presenta acoplamiento con los átomos de fósforo P_a , P_c y P_b . Sin embargo, es probable que la constante de acoplamiento con este último o $^4J_{\text{Ha-P}_b}$ sea suficientemente pequeña, ya que la RMN de 2D $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ HMQC revela la correlación entre H_a con P_a y P_c pero no con P_b . Además, los acoplamiento $^4J_{\text{Ha-P}_b}$ no se observan en los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ selectivamente de P_a y P_c . Cuando se desacopla

selectivamente de P_a (-18.5 ppm) en la RMN de $^1H\{^{31}P\}$ (Figura 3.29, Izquierda, c), la señal correspondiente a H_a queda como un doble de dobles con la constante de acoplamiento más grande correspondiente a la geminal $^2J_{H_a-H_{a'}} = 12.6$ Hz y una constante de acoplamiento más pequeña correspondiente a $^4J_{H_a-P_c} = 9$ Hz. Cuando se desacopla selectivamente de P_c (87.3 ppm) (Figura 3.29, Izquierda, e) queda como un doble de dobles nuevamente con la constante de acoplamiento más grande correspondiente a la geminal de $^2J_{H_a-H_{a'}} = 12.6$ Hz y una constante de acoplamiento de $^4J_{H_a-P_a} = 7$ Hz. Finalmente, cuando se desacopla selectivamente de P_b (83.1 ppm) (Figura 3.29, Izquierda, d) la señal correspondiente al protón H_a queda como un doble de triples con la constante de acoplamiento más grande correspondiente a $^2J_{H_a-H_{a'}}$ 12.6 Hz y una constante de acoplamiento $^4J_{H_a-P_{a,c}} = 8$ Hz.

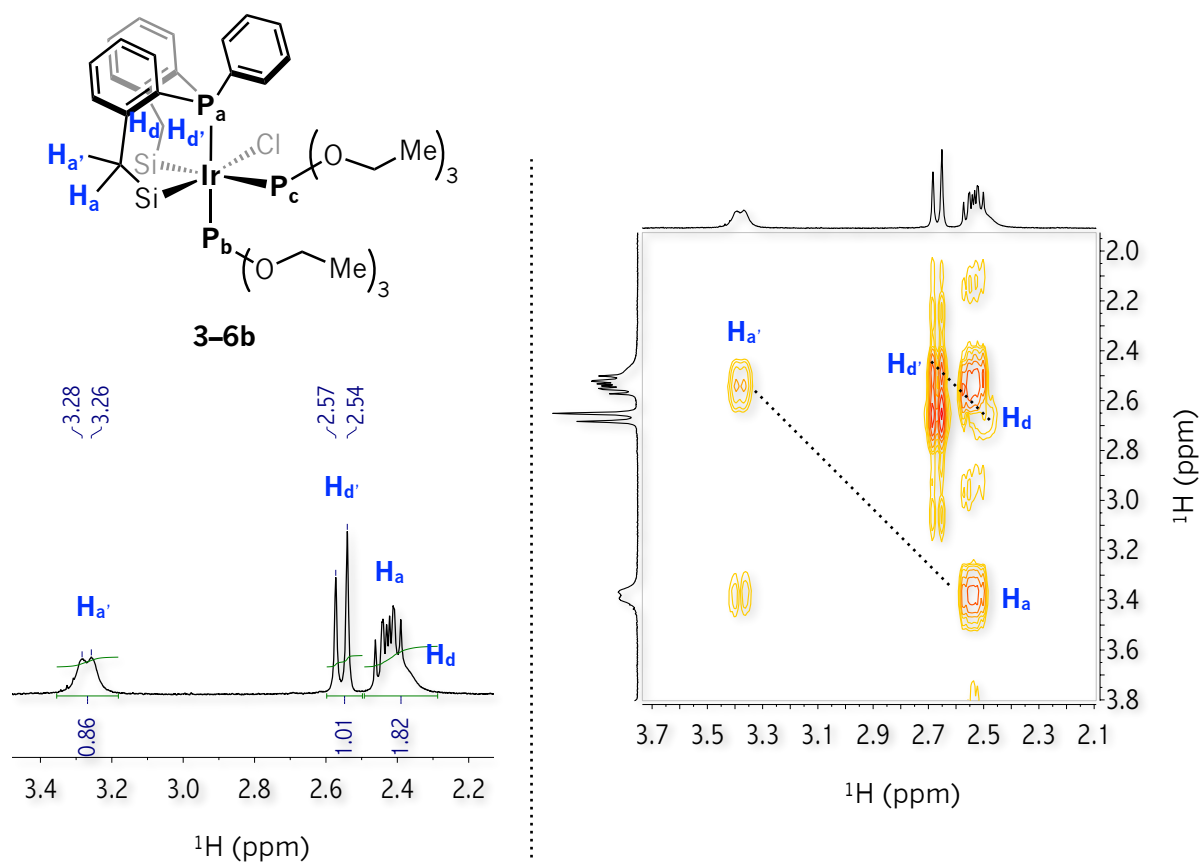


Figura 3.28 RMN correspondiente al complejo **3-6b**. Izquierda: 1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) en la región de 2.2 a 3.4 ppm. Derecha: 1H - 1H COSY (298 K, C_6D_6).

Para confirmar los acoplamientos $^4J_{H_a-P}$ se irradió la señal en 3.27 ppm o $H_{a'}$ en los espectros de la RMN de 1H para suprimir la constante de acoplamiento más grande correspondiente a la geminal $^2J_{H_a-H_{a'}}$ 12.6 Hz con el objetivo de conservar sólo las constantes de acoplamiento con fósforo. La Figura

Capítulo 3

3.29 muestra los espectros de RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ en ausencia de la señal H_a . En estos espectros se observa que la señal correspondiente al protón H_a en 2.42 ppm desacopladas selectivamente de P_a y P_c (**Figura 3.29**, Derecha, b y d respectivamente) quedan como señales dobles con constantes de acoplamiento $^4J_{\text{H}_a-\text{P}_c} = 9 \text{ Hz}$ y $^4J_{\text{H}_a-\text{P}_a} = 7 \text{ Hz}$ respectivamente, mientras que desacoplada de P_b (**Figura 3.29**, Derecha, c) queda como un triplete con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H}_a-\text{P}_{a,c}} = 8 \text{ Hz}$ confirmando lo observado por la RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ selectiva.

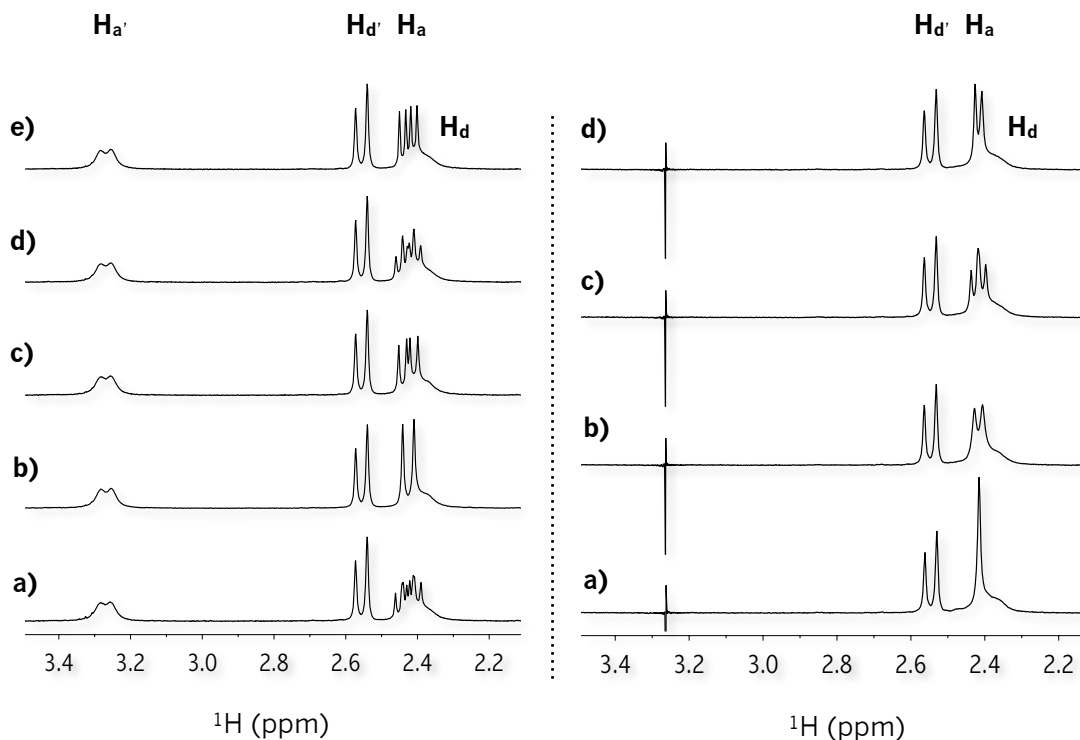


Figura 3.29 RMN (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-6b** en la región de 2.2 a 3.4 ppm. Izquierda: **a)** ^1H **b)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ **c)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: -18.5 ppm , P_a **d)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 83.1 ppm , P_b **e)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 87.3 ppm , P_c . Derecha: Espectros irradiados en 3.27 ppm : **a)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ **b)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: -18.5 ppm , P_a **c)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 83.1 ppm , P_b **d)** $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 87.3 ppm , P_c .

Por otro lado, tres señales múltiples centradas en 3.75, 3.99 y 4.21 ppm las cuales integran para 3, 6 y 3 protones respectivamente se observan para los grupos metileno de ambos fosfitos $\text{P}(\text{OEt})_3$ coordinados H_c , H_c' , H_b' , y H_b en el espectro de RMN de ^1H mostrado en en la **Figura 3.30**. La RMN de 2D $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY da evidencia de la correlación entre el múltiplete centrado en 3.75 ppm correspondiente a H_c y el múltiplete centrado en 3.99 ppm, mientras que aquel en 4.21 ppm correspondiente a H_b también correlaciona con la señal de 3.99 ppm. Es decir, dos señales que corresponden a distintos protones

metilénicos $H_{b'}$ y $H_{c'}$ se traslapan en este desplazamiento químico. La RMN de 2D $^1H-^{31}P$ HMQC mostrada en la **Figura 3A.17** del apéndice da evidencia de la correlación entre los núcleos H_c y P_c , H_b y P_b , $H_{c'}$ y P_c y $H_{b'}$ y P_b .

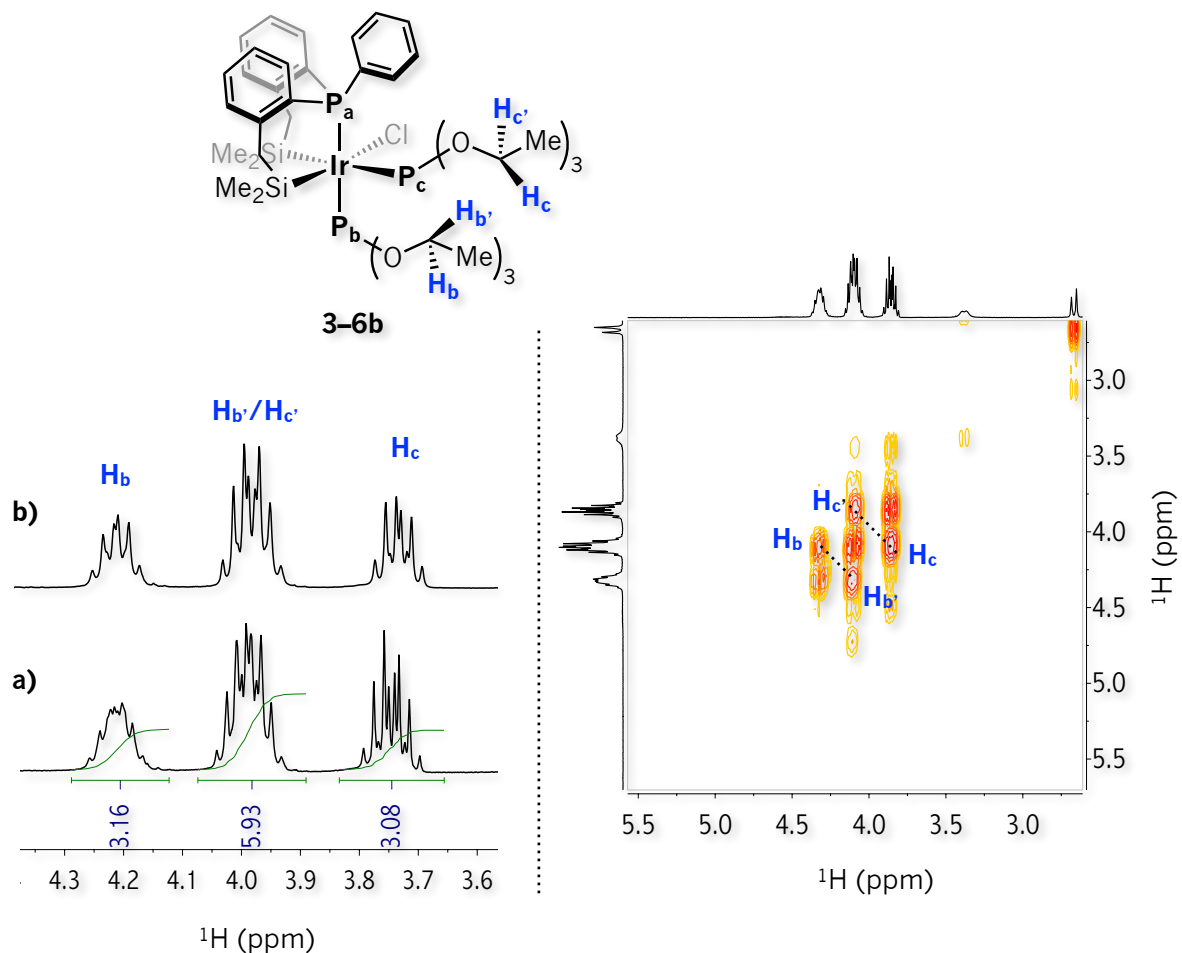


Figura 3.30 RMN correspondiente al complejo **3-6b**. Izquierda: **a)** 1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) en la región de 3.6 a 4.3 ppm **b)** $^1H\{^{31}P\}$. Derecha: $^1H-^1H$ COSY (298 K, C_6D_6).

El desacoplamiento de ^{31}P de banda ancha en la RMN de $^1H\{^{31}P\}$ permite observar que la multiplicidad de ambas señales centradas en 3.75 y 4.21 ppm correspondientes a H_c y H_b respectivamente se modifican dando lugar a señales dobles de cuartetos con constantes de acoplamiento $^2J_{H-H} = 10$ Hz y $^3J_{H-H} = 7$ Hz en ambos casos (**Figura 3.30**, Izquierda b). El espectro de RMN de 2D $^1H-^1H$ COSY mostrado en la **Figura 3A.18** del apéndice da evidencia de la correlación entre los protones H_c y $H_{c'}$ con el triplete centrado en 1.01 ppm. Mientras que los protones H_b y $H_{b'}$ correlacionan con el triplete centrado en 1.14 ppm. Estas señales triples centradas en 1.01 y 1.14 ppm corresponden a los protones de los grupos metilo de los fosfitos $P(OEt)_3$ coordinados.

Capítulo 3

Por otro lado, la RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT mostrada en la **Figura 3.31** (Izquierda a) proporciona evidencia de una señal centrada en -8.94 ppm correspondiente al átomo de silicio Si_d . Esta señal posee una multiplicidad doble de triples con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{Si-P}} = 15.5$ y 11.1 Hz. Los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ selectivos se muestran también en la **Figura 3.31**.

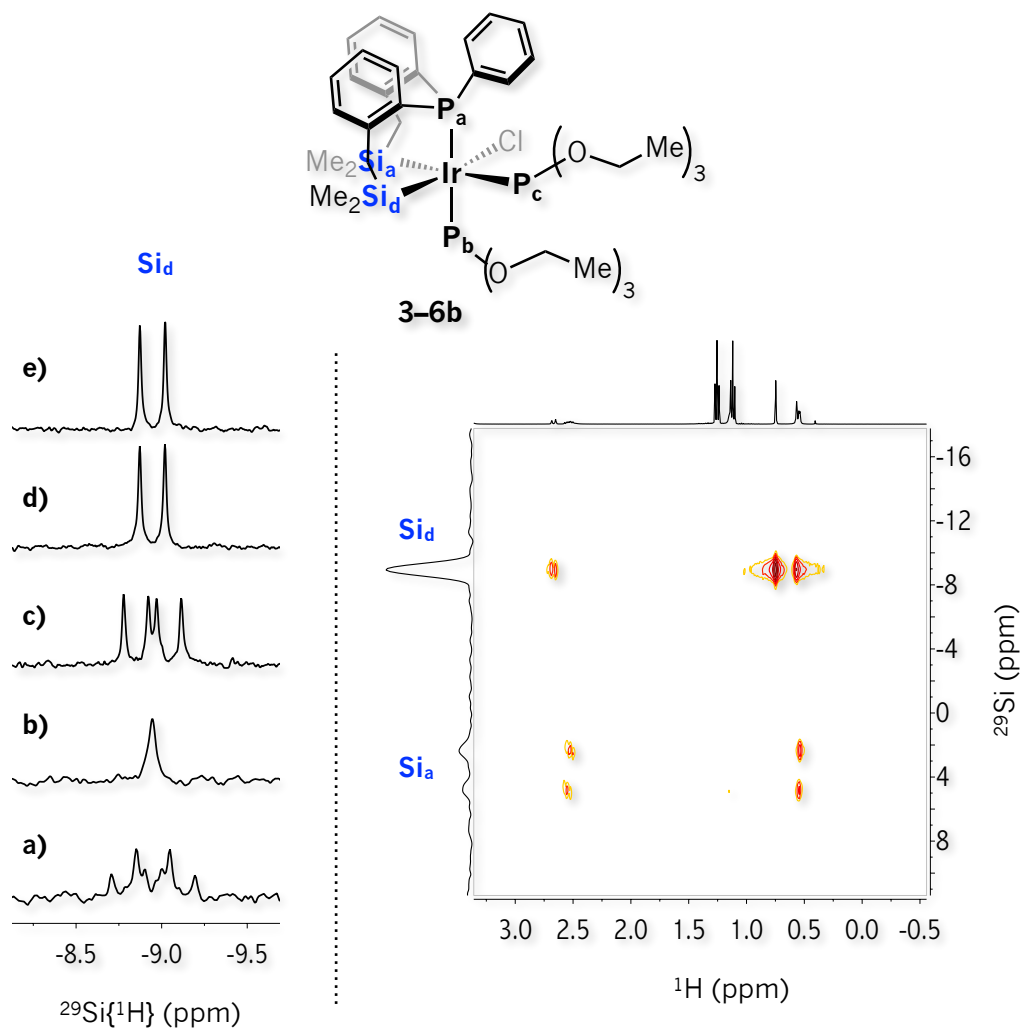
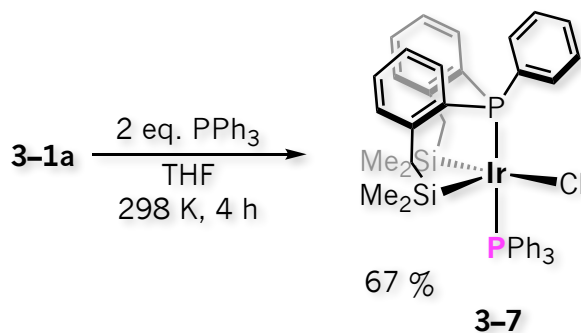


Figura 3.31 RMN correspondiente al complejo **3-6b**. Izquierda: **a)** $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT (79.5 MHz, 298 K, C_6D_6) **b)** $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ **c)** $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sel: -18.5 ppm, P_a **d)** $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 83.1 ppm, P_b **e)** $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sel: 87.3 ppm, P_c . Derecha: ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, C_6D_6).

Cuando se desacopla selectivamente del átomo de fósforo P_a (-18.5 ppm) se observa un doble de dobles con constantes de acoplamiento muy semejantes a las observadas en el espectro de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT, $^2J_{\text{Si-P}} = 15.3$ y 11.4 Hz. Y aunque el desacoplamiento selectivo de los átomos de fósforo P_b y/o P_c (83.1 y 87.3 ppm, respectivamente) proporciona la misma constante de acoplamiento

correspondiente a ${}^2J_{\text{Si-P}}$ 11.7 Hz, no es extraño debido a que los valores de las constantes de acoplamiento observadas en la RMN de ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT y ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sel: -18.5 ppm, son cercanas entre sí. Puesto que, las constantes de acoplamiento ${}^2J_{\text{Si-P}} = 15.5$ y 11.1 Hz corresponden a los acoplamientos del átomo de Si_d con los átomos de fósforo P_b y P_c , y debido a que en los espectros de RMN de ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ desacoplados selectivamente de P_b y P_c se observan señales dobles, la constante de acoplamiento de Si_d con P_a debe ser lo suficientemente pequeña para que no se observe en ninguno de estos espectros. Por otro lado, la RMN de ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT no revela la señal esperada para el átomo de silicio Si_a incluso cuando se le adquiere con un tiempo considerable. No obstante, la RMN de 2D ${}^1\text{H}$ - ${}^{29}\text{Si}$ HMQC muestra dos señales centradas en -8.91 3.52 ppm, donde de hecho la señal a frecuencias positivas se observa como una señal doble con una constante de acoplamiento de ${}^2J_{\text{Si-P}} = 195.5$ Hz congruente con una disposición *trans* entre el átomo de silicio Si_a y el átomo de fósforo P_c . Finalmente, congruente con la estructura del complejo **3-6b** la RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la **Figura 3A.19** del apéndice.

3.3.3.3 Análisis estructural del complejo 3-7



Esquema 3.17 Síntesis del complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ **3-7**.

La reacción del complejo **3-1a** frente a dos equivalentes de la fosfina PPh_3 en THF seco a temperatura ambiente, conduce a la formación del complejo de Ir^{III} insaturado $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ **3-7** como un sólido anaranjado en un rendimiento de reacción del 67 % (**Esquema 3.17**).

Cristales de color anaranjado han crecido de una disolución concentrada de THF a 235 K. Uno de estos cristales ha sido estudiado a través de la difracción de rayos-X el cual revela una estructura en estado sólido mononuclear de Ir^{III} pentacoordinado mostrado en la **Figura 3.32**. El complejo **3-7** cristaliza en un sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$ con cuatro moléculas independientes en la unidad asimétrica. El centro metálico posee una geometría pirámide de base cuadrada

Capítulo 3

ligeramente distorsionada con ángulos de enlace cercanos a los ideales. El ligando tridentado [SiPSi] mantiene su coordinación a través de los átomos $\kappa^3\text{-(Si,P,Si)}$ hacia el centro metálico de manera *facial*. El átomo Si2 ocupa la posición apical como habría de esperarse para un ligando con una alta influencia *trans*, mientras que ambos átomos de fósforo, P1 y P2 así como los átomos de Cl y Si1 ocupan la base de la geometría pirámide de base cuadrada. Esta geometría puede constatarse a través de la ecuación de Konno⁸, donde se encuentra un valor de $\chi = 0.17$. Este valor es más cercano al de una geometría pirámide de base cuadrada perfecta comparada con la del complejo de partida **3-1a** el cual posee un valor de $\chi = 0.3$. El ángulo Si1-Ir-Si2 del complejo **3-7** correspondiente a $97.47(3)^\circ$ se encuentra menos desviado que el del complejo de partida **3-1a** de $100.16(3)^\circ$. Mientras que los ángulos conformados por los átomos Si1-Ir-P2 y Si2-Ir-P2 de $89.65(2)^\circ$ y $89.77(2)^\circ$ son prácticamente rectos. De los ángulos que conforman la base de la geometría pirámide de base cuadrada, el ángulo Si1-Ir-Cl de $164.56(2)^\circ$ es el más desviado del ideal frente al ángulo conformado por los átomos P1-Ir-P2 de $166.87(2)^\circ$. Finalmente el ángulo conformado por los átomos Si2-Ir-P1 de $100.32(3)^\circ$ está más desviado del ideal comparado con el ángulo Si1-Ir-P1 de $95.77(2)^\circ$. Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3-7** se muestran en la **Tabla 3.6**.³⁹

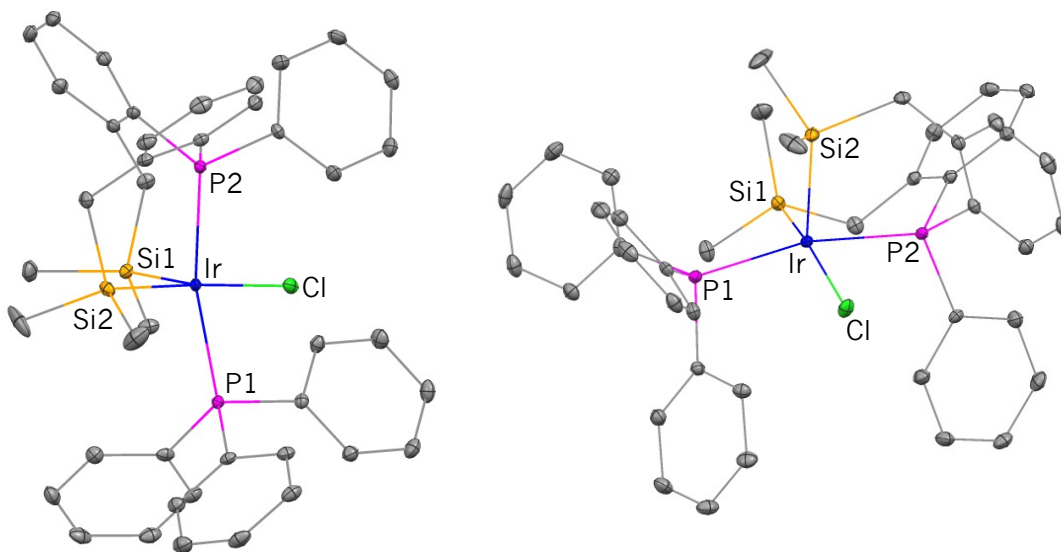


Figura 3.32 Diagramas ORTEP de dos vistas diferentes del complejo **3-7·2(C₄H₈O)**. Elipsoides térmicas al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad.

³⁹ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-7** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.6**

Las longitudes de enlace Ir–P2, Ir–Si1 e Ir–Si2(apical) de 2.3163(6), 2.3703(7) y 2.3228(7) Å, respectivamente correspondientes al fragmento [SiPSi] y el centro metálico del complejo **3–7** son más largas comparadas con las longitudes de enlace análogas Ir–P, Ir–Si2, Ir–Si1(apical) del complejo **3–1a** de 2.2056(8), 2.3031(8) y 2.2980(8) Å, respectivamente. Aunque la longitud de enlace Ir–Si1 de 2.3703(7) Å de **3–7** la cual es mayor que la longitud de enlace Ir–Si2 de 2.3228(7) Å es congruente con la ausencia de un ligando *trans* al átomo de silicio Si2 en posición apical, la diferencia entre ellas de $\Delta = 0.047$ Å es más pronunciada que la observada en el complejo de partida **3–1a** de $\Delta = 0.005$ Å. Y aunque estos valores son acordes para este tipo de enlace Ir–Si, el valor de la longitud de enlace Ir–Si1 de 2.3703(7) Å se encuentra más cercano al límite superior de los valores reportados de enlaces Ir–Si de sistemas con ligandos multidentados que contienen silicio (2.219–2.454 Å).⁹

Tabla 3.6 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados en [Å] y [°] del complejo **3–7**

Ir–P1	2.3514(7)	P1–Ir–P2	166.87(2)
Ir–P2	2.3163(6)	Si1–Ir–Cl	164.56(2)
Ir–Si1	2.3703(7)	Si1–Ir–Si2	97.47(3)
Ir–Si2	2.3228(7)	Cl–Ir–Si2	96.99(3)
Ir–Cl	2.4475(6)	Si2–Ir–P1	101.32(3)
Si1–Ir–P1	95.77(2)	Si2–Ir–P2	89.77(2)
		Si1–Ir–P2	89.65(2)

Por su parte, la longitud de enlace Ir–Cl del complejo **3–7** correspondiente a 2.4475(6) Å es más corta de lo esperada considerando la presencia en posición *trans* del ligando Si1 de *alta* influencia *trans*. Como se ha mencionado anteriormente el rango observado para longitudes de enlace Ir–Cl con grupos situados *trans* al átomo de cloro e.g. Cl, P, H donde su influencia *trans* es baja, intermedia y alta, respectivamente; es de 2.36–2.40, 2.42–2.45 y 2.50–2.52 Å.¹⁸ Y de hecho, la influencia *trans* que ejerce el átomo de silicio en comparación con el hidruro es aún mayor. Por ejemplo, tan sólo en los complejos presentados en esta tesis **3–1a**, **3–3b**, **3–2c** y **3–6b** donde todos ellos tienen un átomo de silicio en posición *trans* al átomo de cloro presentan longitudes de enlace Ir–Cl mayores a 2.52 Å (2.5534(7), 2.5430(7), 2.6122(12) y 2.5270(8) Å, respectivamente). En resumen, esto sugiere que la influencia *trans* que el átomo Si1 en el complejo **3–7** ejerce está debilitada, y que en consecuencia la longitud de enlace Ir–Si1 (2.3703(7) Å) relativamente larga pero sobre todo la del enlace Ir–Cl (2.4475(6) Å) significativamente corta dan cuenta de lo observado. Finalmente, la longitud de enlace Ir–Si2 de 2.3228(7) Å se encuentra ligeramente más larga comparada con sistemas de Ir^{III} en geometrías

Capítulo 3

pirámide de base cuadrada estabilizados con ligandos [PSiP] donde el átomo de silicio se posiciona *trans* a un sitio vacante (2.26–2.30 Å).^{7,9t,r,q,m,l,u}

3.3.3.4 Análisis en disolución del complejo 3–7

El análisis espectroscópico del complejo **3–7** a través de la RMN–multinuclear confirma la estructura molecular encontrada en estado sólido. Sin embargo, se propone un comportamiento dinámico en disolución para el complejo **3–7** el cual se describe en esta sección. En el espectro de RMN de ¹H mostrado en la **Figura 3.33**, el complejo **3–7** se caracteriza por dos señales simples centradas en –0.03 y 0.44 ppm y dos señales dobles en 2.12 y 2.34 ppm correspondientes a los protones de los grupos metilo y metileno, respectivamente. Las señales dobles de los protones de los grupos metileno exhiben constantes de acoplamiento geminales ²J_{H–H} 13.5 Hz. Los valores de las integrales de los protones de los grupos metilo, metileno y aromáticos son congruentes con el fragmento [SiPSi]. Por su parte la RMN de ¹³C{¹H} mostrada en la **Figura 3A.20** del apéndice es congruente con lo observado en la RMN de ¹H. Dos señales centradas en 6.82 y 8.10 ppm se observan para los átomos de carbono de los grupos metilo, mientras que una señal doble en 33.05 ppm se observa para los carbonos de los grupos metileno.

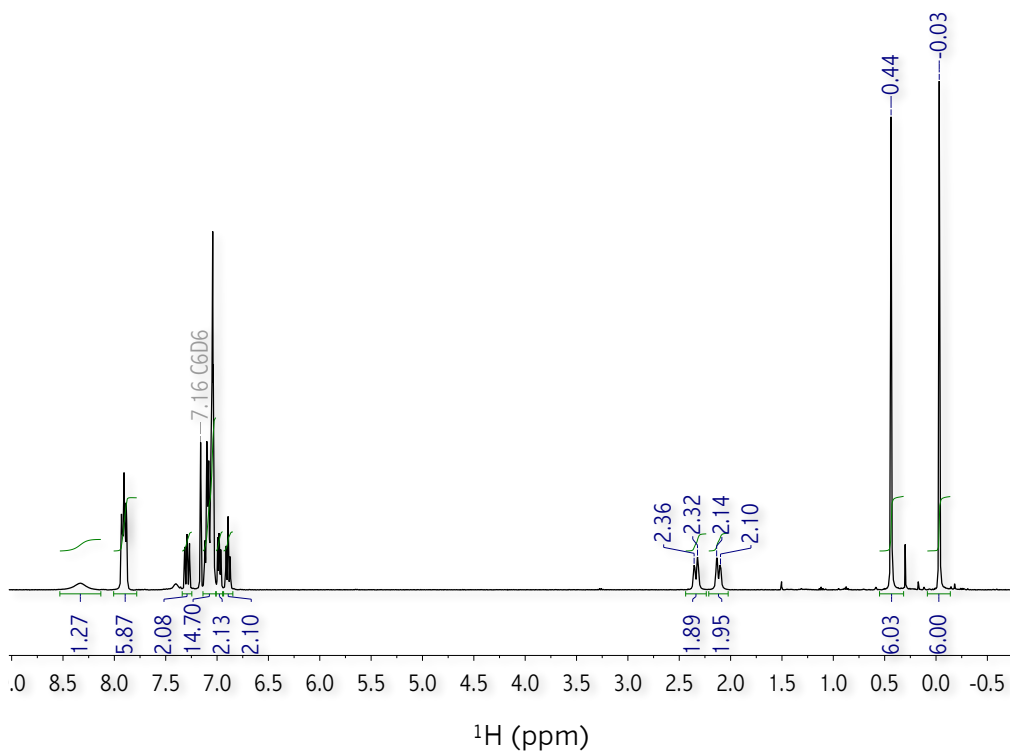


Figura 3.33 Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, 298 K, C₆D₆) correspondiente al complejo [(SiPSi)Ir(Cl)(PPh₃)] **3–7**.

La RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrada en la **Figura 3.34** corrobora la disposición *trans* de ambos átomos de fósforo puesto que se observa un sistema de dobletes centrados en 21.63 y 12.34 ppm con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}} = 326$ Hz. Ambas señales presentan constantes de acoplamiento $^1J_{\text{P-C}} = 48.6$ y 58.3 Hz respectivamente. Además, una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-Si}} = 11.3$ Hz se observa para la señal centrada en 12.34 ppm.

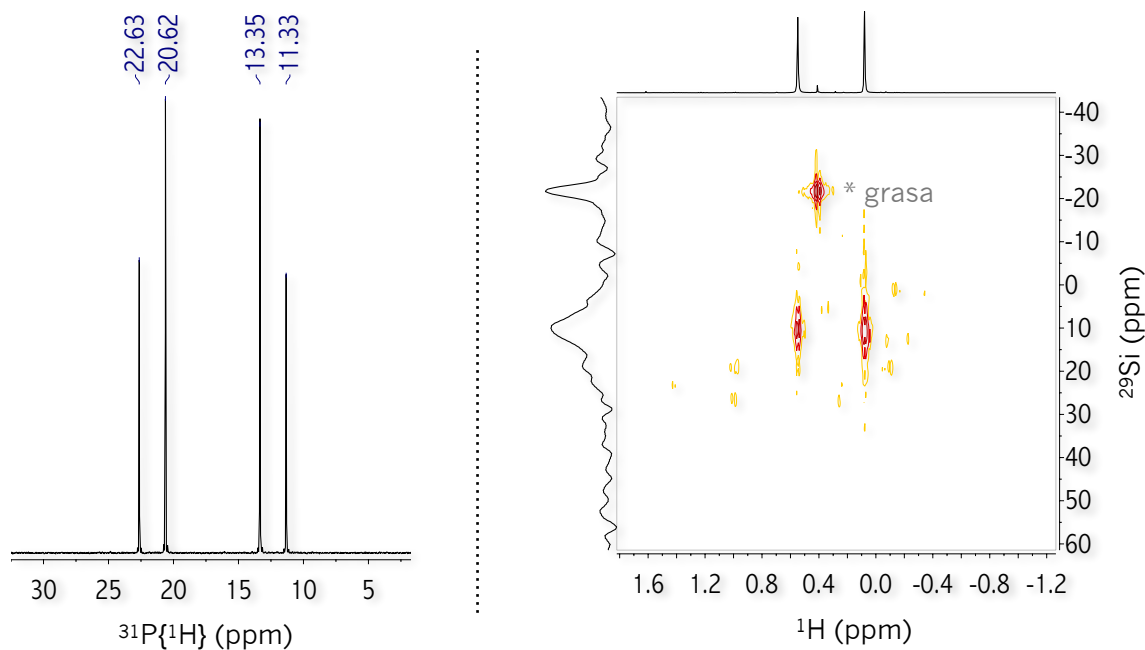


Figura 3.34 Espectros de RMN correspondientes al complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ **3-7**. Izquierda: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6). Derecha: ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, C_6D_6).

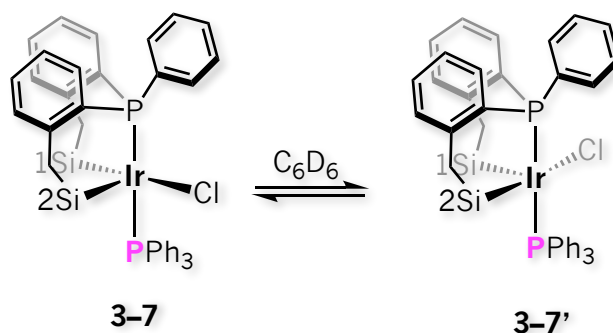
Por otro lado, en la RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC mostrado en la **Figura 3.34** se observa una señal centrada en 10.12 ppm la cual correlaciona con ambas señales de los grupos metilo en la RMN de ^1H sugiriendo la equivalencia química de ambos átomos de silicio. Por lo tanto, se propone que el átomo de cloro se encuentra en intercambio dinámico con el sitio vacante en disolución de C_6D_6 a temperatura ambiente y lo que se observa de hecho es el promedio entre ambas especies **3-7** (Cl *trans* al átomo de Si1) y **3-7'** (Cl *trans* al átomo de Si2) mostrados en el **Esquema 3.18**.

En el régimen de intercambio lento, a 193 K se observan cuatro singuletes centrados en -0.29 , 0.12 , 0.44 y 0.73 ppm en la RMN de ^1H correspondientes a los protones de los grupos metilo.⁴⁰ Las señales en -0.29 y 0.73 ppm correlacionan con una señal centrada en 22.67 ppm en la RMN de ^{29}Si ,

⁴⁰ El espectro de RMN de ^1H completo medido a 193 K se muestra en la **Figura 3A.21** del apéndice.

Capítulo 3

mientras que las señales en 0.12 y 0.44 ppm correlacionan con una señal centrada en -0.30 ppm en ^{29}Si tal como se observa en la RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC medido a esta temperatura (Figura 3.35).



Esquema 3.18 Equilibrio dinámico propuesto para el complejo **3-7** en disolución de C_6D_6 .

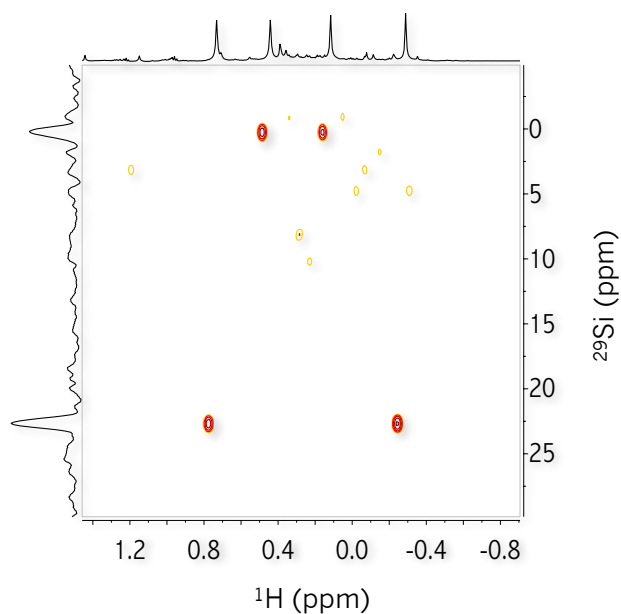
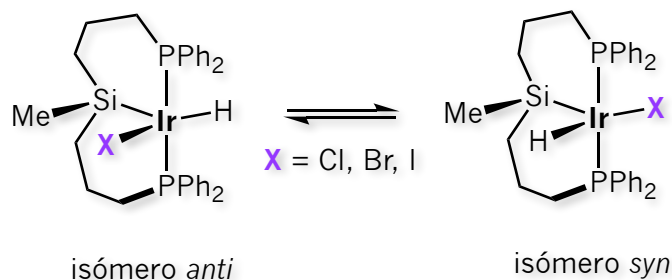


Figura 3.35 Espectro de RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC (193 K, $\text{tol-}d_8$) correspondiente al complejo **3-7**.

El equilibrio mostrado en el **Esquema 3.18** del complejo **3-7** en disolución de C_6D_6 se propone con base en lo observado por el grupo de investigación de Sola. Es decir, el autor informa la isomerización *syn/anti* de complejos de Ir^{III} d⁶ pentacoordinados con fórmula $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{XH}(\text{biPSi})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{biPSi} = \text{Si}(\text{Me})\{(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}_2$ mostrados en el **Esquema 3.19**.^{9t} Cuando de $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ el isómero *anti* se favorece respecto del isómero *syn* en una proporción de 93:7 y 92:8 respectivamente en disolución de C_6D_6 o $\text{tol-}d_8$. Dicha proporción isomérica disminuye ligeramente a 83:17 y 82:18 en disolventes

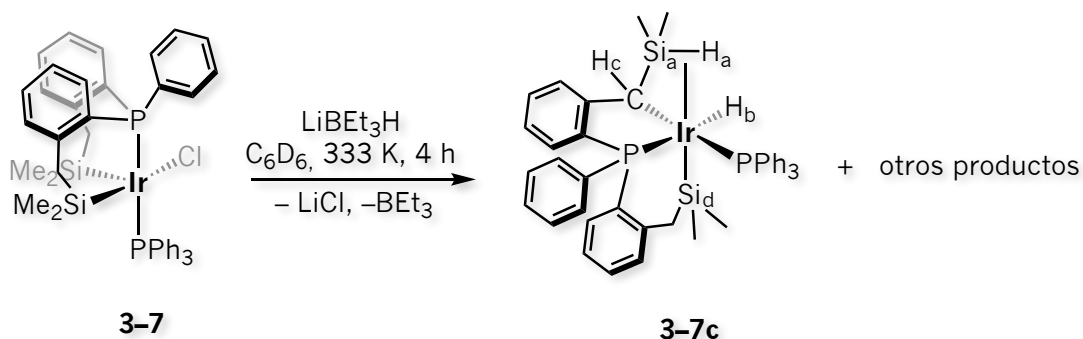
clorados, tales como CDCl_3 y CD_2Cl_2 respectivamente. Por el contrario, cuando $\text{X} = \text{I}$, el isómero *syn* se favorece en disolución de C_6D_6 o $\text{tol-}d_8$ encontrándose una proporción isomérica de 45:55. Esta proporción aumenta a 22:78 en disolventes clorados.



Esquema 3.19 Isomerización de complejos de Ir^{III} d^6 pentacoordinados $[\text{IrXH}(\text{biPSi})]$ propuestos por el grupo de investigación de Sola.^{9t}

3.3.3.5 Detección espectroscópica del complejo 3-7c

La reactividad del complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ **3-7** se probó frente a un equivalente del agente reductor LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K, la cual se llevó a cabo en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young (**Esquema 3.20**).



Esquema 3.20 Reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K.

El complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{L})\{\eta^2\text{-H-SiMe}_2\text{CH}(\text{O-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(\text{O-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\}]$ **3-7c** se detecta espectroscópicamente a través de la RMN-multinuclear de esta reacción como un producto mayoritario. Sin embargo, otros productos sin identificar también fueron detectados. A pesar de todos los intentos sin éxito por aislar el complejo **3-7**, la información adquirida a partir de la RMN-multinuclear es inequívoca al proponer una especie de Ir^{III} mononuclear hexacoordinada con la retención de la fosfina

Capítulo 3

PPh₃, el remplazo del átomo de cloro por un hidruro terminal y la modificación del ligando tridentado [SiPSi] original. Esta modificación ocurre particularmente en uno de los “brazos” del ligando, es decir el átomo de fósforo y el átomo de silicio Si_d se mantienen dentro de la esfera de coordinación (**Esquema 3.20**). Sin embargo, la ciclometalación con el átomo de carbono del grupo metileno y la formación de un nuevo enlace Si_a-H_a y activación por el centro metálico formando una interacción agóstica del otro “brazo” ocurren. Ambos átomos de fósforo adquieren una disposición *cis*, mientras que el hidruro metálico H_b se posiciona *trans* al átomo de fósforo del fragmento [Si_dPCHSi_a-H_a] = {η²-H_a-Si_aMe₂CH(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂Si_dMe₂}. La fosfina PPh₃ se sitúa *trans* al átomo de carbono ciclometalado y finalmente el fragmento Si_a-H_a se posiciona *trans* al átomo de silicio Si_d.

La disposición *cis* de ambos átomos de fósforo se confirma a través de la RMN de ³¹P{¹H} mostrada en la **Figura 3.36** ya que se observa un sistema de dobletes centrados en 12.94 y 16.01 ppm con constantes de acoplamiento ²J_{P-P} = 10.2 Hz.⁴¹

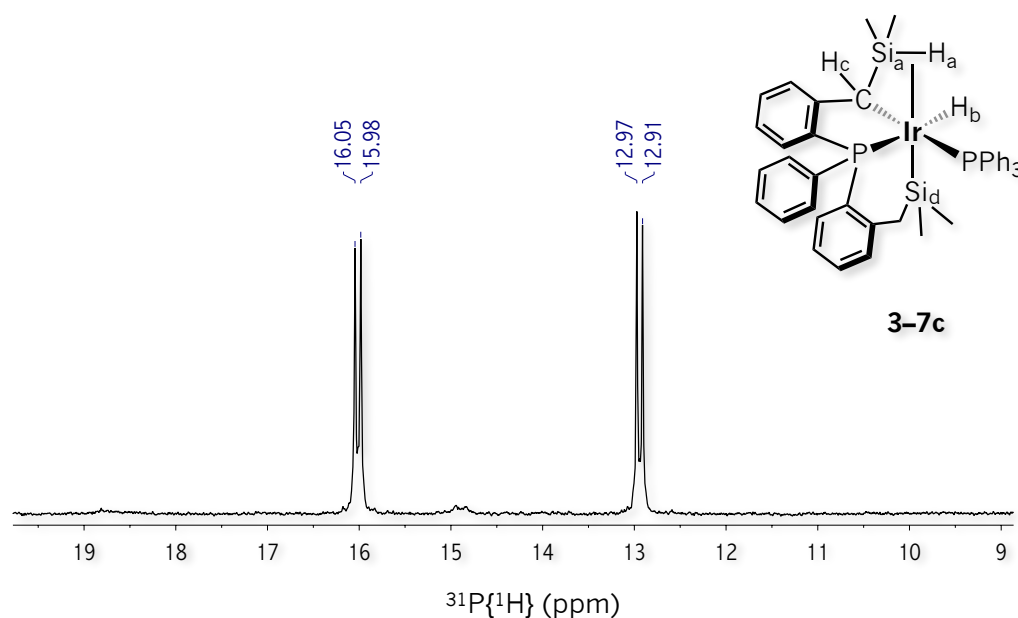


Figura 3.36 RMN de ³¹P{¹H} (161.9 MHz, 298 K, C₆D₆) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt₃H en disolución de C₆D₆ a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**.

El hidruro metálico H_b correspondiente al complejo **3-7c** se caracteriza por una señal doble de dobles centrado en -10.36 ppm en la RMN de ¹H mostrada en la **Figura 3.37**. Esta señal presenta constantes de acoplamiento ²J_{Hb-P} = 116 y 20 Hz congruentes con la disposición *trans* y *cis* respecto de

⁴¹ El espectro de RMN de ³¹P{¹H} completo se muestra en la **Figura 3A.22** del apéndice.

los átomos de fósforo del fragmento $[\text{Si}_d\text{PCHSi}_a\text{-H}_a]$ y la fosfina PPh_3 , respectivamente. Por otro lado, la activación del enlace $\text{Si}_a\text{-H}_a$ se refleja en la constante de acoplamiento $^1J_{\text{H}_a\text{-Si}_a} = 78 \text{ Hz}$, donde H_a se caracteriza por una señal centrada en -5.92 ppm con una multiplicidad simple.⁴² Dicha activación se confirma ya que ambos átomos H_b y H_a correlacionan entre sí según la RMN de 2D $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ COSY mostrada en la **Figura 3.37**.

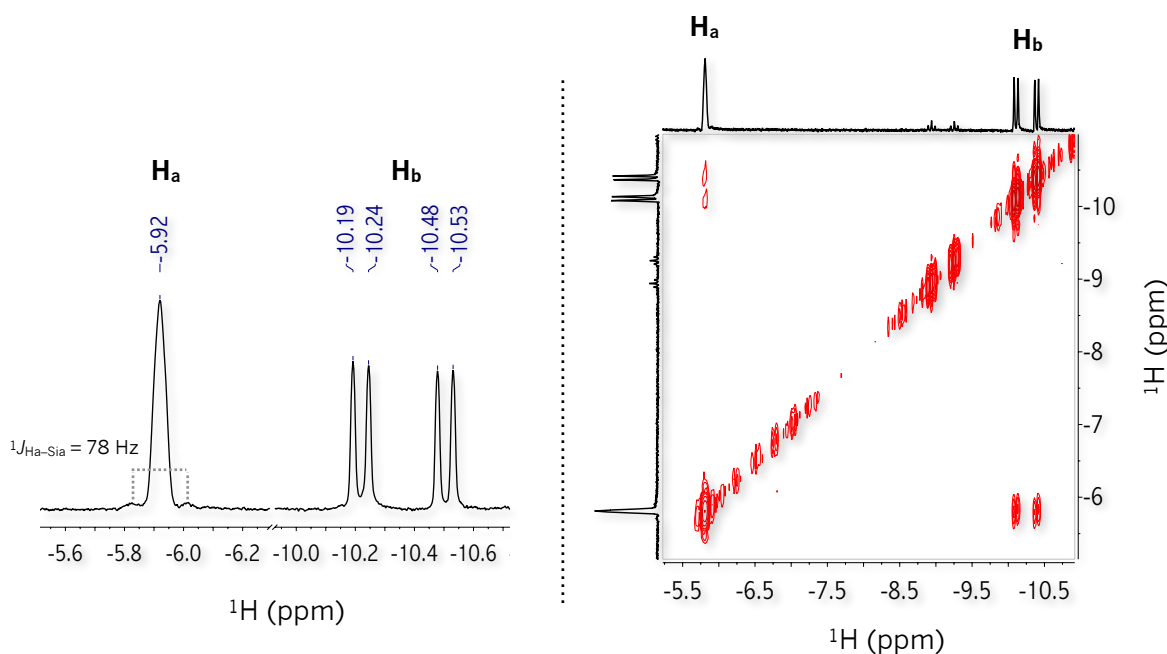


Figura 3.37 RMN correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**. Izquierda: Señales de los átomos H_a y H_b en el espectro de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6). Derecha: $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ COSY (298 K, C_6D_6) enfatizando la correlación entre dichos protones.

Los protones correspondientes a los grupos metilo enlazados directamente al átomo de silicio Si_a se caracterizan por dos señales dobles centradas en -0.27 y 0.59 ppm en la RMN de ^1H mostrada en la **Figura 3.38**. Esta multiplicidad se debe al acoplamiento con el protón H_a situado a tres enlaces según la RMN de $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ la cual revela una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 2.3 \text{ Hz}$. Mientras que aquellos protones de los grupos metilo unidos al átomo silicio Si_d se caracterizan por dos señales simples centradas en -0.15 y 0.94 ppm . El valor de la integral correspondiente a 3 protones para cada una de estas señales es congruente con el número de protones de los grupos metilo. Por otro lado, ambos protones del grupo metileno unido al átomo de silicio Si_d se observan como dos señales independientes sugiriendo su naturaleza diastereotópica. Estas señales aparecen en 1.67 y 2.13 ppm y poseen una

⁴² El espectro de RMN de ^1H completo se muestra en la **Figura 3A.23** del apéndice.

Capítulo 3

multiplicidad doble y doble de dobles, respectivamente. Ambas señales exhiben una constante de acoplamiento geminal ${}^2J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz, y una constante de acoplamiento ${}^4J_{\text{H-P}} = 5.1$ Hz se observa para la señal centrada en 2.13 ppm. Finalmente, se observa una señal múltiple centrada en 3.49 ppm correspondiente al protón metilénico del carbono unido al centro metálico, H_c . Cuando se desacopla de banda ancha en el espectro de RMN de ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ la multiplicidad de esta señal se modifica a una señal triple la cual revela una constante de acoplamiento ${}^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz. La correlación entre los protones H_c con H_a y H_b se observa en la RMN de 2D ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$ COSY mostrada en la **Figura 3A.24** del apéndice soportando la estructura molecular del complejo **3-7c**.

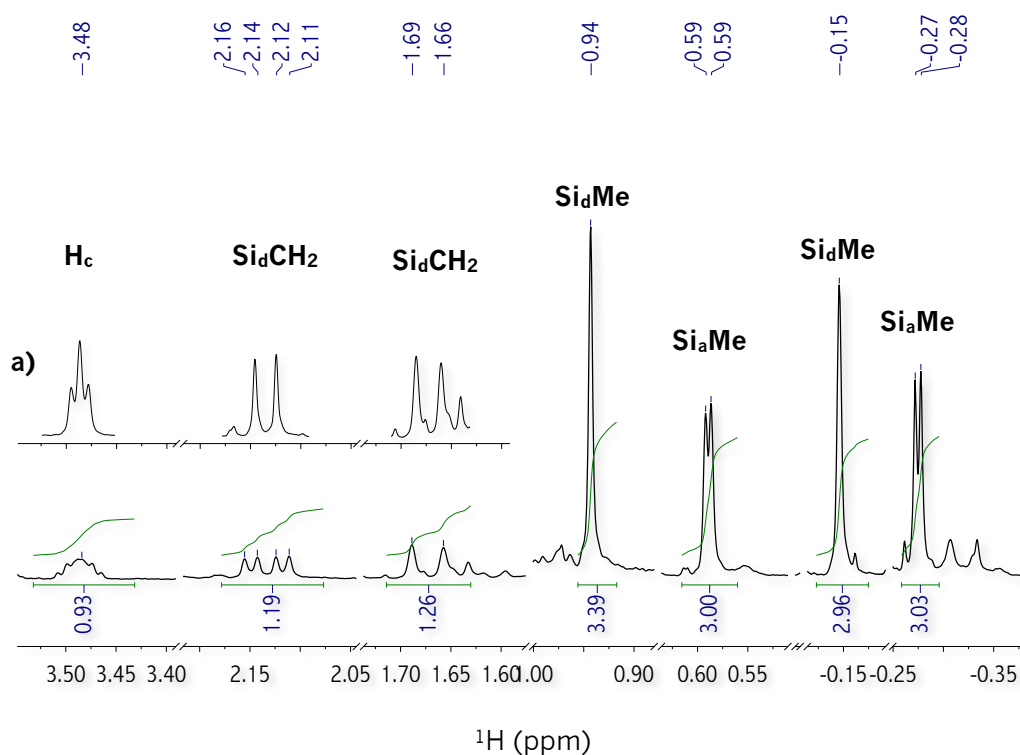


Figura 3.38 RMN de ${}^1\text{H}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**. a) RMN ${}^1\text{H}\{{}^{31}\text{P}\}$ (400 MHz, 298 K, C_6D_6).

El átomo de silicio Si_d se caracteriza por una señal centrada en 2.20 ppm revelada por la RMN de 2D ${}^1\text{H}$ - ${}^{29}\text{Si}$ HMQC mostrada en la **Figura 3.39**. Esta señal correlaciona con aquellas en -0.15 y 0.94 ppm correspondientes a los protones de los grupos metilo, así como con las señales en 1.67 y 2.13 ppm correspondientes a los protones de los grupos metileno en la RMN de ${}^1\text{H}$. Mientras que el átomo de silicio Si_a se caracteriza por una señal centrada en -44.42 ppm la cual correlaciona con las señales en -

0.27 y 0.59 ppm correspondientes a los protones de los grupos metilo, así como con la señal múltiple en 3.49 ppm correspondiente a la del átomo H_c en la RMN de ¹H.⁴³ En un experimento aparte de RMN de 2D ¹H–²⁹Si HMQC mostrado en la **Figura 3A.25** del apéndice, se confirma la correlación entre los átomos Si_a y H_a, y por consiguiente la constante entre ambos núcleos ¹J_{H_a-Si_a} = 78 Hz observada en el espectro de RMN de ¹H.

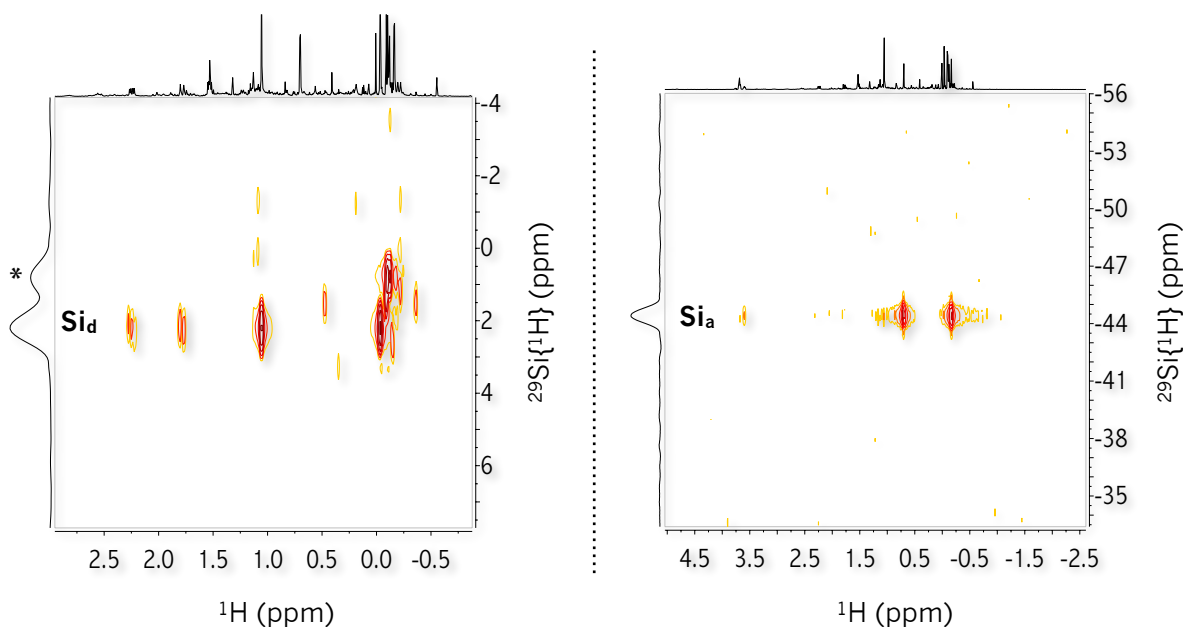


Figura 3.39 RMN de 2D ¹H–²⁹Si HMQC (298 K, C₆D₆) correspondiente a la reacción del complejo **3–7** frente a 1 eq. de LiBEt₃H en disolución de C₆D₆ a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3–7c**. Izquierda: Se resalta la señal correspondiente al átomo de silicio Si_d. Derecha: Se resalta la señal correspondiente al átomo de silicio Si_a.

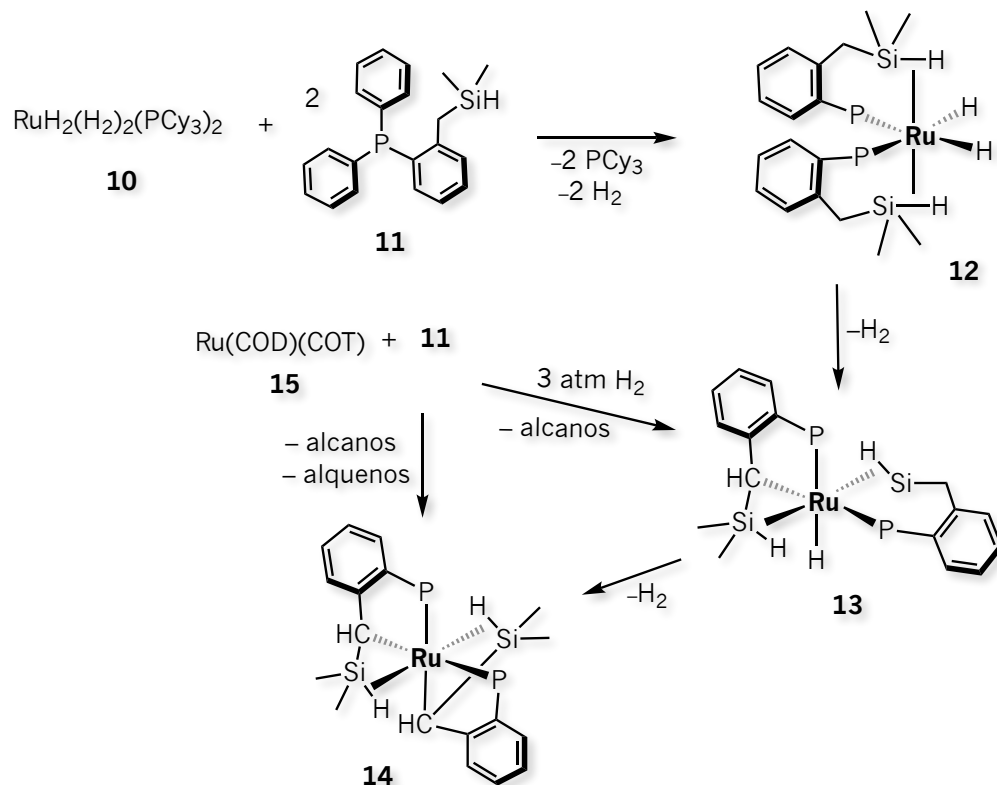
La ciclometalación del átomo de carbono del grupo metileno del fragmento [SiPSi] del complejo **3–7** es análoga a la observada en el fragmento [PSi] = Ph₂P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H} del complejo de Ru^{II} **12** mostrado en el **Esquema 3.21**.⁴⁴ La formación de **12** se obtiene a partir de la reacción del precursor metálico RuH₂(H₂)₂(PCy₃)₂ **10** frente a dos equivalentes del ligando bidentado [PSi] **11** a través de la pérdida de dos ligandos dihidrógeno y dos fosfinas PCy₃ del complejo de partida. Dos ligandos [PSi] se coordinan al centro metálico a través del átomo de fósforo y del enlace Si–H estableciendo interacciones agósticas. Sin embargo, la pérdida de H₂ de **12** promueve la ciclometalación del átomo de carbono del grupo metileno de manera progresiva. Es decir, la pérdida de una primera molécula de H₂ promueve la

⁴³ El espectro de RMN ¹H–²⁹Si HMQC completo se muestra en la **Figura 3A.26** del apéndice.

⁴⁴ Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Ayed, T.; Barthelat, J.-C.; Grellier, M.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Chem. Commun.*, **2007**, 3963–3965.

Capítulo 3

ciclometalación en uno de los fragmentos [PSi] dando lugar al complejo **13**. La pérdida de una segunda molécula de H₂ da lugar a la ciclometalación del otro fragmento [PSi]. La formación directa del complejo **14** se observa a partir de la reacción del precursor metálico de Ru⁰ **15** y **11**.

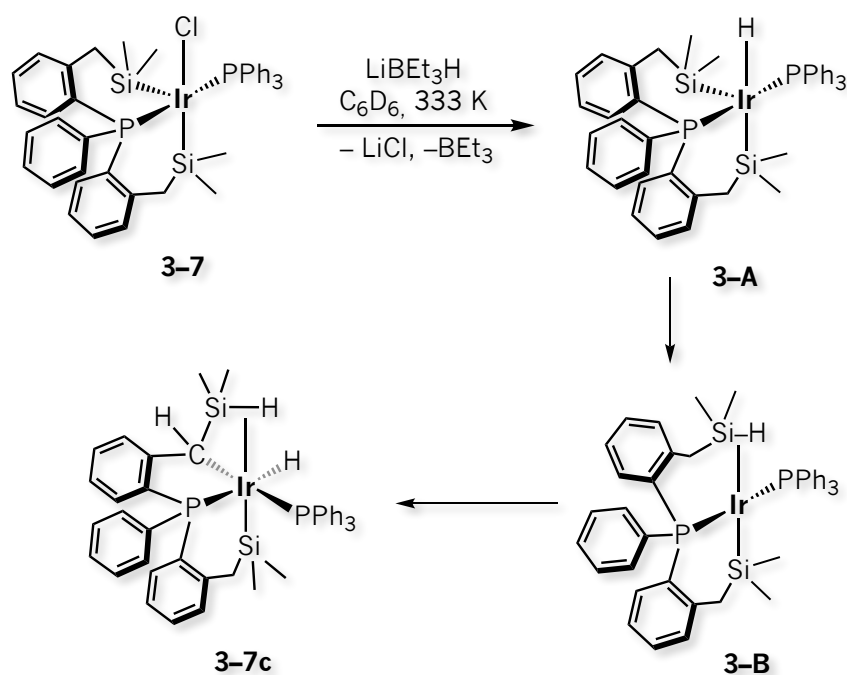


Esquema 3.21 Activación de enlaces C–H y Si–H en complejos de rutenio enlazados al ligando bidentado [PSi].⁴⁴ Los grupos fenilo del átomo de fósforo han sido omitidos para mayor claridad.

Las señales correspondientes a los protones de los enlaces Si–H y los del carbono metilénico unidos al centro metálico del complejo **14** en la RMN de ¹H aparecen desplazados a menores frecuencias que las del complejo **3–7c** (–9.8 y 2.22 ppm vs. –5.9 y 3.49 ppm, respectivamente). La constante de acoplamiento $^1J_{\text{H-Si}} = 78$ Hz correspondiente al enlace Si–H agóstico del complejo **3–7c** es ligeramente mayor que la que presenta el complejo **14** de $^1J_{\text{H-Si}} = 67$ Hz. Finalmente, el desplazamiento químico de ²⁹Si de –44.42 ppm correspondiente al átomo de silicio involucrado en la interacción agóstica del complejo **3–7c** o Si_a se encuentra a menor frecuencia que la del complejo **13** (–13.0 ppm).

Se propone que la formación del complejo **3–7c** a partir de la reacción del complejo insaturado de Ir^{III} de 16 electrones $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ **3–7** se da a través de la abstracción del átomo de cloro por

el agente reductor LiEt_3H dando lugar al hidruro metálico **3-A** mostrado en el **Esquema 3.22**. Este último no deber ser estable en disolución y en consecuencia da lugar a la formación de un complejo de Ir^I a través de la eliminación reductiva del enlace Si-H , el cual rápidamente es activado por el centro metálico. La activación posterior del enlace C-H en el complejo **3-B** da lugar a la formación del complejo **3-7c** ciclometalado. Aunque, el mecanismo propuesto en el **Esquema 3.22** en la formación del complejo **3-7c** es razonable, este debe verificarse experimentalmente y de ser posible a través de un estudio teórico.



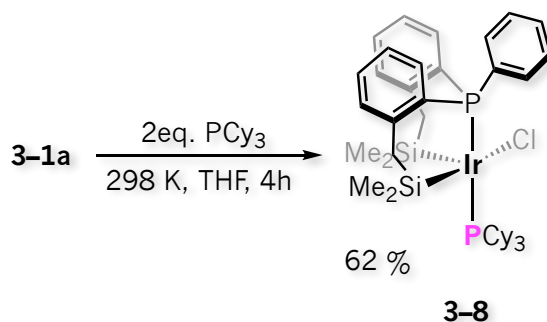
Esquema 3.22 Mecanismo propuesto para la formación del complejo **3-7c**.

3.3.3.6 Análisis estructural del complejo 3-8

La reacción del complejo **3-1a** frente a dos equivalentes de PCy_3 en THF seco a temperatura ambiente, conduce a la formación del complejo de iridio insaturado $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PCy}_3)]$ **3-8** mostrado en el **Esquema 3.23** como un sólido amarillo. Cristales del mismo color crecen de una mezcla de disolventes de CH_2Cl_2 /pentano a 233 K a través de la evaporación lenta de estos correspondientes a un rendimiento de reacción del 62 %. Uno de estos cristales es analizado a través de la difracción de rayos-X la cual revela una estructura cristalina mononuclear de Ir^{III} pentacoordinada de 16 electrones correspondiente a **3-8** análogo al complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ **3-7** discutido en las secciones 3.3.3.3 y 3.3.3.4 (**Figura 3.40**). **3-8** cristaliza en un sistema monoclinico en el grupo espacial $C2/c$ con 8

Capítulo 3

moléculas independientes en la unidad asimétrica. Cada una de estas moléculas independientes cristaliza en conjunto con dos moléculas de CH₂Cl₂.⁴⁵



Esquema 3.23 Síntesis del complejo [(SiPSi)Ir(Cl)(PCy₃)] **3-8**.

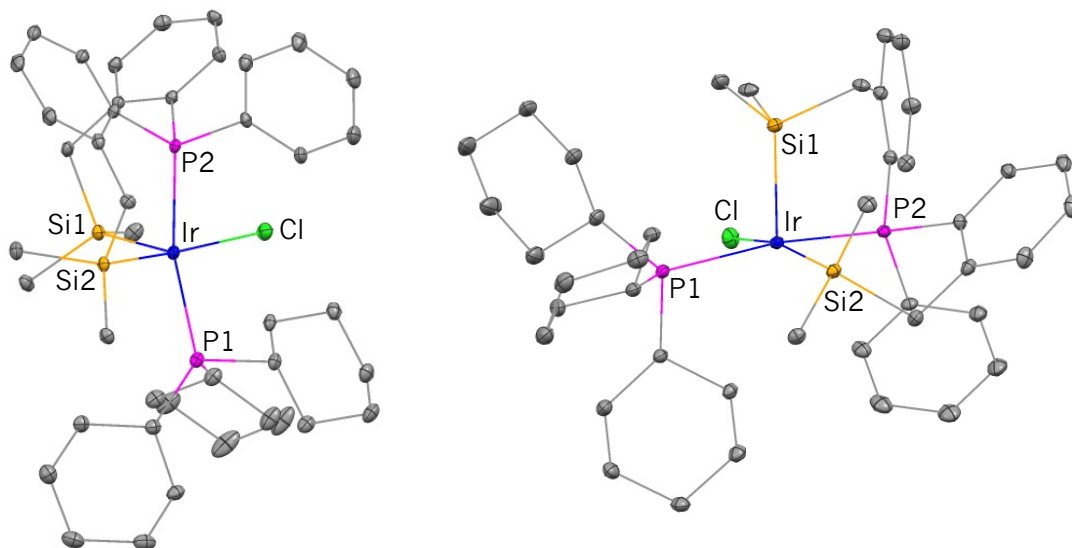


Figura 3.40 Diagramas ORTEP de dos vistas diferentes del complejo **3-8 · 2(CH₂Cl₂)**. Elipsoides térmicas al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad.

Así mismo, la estructura cristalina del complejo **3-8** revela una geometría pirámide de base cuadrada con el átomo de silicio Si1 en posición apical. De hecho, el valor de $\chi = 0.14$ comparado con el del complejo **3-7** de $\chi = 0.3$ es menor, sugiriendo que los ángulos de enlace del complejo **3-8** son más cercanos a los ideales. Y en efecto, por ejemplo los ángulos de enlace correspondientes a los de la

⁴⁵ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-8** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.7**

base de la geometría pirámide de base cuadrada P1–Ir–P2 y Si2–Ir–Cl se encuentran de 166.96(3) y 166.15(4)°, respectivamente; ligeramente más obtusos que los del complejo **3–7** de 166.87(2) y 164.56(2)°. Por otro lado, el efecto estérico de la fosfina PCy₃ se hace notar, puesto que los ángulos correspondientes a Si1–Ir–P1 y Si2–Ir–P1 de 100.71(4) y 100.28(5)° se abren a expensas de los ángulos Si1–Ir–P2 y Si2–Ir–P2 con valores de 88.74(4) y 87.25(4)°, respectivamente.

Ir–P1	2.3877(12)	P1–Ir–P2	166.96(3)
Ir–P2	2.3239(12)	Si2–Ir–Cl	166.15(4)
Ir–Si1	2.3227(12)	Si1–Ir–Si2	97.36(5)
Ir–Si2	2.3667(12)	Cl–Ir–Si1	94.81(5)
Ir–Cl	2.4941(11)	Si1–Ir–P1	100.71(4)
Si2–Ir–P1	100.28(5)	Si1–Ir–P2	88.74(4)
		Si2–Ir–P2	87.25(4)

Por otro lado, al igual que el complejo **3–7** y que aquellos que coordinan dos ligandos neutros donadores de dos electrones [(SiPSi)Ir(Cl)(CO)₂] **3–2a**, [(SiPSi)Ir(Cl)(CD₃CN)₂] **3–3b** y [(SiPSi)Ir(Cl)(P(OEt)₃)₂] **3–6b**, las longitudes de enlace correspondientes a las del centro metálico con los átomos de fósforo y silicio del fragmento [SiPSi] del complejo **3–8** son más largas que las del complejo de partida **3–1a** de manera para satisfacer los requerimientos electrónicos. Es decir, las longitudes de enlace Ir–P2, Ir–Si1(apical) e Ir–Si2 son de 2.3239(12), 2.3227(12) y 2.3667(12) Å, respectivamente; y las del complejo **3–1a** Ir–P, Ir–Si1(apical) e Ir–Si2 son de 2.2056(8), 2.2980(8) y 2.3031(8) Å, respectivamente. Por otro parte, la longitud de enlace Ir–Si1 (2.3227(12) Å) comparada con la del enlace Ir–Si2 (2.3667(12) Å) es congruente con la ausencia de un ligando *trans* al átomo de silicio Si1 en posición apical. Estas longitudes de enlace son semejantes a las que presenta el complejo **3–7** de 2.3228(7) y 2.3703(7) Å. La longitud de enlace Ir–P1(PCy₃) de 2.3877(12) Å del complejo **3–8** es ligeramente más larga que la del complejo **3–7** Ir–P1(PPh₃) de 2.3514(7) Å. Mientras que las longitudes de enlace Ir–P2 correspondientes a las del átomo de fósforo del fragmento [SiPSi] en ambos complejos son muy semejantes entre sí (**3–8**: 2.3239(12) Å, **3–7**: 2.3163(6) Å). Finalmente, respecto de la longitud de enlace Ir–Cl de 2.4475(6) Å correspondiente al complejo **3–7**, la del complejo **3–8** de 2.4941(11) Å sigue siendo corta considerando la alta influencia *trans* del átomo de silicio Si2 *trans* al átomo de cloro. Recordemos que las longitudes de enlace en los complejos **3–1a**, **3–3b**, **3–2c** y **3–6b** donde todos ellos tienen un átomo de silicio en posición *trans* al átomo de cloro presentan longitudes de enlace Ir–Cl

Capítulo 3

mayores a 2.52 Å (2.5534(7), 2.5430(7), 2.6122(12) y 2.5270(8) Å, respectivamente). Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3-8** se muestran en la **Tabla 3.7**.

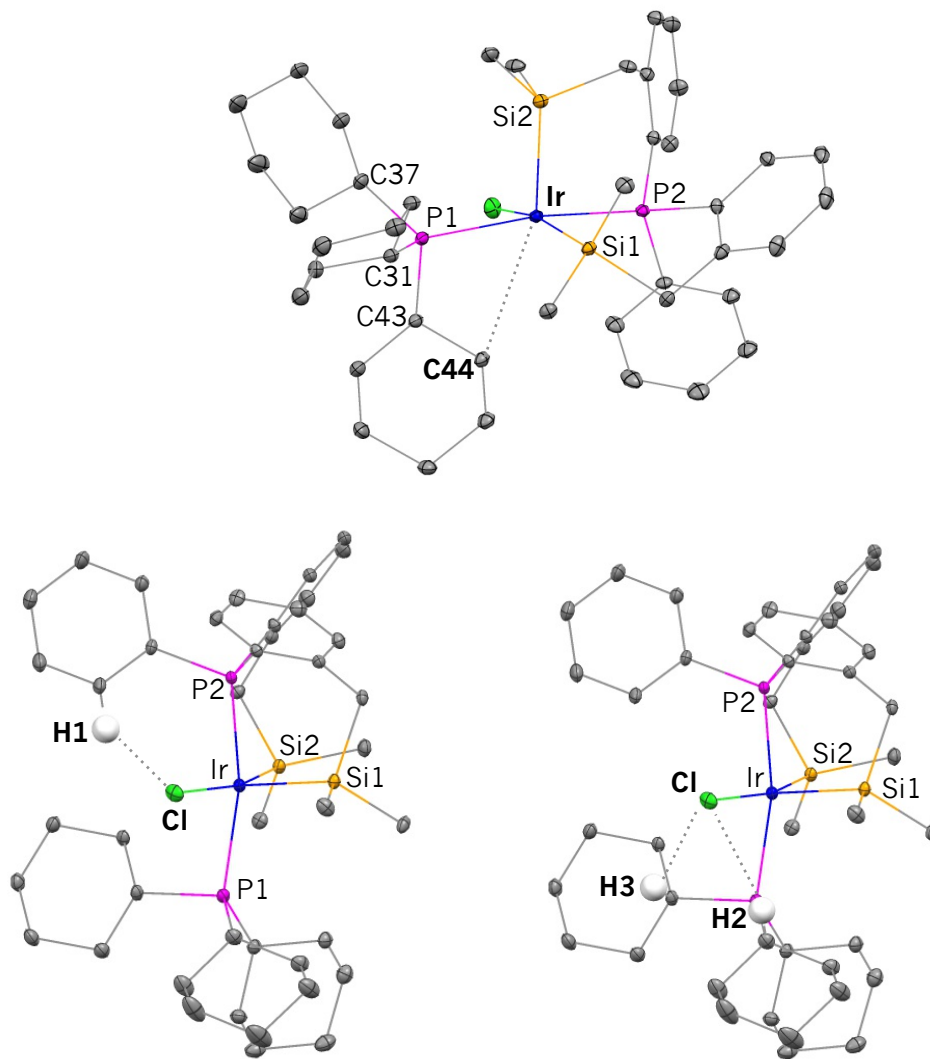
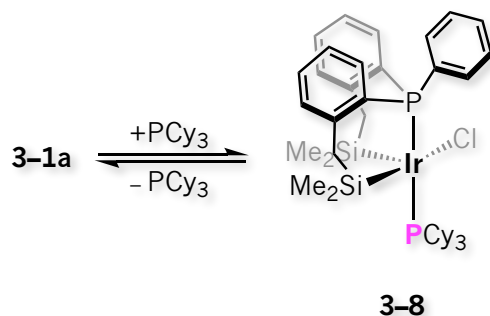


Figura 3.41 Diagramas ORTEP del complejo **3-8·2(CH₂Cl₂)** enfatizando la interacción agóstica $\gamma\text{C-H}\cdots\text{Ir}$ (arriba) y las interacciones $\text{Cl}\cdots\text{H1}$, $\text{Cl}\cdots\text{H2}$ y $\text{Cl}\cdots\text{H3}$ (abajo). Elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad excepto H1, H2 y H3.

Al analizar con mayor detalle la estructura cristalina de **3-8** se detecta una interacción agóstica $\gamma\text{-C-H}\cdots\text{Ir}$ formada por uno de los grupos metileno de un ciclohexilo de la fofina PCy₃ localizada en el sitio vacante *trans* al átomo de silicio apical Si2 (**Figura 3.41**). Además, se encuentran interacciones débiles entre el átomo de cloro con 1) H1 proveniente del grupo fenilo unido al átomo de fósforo P2 y

con 2) H2 y H3 provenientes de diferentes grupos ciclohexilo de la PCy₃ coordinada. Las distancias de enlace Cl...H1, Cl...H2 y Cl...H3 correspondientes a 2.62, 2.67 y 2.78 Å se encuentran que son menores a la suma de los radios de van der Waals de 2.95 Å (H: 1.20 Å, Cl: 1.75 Å) siendo la más pequeña la distancia de enlace Cl...H1. Mientras que la distancia de enlace Ir...C44 de 3.05 Å está por debajo de la suma de los radios de van der Waals correspondiente a 3.22 Å del grupo metileno (2.0 Å)⁴⁶ y del radio covalente del átomo de iridio de un enlace simple (1.22 Å)⁴⁷ sugiriendo una interacción agóstica γ-C-H...Ir. La presencia de esta se confirma a través del ángulo de enlace Ir-P1-C43 correspondiente 96.69° (donde el átomo de carbono C43 pertenece al grupo ciclohexilo involucrado en dicha interacción) mucho más cerrado que los ángulos conformados por los átomos Ir-P1-C31 e Ir-P1-C37 de 124.41 y 114.16°, respectivamente. Esta interacción agóstica γ-C-H...Ir correspondiente al complejo **3-8** es comparable con la del complejo catiónico de Ir^{III} [Ir(H)₂(PCy₂Ph)₃][BAR'₄] (Ar' = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) Ir...Cγ-(ciclohexilo) de 2.92 Å conformada también por uno de los grupos metileno de un ciclohexilo de la fosfina PCy₂Ph.⁴⁸ Aún más, comparada con las distancias de enlace Ir...Cγ-(ciclohexilo) del complejo de Ir^{III} insaturado [Ir{xantsil}(PCy₃)(Cl)]⁴⁹ (xantsil = 4,5-bis(di-metilsilil)9,9-dimetilxanteno) correspondientes a 3.39 y 3.19 Å de diferentes ciclohexilos, es ligeramente más corta incluso si en ambos complejos los grupos metileno se encuentran *trans* a un átomo de alta influencia *trans*. Lo que sugiere que la interacción agóstica de **3-8** es más fuerte que las que posee el complejo [Ir{xantsil}(PCy₃)(Cl)].

3.3.3.7 Análisis en disolución del complejo 3-8



Esquema 3.24 Equilibrio propuesto para el complejo **3-8** y la disociación reversible de la fosfina PCy₃ que da lugar a **3-1a** en disolución de C₆D₆, tol-*d*₈ y THF-*d*₈.

Como se describió en la sección anterior, la reacción del complejo **3-1a** frente a dos equivalentes de PCy₃ en THF seco a temperatura ambiente, conduce a la formación del complejo de iridio

⁴⁶ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, third ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**, 257–264.

⁴⁷ Pykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.

⁴⁸ Cooper, A. C.; Clot, E.; Huffman, J. C.; Streib, W. E.; Maseras, F.; Eisenstein, O.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97–106.

⁴⁹ Komuro, T.; Furuyama, K.; Kitano, T.; Tobita, H. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 686–694.

Capítulo 3

pentacoordinado [(SiPSi)Ir(Cl)(PCy₃)] **3-8** mostrado en el [Esquema 3.23](#). Sin embargo, la RMN de ¹H y ³¹P{¹H} proporciona evidencia de la presencia del complejo de partida **3-1a** en conjunto con la fosfina PCy₃ que se observa incluso después de agregar un exceso. Así mismo, una vez cristalizado el complejo **3-8** y redisolto en C₆D₆, tol-*d*₈ y/o THF-*d*₈ se observan las señales características de los complejos **3-8** y **3-1a**, y los de la fosfina en la RMN-multinuclear. Por lo tanto, se propone el equilibrio mostrado en el [Esquema 3.23](#).

La proporción entre los complejos **3-1a** y **3-8** es dependiente del disolvente y la temperatura. Por ejemplo, en C₆D₆ la proporción es de 1:5 respectivamente, mientras que en tol-*d*₈ es de 1:3 según la RMN de ¹H a 298 K mostrada en las [Figuras 3A.27](#) y [3A.28](#) del apéndice. La temperatura variable de la RMN de ³¹P{¹H} mostrada en la [Figura 3.42](#) es consistente con un proceso dinámico que involucra la disociación reversible de la PCy₃ del complejo **3-8** para dar lugar al complejo de partida **3-1a**. A 358 K se favorece el complejo **3-1a** el cual se observa como un singulete centrado en 4.20 ppm. A esta temperatura la señal correspondiente a la fosfina PCy₃ libre que elimina el complejo **3-8** aparece en 10.98 ppm como una señal estrecha en una proporción 1:1 respecto del complejo de partida, **3-1a**. A temperatura ambiente el complejo **3-8** se caracteriza por un sistema AX de dobletes centrados en 16.91 y 0.36 ppm con constantes de acoplamiento ²J_{P-P} = 296 Hz congruente con una disposición *trans* entre ambos átomos de fósforo tal como se encuentra en estado sólido. Estas señales desplazadas ligeramente a menores frecuencias comparadas con las del complejo **3-7** (21.63 y 12.34 ppm) son acordes con una estructura molecular más rica en electrones proporcionada por la fosfina estéricamente más impedida, consecuencia de la mejor donación σ. Las señales correspondientes a la PCy₃ y al complejo **3-1a** a 298 K se han ensanchado, mientras que a 253, 213 y 193 K las únicas señales que se observan son las correspondientes al complejo **3-8**. Sin embargo, se nota que la señal doble a frecuencia más alta se ensancha a 193 K. La anchura de las señales a mitad de altura a esta temperatura se encuentran de w_{1/2} = 48 y 17 Hz, respectivamente. Este cambio en la anchura dependiente de la temperatura se debe a un rearrreglo intramolecular (pseudorotación) o a la disociación de la PCy₃ de **3-8**. El proceso es totalmente reversible ya que al volver a 298 K ya sea de alta o baja temperatura se recupera el mismo espectro que el observado al inicio de los experimentos de temperatura variable.

Un proceso dinámico semejante se observa en el complejo insaturado de Ru^{II} pentacoordinado [(PSiP^{Cy})RuCl(PPh₃)] (PSiP^{Cy} = Si(Me){(C₆H₄)PCy₂})₂ en disolución de C₆D₆.⁵⁰ De manera similar, a temperatura alta el complejo de dinuclear [(PSiP)^{Cy}RuCl]₂ que resulta de la disociación de la fosfina

⁵⁰ MacInnis, M. C.; Ruddy, A. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Turculet, L. *Dalton Trans.*; **2016**, 45, 15850–15858.

PPh₃ se favorece. Por el contrario, a temperatura baja es el complejo [(PSiP^{Cy})RuCl(PPh₃)] el que se observa en mayor proporción.

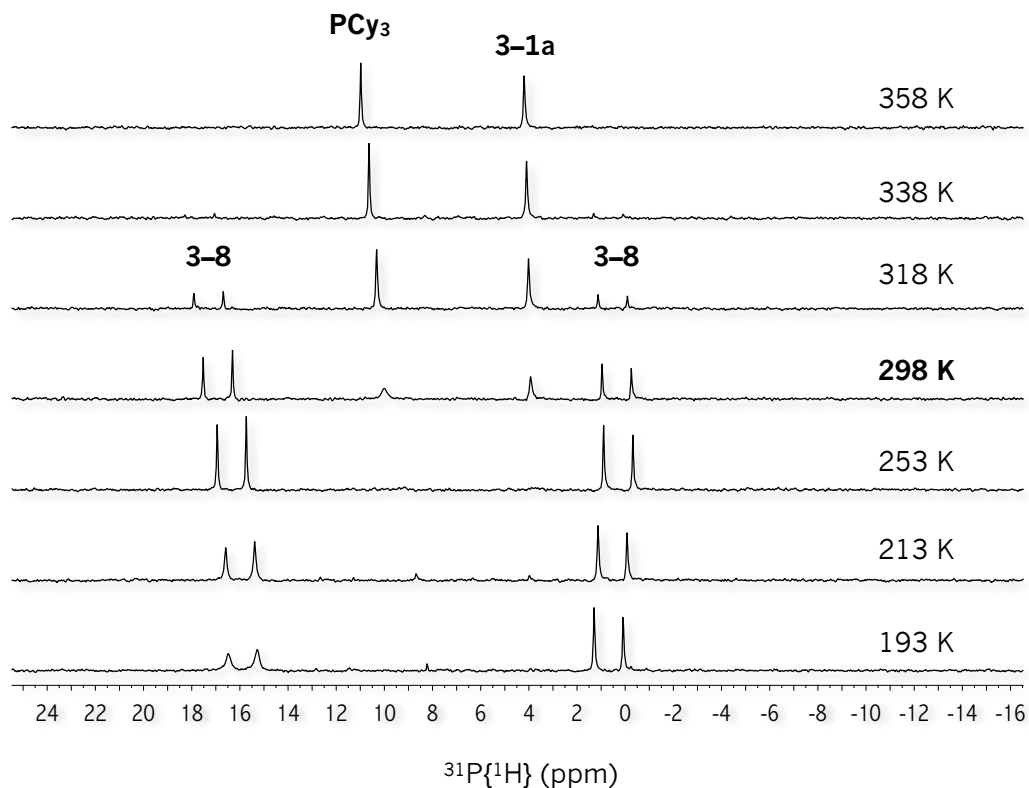
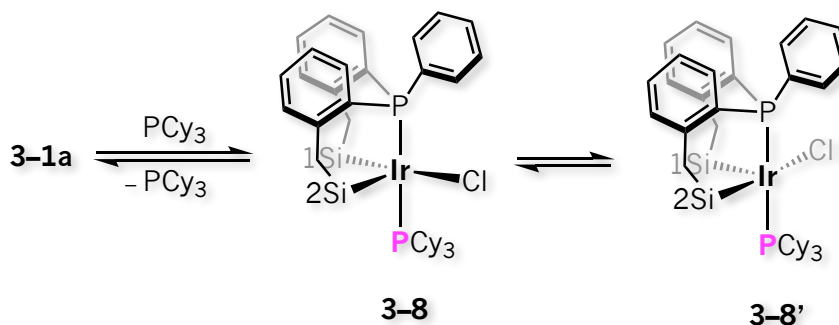


Figura 3.42 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (242.9 MHz, $\text{tol-}d_8$) a diferentes temperaturas correspondiente a la disociación de los cristales del complejo **3-8** en $\text{tol-}d_8$. Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy_3 .

Adicionalmente, el complejo **3-8** se caracteriza por dos señales centradas en 0.46 y 0.48 ppm correspondientes a los grupos metilo en la RMN de ^1H a 298 K. La coalescencia de estas señales se observa a 253 K y enseguida a 193 K se observa la decoalescencia a 4 señales centradas en 0.37, 0.40, 0.81 y 0.86 ppm (**Figura 3A.29** del apéndice). A esta última temperatura las señales correspondientes a los protones de los grupos metileno del fragmento [SiPSi] y los de la PCy_3 del complejo **3-8**, además del disolvente ($\text{tol-}d_8$) se traslapan en la región de 1.0–2.6 ppm dificultando la asignación. A esta temperatura también se observan tres señales centradas en 3.33, 4.03 y 9.84 ppm correspondientes a los protones etiquetados como H2, H3 y H1 en la estructura cristalina de **3-8** mostrada en la **Figura 3.41**. Cada una de estas señales integra para 1 protón y los desplazamientos químicos fuera de rango respecto de las señales correspondientes a los protones de los grupos metileno y los de la PCy_3 de **3-8** en el caso de H2 y H3 (**Figura 3A.30** del apéndice), así como los del resto de los protones aromáticos en

Capítulo 3

el caso de H1 (**Figura 3A.31** del apéndice) son congruentes con la proximidad al átomo de cloro provocando la desprotección de estos núcleos. La multiplicidad de la señal correspondiente a H1 como un *pseudo* triplete es probable sea consecuencia del acoplamiento con ambos átomos de fósforo. A temperatura ambiente esta señal aparece en 8.2 ppm en la RMN de ^1H con una anchura a mitad de altura $w_{1/2} = 60$ Hz debido al libre giro del anillo aromático. Por su parte, los protones H2 y H3 a 298 K se observan como una sola señal centrada en 3.1 ppm con una anchura a mitad de altura $w_{1/2} = 36$ Hz.



Esquema 3.25 Equilibrios propuestos para el complejo **3-8** y la disociación reversible de la fosfina PCy_3 que da lugar a **3-1a** en disolución de C_6D_6 , $\text{tol-}d_8$ y $\text{THF-}d_8$.

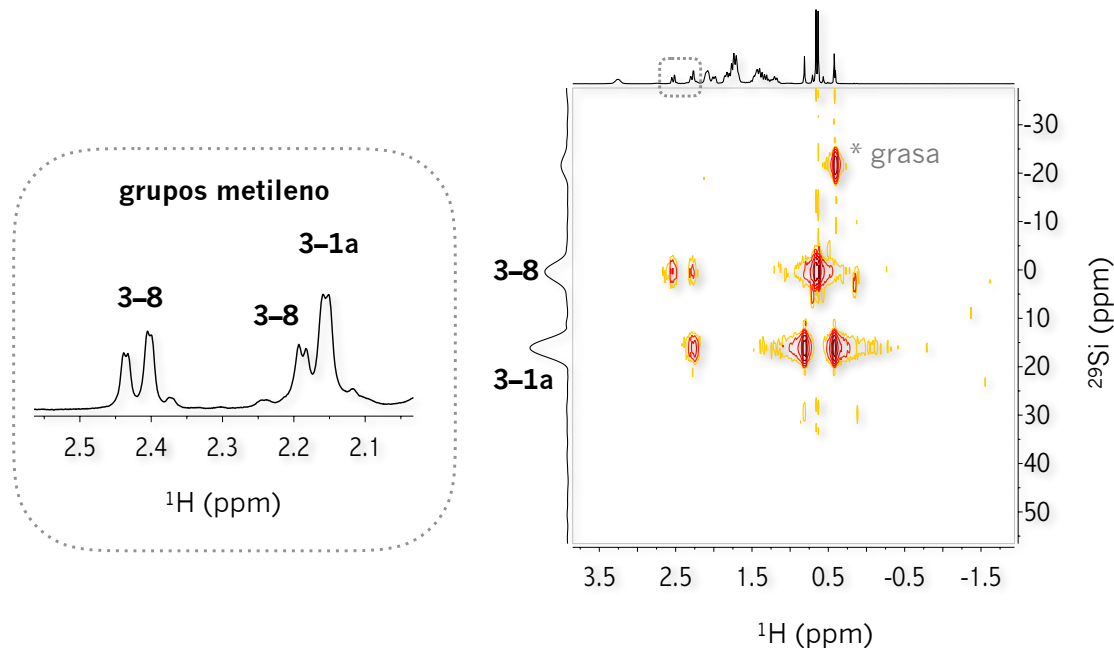


Figura 3.26 Derecha: RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, C_6D_6) complejo **3-8** y la disociación reversible de la fosfina PCy_3 que da lugar a **3-1a** en disolución de C_6D_6 . izquierda: Ampliación en la región de 2.1–2.5 ppm en ^1H .

Finalmente, se propone que el complejo **3-8** también existe en equilibrio con la especie donde el átomo de cloro intercambia posición con el sitio vacante tal como se observa con el complejo **3-7** (**Esquema 3.25**), puesto que en el espectro de RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC mostrado en la **Figura 3.43** se observa una sola señal centrada en 0.40 ppm para ambos átomos de silicio. Esta señal correlaciona con ambos singuletes centrados en 0.52 y 0.55 ppm en la RMN de ^1H correspondientes a los protones de los grupos metilo de **3-8**. Así mismo, se observa la correlación con dos señales de multiplicidad doble de dobles centrados en 2.42 y 2.17 ppm con constantes de acoplamiento geminales $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$ Hz y $^4J_{\text{H-P}} = 2.3$ Hz correspondientes a los grupos metileno. La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la **Figura 3A.32** del apéndice.

La disociación de la PCy_3 del complejo **3-8** en disolución es congruente con la longitud de enlace Ir-P1 de 2.3877(12) Å ligeramente más larga que la observada para el complejo análogo **3-7** de 2.3514(7) Å, el cual no presenta el mismo proceso dinámico.

3.4 Reactividad del complejo **3-1a** frente a Et_3SiH

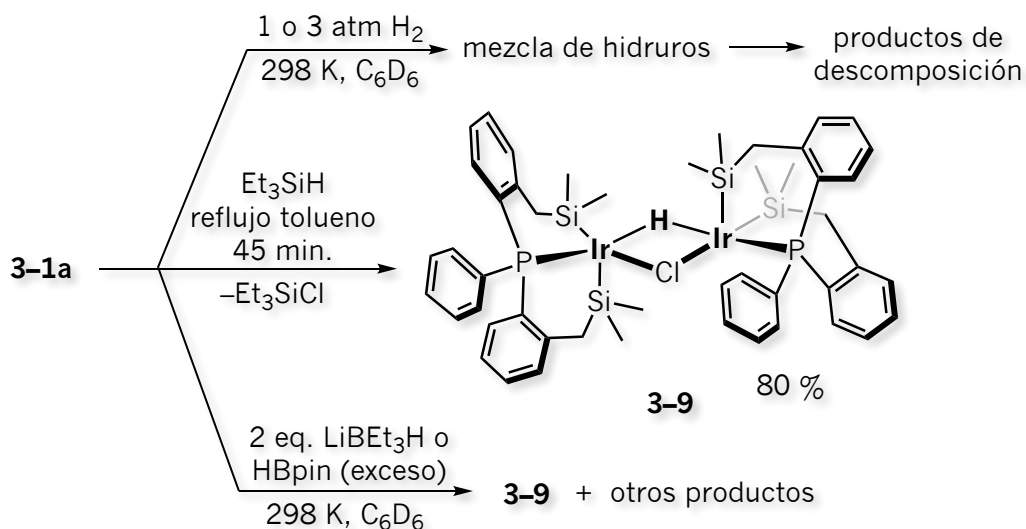
Los complejos de hidruros de metales de transición han sido de gran importancia en el área de catálisis homogénea así como en relación a la conversión y almacenamiento de energía. En particular, los de iridio han manifestado ser de gran utilidad en transformaciones catalíticas de interés industrial, tales como reacciones de hidrogenación y funcionalización de enlaces C-H. Y en virtud de las estructuras singulares y altamente reactivas que ha conferido la introducción de ligandos multidentados con puntos de coordinación tales como silicio a estos, han demostrado promover inserciones migratorias en el enlace M-H. Tal es el caso de transformaciones catalíticas desafiantes como las que involucran al dióxido de carbono.

3.4.1 *Análisis estructural del complejo 3-9*

Con este fin, se probó la reactividad del complejo **3-1a** frente a diferentes fuentes de hidrógeno. La reacción con 1 o 3 atm de H_2 a temperatura ambiente en un tubo de RMN de presión da lugar a una mezcla de varios hidruros metálicos detectados por la RMN de ^1H que rápidamente descomponen. Por el contrario, frente a dos equivalentes del agente reductor LiBEt_3H o un exceso de HBpin a 298 K se detecta la formación de varias especies donde un producto común se observa en mayor proporción correspondiente al complejo $\{[\text{SiPSi}]\text{Ir}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\}_2$ **3-9** mostrado en el **Esquema 3.26**. Sin embargo, los intentos por aislar este hidruro metálico de estas reacciones resultaron sin éxito. Posteriormente, se encuentra que la reacción del complejo **3-1a** frente a dos equivalentes ó exceso de Et_3SiH bajo reflujo de

Capítulo 3

tolueno seco después de 45 minutos favorece la formación exclusiva de **3-9** como un sólido amarillo en un rendimiento de reacción del 80 %.



Esquema 3.26 Reactividad del complejo **3-1a** frente a diferentes fuentes de hidrógeno.

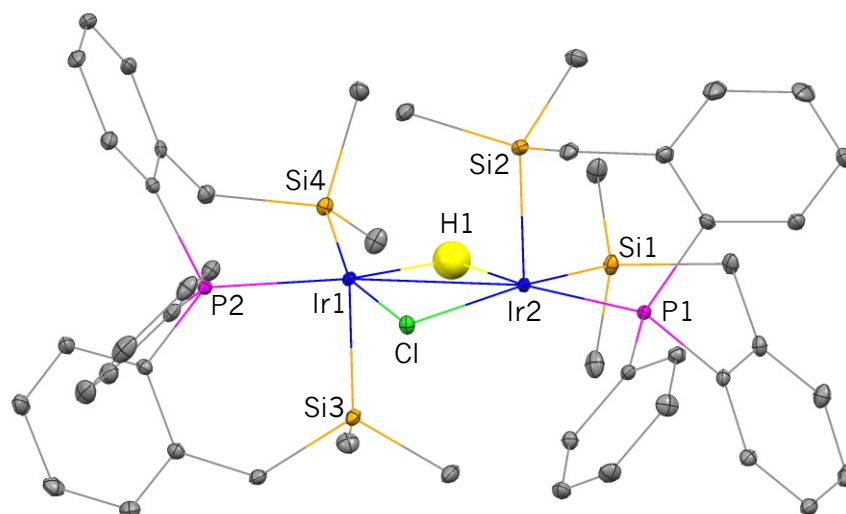


Figura 3.27 Diagrama ORTEP del complejo **3-9** · $2(C_6D_6)$. Elipsoides térmicas al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y los del disolvente han sido omitidos para mayor claridad excepto H1.

El complejo **3-9** cristaliza a través de la evaporación lenta de una disolución de C_6D_6 a temperatura ambiente. El estudio de un monocristal de color amarillo por difracción de rayos-X revela

una estructura dinuclear de Ir^{III} mostrada en la **Figura 3.27**. La unidad asimétrica contiene dos moléculas correspondientes a **3-9** y cuatro moléculas C₆D₆ en un sistema triclínico en un grupo espacial *P*-1.⁵¹ Cada centro metálico de 16 electrones está compuesto por un ligando **L1** que se coordina a través de los átomos κ^3 -(Si,P,Si) de manera *facial*, un átomo de cloro puente y un hidruro puente en una geometría pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada. Los átomos de silicio Si2 y Si3 ocupan las posiciones apicales y de la misma manera que el complejo de partida **3-1a**, estos se alternan quedando sobre y debajo del plano geométrico considerado por los átomos de la base de la geometría pirámide de base cuadrada (el átomo de cloro, ambos átomos de fósforo P1 y P2, y ambos átomos de silicio Si1 y Si4). El hidruro puente se posiciona *trans* a cada átomo de fósforo P1 y P2, mientras que el átomo de cloro se posiciona *trans* a los átomos de silicio Si1 y Si4. Por otro lado, los valores de la ecuación de Konno encontrados para ambos centros metálicos corresponden a χ (Ir1) = 0.10 y χ (Ir2) = 0.11.

Las longitudes y ángulos de enlace de alrededor de cada centro metálico Ir1 e Ir2 en el complejo **3-9** son muy semejantes entre sí (**Tabla 3.8**). Por lo tanto, conviene discutir las longitudes y ángulos de enlace en términos de los valores medios. Las longitudes de enlace Ir-P (Ir1-P2, Ir2-P1), Ir-Si (Ir1-Si4, Ir2-Si1) e Ir-Si(apical) (Ir1-Si3, Ir2-Si2) correspondientes a 2.278, 2.3372 y 2.3053 Å, respectivamente son más largas que las del complejo de partida **3-1a** Ir-P, Ir-Si2, e Ir-Si1(apical) de 2.2056(8), 2.3031(8) y 2.2980(8) Å, respectivamente. Y como habría de esperarse la longitud de enlace Ir-Si(apical) (Ir1-Si3, Ir2-Si2) de 2.3053 Å es más corta que la del enlace Ir-Si (Ir1-Si4, Ir2-Si1) de 2.3372 Å congruente con la ausencia de un ligando *trans* a los átomos de silicio Si2 y Si3 en posiciones apicales. La longitud de enlace Ir-Cl (Ir1-Cl, Ir2-Cl) de 2.504 Å es acorde con la presencia de un ligando *trans* con alta influencia *trans*. Y ya que las longitudes de enlace Ir-Si de los átomos de silicio *trans* al átomo de cloro de los complejos **3-8** (Ir1-Si4, Ir2-Si1) y **3-1a** (Ir-Si2) de 2.3372 y 2.3031(8) Å, respectivamente; la longitud de enlace Ir-Cl de 2.5534(7) Å del complejo **3-1a** es semejante a la del complejo **3-8**. Finalmente, la longitud de enlace Ir-H (Ir1-H1, Ir2-H1) se encuentra de 1.76 Å.

Por otra parte, cabe destacar la orientación geométrica de los átomos de fósforo en los complejos **3-8** y **3-1a**. En el complejo **3-8**, el átomo de fósforo P1 se encuentra *cis* respecto del átomo de fósforo P2, mientras que en el complejo **3-1a** ambos átomos de fósforo se posicionan *trans*. A diferencia de los ángulos de enlace de la base de la geometría pirámide de base cuadrada en el complejo **3-1a** los cuales difieren significativamente (Cl-Ir-Si2 de 158.84(3)° y P-Ir-Cl' de 173.00(2)°), los ángulos análogos correspondientes al del complejo **3-8** son más semejantes entre sí (Si-Ir-Cl de 164.88° y P-Ir-H de 164.05°). Por su parte los ángulos conformados por los átomos Si-Ir-Si en ambos

⁵¹ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-9** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.8**

Capítulo 3

complejos son semejantes (**3-8**: 99.97°, **3-1a**: 100.16(3)°). Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3-8** se muestran en la **Tabla 3.8**.

Ir1-P2	2.2819(5)	P2-Ir1-H1	164.3(9)
Ir1-Si3	2.3046(5)	Si4-Ir1-Cl	163.996(17)
Ir1-Si4	2.3397(5)	Si3-Ir1-Cl	91.392(17)
Ir1-Cl	2.5049(4)	Si3-Ir1-H1	89.7(9)
Ir1-H1	1.76(3)	Si3-Ir1-P2	91.203(18)
Ir2-P1	2.2741(5)	Si3-Ir1-Si4	99.399(18)
Ir2-Si2	2.3061(5)	P1-Ir2-H1	163.8(8)
Ir2-Si1	2.3347(5)	Si1-Ir2-Cl	165.783(17)
Ir2-Cl	2.5031(4)	Si2-Ir2-Cl	88.815(17)
Ir2-H1	1.77(3)	Si2-Ir2-H1	93.0(9)
Si2-Ir2-Si1	100.542(19)	Si2-Ir2-P1	90.219(18)

3.4.2 *Análisis en disolución del complejo 3-9*

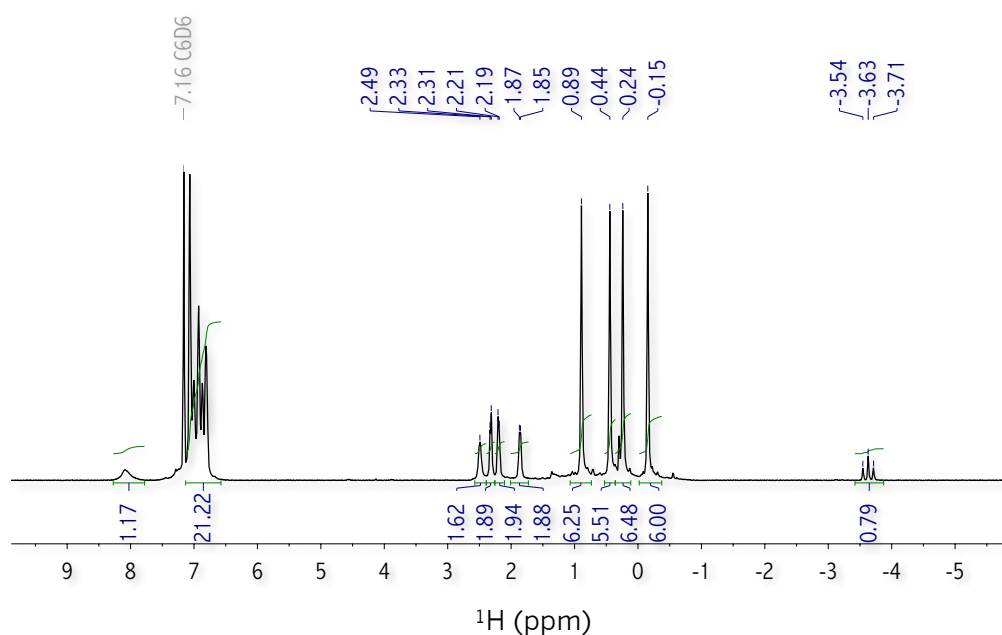


Figura 3.28 RMN de ^1H (600 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-19**.

El análisis en disolución a través de la RMN-multinuclear es congruente con la estructura encontrada en estado sólido del complejo dinuclear $\{[\text{SiPSi}]\text{Ir}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\}_2$ **3-9**. La RMN de ^1H mostrada en la **Figura 3.28** muestra una señal triple centrada en -3.63 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}} = 50.3$ Hz. Además se observan cuatro señales centradas en 0.15, 0.24, 0.44 y 0.89 ppm las cuales integran para 6 protones cada una correspondientes a los protones de los grupos metilo unidos a los átomos de silicio Si1, Si2, Si3 y Si4. Así mismo, se encuentran cuatro señales en 1.86, 2.20, 2.32 y 2.49 ppm correspondientes a los protones de los grupos metileno las cuales poseen una multiplicidad doble excepto para la señal que se encuentra en 2.49 ppm, la cual corresponde a una señal simple. Constantes de acoplamiento geminales $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz se observan para las señales dobles centradas en 1.86, 2.20, 2.32 ppm.

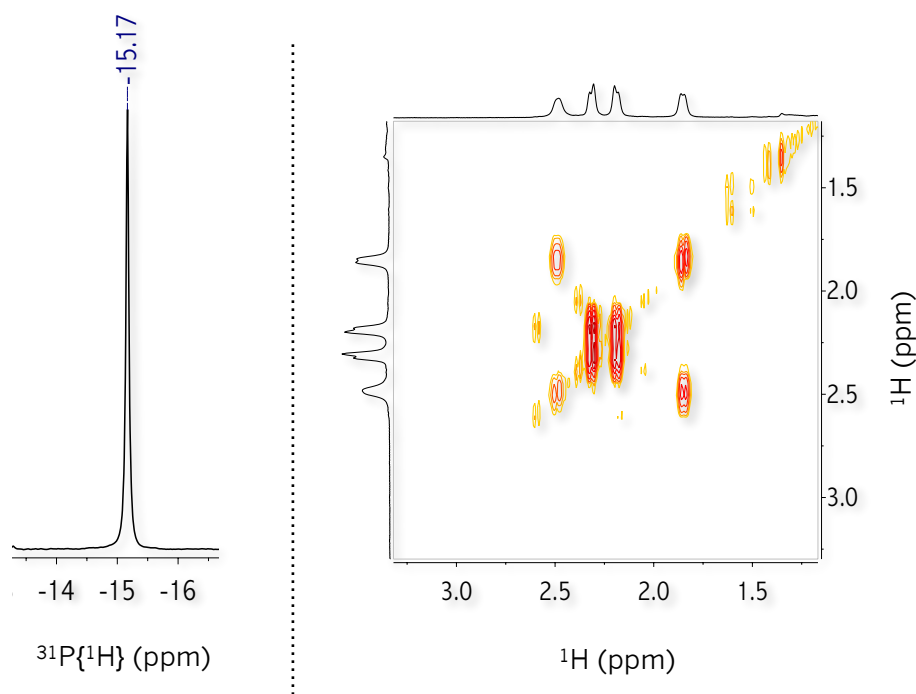


Figura 3.29 RMN correspondiente al complejo **3-9**. Izquierda: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (243.0 MHz, 298 K, C_6D_6). Derecha: ^1H - ^1H COSY en la región de 1.0–3.5 ppm.

La RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrada en la **Figura 3.29** muestra una señal centrada en -15.17 ppm correspondiente a ambos átomos de fósforo equivalentes, la cual se encuentra mucho más desplazada a frecuencias negativas comparada con la del complejo de partida **3-1a** (4.03 ppm) justamente debido al remplazo de un átomo de cloro por un hidruro. La RMN de 2D ^1H - ^1H COSY mostrada también en la **Figura 3.29** da evidencia de la correlación entre las señales centradas en 1.86 y 2.49 ppm, y 2.20 y 2.32 ppm. Por su parte, la RMN ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC mostrada en la **Figura 3.30** señala que ambas señales

Capítulo 3

en 1.86 y 2.49 ppm corresponden a un carbono metilénico centrado en 31.67 ppm, mientras que aquellas en 2.20 y 2.32 correlacionan con un carbono centrado en 28.93 ppm. Así mismo, se observan las correlaciones entre los protones de los grupos metilo en 0.15, 0.24, 0.44 y 0.89 ppm en el espectro de RMN de ^1H con cuatro señales en la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ centradas en 10.56, 5.91, 7.70 y 7.27 ppm, respectivamente.⁵²

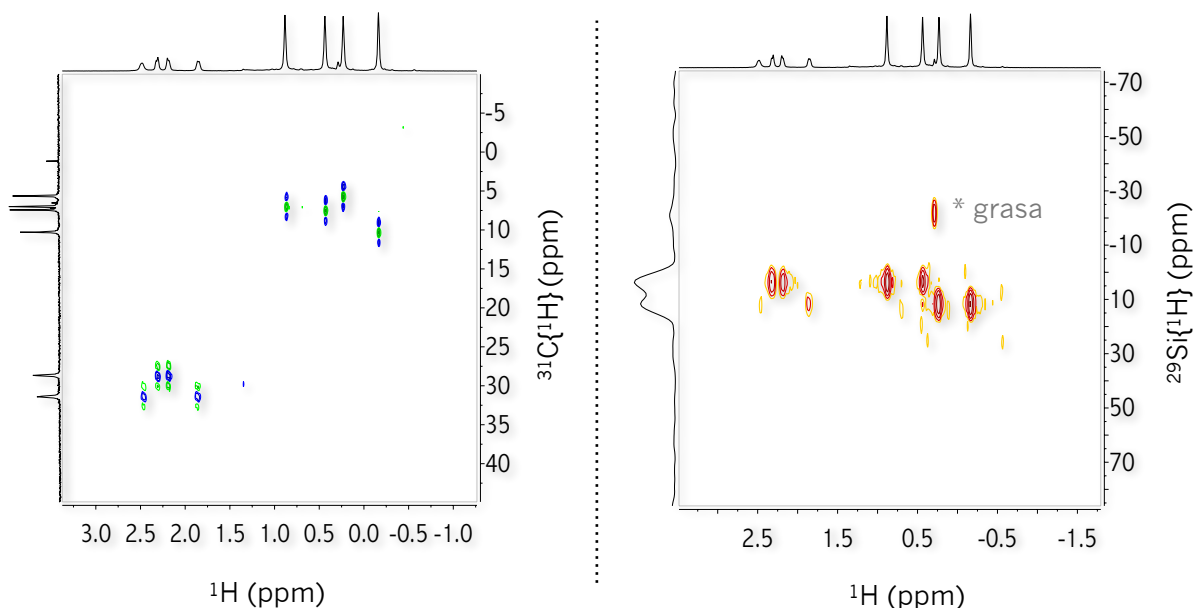


Figura 3.30 RMN de 2D correspondiente al complejo **3-9**. Izquierda: $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC (298 K, C_6D_6). Derecha: $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ HMQC (298 K, C_6D_6).

Por otro lado, la RMN de 2D $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ HMQC mostrada en la **Figura 3.30** muestra dos señales centradas en 3.51 y 11.80 ppm congruente con dos átomos de silicio químicamente inequivalentes. La señal en 3.51 ppm correlaciona con las señales de los protones de los grupos metilo en el espectro de RMN ^1H a frecuencias más altas, mientras que aquella observada en 11.80 ppm correlaciona con las que se encuentran a menores frecuencias.

Cabe destacar que cuando la reacción del complejo **3-1a** frente a dos equivalentes de Et_3SiH en disolución de $\text{tol}-d_8$ a 378 K se lleva a cabo en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young, se observa una señal centrada 0.27 ppm en el espectro de RMN de ^1H correspondiente a Et_3SiH . La intensidad de esta señal aumenta a medida que se observa la formación del complejo **3-1a** al monitorear la reacción con el tiempo y en ningún momento se observa la generación de otras especies

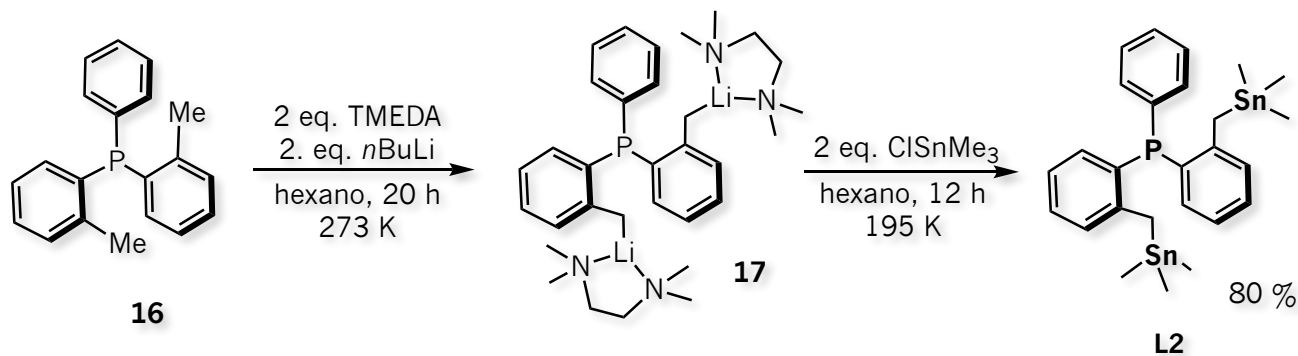
⁵² El espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ completo se muestra en la **Figura 3A.33** del apéndice.

que pudieran atribuirse a un intermediario. Por lo tanto, en este caso el silano Et_3SiH funge como agente reductor transfiriendo un hidruro a ambos centros metálicos. Por lo tanto, la formación del complejo dinuclear con hidruro puente $\{[\text{SiPSi}]\text{Ir}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\}_2$ **3-9** se racionaliza a través de un mecanismo concertado o metátesis. No obstante, ya que este es más común en complejos de metales de transición con configuración d^0 no se descarta un mecanismo que opere a través de la adición oxidativa/eliminación reductiva.

3.5 Síntesis y caracterización del ligando $[\text{SnPSn}] = \text{PhP}\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SnMe}_3\}$ **L2**

Con el fin de extender el estudio de la química de ligandos sililfosfinas multidentadas recientemente nuestro grupo de investigación comenzó a proponer nuevos ligandos con elementos del mismo grupo 14 con el objetivo de coordinarlos a complejos de metales de transición en bajo estado de oxidación. Tal es el caso del ligando dibencilestanilfosfina presentado aquí como $[\text{SnPSn}] = \text{PhP}\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SnMe}_3\}_2$ **L2** y del cual su síntesis, caracterización y reactividad frente al precursor de Ir^I $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$ se mostrarán en las siguientes secciones.

3.5.1 Análisis estructural del ligando $[\text{SnPSn}]$ **L2**



Esquema 3.27 Síntesis del ligando tridentado dibencilestanilfosfina $[\text{SnPSn}]$ **L2**.

El ligando tridentado dibencilestanilfosfina $[\text{SnPSn}]$ **L2** se sintetizó con una metodología similar a la empleada para el ligando dibencilsililfosfina $[\text{SiPSi}]$.⁵³ Esta plantea una reacción de metalación entre la fosfina **1** mostrada en el **Esquema 3.27** y 2 equivalentes de $n\text{BuLi}$ en presencia de TMEDA a 273 K. La especie organolitada **2** formada en este primer paso se trata con 2 equivalentes del organoestaño ClSnMe_3 que da lugar a la formación de **L2** después de remover los volátiles como un sólido blanco cristalino en un rendimiento de reacción del 80 %.

⁵³ Rufino-Felipe, E.; Muñoz-Hernández, M. A.; Montiel-Palma, V. *Molecules* **2018**, *23*, 82.

Capítulo 3

L2 cristaliza a través de la evaporación lenta de una disolución de hexano a temperatura ambiente. El estudio de un monocristal por difracción de rayos-X revela una estructura cristalina con un átomo de fósforo tricordinado en estado de oxidación +3 mostrada en la **Figura 3.31**. Un grupo fenilo y dos grupos trimetilestanilos SnMe_3 conectados a un bencilo se enlazan al átomo de fósforo central. La unidad asimétrica contiene dos moléculas independientes correspondientes a **L2**, que cristalizan en un sistema triclinico en un grupo espacial $P\bar{1}$.⁵⁴

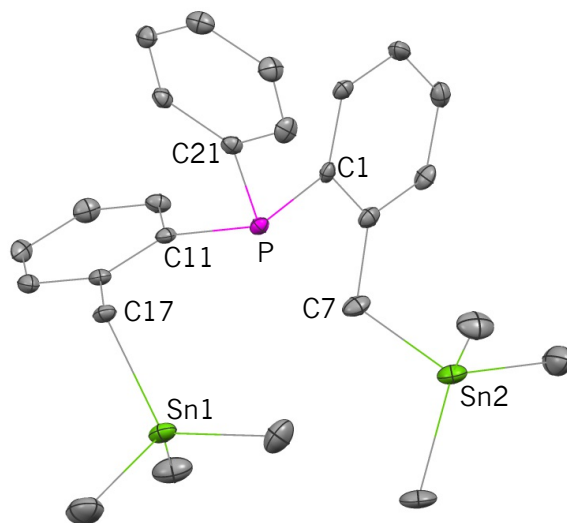


Figura 3.31 Diagrama ORTEP del ligando dibenciloestaniolfosfina $[\text{SnPSn}]$ **L2**. Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 3.9 Longitudes y ángulos de enlace seleccionados en $[\text{Å}]$ y $[\text{°}]$ del ligando **L2**.

P–C1	1.837(5)	C7–Sn2	2.180(5)
P–C11	1.834(5)	C17–Sn1	2.191(5)
P–C21	1.835(5)		

Las longitudes de enlace P–C1, P–C11 y P–C21 del ligandos $[\text{SnPSn}]$ **L2** correspondientes a 1.837(5), 1.834(5) y 1.835(5) Å, respectivamente poseen prácticamente los mismos valores. Mientras que las longitudes de enlace C7–Sn2 y C17–Sn1 de 2.180(5) y 2.191(5) Å, respectivamente correspondientes a las de los átomos de carbono metilénicos son semejantes a las de los enlaces C–Sn de 2.183 y 2.187 Å del ligando tridentado estaniolfosfina $[\text{PSnP}] = \text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}_2$ **19**⁵⁵

⁵⁴ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **L2** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.9**

mostrado en la **Figura 3.32** y sintetizado nuestro grupo de investigación. Por el contrario, comparadas con la longitud de enlace C–Sn de 2.168 Å del ligando bidentado [PSn] = Ph₃SnCH₂(*o*-C₆H₄)PPh₂ **18**,⁵⁵ son ligeramente más largas. Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al ligando **L2** se muestran en la **Tabla 3.9**.

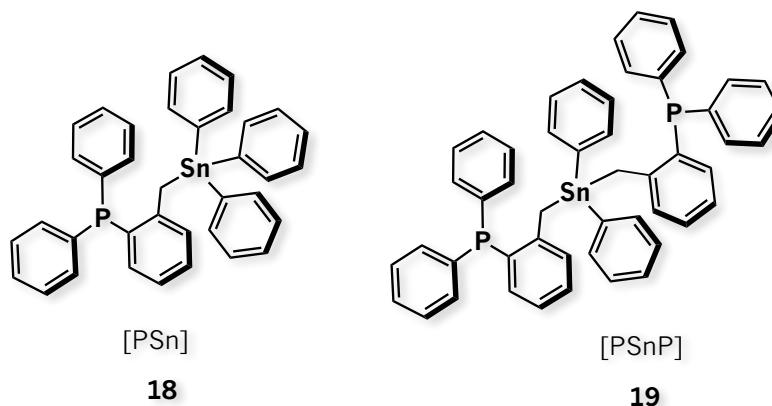


Figura 3.32 Ligandos estanilfosfinas bi- y tridentadas [PSn] **18** y [PSnP] **19** sintetizadas en nuestro grupo de investigación.⁵⁵

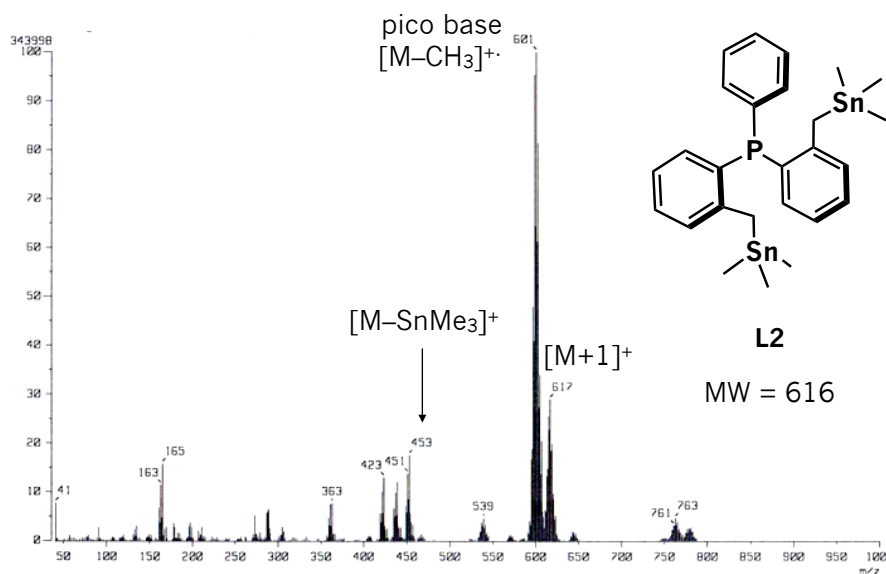


Figura 3.33 Espectro de masas (ionización química) correspondiente al ligando **L2**.

El análisis de **L2** a través de la espectrometría de masas mediante la técnica de ionización química mostrada en la **Figura 3.33** arroja valores de $m/z = 617$ y 601 correspondientes a $[M+1]^+$ y $[M-$

⁵⁵ Salazar-Hernández, J.; Montiel-Palma, V. (Por publicar)

Capítulo 3

CH_3^+ , respectivamente en una proporción de 30 y 100 %. Adicionalmente, se identifica el fragmento correspondiente a $[\text{M}-\text{SnMe}_3]^+$ en una proporción del 18 % con un valor de $m/z = 453$ (Figura 4.3).

3.5.2 Análisis en disolución del ligando L2

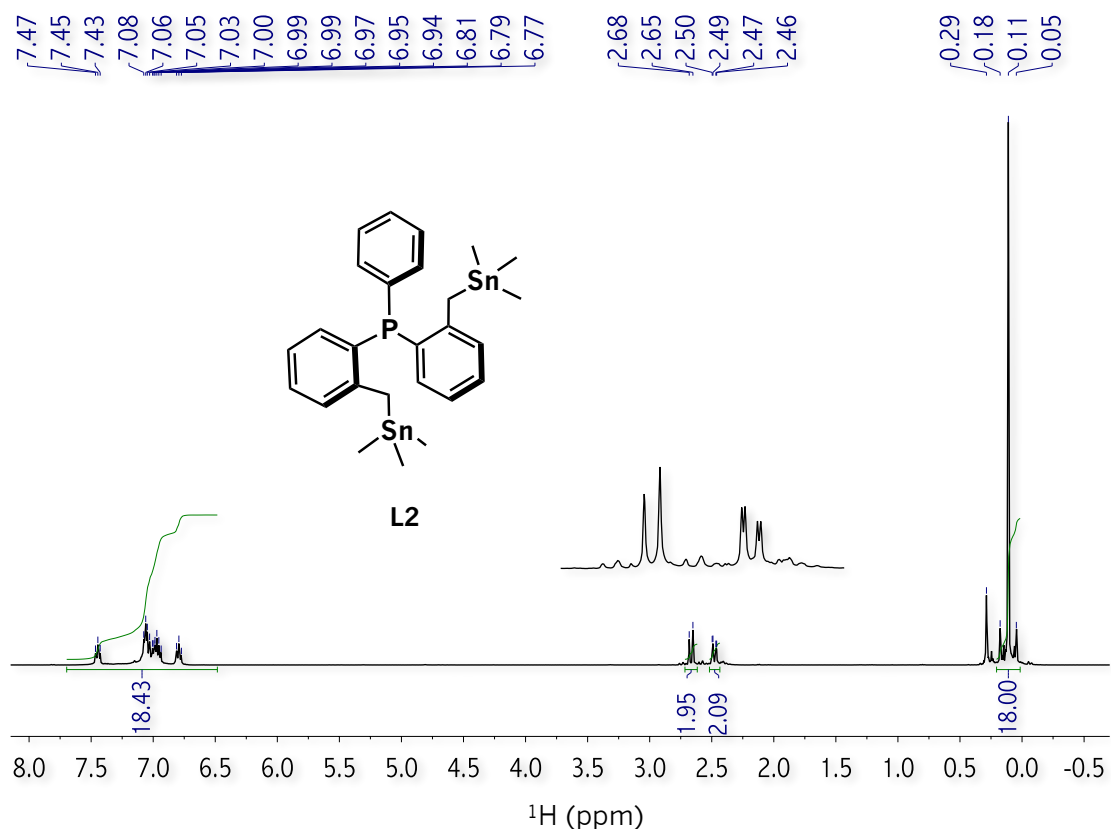


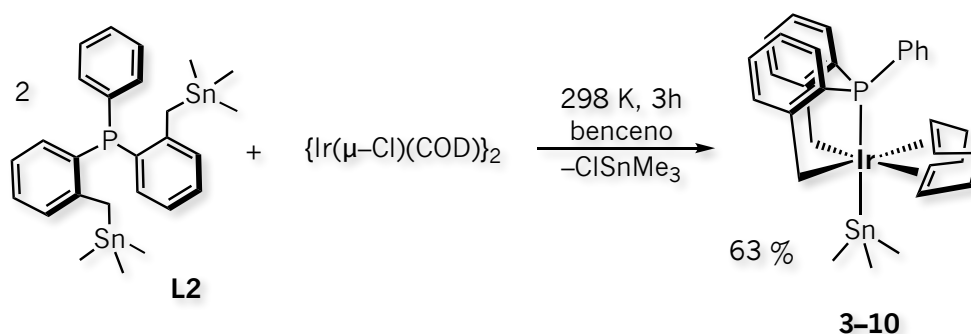
Figura 3.34 Espectro de RMN ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al ligando L2.

El análisis espectroscópico a través de la RMN-multinuclear del ligando dibencilestanilfosfina $[\text{SnPSn}]$ L2 es congruente con la estructura molecular encontrada en estado sólido. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ el cual se muestra en la Figura 3A.34 del apéndice se observa una señal centrada en -21.19 ppm, la cual es semejante al desplazamiento químico del ligando dibencilsililfosfina $[\text{SiPSi}]$ L1 de -21.1 ppm. L2 se caracteriza por una señal centrada en -2.38 ppm en el espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la Figura 3A.35 del apéndice sugiriendo la equivalencia química de ambos átomos de estaño. Por otro lado, los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrados en las Figuras 3.34 de este texto y 3A.36 del apéndice, muestran señales correspondientes a los protones y carbonos aromáticos, respectivamente las cuales aparecen en las regiones esperadas. Los protones de los seis grupos metilo son químicamente equivalentes, puesto que se observa una señal simple centrada en 0.11 ppm

correspondiente a 18 protones en la RMN de ^1H . Esta señal está flanqueada por satélites de estaño correspondiente a los núcleos de ^{119}Sn y ^{117}Sn de abundancia 8.59 y 7.68 %, respectivamente; ambos con espín nuclear $I = 1/2$. Por lo tanto, se observa una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-Sn}} = 52$ Hz. Por su parte, en la RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal doble correspondiente a la de los átomos de carbono de los grupos metilo en -8.57 ppm con una constante de acoplamiento $^5J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz. Además, al igual que la señal observada en el espectro de RMN ^1H , se aprecian satélites de estaño, y por lo tanto, se observan constantes de acoplamiento $J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}} = 327$ Hz y $J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}} = 313$ Hz. Los protones correspondientes a los grupos metileno aparecen como dos señales con multiplicidad doble de dobles y doble centradas en 2.48 y 2.67 ppm, respectivamente en el espectro de RMN de ^1H . Ambas señales poseen constantes de acoplamiento geminales $^2J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, mientras que una constante pequeña correspondiente a $^4J_{\text{H-P}} = 2.4$ Hz se observa para la señal centrada en 2.48 ppm. Por su parte, los carbonos de estos grupos metileno aparecen como una señal doble centrada en 21.12 ppm con constantes de acoplamiento $^3J_{\text{C-P}} = 22.5$ Hz, $J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}} = 304$ Hz y $J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}} = 259$ Hz.

3.6 Síntesis y caracterización del complejo heterobimetálico $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ [(CPC)Ir(SnMe₃)(COD)] (CPC = {CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂}) **3-10**

La reactividad del ligando [SnPSn] **L2** frente al precursor de iridio en bajo estado de oxidación $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$ llevada a cabo en benceno a 298 K da lugar a la formación del complejo heterobimetálico $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ bisciclometalado [(CPC)Ir(SnMe₃)(COD)] (CPC = {CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂}) **3-10** como un sólido amarillo pálido en un rendimiento de reacción del 63 % (**Esquema 3.28**).



Esquema 3.28 Síntesis del complejo heterobimetálico $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ bisciclometalado [(CPC)Ir(SnMe₃)(COD)] **3-10**.

Capítulo 3

3.6.1 Análisis estructural del complejo 3-10

Cristales de color amarillo pálido crecen de una disolución concentrada de una mezcla de disolventes benceno/pentano a temperatura ambiente. El estudio de un monocristal correspondiente al complejo **3-10** a través del análisis por difracción de rayos-X revela una estructura cristalina mononuclear de Ir^{III} saturada altamente simétrica mostrada en la **Figura 3.35**. La unidad asimétrica contiene cuatro moléculas independientes en un sistema monoclinico en un grupo espacial P2₁/n.⁵⁶ **3-10** posee una geometría octaédrica distorsionada donde un ligando COD (1,5-ciclooctadieno) se coordina a través de dos dobles enlaces C=C no conjugados, además de un grupo trimetilestanilo y un ligando tridentado con esqueleto [CPC] derivado de la modificación del ligando [SnPSn] **L2**. El átomo de fósforo y el grupo trimetilestanilo se encuentran en posiciones axiales, mientras que los átomos de carbono del esqueleto [CPC] y los enlaces dobles C=C del ligando COD se encuentran en el plano ecuatorial.

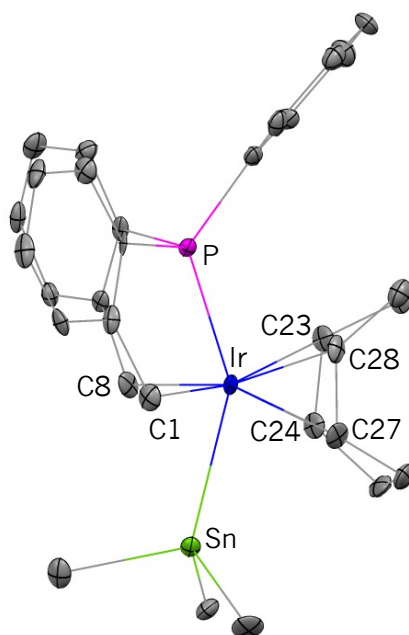


Figura 3.35 Diagrama ORTEP correspondiente al complejo **3-10**. Elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

La longitud de enlace Ir–P correspondiente a 2.314 Å del complejo **3-10** es semejante al valor medio de la longitud de enlace Ir–P encontrada en el complejo heterobimetálico Ir^I–Sn^{IV} [(C₇H₈) (PMe₂Ph)₂Ir(SnCl₃)] de 2.307 Å.⁵⁷ Por otro lado, la longitud de enlace Ir–Sn correspondiente a 2.6779(4)

⁵⁶ Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de la estructura correspondiente a **3-10** se muestran en el apéndice en la **Tabla 3A.10**

⁵⁷ Churchil, M. R.; Lin, K.-K., G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 76–84.

Å es más larga que las correspondientes de complejos de iridio con grupos SnR_3 ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Ph}$) los cuales tiene valores de 2.57–2.64 Å.⁵⁸ Así mismo, esta longitud de enlace Ir–Sn de **3–10** es más larga por 0.0981 y 0.1191 Å que la de los complejos $[\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-tol})]_2[\text{SiMe}_2\text{N}(2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-4-CH}_3)]\text{SnIr}(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{COD})]$ ⁵⁹ **20** y $[\text{MeSi}[\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-tol})]_2[\text{SiMe}_2\text{N}(2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-4-CH}_3)]\text{SnIr}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]$ ⁶⁰ **21**, respectivamente mostrados en la **Figura 3.36** informados por el grupo de investigación de Lutz H. Gade.

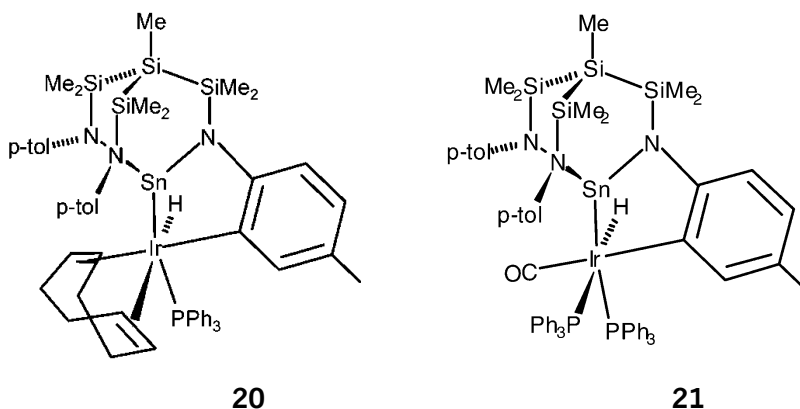


Figura 3.36 Complejos heterobimetálicos $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ reportados por el grupo de investigación de Lutz H. Gade.^{59,60}

Por el contrario, frente a complejos de iridio estabilizados por grupos voluminosos, $\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}$,⁶¹ el valor de la longitud de enlace Ir–Sn de **3–10** (2.6779(4) Å) se encuentra en el límite superior encontrado para este tipo de complejos de 2.64–2.67 Å. Por su parte, el valor medio de la longitud de enlace Ir–C1 e Ir–C8 donde los átomos de carbono corresponden a los del esqueleto [CPC] de 2.16 Å es congruente con longitudes de enlace Ir–C de complejos ciclometalados.^{9s} Frente al complejo ciclometalado dinuclear de Ir^{III} $[\text{Ir}\{\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})(\text{Cl})(\text{CO})\}_2]$ **3–2c** presentado en la sección 3.3.1.5 de este capítulo, la longitud de enlace Ir–C de **3–10** es ligeramente más larga (2.119 vs. 2.16 Å, respectivamente). Finalmente, las distancias de enlace $\text{Ir}\cdots\text{A}$ e $\text{Ir}\cdots\text{B}$ correspondientes a las del centro metálico y el punto medio del doble enlace C=C del ligando COD son semejantes a las de complejos de iridio con ligandos alquenos coordinados.⁶² Por otra parte, el ángulo de enlace C1–Ir–C8 se encuentra cercano de un ángulo recto ($93.8(2)^\circ$), mientras que el ángulo conformado por los átomos P–Ir–Sn de $148.66(3)^\circ$ está significativamente desviado del ideal. Es probable que esta desviación este

⁵⁸ (a) Gilbert, T. M.; Hollander, F. J.; Bergman R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3508–3516. (b) Kretschmer, M.; Pregosin, P. S. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 281, 365–378. (c) Churchill, M. R.; Lin, K.-K., *G. J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 76–84. (d) Balch, A. L.; Waggoner, K. M.; Olmstead, M. M. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4511–4513.

⁵⁹ Kilian, M.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2008**, 27, 524–533.

⁶⁰ Kilian, M.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1378–1382.

⁶¹ Kirchmann, M.; Fleischhauer, S.; Wesemann, L. *Organometallics* **2008**, 27, 2803–2808.

⁶² (a) Churchill, M. R.; Lin, K.-K., *G. J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 76–84. (b) Kirchmann, M.; Fleischhauer, S.; Wesemann, L. *Organometallics* **2008**, 27, 2803–2808. (c) Choudhury, J.; Podder, S.; Roy, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6162–6163. (d) Kilian, M.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2008**, 27, 524–533.

Capítulo 3

provocada por la presencia del ligando COD, debido a que dicho ángulo se cierra en el sentido opuesto a este, es decir se dobla hacia los átomos de carbono C1 y C8 del esqueleto [CPC] ciclometalados. Una desviación semejante se observa en el ángulo P–Ir–Sn del complejo **20** correspondiente a 126.87(3)° mostrado en la **Figura 3.35** donde además también se cierra en sentido opuesto al ligando COD. No obstante, dicha desviación comparada con la del complejo **3–10** es más pronunciada. Datos seleccionados de longitudes y ángulos de enlace correspondientes al complejo **3–10** se muestran en la **Tabla 3.10**.

Ir–P	2.3145(13)	P–Ir–Sn	148.66(3)
Ir–Sn	2.6779(4)	P–Ir–C1	81.16(15)
Ir–C1	2.161(5)	P–Ir–C8	80.13(17)
Ir–C8	2.167(5)	C1–Ir–C8	93.8(2)
Ir–C27	2.216(5)	Ir–C23	2.234(5)
Ir–C28	2.231(5)	Ir–C24	2.210(5)
Ir...A ^a	2.110	Ir...B ^b	2.107

^a Distancia de enlace entre el punto medio de los átomos C27–C28 e Ir. ^b Distancia de enlace entre el punto medio de los átomos C23–C24 e Ir.

3.6.2 *Análisis en disolución del complejo 3–10*

El complejo heterobimetálico **3–10** se caracteriza por una señal centrada en 0.69 ppm correspondiente a los protones de los grupos metilo enlazados al átomo de estaño en el espectro de RMN de ¹H mostrada en la **Figura 3.37**. Esta señal está flanqueada por satélites de estaño, por lo tanto se observa una constante de acoplamiento ${}^2J_{\text{H-Sn}} = 36.0$ Hz. Los protones metilénicos del esqueleto [CPC] aparecen muy cercanas entre sí, es decir en 2.50 y 2.59 ppm las cuales poseen una multiplicidad doble de dobles con constantes de acoplamiento geminales ${}^2J_{\text{H-H}}$ 3.2 y 3.6 Hz, respectivamente; así como constantes de acoplamiento ${}^3J_{\text{H-P}} = 15.6$ y 12.4 Hz. Por su parte, los protones del ligando COD aparecen como señales centradas en 1.30, 1.86, 2.96, 3.20 y 3.36 ppm, mientras que los protones aromáticos aparecen como una serie de señales en la región esperada. Los valores de las integrales de los protones de los grupos metilo, metileno del esqueleto [CPC] y COD, así como los protones aromáticos son congruentes con la estructura del complejo **3–10** encontrada en estado sólido.

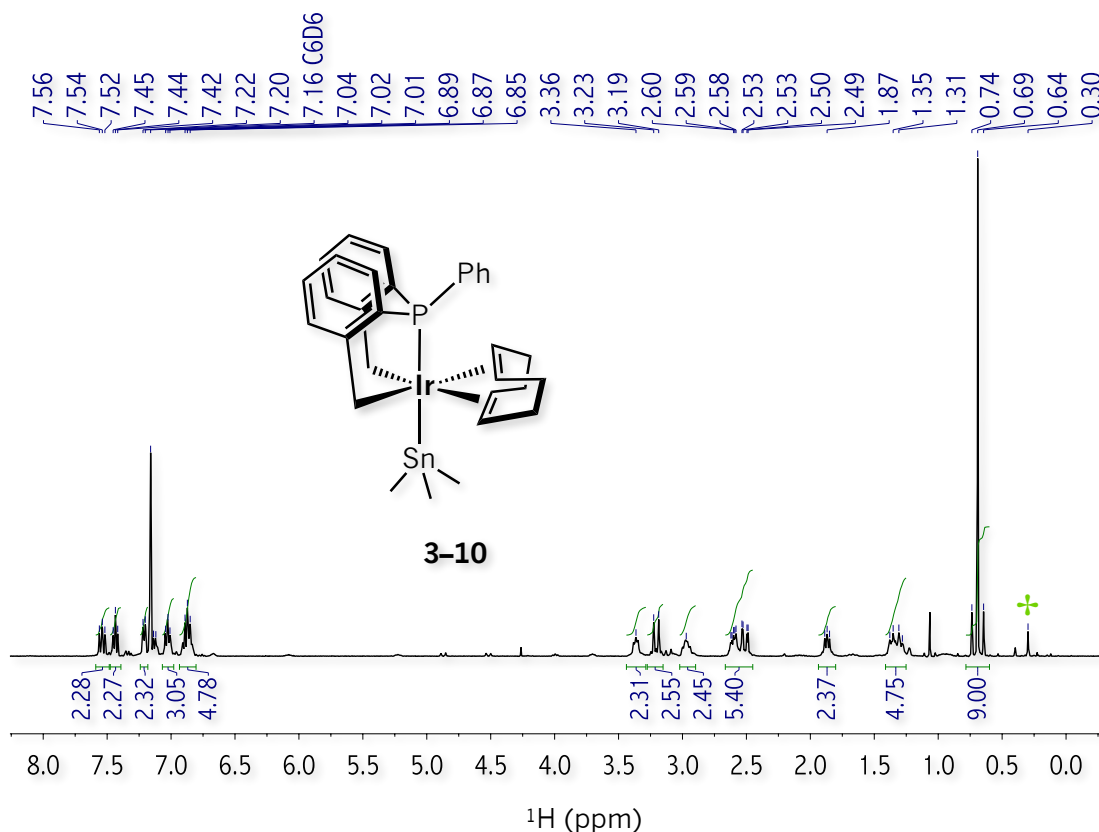


Figura 3.37 Espectro de RMN ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) del complejo **3-10**. \oplus ClSnMe_3 .⁶³

La presencia de un enlace Ir–Sn en el complejo **3-10** se confirma a través de la constante de acoplamiento $^2J_{31\text{P}-119\text{Sn}} = 1109$ Hz observada en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ mostrados en la **Figura 3.38**. Aunque este valor es congruente con la disposición *trans* de los átomos de fósforo y estaño es menor comparada con las constantes de acoplamiento $^2J_{31\text{P}-119\text{Sn}}$ de los complejos **20** y **21** mostrados en la **Figura 3.36** de 1713 y 2029 Hz, respectivamente; donde ambos núcleos se encuentran en disposición *trans*. La señal que caracteriza al complejo **3-10** en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en 63.24 ppm está más desplazada a mayores frecuencias que la de las fosfinas PPh_3 coordinadas a los complejos **20** y **21**, y la de complejos con ligandos $\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}$, los cuales aparecen en un rango de -7.0 a 20.5 ppm. Por su parte, la señal doble observada en la RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ centrada en -62.16 ppm es congruente con un átomo de estaño en estado de oxidación +4. Finalmente, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrado en la **Figura 3A.37** del apéndice, se observan señales para los átomos de carbono de los grupos metilo enlazados al átomo de estaño, metileno del esqueleto [CPC] y COD, así como carbonos aromáticos en las regiones esperadas. Es decir, una señal doble desplazada

⁶³ Lichtscheidl, A. G.; Janicke, M. T.; Scott, B. L.; Nelson, A. T.; Kiplinger, J. L. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16156–16163.

Capítulo 3

ligeramente a frecuencias negativas (-8.39 ppm) se observa para los carbonos de grupos metilo con una constante de acoplamiento ${}^3J_{C-P} = 10.8$ Hz. Mientras que ambos carbonos metilénicos pertenecientes al esqueleto [CPC] aparecen como una señal doble centrada en 12.98 ppm con una constante de acoplamiento ${}^2J_{C-P} = 7.4$ Hz. Los carbonos del ligando COD aparecen como cuatro señales dobles centradas en 29.66 , 33.54 , 68.19 y 75.04 ppm con constantes de acoplamiento $J_{C-P} = 6.2$, 2.9 , 6.8 y 6.3 Hz, respectivamente.

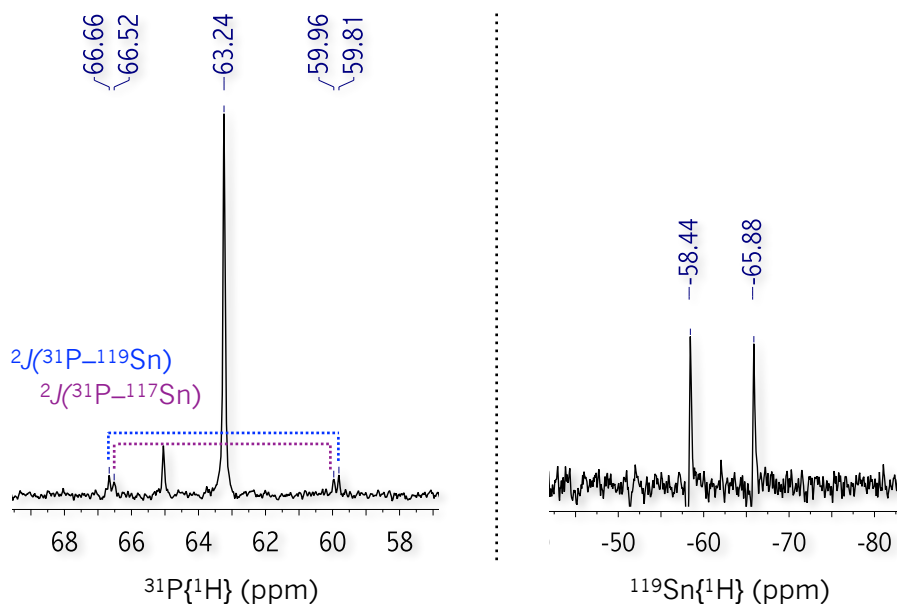
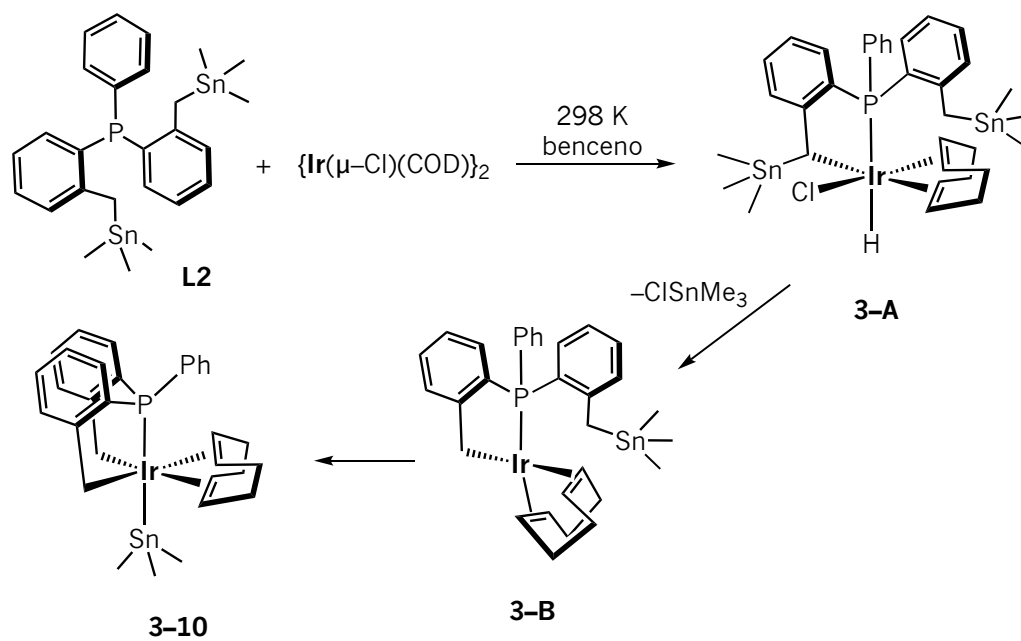


Figura 3.38 Espectros de RMN correspondientes al complejo **3-10**. Izquierda: ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6). Derecha: ${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, 298 K, C_6D_6).

Aunque no se tiene suficiente evidencia experimental que sustente un mecanismo de reacción de la formación del complejo **3-10**, es probable que **1**) la coordinación del átomo de fósforo ocurra seguida de la activación de un enlace C–H del átomo de carbono metilénico a través de una adición oxidativa dando origen a un hidruro de Ir^{III} **3-A** mostrado en la **Esquema 3.29**. **2**) La eliminación reductiva de una molécula de ClSnMe_3 promueve la generación de un derivado de Ir^{I} **3-B** que da cabida a la adición oxidativa del enlace C–Sn del carbono metilénico del “brazo colgante”. **3**) Finalmente, una isomerización o arreglo de los ligandos da lugar al complejo heterobimetálico $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ bisciclometalado **3-10**.

Aunque la activación del enlace C–Sn frente C–Si está más favorecida energéticamente, la activación del enlace C–Si se ha observado en el esqueleto del ligando [SiPSi] **L1** del intermediario $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})]$ **3-2o** y en la reacción del complejo de Vaska *trans*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})]$ frente a **L1** detectados espectroscópicamente formando especies ciclometaladas $\{\text{Ir}[\text{CPSi}^{\text{OH}}](\mu\text{-Cl})(\text{CO})\}_2$ ($[\text{CPSi}^{\text{OH}}] =$

$\{\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\}\text{PPh}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})(\text{OH})\}$ **3-2c** y $[(\text{CPSi})\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ ($[\text{CPSi}] = \{\text{CH}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4)\}$ $\text{PPh}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\}$ **7**, respectivamente discutidas en la sección 3.3.1.5.



Esquema 3.29 Mecanismo propuesto para la formación del complejo heterobimetálico $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-Sn}^{\text{IV}}$ bisciclometalado $[(\text{CPC})\text{Ir}(\text{SnMe}_3)(\text{COD})]$ **3-10**.

IV. Conclusiones



IV. Conclusiones

Derivado de los resultados obtenidos de la síntesis, estudio de propiedades espectroscópicas y en estado sólido de los complejos de platino e iridio presentados en este trabajo, se concluye lo siguiente:

- De acuerdo con el objetivo general se extendió la química del ligando dibencilsililfosfina [SiPSi] = $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}\}_2$ **L1** con complejos de iridio y platino a través de la activación de los enlaces Si-H de **L1**.
- Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos complejos de Pt^{II} e Ir^{III} de fórmula *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** y {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a**, respectivamente.
- La coordinación del ligando tridentado [SiPSi] **L1** de manera $\kappa^3\text{-}(Si,P,Si)$ en los complejos de Pt^{II} e Ir^{III} **2-1** y **3-1a** confiere al centro metálico una alta densidad electrónica preparándolos en la activación de moléculas pequeñas y coordinación de ligandos con diferentes propiedades químicas donadoras aceptoras.
- Se concluye que el ligando dibencilsililfosfina [SiPSi] **L1** es flexible ya que adopta una configuración *meridional* en el complejo de Pt^{II} *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** y una configuración *facial* en el complejo de Ir^{III} {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a**, y también versátil ya que tiene la capacidad de coordinación clásica generando silil complejos de platino e iridio, y “no-clásica” dando lugar a complejos $\eta^2\text{-}(\text{SiH})$ agósticos.
- La síntesis del ligando dibencilstanilfosfina [SnPSn] = $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SnMe}_3\}_2$ **L2** se sintetizó y caracterizó en buenos rendimientos de reacción estableciendo una nueva metodología sintética para el mismo.
- La activación de ambos enlaces Sn-CH₂ del ligando [SnPSn] = $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SnMe}_3\}_2$ **L2** por el precursor de iridio {Ir(μ-Cl)(COD)}₂ ocurre en lugar de la activación de los enlaces Sn-CH₃ como se propuso en un inicio. Esta activación Sn-CH₂ resulta en la ciclometalación de ambos “brazos” del ligando [SnPSn] **L2** dando lugar al complejo mononuclear de Ir^{III} [Ir(SnMe₃)(COD){CH₂(o-C₆H₄)PPh(o-C₆H₄)CH₂}] **3-10**. Se postula que la selectividad de activación del enlace Sn-CH₂ por encima del enlace Sn-CH₃ sea una consecuencia de la áidez de los protones del grupo metileno vs. metilo, respectivamente, ya que se propone que la activación del enlace C-H ocurre primero.

V. Perspectivas



V. Perspectivas

- Aislar el complejo dicarbonílico de Pt^{II} [Pt(SiPSi)(CO)₂] **2-3a/2-3b** y el compuesto cíclico organosililado {CH₂SiMe₂CH₂(*o*-C₆H₄)}PPh{(*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂CH₂} **2-4**.
- Obtener la estructura cristalina del complejo *trans*-[(SiPSi)Pt(P(OEt)₃)] **2-5** y estudiar la reactividad del mismo frente a moléculas pequeñas (e.g. H₂, CO, C₂H₄, HBpin, Et₃SiH). Establecer un análisis comparativo con la reactividad del complejo análogo, *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1**.
- Obtener la estructura cristalina del complejo [(SiPSi)IrCl(piridina-*d*₅)₂] **3-3a** y aislar los complejos [(SiPSi)IrCl(OH)₂] **3-4c** y [Ir(H)(PPh₃){η²-H-SiMe₂CH(*o*-C₆H₄)PPh(*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂}] **3-7c**.
- Dada la vasta cantidad de ejemplos de transformaciones químicas catalizadas por complejos de metales sobre todo del final de la serie de transición con silil ligandos que producen en muchos casos compuestos de alto valor agregado presentados en el capítulo 1, se propone que los complejos de Pt^{II} e Ir^{III} de fórmula *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** y {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a**, respectivamente, se estudien en alguna de estas transformaciones químicas.
- Por ejemplo, el complejo {[SiPSi]Ir(μ-Cl)}₂ **3-1a** podría ser evaluado en la catálisis de borilación de compuestos aromáticos, ya que los sistemas de iridio son comunes en esta reacción y los de sililfosfinas bidentadas han incluso superado a las versiones de sistemas heterogéneos. (Vease la sección 1.2 del capítulo 1).
- Como se mostró, el complejo *trans*-[(SiPSi)Pt(PPh₃)] **2-1** es capaz de activar moléculas pequeñas consecuencia de la alta densidad electrónica que le confiere el ligando [SiPSi] = PhP{(*o*-C₆H₄CH₂)SiMe₂H}₂ **L1**. En particular, el complejo dihidruro de Pt^{IV} [Pt(SiPSi)(PPh₃)(H)₂] **2-2** podría ser estudiado en la reducción catalítica de CO₂, ya que como se mostró en la sección 1.2.3.3 del capítulo 1 la inserción de esta molécula ocurre en el enlace M-H.

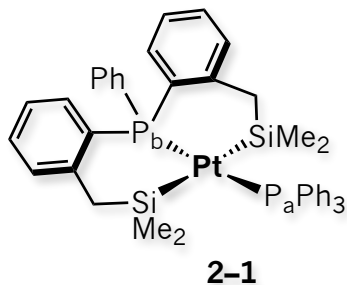
VI. Parte experimental



i. Generalidades

Todas la síntesis de los complejos de iridio y platino presentados en este trabajo fueron llevados a cabo bajo atmósfera de argón haciendo uso de técnicas Schlenck y/o caja de guantes MBraun. Los disolventes se han secado y destilado con sodio metálico empleando la benzofenona como indicador o purificados a través de un sistema de columnas MBraun. En cualquier caso, fueron degasados antes de usarse. Los disolventes deuterados fueron degasados por un proceso sucesivo de congelación–descongelación y almacenados en ampollas provistas con válvulas J. Young y tamices moleculares. El ligando [SiPSi] = PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}₂¹ **L1** y los precursores metálicos [Pt(PPh₃)₃]² y {(COD)Ir(μ-Cl)}₂³ fueron sintetizados de acuerdo a las metodologías reportadas. El resto de los reactivos empleados fueron adquiridos de la compañía Sigma–Aldrich y usados tal cual fueron recibidos. Los experimentos de RMN en disolución fueron adquiridos a través de los espectrometros Bruker Avance de 300, 400 y 500 MHz; y Varian Inova de 400 MHz. Los desplazamientos químicos de ¹H, ²⁹Si y ¹³C fueron referenciados respecto del TMS, mientras que los del ³¹P fueron referenciados respecto de una muestra externa de H₃PO₄ al 85 %. Los experimentos de RMN en estado sólido fueron adquiridos a través del espectrometro Bruker Avance III de 400 MHz adaptado con una sonda de 3.2 o 4 mm. Las muestras fueron hiladas entre 6 y 16 kHz con el ángulo mágico haciendo uso de rotores de ZrO₂. Para los experimentos de ³¹P MAS fueron empleados pulsos simples y ángulos pequeños de giro (~30°) con demoras de reciclaje de 10 s. Los experimentos de ¹³C, ²⁹Si y ³¹P CPMAS fueron adquiridos con un tiempo de demora de reciclaje de 2 s y tiempos de contacto de 2 ms, 3 ms y 2 ms, respectivamente. Los espectros de IR fueron adquiridos en un equipo Bruker Alpha FT–IR en absorbancia como pastillas KBr o en disolución en una celda desmontable.

Síntesis y caracterización del complejo 2–1



El precursor metálico Pt(PPh₃)₃ (270.5 mg, 0.274 mmol) es agregado a una disolución de 9 mL de tolueno seco conteniendo al ligando [SiPSi] **L1** (111.7 mg, 0.274 mmol) bajo atmósfera de argón. Inmediatamente después se observa un burbujeo debido a la liberación de H₂ y un cambio de la disolución de amarillo a anaranjado es observado. La mezcla de reacción es agitada por 12 h. Posteriormente, se remueven los volátiles dando como resultado un residuo que se lava tres veces con pentano seco. Un sólido amarillo correspondiente al complejo **2-1** se obtiene en un

¹ Montiel–Palma, V.; Muñoz–Hernández, M. A.; Cuevas–Chávez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo–Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9798–9806.

² Ugo, R.; Cariati, F.; Monica, G. L.; Mrowca, J. J.; Angelici, R. J. Tris- and Tetrakis(Triphenylphosphine)–Platinum(0). *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 123–126.

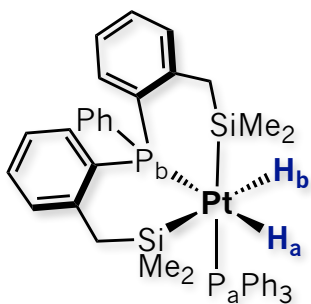
³ Parshall, G. W. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18–20.

Parte experimental

rendimiento de reacción del 99 %. **2-1** es insoluble en acetonitrilo y pentano, y moderadamente soluble en tolueno y benceno. Cristales amarillos se obtienen a través de la evaporación lenta de una disolución de C₆D₆/pentano a temperatura ambiente. La estructura cristalina de **2-1** fue determinada por difracción de rayos-X. **Análisis Elemental:** Calculado para C₄₂H₄₄P₂PtSi₂ (%): C, 58.52; H, 5.15. Experimental: C, 59.98; H, 5.89.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.94 (*m*, 2H, arom), 7.68 (*m*, 6H, arom), 7.14–6.84 (*m*, 20H, arom), 2.72 (*dd*, ²J_{H-H} = 12.4 Hz, ⁴J_{H-P} = 2.8 Hz, 2H, SiCH₂), 2.51 (*dd*, ²J_{H-H} = 12.4 Hz, ⁴J_{H-P} = 4.0 Hz, 2H, SiCH₂), -0.10 (*s*, 6H, SiMe₂), -0.17 (*s*, 6H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 32.34 (*d*, ²J_{P-P} = 366 Hz, ¹J_{P-Pt} = 2672 Hz, P_a), 8.65 (*d*, ²J_{P-P} = 366 Hz, ¹J_{P-Pt} = 3108 Hz, P_b). **RMN ¹³C{¹H} (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 150.21 (*d*, J_{C-P} = 11.9 Hz, C_{arom}), 135.93 (*dd*, J_{C-P} = 52.2 Hz, J_{C-P} = 3.0 Hz, C_{arom}), 134.82 (*d*, J_{C-P} = 11.9 Hz, C_{arom}), 134.22 (*d*, J_{C-P} = 16.1 Hz, C_{arom}), 133.95 (*d*, J_{C-P} = 11.9 Hz, C_{arom}), 133.29 (*d*, J_{C-P} = 60.0 Hz, C_{arom}), 133.22 (*dd*, J_{C-P} = 6.8 Hz, J_{C-P} = 2.0 Hz, C_{arom}), 130.94 (*d*, J_{C-P} = 7.7 Hz, C_{arom}), 130.88 (*d*, J_{C-P} = 1.8 Hz, C_{arom}), 130.60 (*d*, J_{C-P} = 2.1 Hz, C_{arom}), 130.29 (*d*, J_{C-P} = 2.0 Hz, C_{arom}), 128.67 (*s*, C_{arom}), 128.51 (*d*, J_{C-P} = 10.7 Hz, C_{arom}), 125.14 (*d*, J_{C-P} = 8.8 Hz, C_{arom}), 123.04 (*dd*, J_{C-P} = 54.2 Hz, J_{C-P} = 3.7 Hz, C_{arom}), 31.01 (*d*, ³J_{C-P} = 18.0 Hz, SiCH₂), 4.66 (*s*, SiMe₂), 4.26 (*d*, ³J_{C-P} = 2.0 Hz, SiMe₂). **RMN ²⁹Si{¹H} DEPT (99.3 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 37.22 (*dd*, ²J_{Si-P} = 17.2 Hz, ²J_{Si-P} = 15.8 Hz).

Detección espectroscópica del complejo 2-2

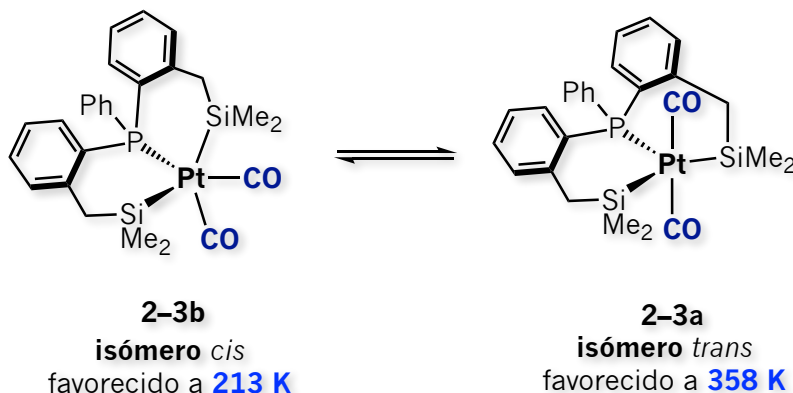


2-2

En un tubo de RMN de presión, el complejo **2-1** (13.7 mg, 0.015 mmol) es suspendido en una disolución de 0.6 mL de tol-*d*₈ bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N₂ líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 3 atm de H₂ por 8 h a 298 K, observando un cambio en la coloración de la disolución de amarillo canario a amarillo pálido. La muestra fue analizada por RMN-multinuclear.

RMN ¹H (500 MHz, tol-*d*₈, 213 K): los protones aromáticos se traslapan con aquellos correspondientes al complejo **2-1** y con los del disolvente deuterado, δ 2.6–2.3 (*m*, SiCH₂, se traslapan con las señales correspondientes al complejo **2-1**), 1.08 (*s*, ³J_{H-Pt} = 25.0 Hz, 3H, SiMe₂), 0.98 (*s*, ³J_{H-Pt} = 15.0 Hz, 3H, SiMe₂), 0.52 (*d*, ⁴J_{H-P} = 3.2 Hz, 3H, SiMe₂), -0.41 (*s*, 3H, SiMe₂), -7.04 (*pseudo-t*, ²J_{H-P} = 15.0 Hz, ¹J_{H-Pt} = 645.0 Hz, 1H, H_b), -9.08 (*dd*, ²J_{H-P} = 170.0 Hz, ²J_{H-P} = 25.0 Hz, ¹J_{H-Pt} = 980.0 Hz, 1H, H_a). **RMN ³¹P{¹H} (202.4 MHz, tol-*d*₈, 213 K):** δ -3.52 (*d*, ²J_{P-P} = 18.4 Hz, ¹J_{P-Pt} = 1003.9 Hz, ²J_{P-Si} = 126.0 Hz, P_aPh₃), -16.24 (*d*, ²J_{P-P} = 18.4 Hz, ¹J_{P-Pt} = 1742.6 Hz, P_b). **RMN ¹H-²⁹Si HMQC (tol-*d*₈, 213 K):** δ 7.24, 0.54.

Detección espectroscópica de los complejos 2-3a/2-3b



En un tubo de RMN de presión, el complejo **2-1** (10.5 mg, 0.012 mmol) es suspendido en una disolución de 0.6 mL de $\text{tol-}d_8$ bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N_2 líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 3 atm de CO durante 30 minutos a 298 K. Un cambio en la coloración de la disolución de amarillo canario a anaranjada pálida es observado. La muestra fue analizada por RMN-multinuclear.

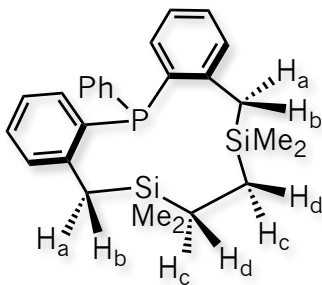
2-3b, isómero *cis*: RMN ^1H (500 MHz, $\text{tol-}d_8$, 213 K): δ 7.5–6.7 (los protones aromáticos se traslapan con los de la PPh_3 y con los del disolvente deuterado), 2.83 (*d*, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, 1H, SiCH_2), 2.72 (*dd*, $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 7.5$ Hz, 1H, SiCH_2), 2.21 (*dd*, $^2J_{\text{H-H}} = 13.1$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 6.0$ Hz, 1H, SiCH_2), 1.85 (*d*, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, 1H, SiCH_2), 0.90 (*s*, 3H, SiMe_2), 0.67 (*s*, 3H, SiMe_2), 0.55 (*s*, 3H, SiMe_2), 0.51 (*s*, 3H, SiMe_2). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.4 MHz, $\text{tol-}d_8$, 213 K): δ -26.24 (*s*, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2364$ Hz), -7.02 (*s*, PPh_3 libre). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.7 MHz, $\text{tol-}d_8$, 213 K): δ 177 (*br s*, CO), 173 (*br s*, CO), 148.62 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 16.2$ Hz, C_{arom}), 146.04 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 13.9$ Hz, C_{arom}), 132.25 (*s*, C_{arom}), 131.92 (*s*, C_{arom}), 131.11 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 14.1$ Hz, C_{arom}), 130.50 (*s*, C_{arom}), 130.13 (*s*, C_{arom}), 120.73 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 42.9$ Hz, C_{arom}), 30.49 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 14.9$ Hz, SiCH_2), 27.96 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 15.1$ Hz, SiCH_2), 6.79 (*s*, SiMe_2), 5.67 (*s*, SiMe_2), 3.99 (*s*, SiMe_2), 2.75 (*s*, SiMe_2). RMN $^1\text{H-}^{29}\text{Si}$ HMQC ($\text{tol-}d_8$, 213 K): δ 3.26 (*d*, $^2J_{\text{Si-P}} = 8.9$ Hz), 1.62 (*d*, $^2J_{\text{Si-P}} = 8.9$ Hz).

2-3a, isómero *trans*: RMN ^1H (500 MHz, $\text{tol-}d_8$, 358 K): δ 7.5–6.7 (los protones aromáticos se traslapan con los de la PPh_3 y con los del $\text{tol-}d_8$), 2.59 (*dd*, $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 35.0$ Hz, 2H, SiCH_2), 2.25 (*dd*, $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.6$ Hz, $^3J_{\text{H-Pt}} = 30.0$ Hz, 2H, SiCH_2), 0.49 (*s*, $^3J_{\text{H-Pt}} = 15.0$ Hz, 6H, SiMe_2), 0.27 (*s*, $^3J_{\text{H-Pt}} = 10.0$ Hz, 6H, SiMe_2). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.4 MHz, $\text{tol-}d_8$, 358 K): δ 6.82 (*s*, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2773$ Hz), -3.09 (*s*, PPh_3 libre). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.7 MHz, $\text{tol-}d_8$, 358 K): δ 190 (*br s*, CO), 149.59 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 11.7$ Hz, C_{arom}), 138.59 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 7.2$ Hz, C_{arom}), 134.05 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 12.9$ Hz, C_{arom}),

Parte experimental

133.50 (*d*, $J_{C-P} = 7.6$ Hz, C_{arom}), 132.04 (*d*, $J_{C-P} = 8.2$ Hz, C_{arom}), 131.41 (*s*, C_{arom}), 131.19 (*s*, C_{arom}), 122.93 (*d*, $J_{C-P} = 56.6$ Hz, C_{arom}), 29.75 (*d*, $^3J_{C-P} = 13.8$ Hz, $SiCH_2$), 5.13 (*s*, $^2J_{C-Pt} = 35.2$ Hz, $SiMe_2$), 5.03 (*s*, $^2J_{C-Pt} = 45.3$ Hz, $SiMe_2$). **RMN 1H - ^{29}Si HMQC (tol- d_8 , 358 K):** δ 39.16 (*s*, $^1J_{Si-Pt} = 590$ Hz). **IR (C $_6$ D $_6$):** 2024 cm^{-1} (ν_{CO}), 1981 cm^{-1} (ν_{CO}).

Detección espectroscópica del compuesto 2-4

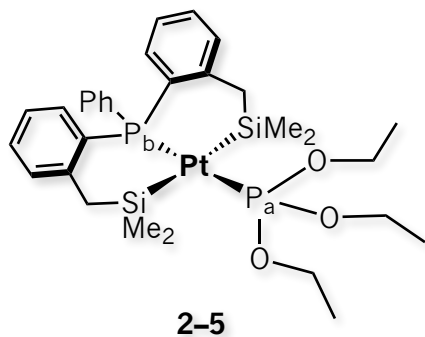


2-4

En un tubo de RMN de presión, el complejo **2-1** (13.3 mg, 0.015 mmol) es suspendido en una disolución de 0.6 mL de tol- d_8 bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N $_2$ líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 3 atm de etileno por 4 h. Un cambio en la coloración de la disolución de amarillo canario a incolora se observa eventualmente. La muestra fue analizada por RMN-multinuclear. La formación cuantitativa del complejo **2-4** se detecta después de 92 h.

RMN 1H (400 MHz, C $_6$ D $_6$, 298 K): los protones aromáticos se traslapan con los de la PPh $_3$ y con los de los complejos [Pt(C $_2$ H $_4$)(PPh $_3$) $_2$] y [Pt(C $_2$ H $_4$) $_2$ (PPh $_3$)], δ 3.12 (*dd*, 2H, $^2J_{H-H} = 13.6$ Hz, $^4J_{H-P} = 2.3$ Hz, H_a/H_b), 2.06 (*dd*, 2H, $^2J_{H-H} = 13.6$ Hz, $^4J_{H-P} = 4.5$ Hz, H_a/H_b), 0.93 (*m*, 2H, H_c/H_d), 0.29 (*dd*, 2H, $^2J_{H-H} = 10.6$ Hz, $^6J_{H-P} = 2.7$ Hz, H_c/H_d), 0.04 (*s*, 6H, $SiMe_2$), -0.05 (*s*, 6H, $SiMe_2$). **RMN $^{31}P\{^1H\}$ (161.9 MHz, C $_6$ D $_6$, 298 K):** δ -24.0 (*s*). **RMN $^{13}C\{^1H\}$ (125.8 MHz, C $_6$ D $_6$, 298 K):** los carbonos aromáticos se traslapan con los de la PPh $_3$ y con los de los complejos [Pt(C $_2$ H $_4$)(PPh $_3$) $_2$] y [Pt(C $_2$ H $_4$) $_2$ (PPh $_3$)], δ 24.55 (*d*, $J_{C-P} = 20.7$ Hz, $SiCH_2$ (H_a/H_b), 8.22 (*d*, $J_{C-P} = 9.0$ Hz, $SiCH_2$ (H_c/H_d), -2.35 (*s*, $SiMe_2$), -3.19 (*s*, $SiMe_2$). **RMN 1H - ^{29}Si HMQC (C $_6$ D $_6$, 298 K):** δ 3.29.

Síntesis y caracterización del complejo 2-5



2-5

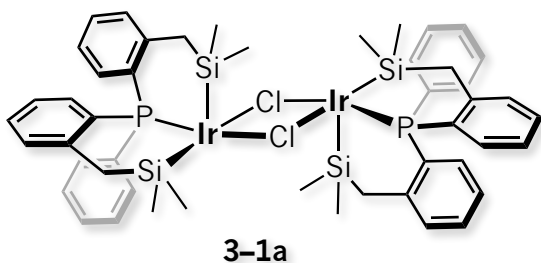
El fosfito P(OEt) $_3$ (20.0 μ L, 0.12 mmol) es agregado a una suspensión del complejo **2-1** (51.0 mg, 0.059 mmol) en 5 mL de tolueno seco bajo atmósfera de argón. Un cambio en la coloración de la disolución de amarillo canario a incolora se observa inmediatamente después de agregar el fosfito. La mezcla de reacción se agita durante 5 h, donde al termino se remueven los volátiles bajo presión reducida a 343 K. El residuo que resulta es lavado con una porción de pentano frío que después de llevar a

Parte experimental

sequedad da lugar a un sólido ligeramente amarillo correspondiente al complejo **2-5** en un rendimiento de reacción del 88 %. **2-5** es soluble en benceno y tolueno, e insoluble en pentano. **Análisis Elemental:** Calculado para $C_{30}H_{44}O_3PtSi_2$ (%): C, 51.19; H, 6.30. Experimental: C, 51.42; H, 6.39.

RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.67 (*m*, 2H, arom), 7.22–7.06 (*m*, 5H, arom), 7.01 (*m*, 4H, arom), 6.86 (*m*, 2H, arom), 3.81 (*quint*, 6H, $^3J_{H-H} = ^3J_{H-Pa} = 7.1$ Hz, $P_a(OCH_2CH_3)_3$), 2.80 (*dd*, 2H, $^3J_{H-Pb} = 2.5$ Hz, $^2J_{H-H} = 12.6$ Hz, $^3J_{H-Pt} = 36.0$ Hz, $SiCH_2$), 2.41 (*dd*, 2H, $^3J_{H-Pb} = 4.0$ Hz, $^2J_{H-H} = 12.0$ Hz, $SiCH_2$), 1.07 (*t*, 9H, $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz, $P_a(OCH_2CH_3)_3$), 0.64 (*s*, 6H, $^3J_{H-Pt} = 12.0$ Hz, $SiMe_2$), 0.34 (*s*, 6H, $^3J_{H-Pt} = 12.0$ Hz, $^2J_{H-Si} = 4.0$ Hz, $SiMe_2$). **RMN $^{31}P\{^1H\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 135.5 (*d*, $^2J_{P-P} = 527$ Hz, $^1J_{P-Pt} = 5014$ Hz, $P_a(OEt)_3$), 14.3 (*d*, $^2J_{P-P} = 527$ Hz, $^1J_{P-Pt} = 2438$ Hz, P_b). **RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 150.62 (*d*, $J_{C-P} = 12.4$ Hz, C_{arom}), 134.26 (*s*, C_{arom}), 134.08 (*d*, $J_{C-P} = 12.7$ Hz, C_{arom}), 133.46 (*dd*, $J_{C-P} = 7.2$ Hz, $J_{C-P} = 3.1$ Hz, C_{arom}), 131.20 (*d*, $J_{C-P} = 8.0$ Hz, C_{arom}), 130.91 (*d*, $J_{C-P} = 2.1$ Hz, C_{arom}), 130.60 (*d*, $J_{C-P} = 2.4$ Hz, C_{arom}), 128.48 (*d*, $J_{C-P} = 11.0$ Hz, C_{arom}), 125.20 (*d*, $J_{C-P} = 8.8$ Hz, C_{arom}), 122.90 (*dd*, $J_{C-P} = 53.3$ Hz, $J_{C-P} = 4.0$ Hz, C_{arom}), 61.05 (*s*, $J_{C-Pt} = 24.1$ Hz, $P_a(OCH_2CH_3)_3$), 31.09 (*d*, $J_{C-P} = 15.0$ Hz, $SiCH_2$), 16.22 (*d*, $J_{C-P} = 8.5$ Hz, $P_a(OCH_2CH_3)_3$), 6.63 (*d*, $J_{C-P} = 4.7$ Hz, $J_{C-Pt} = 44.26$ Hz, $SiMe_2$), 5.82 (*s*, $J_{C-Pt} = 37.22$ Hz, $SiMe_2$). **RMN $^{29}Si\{^1H\}$ DEPT (79.5 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 40.7 (*dd*, $^2J_{Si-P} = 18.1$ Hz, $^2J_{Si-P} = 15.9$ Hz).

Síntesis y caracterización del complejo **3-1a**



El precursor metálico $\{Ir(\mu-Cl)(COD)\}_2$ (108.5 mg, 0.161 mmol) es agregado a una disolución de 2 mL de THF seco conteniendo al ligando $[SiPSi]$ **L1** (130.8 mg, 0.321 mmol) bajo atmósfera de argón. Una vez mezclados ambos reactivos, se agita vigorosamente hasta obtener una disolución homogénea dejándola en reposo durante 48 h a temperatura ambiente. Un sólido amarillo cristalino se

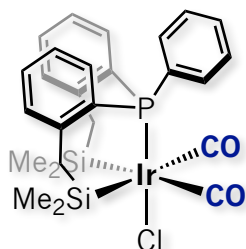
obtiene el cual es separado de la disolución vía filtración lavándolo con pequeñas porciones de THF frío y secado a presión reducida. El complejo **3-1a** se obtiene en un rendimiento de reacción del 77 % y es ligeramente soluble en benceno, tolueno, THF y CH_2Cl_2 . **Análisis Elemental:** Calculado para $C_{48}H_{58}Cl_2P_2Ir_2Si_4$ (%): C, 45.58; H, 4.62. Experimental: C, 45.42; H, 4.14.

RMN 1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.81 (*m*, 4H, arom), 7.13–6.89 (*m*, 18H, arom), 6.75 (*tt*, 4H, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.7$ Hz, arom), 2.16 (*ABq*, $\Delta\nu_{AB} = 16.0$ Hz, $J_{AB} = 12.0$ Hz, 8H, $SiCH_2$), 0.70 (*s*, 12H, $SiMe_2$), 0.31 (*s*, 12H, $SiMe_2$). **RMN $^{31}P\{^1H\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 4.03 (*s*). **RMN $^1H-^{29}Si$ HMQC (C_6D_6 , 298 K):**

Parte experimental

δ 15.85. **RMN ^{31}P (CP MAS):** δ 11.76. **RMN ^{13}C (CP MAS):** δ 2.0, 2.8, 3.6, 8.9, (CH_3), 25.4, 28.6 (CH_2), 122.6–147.5 (C_{arom}). **RMN ^{29}Si (CP MAS):** δ 22.7, 13.8.

Síntesis y caracterización del complejo 3-2a en CD_3CN



3-2a

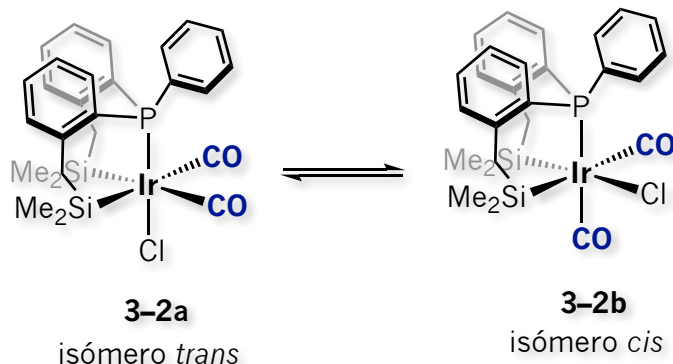
isómero *trans*

En un tubo Fisher–Porter se disuelven 28.2 mg (0.022 mmol) del complejo **3-1a** en 0.6 mL de acetonitrilo seco bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N_2 líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 3 atm de CO durante 45 min. a 258 K. Cristales incoloros crecen de esta disolución, los cuales son separados, lavados con pequeñas porciones de acetonitrilo frío y secados bajo presión reducida. El complejo **3-2a** se obtiene en un rendimiento de reacción del 64 %. La estructura cristalina es determinada por difracción de rayos-X. **Análisis Elemental:**

Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{ClIrO}_2\text{PSi}_2$ (%): C, 45.37; H, 4.25. Experimental: C, 45.52; H, 4.61.

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN , 298 K): δ 7.59 (*m*, 3H, arom), 7.47 (*m*, 2H, arom), 7.29 (*m*, 4H, arom), 7.16 (*m*, 2H, arom), 6.66 (*dd*, 2H, $J = 12.9$ Hz, $J = 7.8$ Hz, arom), 2.44 (*dd*, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.1$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.7$ Hz, SiCH_2), 2.31 (*dd*, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.3$ Hz, SiCH_2), 0.35 (*s*, 6H, SiMe_2), 0.15 (*s*, 6H, SiMe_2). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, CD_3CN , 298 K):** δ -17.21 (*s*). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_3CN , 298 K):** δ 170.2 (*s*, CO), 148.51 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 10.8$ Hz, C_{arom}), 134.63 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 10.4$ Hz, C_{arom}), 133.27 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 2.5$ Hz, C_{arom}), 133.16 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 2.8$ Hz, C_{arom}), 132.5 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 8.1$ Hz, C_{arom}), 132.14 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 8.1$ Hz, C_{arom}), 130.33 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 11.3$ Hz, C_{arom}), 125.90 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 10.5$ Hz, C_{arom}), 30.62 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 13.1$ Hz, SiCH_2), 4.59 (*s*, SiMe_2), 2.13 (*s*, SiMe_2). **RMN ^1H - ^{29}Si HMQC (CD_3CN , 298 K):** δ 4.62. **IR:** 2075 cm^{-1} (ν_{CO}), 2035 cm^{-1} (ν_{CO}).

Detección espectroscópica de los complejos 3-2a/3-2b en tol-d_8



3-2a

isómero *trans*

3-2b

isómero *cis*

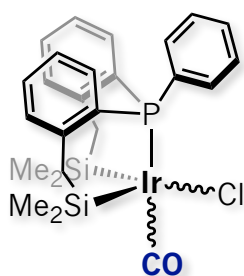
Parte experimental

Cuando se disuelven 12.0 mg (0.017 mmol) del complejo **3-2a** en 0.6 mL de *tol-d₈* se detecta que isomeriza al complejo *cis* **3-2b**. La muestra fue analizada por RMN-multinuclear.

3-2a, isómero *trans*: RMN ¹H (500 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 8.25 (*pseudo-t*, 2H, arom) 7.4–6.5 (los protones del disolvente y los protones aromáticos de ambos isómeros **3-2a** y **3-2b** se traslapan en esta región), 2.26 (*m*, 2H, SiCH₂), 2.09 (el resto de los protones del grupo SiCH₂ se traslapan con los del *tol-d₈*), 1.16 (*s*, 3H, SiMe₂), 0.50 (*s*, 3H, SiMe₂), 0.07 (*s*, 3H, SiMe₂), -0.01 (*s*, 3H, SiMe₂). RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ -18.13 (*s*). RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 169.33 (*s*, CO), 148.30 (*d*, J_{C-P} = 10.0 Hz, C_{arom}), 130.0–135.0 (los carbonos aromáticos de ambos isómeros **3-2a** y **3-2b** se traslapan en esta región), 30.87 (*d*, J_{C-P} = 14.0 Hz, SiCH₂), 4.83 (*s*, SiMe₂), 2.21 (*s*, SiMe₂). RMN ²⁹Si{¹H} DEPT (119.2 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 1.58 (*d*, ²J_{Si-P} = 9.5 Hz) 13.77 (*d*, ²J_{Si-P} = 8.2 Hz).

3-2b, isómero *cis*: RMN ¹H (500 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 9.53 (*pseudo-t*, 2H, arom) 7.4–6.5 (los protones del disolvente y los protones aromáticos de ambos isómeros **3-2a** y **3-2b** se traslapan en esta región), 3.29 (*d*, ²J_{H-H} = 8.2 Hz 2H, SiCH₂), 2.09 (el resto de los protones del grupo SiCH₂ se traslapan con los del *tol-d₈*), 0.64 (*s*, 3H, SiMe₂), 0.52 (*s*, 6H, SiMe₂), -0.05 (*s*, 3H, SiMe₂). RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ -23.03 (*s*). RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 174.08 (*d*, ²J_{C-P} = 106.8 Hz, CO), 170.49 (*s*, CO), 130.0–135.0 (los carbonos aromáticos de ambos isómeros **3-2a** y **3-2b** se traslapan en esta región), 28.41 (*d*, J_{C-P} = 16.0 Hz, SiCH₂), 7.64 (*s*, SiMe₂), 4.23 (*s*, SiMe₂), 3.91 (*s*, SiMe₂), 2.97 (*s*, SiMe₂). RMN ²⁹Si{¹H} DEPT (119.2 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 5.27 (*d*, ²J_{Si-P} = 9.5 Hz) 11.20 (*d*, ²J_{Si-P} = 8.2 Hz).

Detección espectroscópica del complejo **3-2o** en *tol-d₈*



3-2o

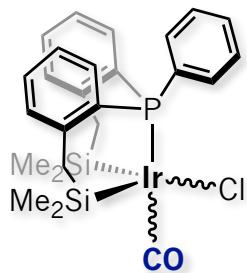
En un tubo de RMN de presión se suspenden 15.0 mg (0.011 mmol) del complejo **3-1a** en 0.6 mL de *tol-d₈* bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N₂ líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 1 atm de CO durante 45 min. a 258 K. La muestra fue analizada por RMN-multinuclear.

RMN ¹H (500 MHz, *tol-d₈*, 298 K): δ 7.25–6.73 (los protones del disolvente y los protones aromáticos del complejo **3-2o** se traslapan en esta región), 2.37 (*d*, ²J_{H-H} = 12.1 Hz 2H, SiCH₂), 2.26 (*d*, ²J_{H-H} = 12.1 Hz, 2H, SiCH₂), 0.70 (*s*, 6H, SiMe₂), 0.41 (*s*, 6H, SiMe₂). RMN ³¹P{¹H} (202.5 MHz, *tol-d₈*, 298 K): δ -16.26 (*s*). RMN ¹H (500 MHz, *tol-d₈*, 193 K): δ 7.76 (*pseudo-t*, 2H, arom), 7.4–6.5 (los protones aromáticos del disolvente, de los isómeros **3-2a** y **3-2b**,

Parte experimental

además de los del complejo **3-2o** se traslapan en esta región), 2.24 (s, SiCH₂), 2.09 (el resto de los protones del grupo SiCH₂ se traslapan con los del tol-*d*₈), 1.10 (s, 3H, SiMe₂), 0.85 (s, 3H, SiMe₂), 0.68 (s, 3H, SiMe₂), 0.26 (s, 3H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H}** (202.5 MHz, tol-*d*₈, 193 K): δ -16.26 (s). **RMN ²⁹Si{¹H}** DEPT (119.2 MHz, tol-*d*₈, 193 K): δ 7.46 (*d*, ²J_{Si-P} = 11.9 Hz) 5.03 (*d*, ²J_{Si-P} = 11.9 Hz).

Síntesis y caracterización parcial del complejo 3-2o

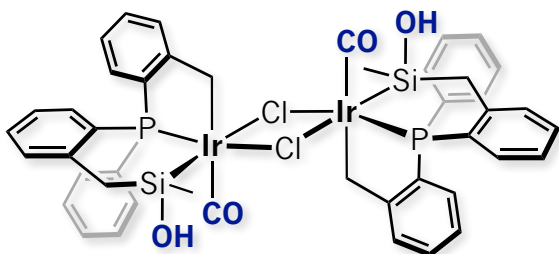


3-2o

En un tubo Fisher-Porter se disuelven 28.2 mg (0.022 mmol) del complejo **3-1a** en 2 mL de tolueno seco bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N₂ líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 1 atm de CO durante 45 min. a 298 K. Posteriormente, se remueven los volátiles obteniéndose un residuo color amarillo que es lavado con pentano el cual a su vez produce un sólido blanco. Este es separado de la disolución y lavado con pequeñas porciones de pentano frío. El complejo **3-2o** se obtiene en un rendimiento de reacción < 8 %.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.47–6.83 (*m*, 13H, arom), 2.15 (*d*, w_{1/2} = 20 Hz, 4H, *J* = 8.0 Hz), 0.55 (*s*, w_{1/2} = 60 Hz, 6H, SiMe₂), 0.15 (*s*, w_{1/2} = 40 Hz, 6H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H}** (161.9 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 3.04 (*s*, w_{1/2} = 162 Hz).

Estructura cristalina del complejo 3-2o



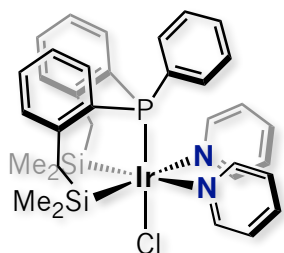
3-2c

En un tubo Fisher-Porter se disuelven 28.2 mg (0.022 mmol) del complejo **3-1a** en 2 mL de tolueno seco bajo atmósfera de argón, la cual es removida colocando el tubo en un baño de N₂ líquido y evacuado por presión reducida durante 15 min. una vez congelada la disolución. Después de descongelar la mezcla de reacción se presuriza con 1 atm de CO durante 45 min. a 298 K. Posteriormente, se remueven los volátiles

obteniéndose un residuo color amarillo que es lavado con pentano el cual a su vez produce un sólido blanco correspondiente al complejo **3-2o** en un rendimiento de reacción < 8 %. Este es separado de la disolución, lavado con pequeñas porciones de pentano frío y llevado a sequedad. Finalmente, es disuelto en 0.5 mL de C₆D₆, donde al cabo de varias semanas un cristal de color amarillo correspondiente al

complejo **3-2c** según el estudio por difracción de rayos-X crece a través de la evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente.

Detección espectroscópica del complejo **3-3a**



3-3a

isómero *trans*

En un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young el complejo **3-1a** (10.0 mg, 0.008 mmol) es disuelto en 0.6 mL de piridina-*d*₅ bajo atmósfera de argón. La disolución amarilla fue analizada por RMN-multinuclear.

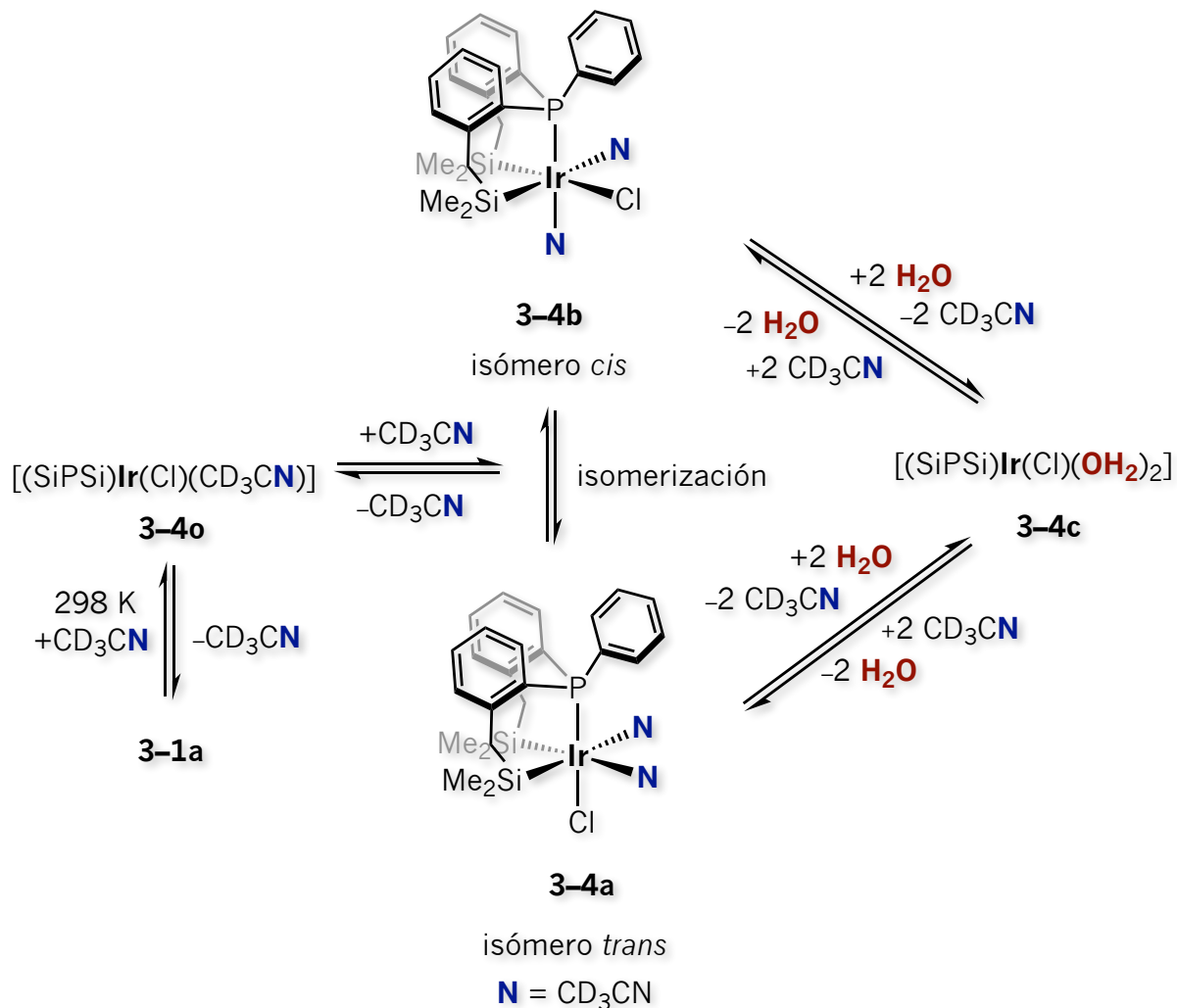
RMN ¹H (400 MHz, piridina-*d*₅, 298 K): una señal correspondiente a 1H aromático se traslapa con una de las señales del disolvente deuterado, δ 7.42 (*tt*, 4H, $J = 7.3$ Hz, $J = 1.6$ Hz, arom), 7.34 (*dd*, 2H, $J = 7.6$ Hz, $J = 4.53$ Hz, arom), 7.09 (*t*, 4H, $J = 7.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz, arom), 7.01 (*m*, 2H, arom), 2.94 (*d*, 2H, $^2J_{H-H} = 12.8$ Hz, SiCH₂), 2.55 (*d*, 2H, $^2J_{H-H} = 12.8$ Hz, SiCH₂), 0.35 (*s*, 6H, SiMe₂), 0.31 (*s*, 6H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, piridina-*d*₅, 298 K):** δ -13.91 (*s*). **RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, piridina-*d*₅, 298 K):** δ 133.01 (*d*, $J_{C-P} = 5.9$ Hz, C_{arom}), 131.77 (*d*, $J_{C-P} = 8.4$ Hz, C_{arom}), 131.33 (*d*, $J_{C-P} = 2.3$ Hz, C_{arom}), 130.63 (*d*, $J_{C-P} = 52.3$ Hz, C_{arom}), 130.43 (*s*, C_{arom}), 128.15 (*d*, $J_{C-P} = 10.0$ Hz, C_{arom}), 126.93 (*d*, $J_{C-P} = 61.5$ Hz, C_{arom}), 124.59 (*d*, $J_{C-P} = 9.0$ Hz, C_{arom}), 30.20 (*d*, $J_{C-P} = 11.0$ Hz, SiCH₂), 4.99 (*s*, SiMe₂), 3.87 (*s*, $^1J_{C-Si} = 40.2$ Hz, SiMe₂). **RMN ¹H-²⁹Si HMQC (piridina-*d*₅, 298 K):** δ -5.99.

Detección espectroscópica de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**

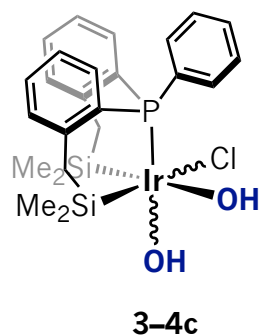
En un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young el complejo **3-1a** (10.0 mg, 0.008 mmol) es disuelto en 0.6 mL de CD₃CN bajo atmósfera de argón. La disolución fue analizada por RMN-multinuclear. Cristales incoloros crecen a 235 K. El estudio de uno de estos por difracción de rayos-X revela la estructura cristalina del complejo **3-4b**.

RMN ¹H (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ 7.77–6.40 (los protones aromáticos de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c** se traslapan en esta región), 2.30–2.0 (los protones metilénicos de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c** se traslapan en esta región), 0.4–(-0.2) (los protones metilícos de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c** se traslapan en esta región). **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, CD₃CN, 298 K):** δ -8.55 (*s*, **3-4a/3-4b**), -9.95 (*s*, **3-4o**), -12.15 (*s*, **3-4a/3-4b**), -13.20 (*s*, **3-4c**).

Parte experimental



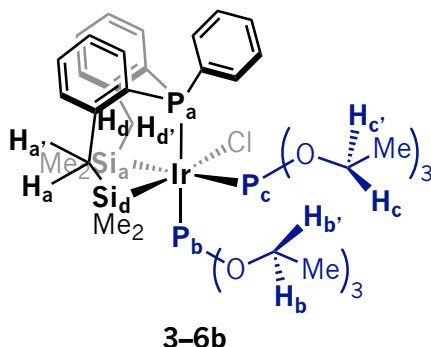
Detección espectroscópica del complejo 3-4c



En un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young el complejo **3-1a** (11.0 mg, 0.009 mmol) es disuelto en 0.6 mL de CD₃CN bajo atmósfera de argón. Posteriormente, 313 μL de agua destilada son añadidos. La disolución fue analizada por RMN-multinuclear.

RMN ¹H (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ 7.49 (*m*, 3H, arom), 7.28 (*m*, 4H, arom), 7.18 (*m*, 2H, arom), 7.01 (*t*, *J* = 8.2 Hz, 2H, arom), 6.62 (*dd*, *J* = 10.3 Hz, *J* = 9.3 Hz, 2H, arom), 2.08 (*ABq*, Δ*v*_{AB} = 16.0 Hz, *J*_{AB} = 12.0 Hz, 8H, SiCH₂), -0.02 (*s*, 6H, SiMe₂), -0.05 (*s*, 6H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, CD₃CN, 298 K):** δ -13.20 (*s*).

Síntesis y caracterización del complejo 3-6b



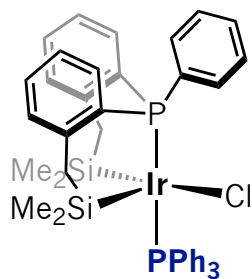
13.5 μL (0.079 mmol) del fosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$ son agregados a una disolución de 5 mL de tolueno seco conteniendo al complejo **3-1a** (50.2 mg, 0.039 mmol) bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 12 h donde un cambio de una suspensión amarilla canario a una disolución incolora libre de precipitado se observa inmediatamente después de agregar el fosfito. Posteriormente, bajo presión reducida y a 323 K se remueven los volátiles dando lugar a un sólido blanco, el cual es redisoluto en 0.5 mL de THF seco y almacenado a 235 K. Cristales incoloros se obtienen a través de la evaporación lenta del disolvente, los cuales después de lavar con pentano seco y llevarlos a sequedad se obtiene un rendimiento de reacción del 88 %. El estudio de uno de estos cristales a través de la difracción de rayos-X revela la estructura cristalina del complejo **3-6b**.

Este es soluble en benceno, tolueno y THF. **Análisis Elemental:** Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{59}\text{ClIrO}_6\text{P}_3\text{Si}_2$ (%): C, 44.83; H, 6.17. Experimental: C, 44.92; H, 6.21.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.9 (br s, 1H, arom), 7.4 (br s, 1H, arom), 7.14–7.05 (m, 6H, arom), 6.95 (*pseudo-t*, $^3J_{\text{H-P}} = 8.8$ Hz, 2H, arom), 6.79 (m, 2H, arom), 6.68 (*pseudo-t*, $^3J_{\text{H-P}} = 8.8$ Hz, 1H, arom), 4.21 (m, $^2J_{\text{H-H}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, 3H, H_b), 3.99 (m, 6H: $3\text{H}_{b'}$ y $3\text{H}_{c'}$), 3.75 (m, $^2J_{\text{H-H}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, 3H, H_c), 3.27 (d, $w_{1/2} = 24$ Hz, $^2J_{\text{H}_a'-\text{H}_a} = 12.5$ Hz, 1H, H_a'), 2.56 (d, $^2J_{\text{H}_d'-\text{H}_d} = 12.9$ Hz, 1H, H_d'), 2.42 (m, $^2J_{\text{H}_a-\text{H}_a'} = 12.6$ Hz, $^4J_{\text{H}_a-\text{P}_c} = 9.0$ Hz, $^4J_{\text{H}_a-\text{P}_a} = 7.0$ Hz, 1H, H_a), 2.48–2.31 (br s, 1H, H_d), 1.14 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 9H, $\text{P}_b\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.01 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 9H, $\text{P}_c\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.06–1.00 (br s, 3H, Si_dMe_2), 0.64 (s, 3H, Si_aMe_2), 0.46 (s, 3H, Si_aMe_2), 0.43 (d, $^4J_{\text{H-P}_c} = 3.6$ Hz, 3H, Si_dMe_2). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 87.3 (t, $^2J_{\text{P-P}} = 34.1$ Hz, P_c), 83.1 (br dd, $^2J_{\text{P-P}} = 494$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 32$ Hz, P_b), –18.5 (br d, $^2J_{\text{P-P}} = 492$ Hz, P_a). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 151.87 (br s, C_{arom}), 148.78 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.2$ Hz, C_{arom}), 132.1 (s, C_{arom}), 130.56 (dd, $J_{\text{C-P}} = 22.1$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 7.0$ Hz, C_{arom}), 130.25 (dd, $J_{\text{C-P}} = 56.3$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, C_{arom}), 123.69 (dd, $J_{\text{C-P}} = 21.2$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 8.1$ Hz, C_{arom}), 62.90 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.1$ Hz, $\text{P}_b\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 61.39 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.1$ Hz, $\text{P}_c\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 32.05 (dd, $J_{\text{C-P}} = 16.1$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 4.0$ Hz, Si_aCH_2), 31.88 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.4$ Hz, Si_dCH_2), 16.10 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.0$ Hz, $\text{P}_b\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 16.04 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.0$ Hz, $\text{P}_c\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 7.72 (s, SiMe_2), 7.16 (dd, $J_{\text{C-P}} = 5.0$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, SiMe_2). **RMN ^1H - ^{29}Si HMQC (C_6D_6 , 298 K):** δ 3.52 (d, $^2J_{\text{Si}_a-\text{P}_c} = 195.5$ Hz, Si_a), –8.91 (Si_d).

Parte experimental

Síntesis y caracterización del complejo 3-7



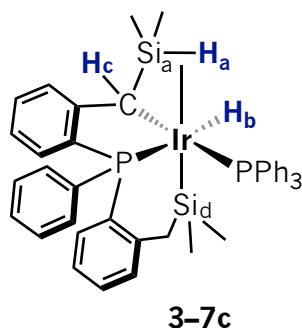
3-7

23.8 mg (0.0091 mmol) de la fosfina PPh₃ son agregados a una suspensión del complejo **3-1a** (57.1 mg, 0.045 mmol) en 5 mL de THF seco bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 4 h donde un cambio de una suspensión amarilla canario a una disolución anaranjada se observa inmediatamente después de agregar la fosfina. Posteriormente, bajo presión reducida se retira el disolvente dando lugar a un sólido anaranjado que es lavado con dos porciones de pentano frío y secado. El complejo **3-7** se obtiene en un rendimiento de reacción del 67 %. **3-7** es insoluble en acetonitrilo y pentano; y moderadamente soluble en benceno, tolueno, THF y CH₂Cl₂. Cristales anaranjados

se obtienen a través de la evaporación lenta de una disolución concentrada de THF a 235 K. La estructura cristalina de **3-7** es determinada por difracción de rayos-X. **Análisis Elemental:** Calculado para C₄₂H₄₄ClIrP₂Si₂ (%): C, 56.39; H, 4.96. Experimental: C, 56.45; H, 5.30.

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.3 (br s, 1H, arom), 7.91 (*m*, 6H, arom), 7.29 (*ddd*, 2H, *J* = 10.3 Hz, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.3 Hz, arom), 7.07 (*m*, 15H, arom), 6.98 (*m*, 2H, arom), 6.89 (*tt*, 2H, *J* = 7.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, arom), 2.34 (*dd*, 2H, ²*J*_{H-H} = 13.1 Hz, ⁴*J*_{H-P} = 3.0 Hz, SiCH₂), 2.12 (*dd*, 2H, ²*J*_{H-H} = 13.7 Hz, ⁴*J*_{H-P} = 3.3 Hz, SiCH₂), 0.44 (*s*, 6H, SiMe₂), -0.03 (*s*, 6H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 21.63 (*d*, ²*J*_{P-P} = 326 Hz, ¹*J*_{P-C} = 48.5 Hz, P), 12.34 (*d*, ²*J*_{P-P} = 326 Hz, ¹*J*_{P-C} = 58.3 Hz, ²*J*_{P-Si} = 11.3 Hz, P). **RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 147.11 (*d*, *J*_{C-P} = 12.7 Hz, C_{arom}), 137.54 (*s*, C_{arom}), 135.95 (*d*, *J*_{C-P} = 10.1 Hz, C_{arom}), 134.58 (*d*, *J*_{C-P} = 47.6 Hz, C_{arom}), 132.91 (*s*, C_{arom}), 130.85 (*d*, *J*_{C-P} = 2.1 Hz, C_{arom}), 130.61 (*d*, *J*_{C-P} = 2.4 Hz, C_{arom}), 130.32 (*d*, *J*_{C-P} = 8.1 Hz, C_{arom}), 129.01 (*dd*, *J*_{C-P} = 53.3 Hz, *J*_{C-P} = 1.0 Hz, C_{arom}), 128.6 (*d*, *J*_{C-P} = 10.0 Hz, C_{arom}), 128.15 (*d*, *J*_{C-P} = 8.1 Hz, C_{arom}), 126.28 (*d*, *J*_{C-P} = 58.2 Hz, C_{arom}), 124.45 (*d*, *J*_{C-P} = 8.4 Hz, C_{arom}), 33.05 (*d*, *J*_{C-P} = 17.6 Hz, SiCH₂), 8.10 (*d*, *J*_{C-P} = 4.0 Hz, ¹*J*_{C-Si} = 44.3 Hz, SiMe₂), 6.83 (*s*, SiMe₂). **RMN ¹H-²⁹Si HMQC (C₆D₆, 298 K):** δ 10.12.

Detección espectroscópica del complejo 3-7c



3-7c

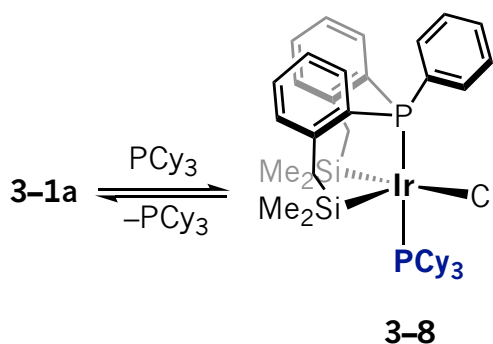
40.0 mg del complejo **3-7** (0.044 mmol) son agregados a una disolución de 0.6 mL de C₆D₆ contenidos en un tubo de RMN adaptado con una válvula J. Young bajo atmósfera de argón. Después de añadir 44.0 μL de LiBEt₃H 1M en THF (0.044 mmol) la mezcla de reacción se calienta a 333 K. Un cambio gradual se observa de una disolución anaranjada a una disolución homogénea amarilla libre de cualquier precipitado. La formación del complejo **3-7c** se detecta espectroscópicamente como el producto mayoritario. Los productos

Parte experimental

secundarios formados no han sido posible identificar y desafortunadamente, todos los esfuerzos por aislar el complejo **3-7c** hasta el momento han resultado sin éxito.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 3.49 (*m*, 1H, H_c), 2.13 (*dd*, 1H, $^4J_{\text{H-P}} = 5.1$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz, Si_dCH_2), 1.67 (*d*, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz, Si_dCH_2), 0.94 (*s*, 3H, Si_dMe_2), 0.59 (*d*, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, Si_aMe_2), -0.15 (*s*, 3H, Si_dMe_2), -0.27 (*d*, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$ Hz, Si_aMe_2), -5.92 (*br s*, 1H, $^1J_{\text{H-Si}} = 78$ Hz, Si_aH_a), -10.36 (*dd*, 1H, $^2J_{\text{H-P}} = 116$ Hz, $^2J_{\text{H-P}} = 20.0$ Hz, H_b). **RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K):** δ 16.01 (*d*, $^2J_{\text{P-P}} = 10.2$ Hz, P), 12.94 (*d*, $^2J_{\text{P-P}} = 10.2$ Hz, P). **RMN ^1H - ^{29}Si HMQC (C_6D_6 , 298 K):** δ -44.42 (Si_a), 2.20 (Si_d).

Detección espectroscópica del complejo **3-8** en equilibrio dinámico con **3-1a** y PCy_3



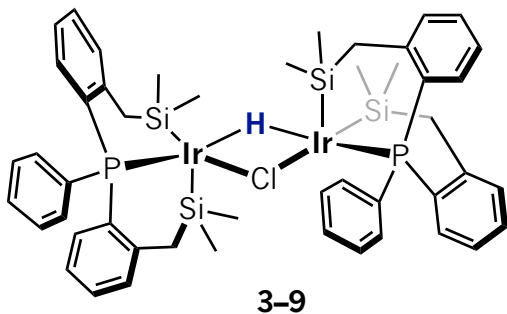
14.0 mg (0.050 mmol) de la fosfina PCy_3 son agregados a una suspensión del complejo **3-1a** (32.5 mg, 0.025 mmol) en 5 mL de THF seco bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 4 h. Posteriormente, bajo presión reducida se retira el disolvente dando lugar a un sólido amarillo. Cristales del mismo color se obtienen a través de la evaporación lenta de una disolución de CH_2Cl_2 /pentano a 235 K, los cuales son lavados con una porción de pentano frío y llevados a sequedad. El complejo **3-8** se obtiene en un rendimiento de reacción del 62 %. La estructura cristalina de **3-8** es determinada a través de la difracción de rayos-X. Al redissolver los cristales correspondiente a **3-8** en C_6D_6 se detecta la presencia de la fosfina PCy_3 libre y del complejo de partida, **3-1a**. El análisis de la RMN refiere al complejo **3-8** a menos que se indique lo contrario. **Análisis Elemental (cristales):** Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{ClIrP}_2\text{Si}_2$ (%): C, 55.27; H, 6.85. Experimental: C, 56.92; H, 6.98.

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.3 (*br s*, 1H, arom), 7.8 (*dd*, 1H, $J = 12.0$ Hz, $J = 4.0$ Hz arom **3-1**), algunos protones aromáticos de ambos complejos **3-8** y **3-1** se traslapan en la región de 7.30–6.85, 6.75 (*t*, 1H, $J = 7.6$ Hz, arom), 3.15 (*br s*, 2H, PCy_3 coordinada) 2.42 (*dd*, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.9$ Hz, SiCH_2), 2.17 (*dd*, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 4.2$ Hz, SiCH_2), el resto de los protones correspondientes a los de la PCy_3 coordinada se traslapan con los de los protones de la PCy_3 libre en la

Parte experimental

región de 0.99–2.06, 0.55 (s, 6H, SiMe₂), 0.52 (s, 6H, SiMe₂). **RMN ³¹P{¹H} (161.9 MHz, tol-*d*₈, 298 K):** δ 16.91 (*d*, ²J_{P-P} = 296 Hz, P), 0.36 (*d*, ²J_{P-P} = 296 Hz, P). **RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 148.17 (*d*, J_{C-P} = 12.0 Hz, C_{arom}), 147.64 (*d*, J_{C-P} = 12.9 Hz, C_{arom}), 136.97 (*d*, J_{C-P} = 9.6 Hz, C_{arom}), 135.10 (*d*, J_{C-P} = 10.3 Hz, C_{arom}), 132.79 (*d*, J_{C-P} = 4.4 Hz, C_{arom}), 132.19 (*d*, J_{C-P} = 7.0 Hz, C_{arom}), 131.23 (*d*, J_{C-P} = 8.9 Hz, C_{arom}), 130.94 (*dd*, J_{C-P} = 34.2 Hz, J_{C-P} = 2.0 Hz, C_{arom}), 130.57 (*d*, J_{C-P} = 2.0 Hz, C_{arom}), 130.43 (*d*, J_{C-P} = 8.1 Hz, C_{arom}), 130.23 (*d*, J_{C-P} = 2.5 Hz, C_{arom}), 129.92 (*d*, J_{C-P} = 50.8 Hz, C_{arom}), 128.63 (*d*, J_{C-P} = 10.5 Hz, C_{arom}), 125.54 (*d*, J_{C-P} = 57.2 Hz, C_{arom}), 124.57 (*d*, J_{C-P} = 8.4 Hz, C_{arom}), 38.57 (*d*, J_{C-P} = 20.4 Hz, SiCH₂), 32.54 (s, Cy₃), 32.31 (*d*, J_{C-P} = 18.1 Hz, Cy₃), 31.70 (*d*, J_{C-P} = 12.5 Hz, Cy₃), 28.06 (*d*, J_{C-P} = 9.3 Hz, Cy₃), 27.86 (*d*, J_{C-P} = 10.1 Hz, Cy₃), 27.00 (s, Cy₃), 26.57 (s, Cy₃), 7.77 (s, SiMe₂), 7.71 (s, SiMe₂). **RMN ¹H-²⁹Si HMQC (C₆D₆, 298 K):** δ 0.40.

Síntesis y caracterización del complejo 3-9

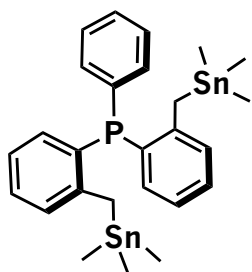


19.1 μL (0.12 mmol) de Et₃SiH son agregados a una disolución de 10 mL de tolueno seco conteniendo al complejo **3-1a** (70.6 mg, 0.056 mmol) bajo atmósfera de argón. Un cambio de una suspensión amarilla canario a una disolución rojiza libre de precipitado se observa después de reflujar la mezcla de reacción durante 45 min. Posteriormente, bajo presión reducida se remueven los volátiles dando lugar a un residuo anaranjado, el cual es lavado con dos porciones de

pentano frío y secado. El complejo **3-9** se obtiene en un rendimiento de reacción del 80 %. Cristales amarillos crecen a través de la evaporación lenta de una disolución concentrada de C₆D₆. La estructura cristalina es determinada por difracción de rayos-X. **3-9** es insoluble en acetonitrilo y pentano; y soluble en benceno y tolueno. **Análisis Elemental:** Calculado para C₄₈H₅₉ClIr₂P₂Si₄ (%): C, 46.87; H, 4.83. Experimental: C, 47.52; H, 5.02.

RMN ¹H (600 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8.1 (br s, 2H, arom), 7.13–6.70 (*m*, 24H, arom), 2.49 (br s, 2H, SiCH₂), 2.32 (*d*, 2H, ²J_{H-H} = 13.3 Hz, SiCH₂), 2.20 (*d*, 2H, ²J_{H-H} = 13.0 Hz, SiCH₂), 1.86 (*d*, 2H, ²J_{H-H} = 13.3 Hz, SiCH₂), 0.89 (s, 6H, SiMe₂), 0.44 (s, 6H, SiMe₂), 0.24 (s, 6H, SiMe₂), 0.15 (s, 6H, SiMe₂), -3.63 (*t*, ²J_{H-P} = 50.3 Hz, 1H, IrHlr). **RMN ³¹P{¹H} (243.0 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ -15.17 (s). **RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, C₆D₆, 298 K):** δ 149.04 (s, C_{arom}), 147.26 (s, C_{arom}), 132.45 (s, C_{arom}), 131.91 (*d*, J_{C-P} = 52.3 Hz, C_{arom}), 131.52 (s, C_{arom}), 131.08 (s, C_{arom}), 131.00 (s, C_{arom}), 130.66 (s, C_{arom}), 130.51 (s, C_{arom}), 125.17 (*d*, J_{C-P} = 54.3 Hz, C_{arom}), 124.94 (s, C_{arom}), 124.72 (s, C_{arom}), 31.67 (s, SiCH₂), 28.93 (s, SiCH₂), 10.56 (s, SiMe₂), 7.70 (s, SiMe₂), 7.27 (s, SiMe₂), 5.91 (s, SiMe₂). **RMN ¹H-²⁹Si HMQC (C₆D₆, 298 K):** δ 11.80 (SiMe₂), 3.51 (SiMe₂).

Síntesis y caracterización del ligando L2



L2

2.1 mL de TMEDA (13.8 mmol) son agregados a una disolución de 30 mL de hexano conteniendo a la fosfina $\text{PhP}\{(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\}_2$ (2.0 g, 6.9 mmol), seguida de la adición de *n*BuLi (13.8 mmol) previamente titrado gota a gota a 273 K. Al termino de 20 h de agitación, la mezcla de reacción se enfría a 195 K y se añade una disolución de hexano conteniendo 2.8 g de ClSnMe_3 (14.4 mmol). Inmediatamente después de agregar el organoestaño el color de la reacción cambia de anaranjada a una disolución turbia de color blanca. Posteriormente la mezcla de reacción se deja que tome la temperatura ambiente y se agita por un periodo de 12 h. Los volátiles se evaporan bajo presión reducida. El

producto que resulta es redisoluto en 50 mL de hexano y se transfiere a una columna de silica via cánula. Del filtrado se remueven los volátiles dando lugar a un sólido blanco correspondiente a **L2** en un rendimiento de reacción del 80 %. Cristales incoloros crecen a 298 K de una disolución de hexano a través de la evaporación lenta del disolvente. La estructura cristalina de **L2** es determinada por difracción de rayos-X.

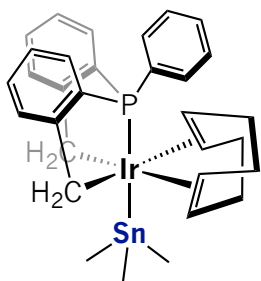
RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6): 7.45 (*td*, $^3J_{\text{H-P}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 1.6$ Hz, 2 H_{arom}), 7.03 (*m*, 9 H_{arom}), 6.80 (*td*, $^3J_{\text{H-P}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, 2 H_{arom}), 2.67 (*d*, $^2J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, $^2J_{\text{H-Sn}} = 63.2$ Hz, 2H, SnCH₂), 2.48 (*dd*, $^2J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.4$ Hz, $^2J_{\text{H-Sn}} = 32.8$ Hz, 2H, SnCH₂), 0.11 (*s*, $^2J_{\text{H-Sn}} = 52.4$ Hz, 18H, SnCH₃).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, C_6D_6): -21.19 (*s*). **RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, C_6D_6):** -2.38 (*s*). **RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.5 MHz, C_6D_6):** 148.53 (*s*, $J_{\text{C-Sn}} = 40.2$ Hz, C_{arom}), 148.27 (*s*, $J_{\text{C-Sn}} = 39.2$ Hz, C_{arom}), 136.99 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 9.4$ Hz, C_{arom}), 134.72 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 19.6$ Hz, C_{arom}), 134.01 (*s*, $J_{\text{C-Sn}} = 12.0$ Hz, C_{arom}), 132.54 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 9.3$ Hz, C_{arom}), 129.21 (*s*, $J_{\text{C-Sn}} = 13.0$ Hz, C_{arom}), 129.04 (*s*, C_{arom}), 129.0 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 7.0$ Hz, C_{arom}), 128.37 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 4.7$ Hz, C_{arom}), 124.45 (*s*, $J_{\text{C-Sn}} = 15.0$ Hz, C_{arom}), 21.12 (*d*, $^3J_{\text{C-P}} = 22.5$ Hz, $J_{\text{C-119Sn}} = 304$ Hz, $J_{\text{C-117Sn}} = 259$ Hz, SnCH₂), -8.57 (*d*, $^5J_{\text{C-P}} = 3.8$ Hz, $J_{\text{C-119Sn}} = 327$ Hz, $J_{\text{C-117Sn}} = 313$ Hz, SnCH₃). **MS (CI+):** *m/z*: (617 [M+H]⁺, 30 %), (601 [M-CH₃]⁺, 100 %), (453 [M-SnMe₃]⁺, 18 %).

Síntesis y caracterización del complejo 3-10

55.0 mg (0.089 mmol) del ligando **L2** se añaden a una disolución de 2 mL de benceno seco conteniendo al precursor metálico $\{\text{IrCl}(\text{COD})\}_2$ (30.0 mg, 0.044 mmol). Al termino de 3 horas de agitación se obtiene una disolución ligeramente amarilla. Después de remover los volátiles y lavar con pentano se obtiene un producto correspondiente al complejo **3-10** en un rendimiento de reacción del 63 %. Cristales de color amarillo crecen de una disolución benceno/pentano a temperatura ambiente. La estructura cristalina del complejo **3-10** es determinada por difracción de rayos-X.

Parte experimental



3-10

^1H (400 MHz, C_6D_6): 7.53 (*pseudo t*, $J_{\text{H-P}}$ 8.4 Hz, 2H_{arom}), 7.43 (*t*, $J_{\text{H-P}}$ 7.2 Hz, 2H_{arom}), 7.21 (*d*, $J_{\text{H-P}}$ 7.2 Hz, 2H_{arom}), 7.13 (*d*, $J_{\text{H-P}}$ 8.8 Hz, 2H_{arom}), 7.02 (*t*, $J_{\text{H-P}}$ 8.0 Hz, 2H_{arom}), 6.87 (*d*, $J_{\text{H-P}}$ 7.6 Hz, 3H_{arom}), 6.87 (*d*, $J_{\text{H-P}}$ 7.6 Hz, 3H_{arom}), 2.59 (*dd*, $^3J_{\text{H-P}}$ 12.4 Hz, $^2J_{\text{H-H}}$ 3.6 Hz, 2H, IrCH₂), 2.50 (*dd*, $^3J_{\text{H-P}}$ 15.6 Hz, $^2J_{\text{H-H}}$ 3.2 Hz, 2H, IrCH₂), 3.36 (*t*, $^4J_{\text{H-P}}$ 7.2 Hz, 2H, CH₂COD), 3.20 (*d*, $^3J_{\text{H-P}}$ 16.0 Hz, 2H, CHCOD), 2.96 (*t*, 2H, CH₂COD), 1.86 (*t*, $^4J_{\text{H-P}}$ 7.2 Hz, 2H, CH₂COD), 1.30 (*m*, 4H, CHCOD/CH₂COD), 0.68 (*s*, $^2J_{\text{H-Sn}}$ 36.0 Hz, 9H, SnCH₃). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, C_6D_6):** 63.24 (*s*, $^2J_{\text{P-}^{119}\text{Sn}}$ 1109 Hz, $^2J_{\text{P-}^{117}\text{Sn}}$ 1062 Hz). **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, C_6D_6):** -66.16 (*d*, $^2J_{\text{Sn-P}}$ 1109 Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.5 MHz, C_6D_6):** 162.66 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 85.0 Hz, C_{arom}), 136.55 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 111.9 Hz, C_{arom}), 135.17 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 79.5 Hz, C_{arom}), 134.13 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 20.11 Hz, C_{arom}), 130.86 (*s*, C_{arom}), 130.59 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 14.4 Hz, C_{arom}), 130.58 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 5.3 Hz, C_{arom}), 130.43 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 4.5 Hz, C_{arom}), 128.68 (*s*, C_{arom}), 125.77 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 13.0 Hz, C_{arom}), 75.04 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 6.3 Hz, CHCOD), 68.19 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 6.8 Hz, CHCOD), 33.54 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 2.9 Hz, CH₂COD), 29.66 (*d*, $J_{\text{C-Sn}}$ 6.2 Hz, CH₂COD), 12.98 (*d*, $J_{\text{C-P}}$ 7.4 Hz, IrCH₂), -8.39 (*d*, $^3J_{\text{C-P}}$ 10.8 Hz, SnCH₃).

VII. Apéndice



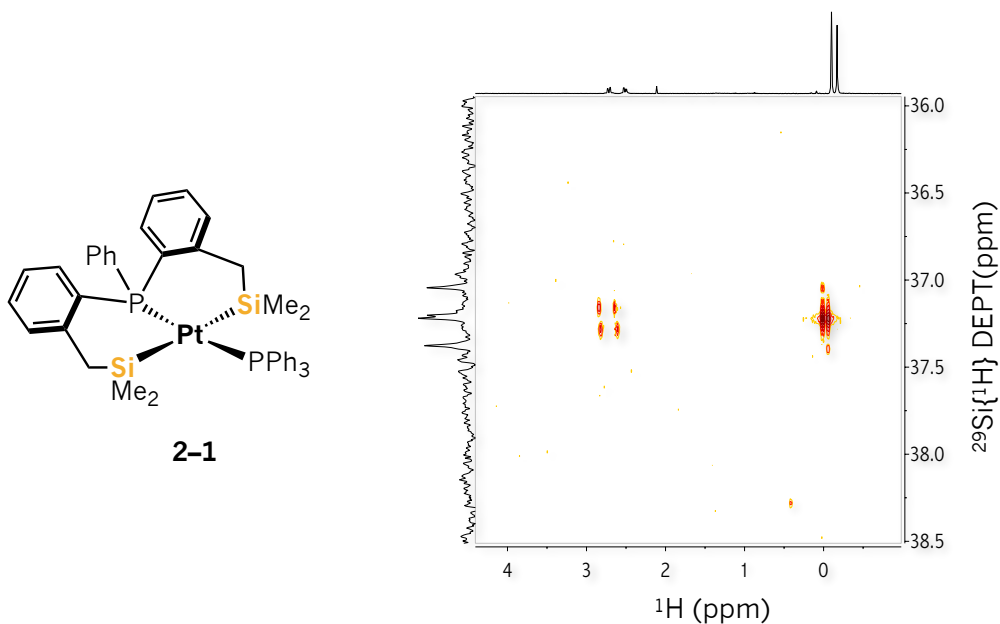


Figura 2A.1. Espectro de RMN de 2D ¹H-²⁹Si HMQC (C₆D₆, 298 K) correspondiente al complejo **2-1**.

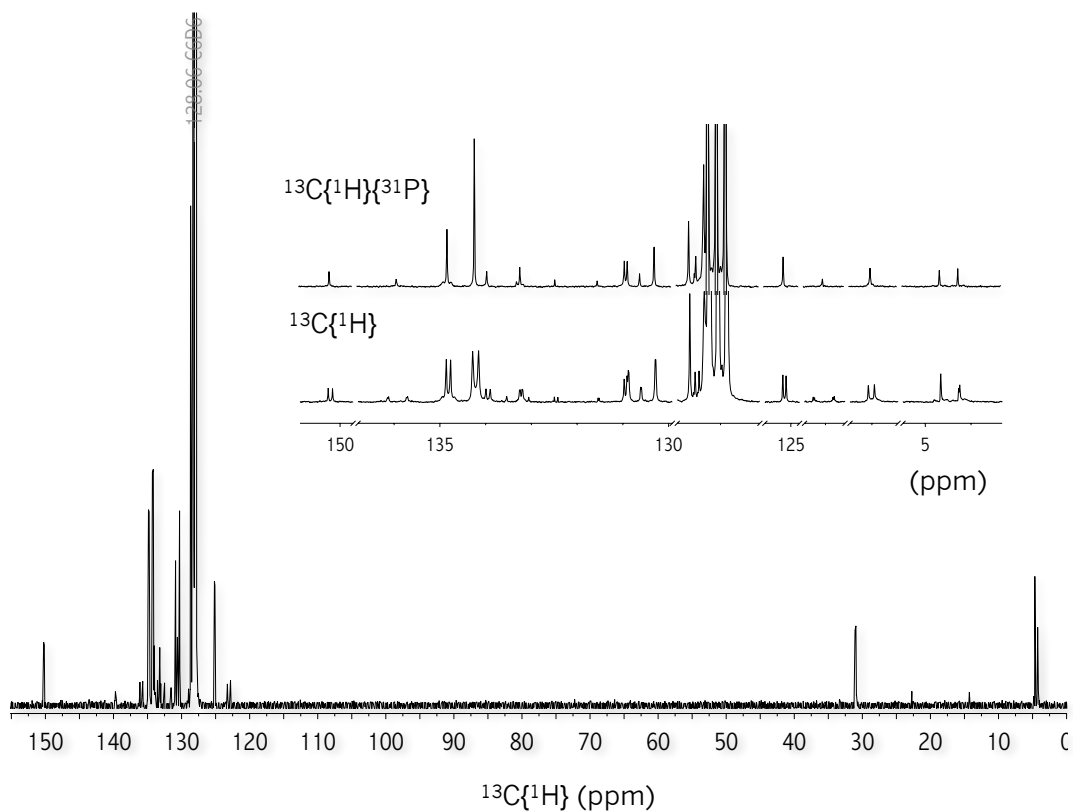


Figura 2A.2. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (125.8 MHz, 298 K, C₆D₆) correspondiente al complejo **2-1**. Ampliaciones de las señales observadas en los espectros de RMN de ¹³C{¹H} y ¹³C{¹H}{³¹P}.

Apéndice

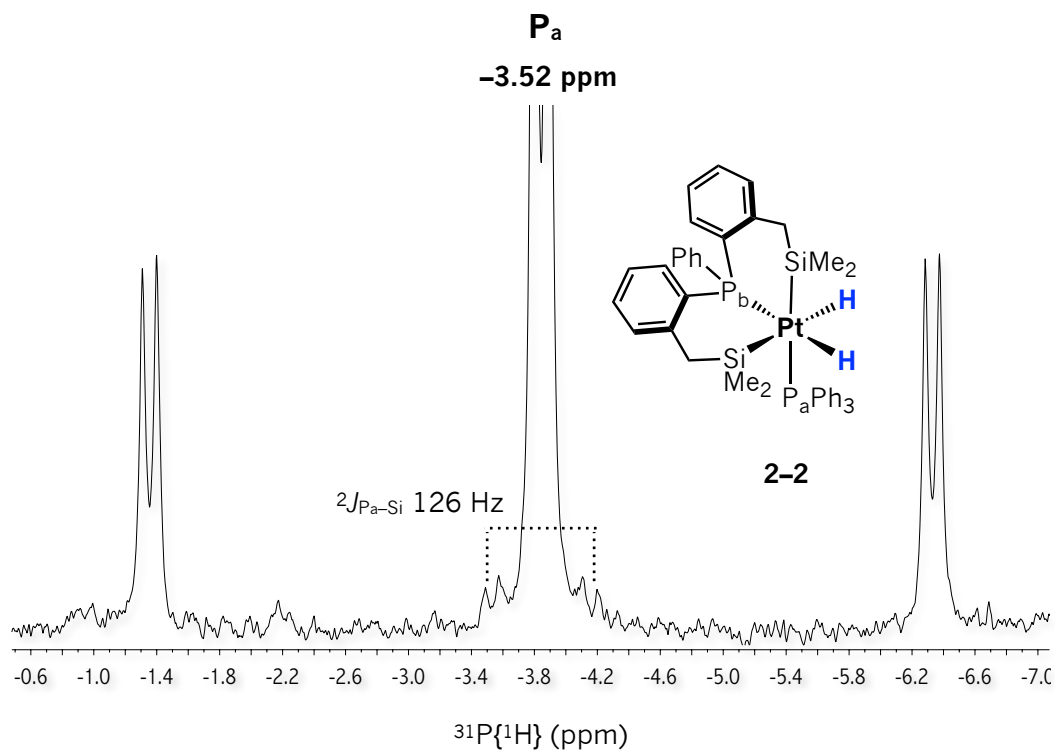


Figura 2A-3. Ampliación del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.4 MHz, 298 K, $\text{tol-}d_8$) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de H_2 en $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del complejo **2-2**. Se enfatiza la constante de acoplamiento $^2J_{\text{P}_a\text{-Si}} = 126 \text{ Hz}$.

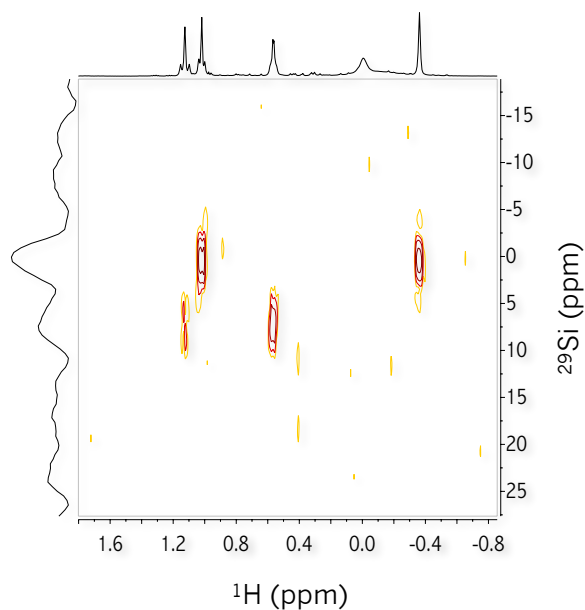


Figura 2A-4. Espectro de RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC medido a 213 K en disolución de $\text{tol-}d_8$ correspondiente al complejo **2-2**.

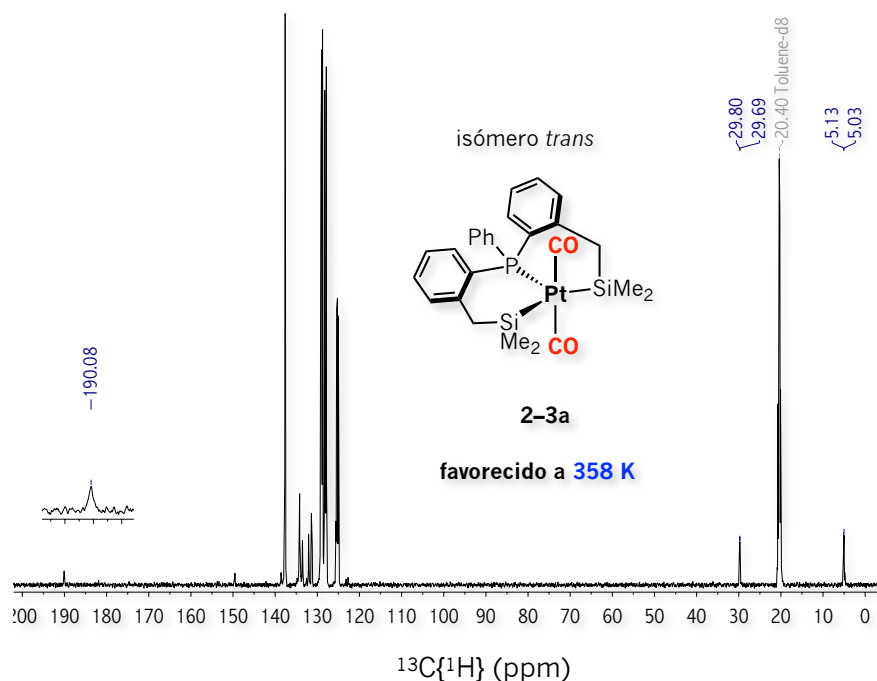


Figura 2A.5. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (125.8 MHz, 358 K, tol-*d*₈) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en tol-*d*₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**.

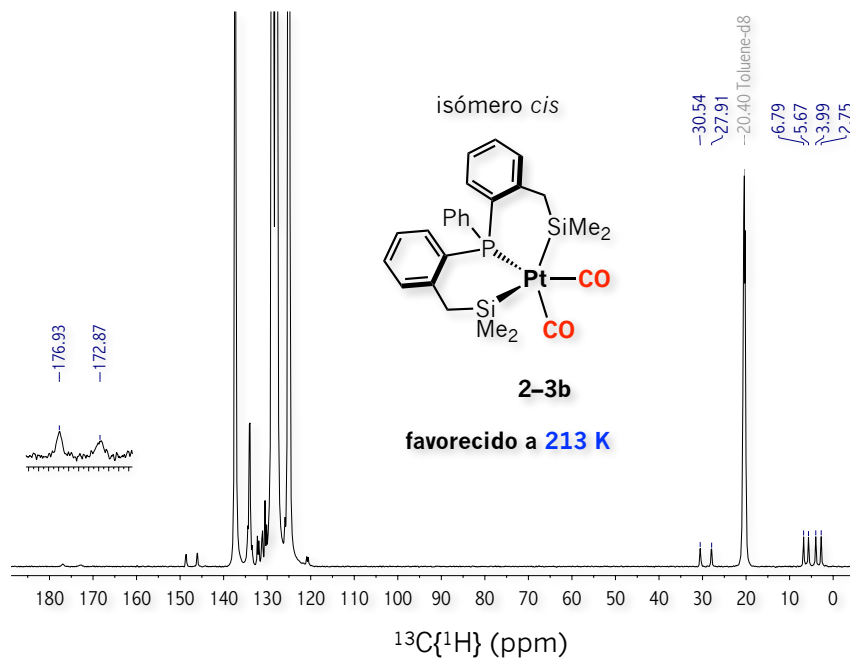


Figura 2A.6. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} (125.8 MHz, 213 K, tol-*d*₈) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en tol-*d*₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**.

Apéndice

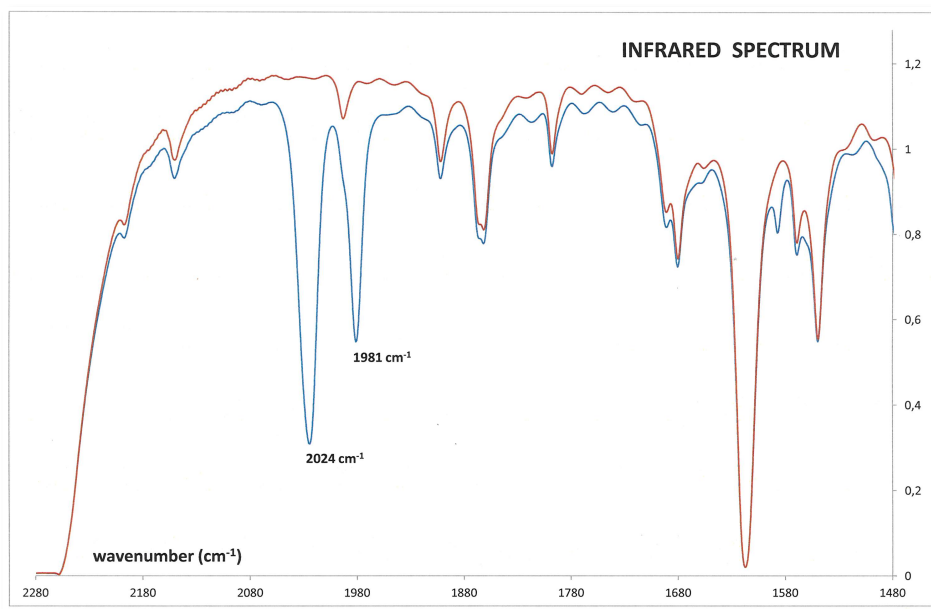


Figura 2A.7. Espectro IR-ATR medido a 298 K en disolución de C₆D₆ correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 1 atm de CO (espectro azul). El espectro rojo corresponde al del disolvente, C₆D₆.

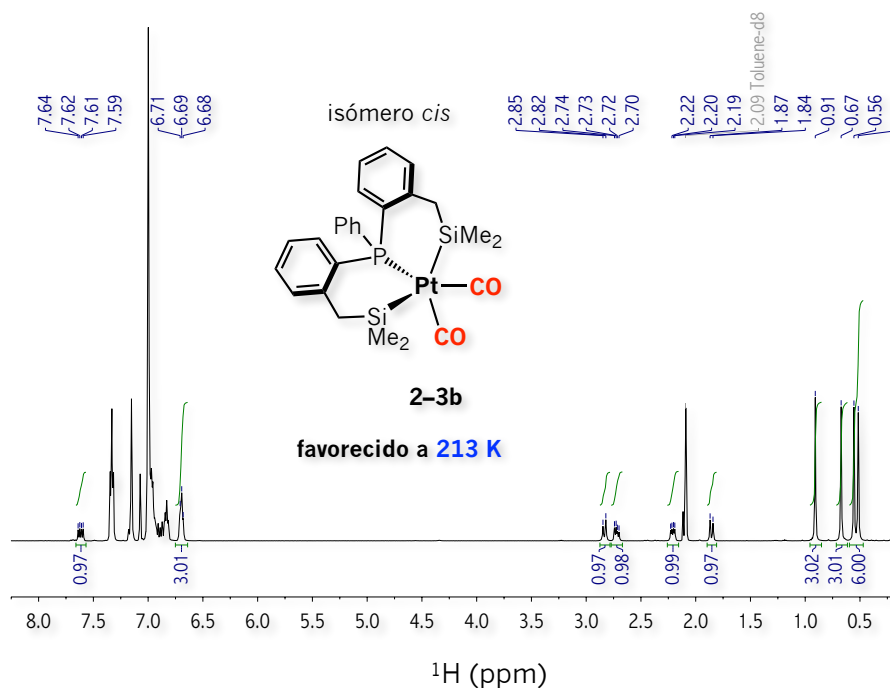


Figura 2A.8. Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, 213 K, tol-d₈) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en tol-d₈ llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**.

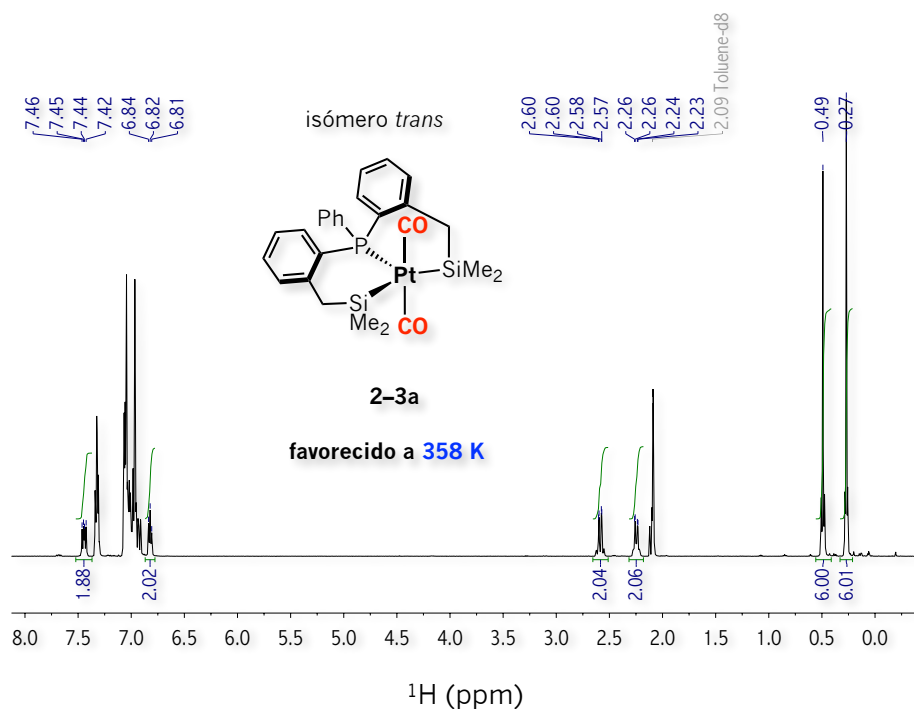


Figura 2A.9. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, 358 K, tol- d_8) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** frente a 3 atm de CO en tol- d_8 llevada a cabo en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica de la isomerización *cis/trans* **2-3b/2-3a**.

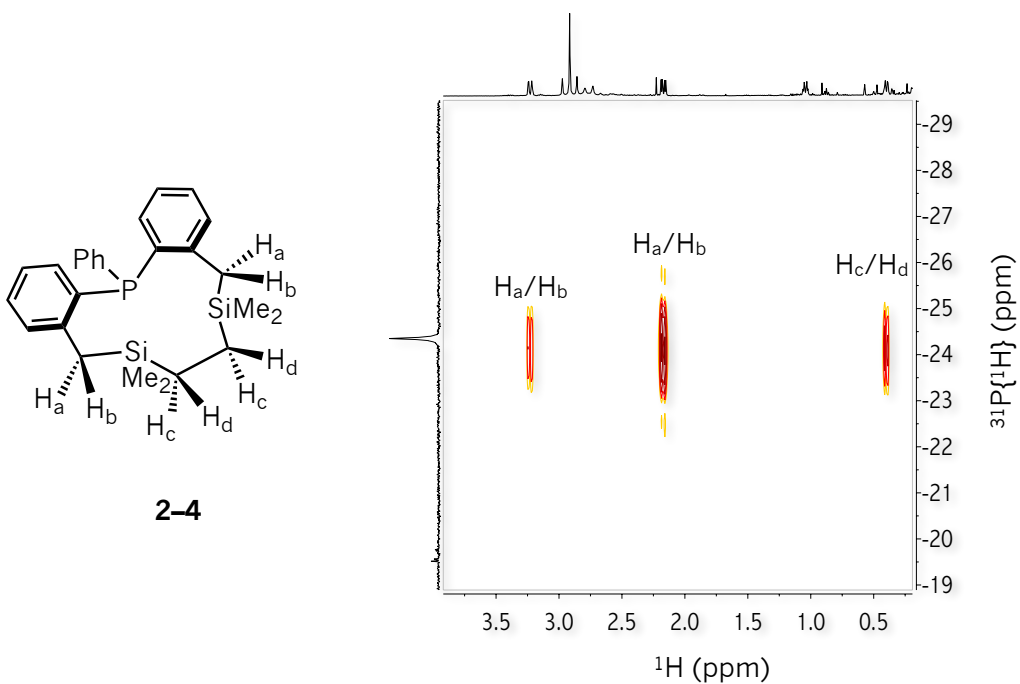


Figura 2A.10. Espectro de RMN de 2D $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - ^1H HMBC (C_6D_6 , 298 K) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** en disolución de C_6D_6 frente a 3 atm de etileno en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del compuesto **2-4**.

Apéndice

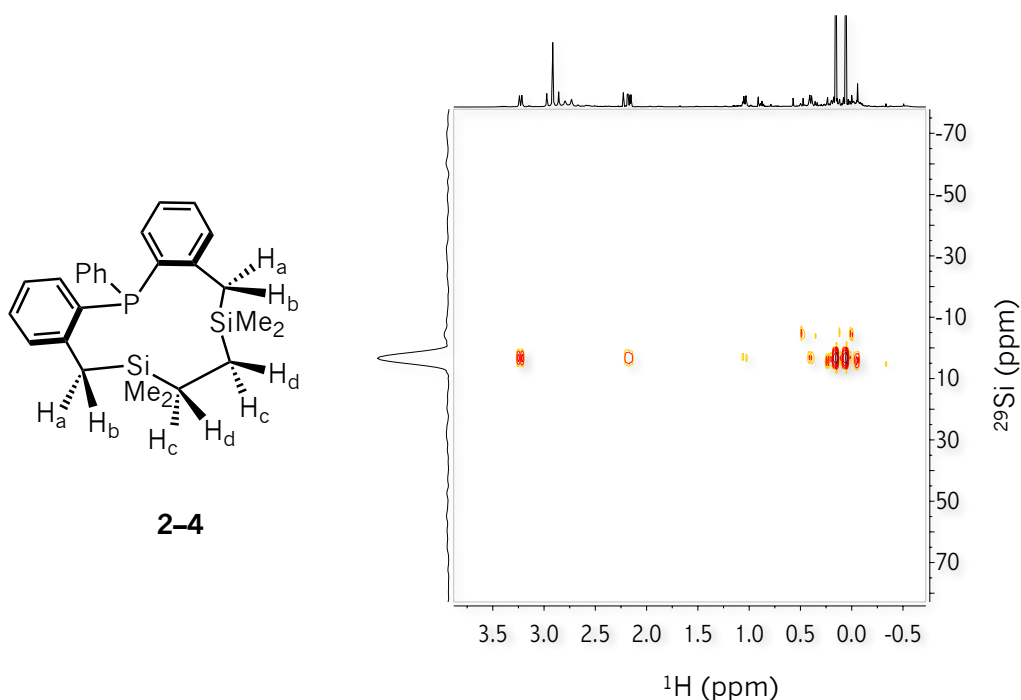


Figura 2A.11. Espectro de RMN de 2D ^{29}Si - ^1H HMQC (C_6D_6 , 298 K) correspondiente a la reacción del complejo **2-1** en disolución de C_6D_6 frente a 3 atm de etileno en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del compuesto **2-4**.

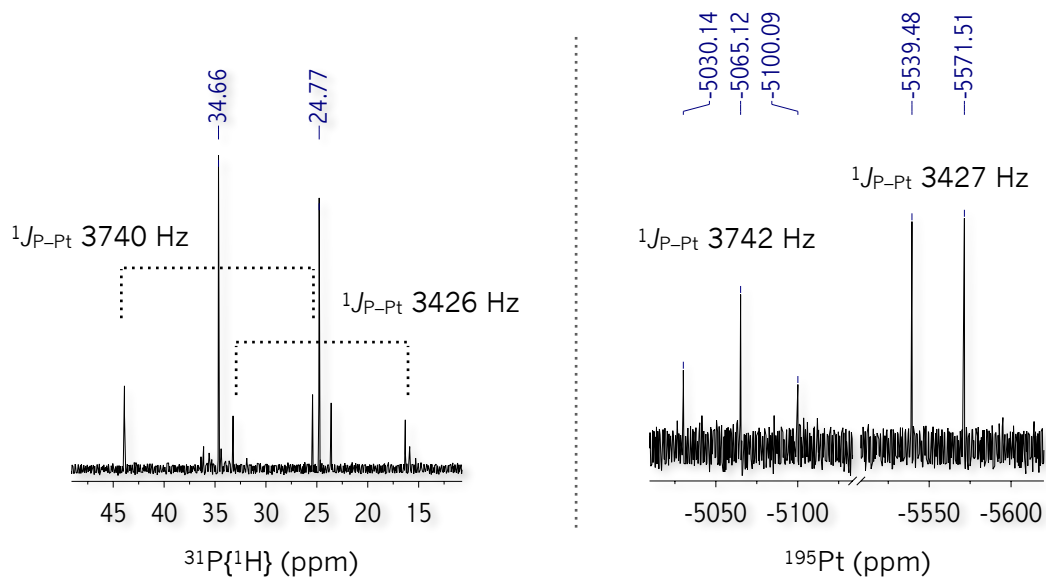


Figura 2A.12. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.4 MHz) (izquierda) y ^{195}Pt (107.5 MHz) (derecha) tomados en C_6D_6 a 298 K, correspondientes a los complejos $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)]$ detectados en la reacción de **2-1** frente a 3 atm de etileno en un tubo de RMN de presión.

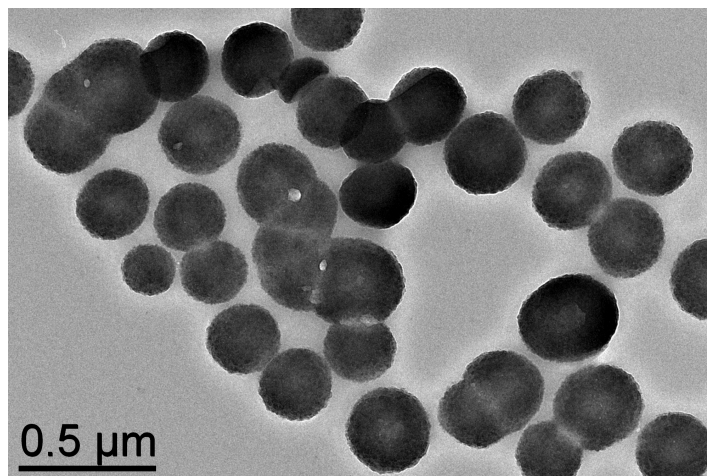


Figura 2A.13. Análisis por TEM de la mezcla de reacción del complejo **2-1** frente a un exceso de HBpin después de calentar por 8h a 403 K en disolución de toI-d₈.

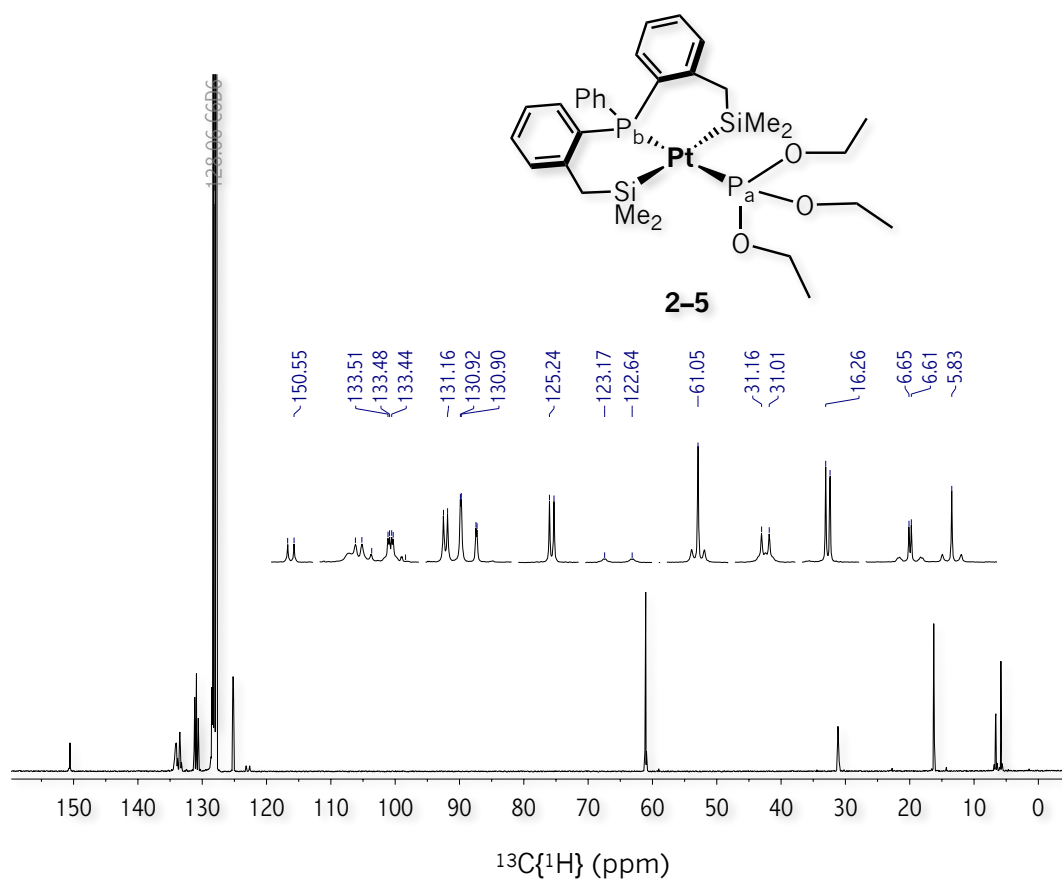


Figura 2A.14. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **2-5**.

Apéndice

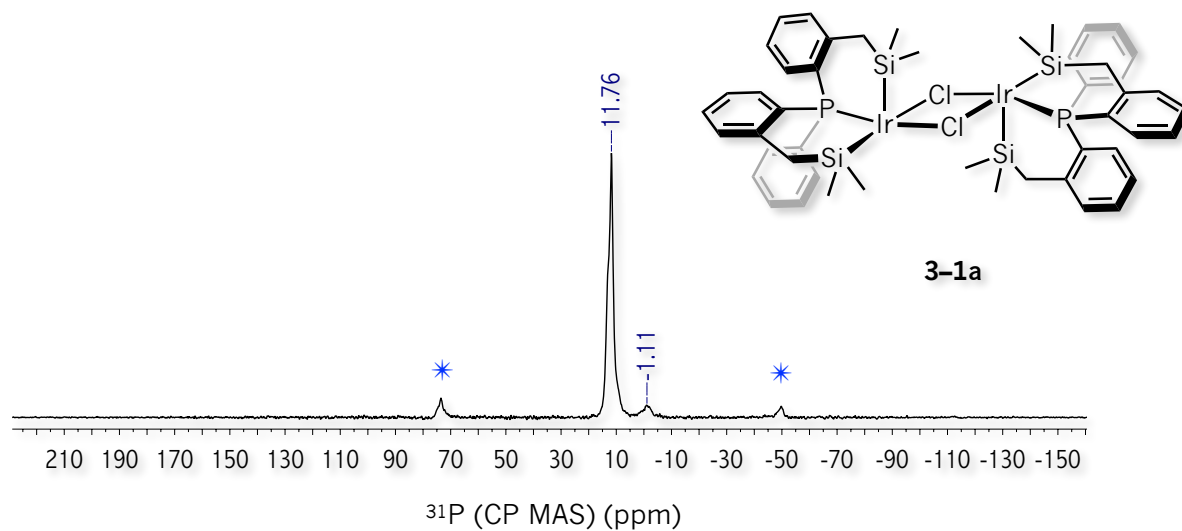


Figura 3A.1 RMN de ^{31}P (CP MAS) (sonda: 4mm, $V_r = 10\text{kHz}$) correspondiente al complejo **3-1a**.

* Bandas laterales.

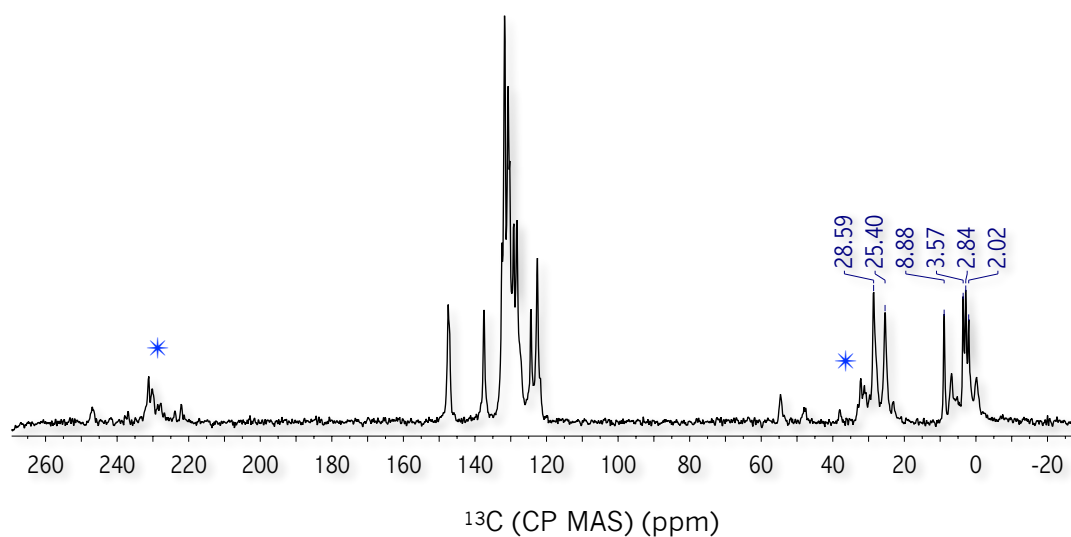


Figura 3A.2 RMN de ^{13}C (CP MAS) (sonda: 4mm, $V_r = 10\text{kHz}$) correspondiente al complejo **3-1a**.

* Bandas laterales.

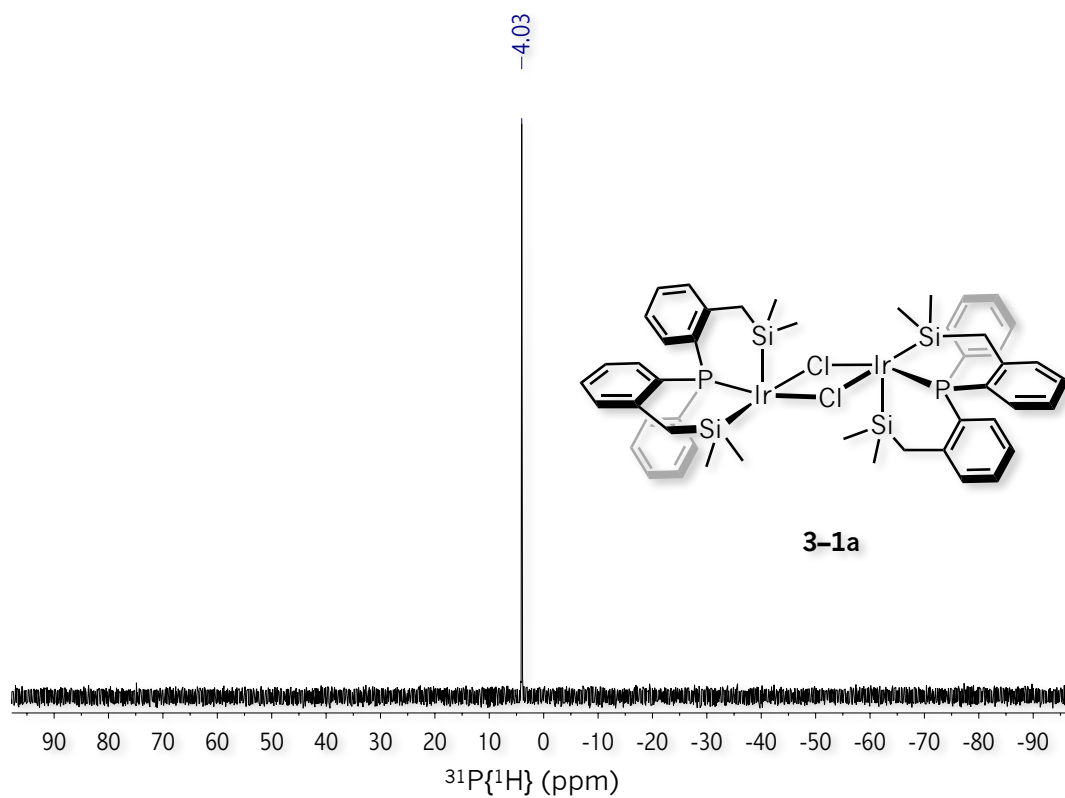


Figura 3A.3 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-1a**.

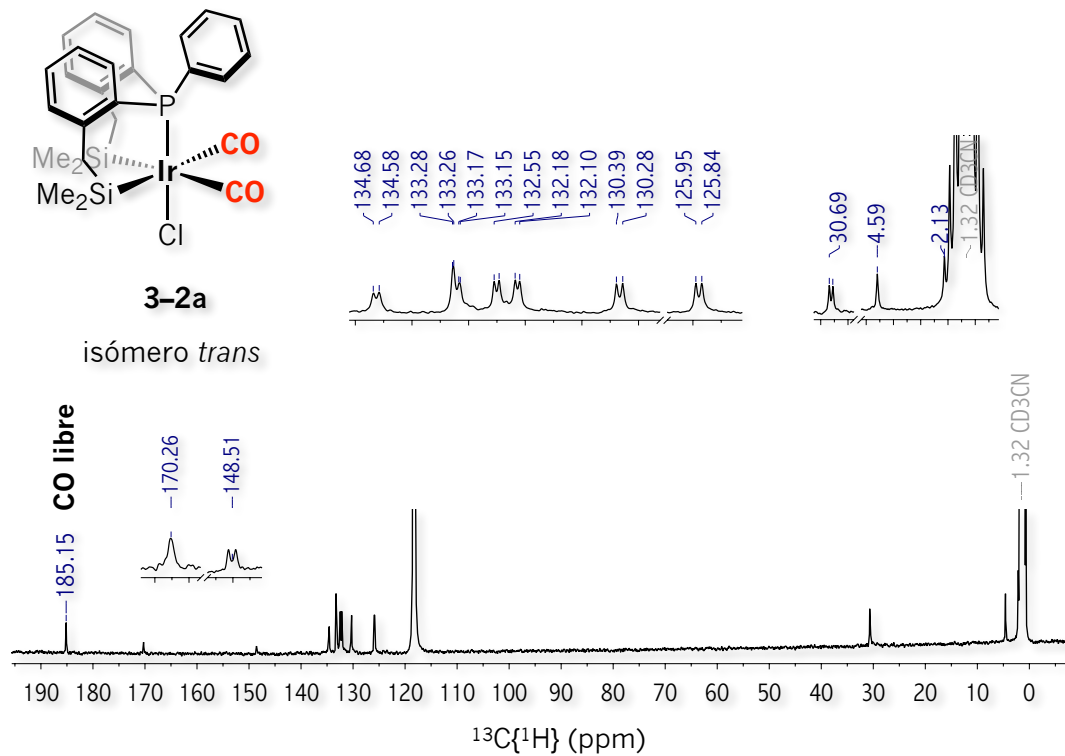
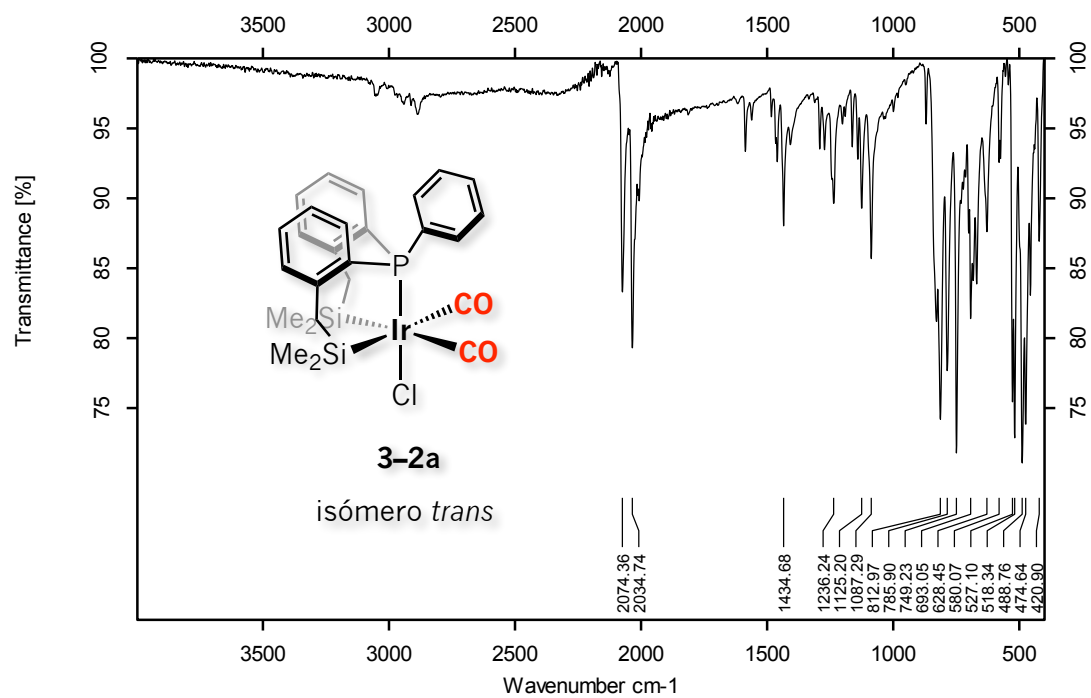


Figura 3A.4 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, CD_3CN) correspondiente al complejo **3-2a**.

Apéndice



SAMPLE SCANS : 24
DATE : 21/03/2018
TIME : 13:48:59

SAMPLE : occ100
TECHNIQUE : Instrument type and / or accessory
USER : Default

Figura 3A.5 Espectro de IR-ATR correspondiente al complejo **3-2a**.

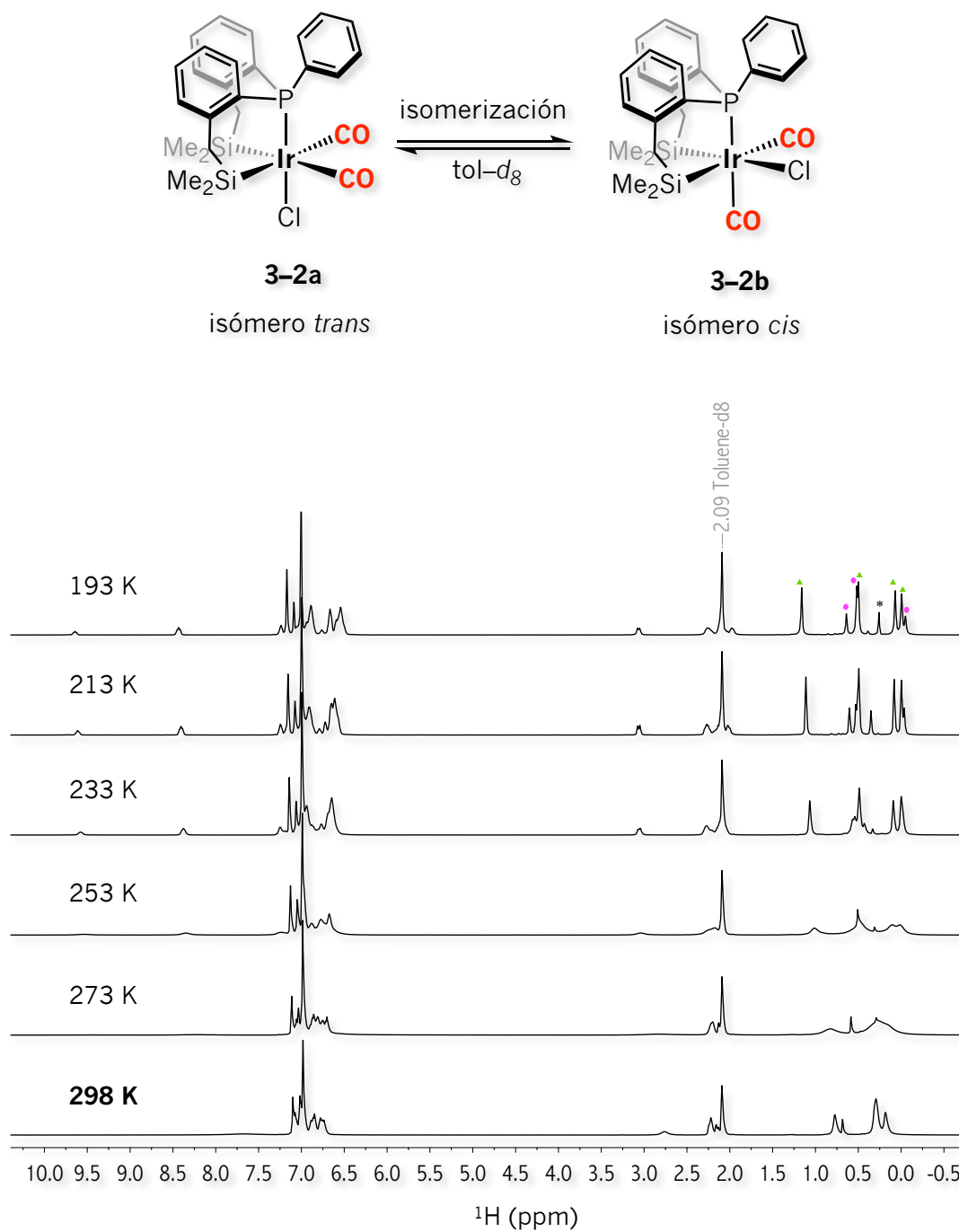


Figura 3A.6 RMN de ^1H (500 MHz, $\text{tol-}d_8$) a diferentes temperaturas correspondiente al proceso de isomerización *cis/trans* 3-2b/3-2a. \blacktriangle 3-2a. \bullet 3-2b. * grasa.

Apéndice

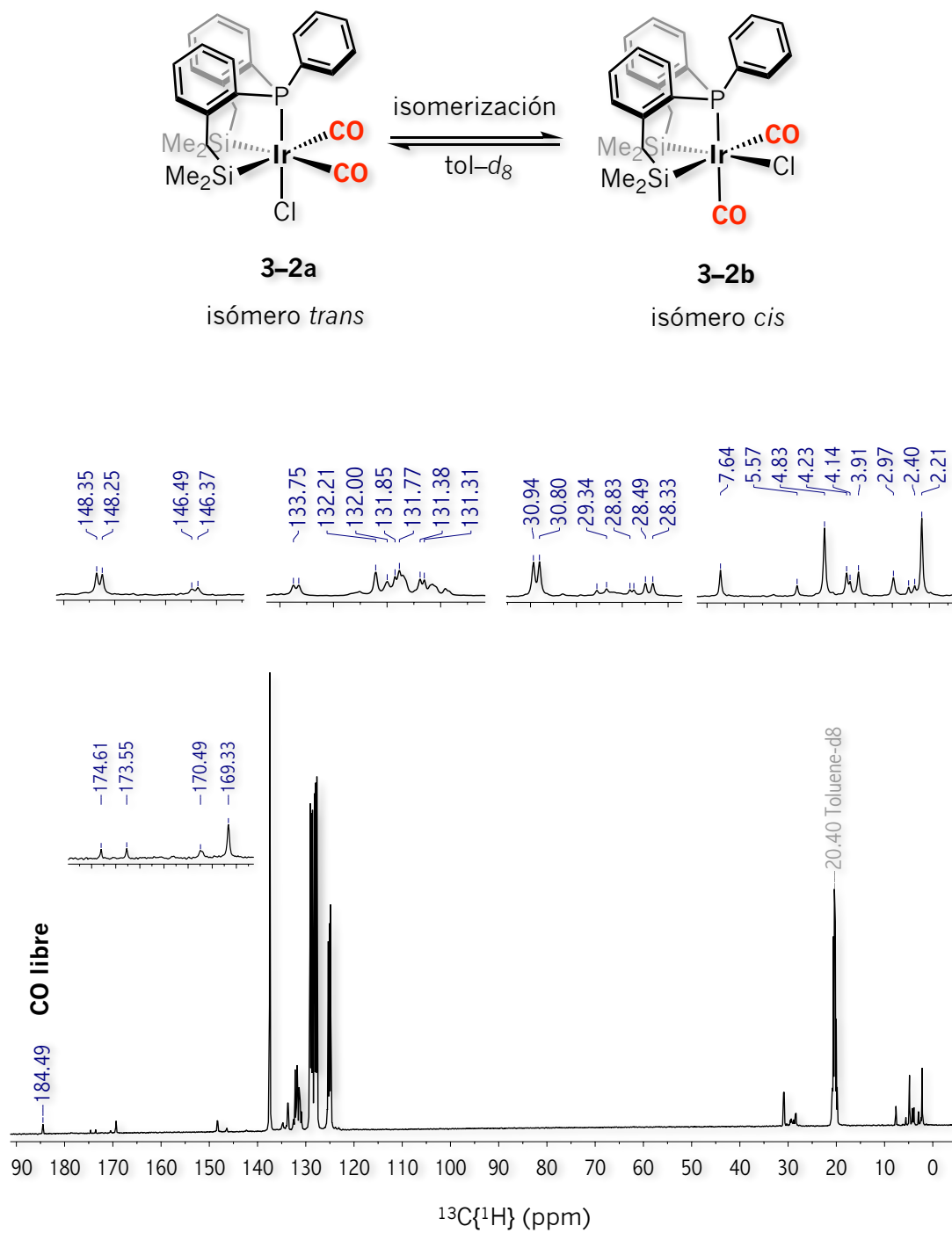


Figura 3A.7 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, tol- d_8) correspondiente al proceso de isomerización *cis/trans* 3-2b/3-2a.

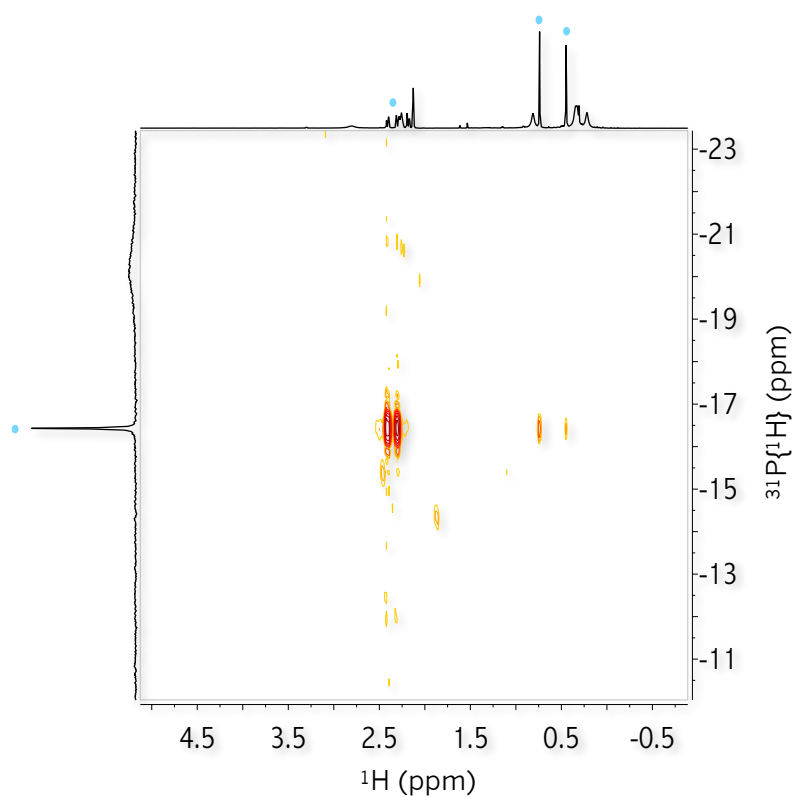
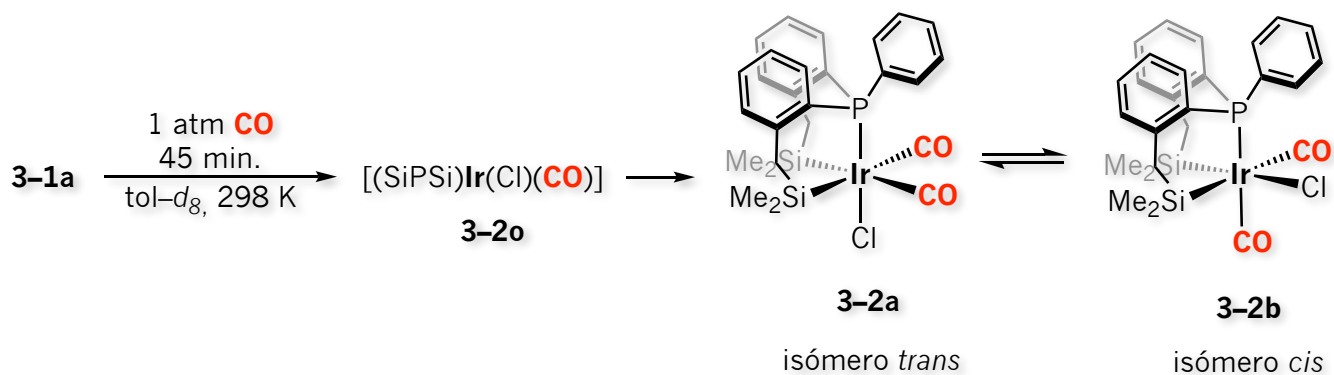


Figura 3A.8 RMN de 2D HMQC $^1\text{H}-^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (298 K, $\text{tol-}d_8$) correspondiente a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del intermediario **3-2o** y los complejos *cis/trans* **3-2b** y **3-2a**. • **3-2o**.

Apéndice

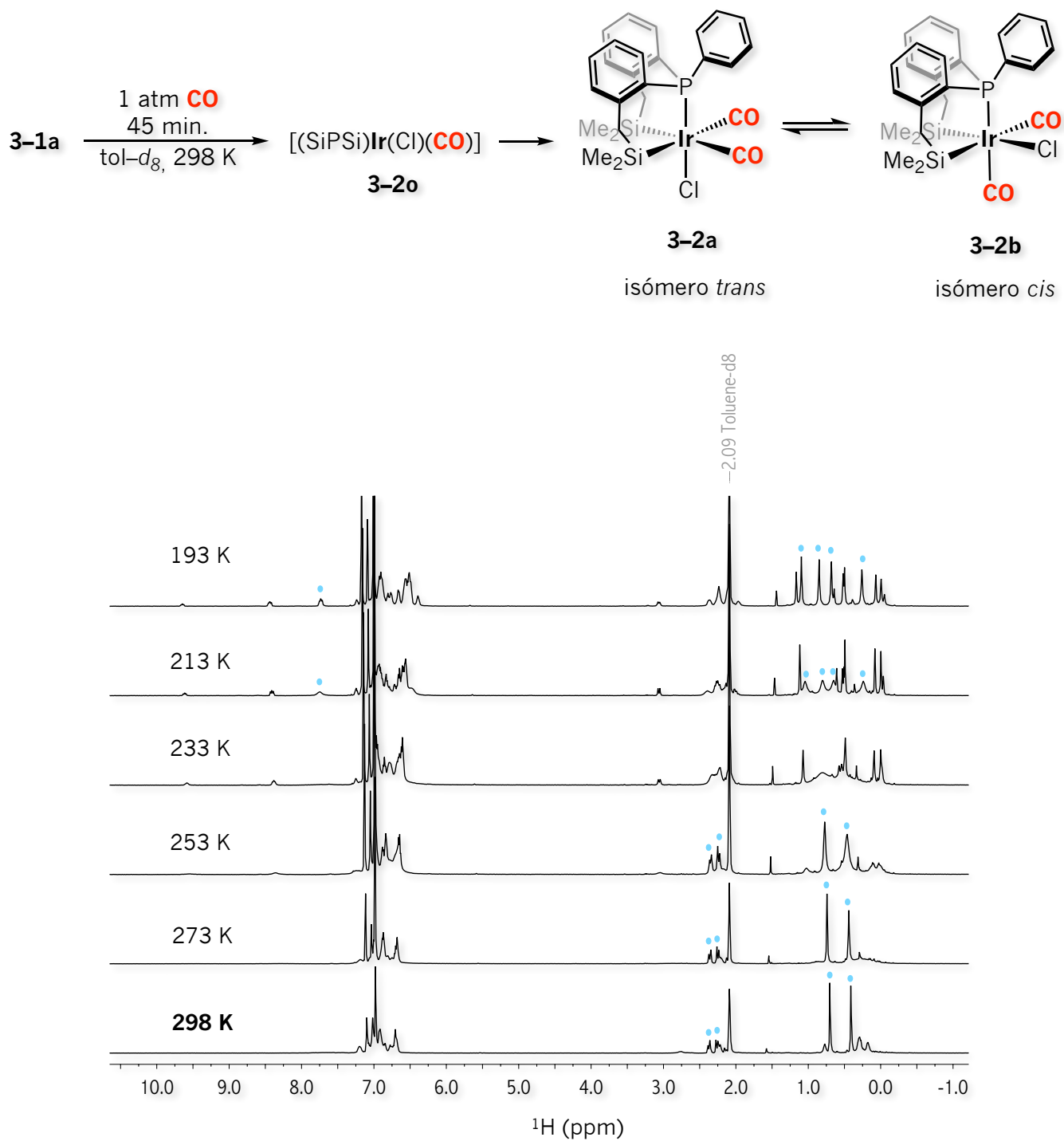


Figura 3A.9 RMN de ^1H (500 MHz, $\text{tol-}d_8$) a diferentes temperaturas correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del intermediario **3-2o** y los complejos *cis/trans* **3-2b** y **3-2a**. • **3-2o**.

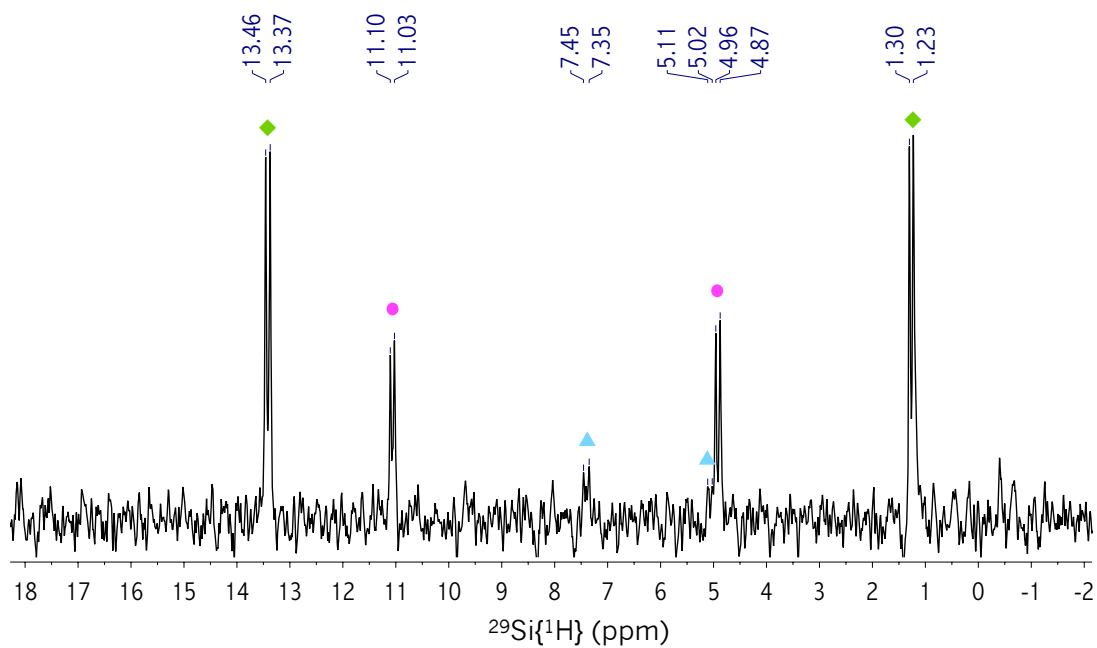
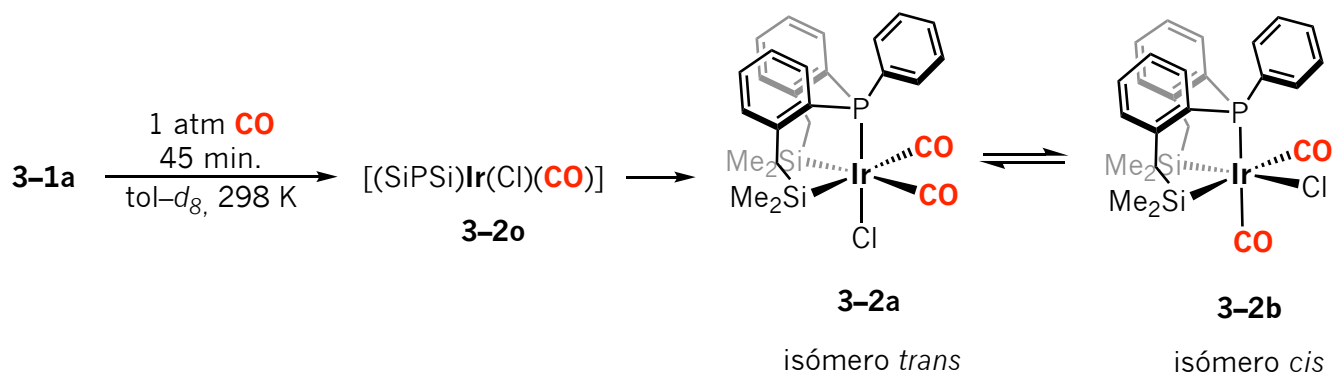


Figura 3A.10 RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT (119.2 MHz, $\text{tol-}d_8$, 193 K) correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de $\text{tol-}d_8$ en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del intermediario **3-2o** y los complejos *cis/trans* **3-2b** y **3-2a**. ◆ **3-2a** ● **3-2b** ▲ Intermediario de reacción **3-2o**.

Apéndice

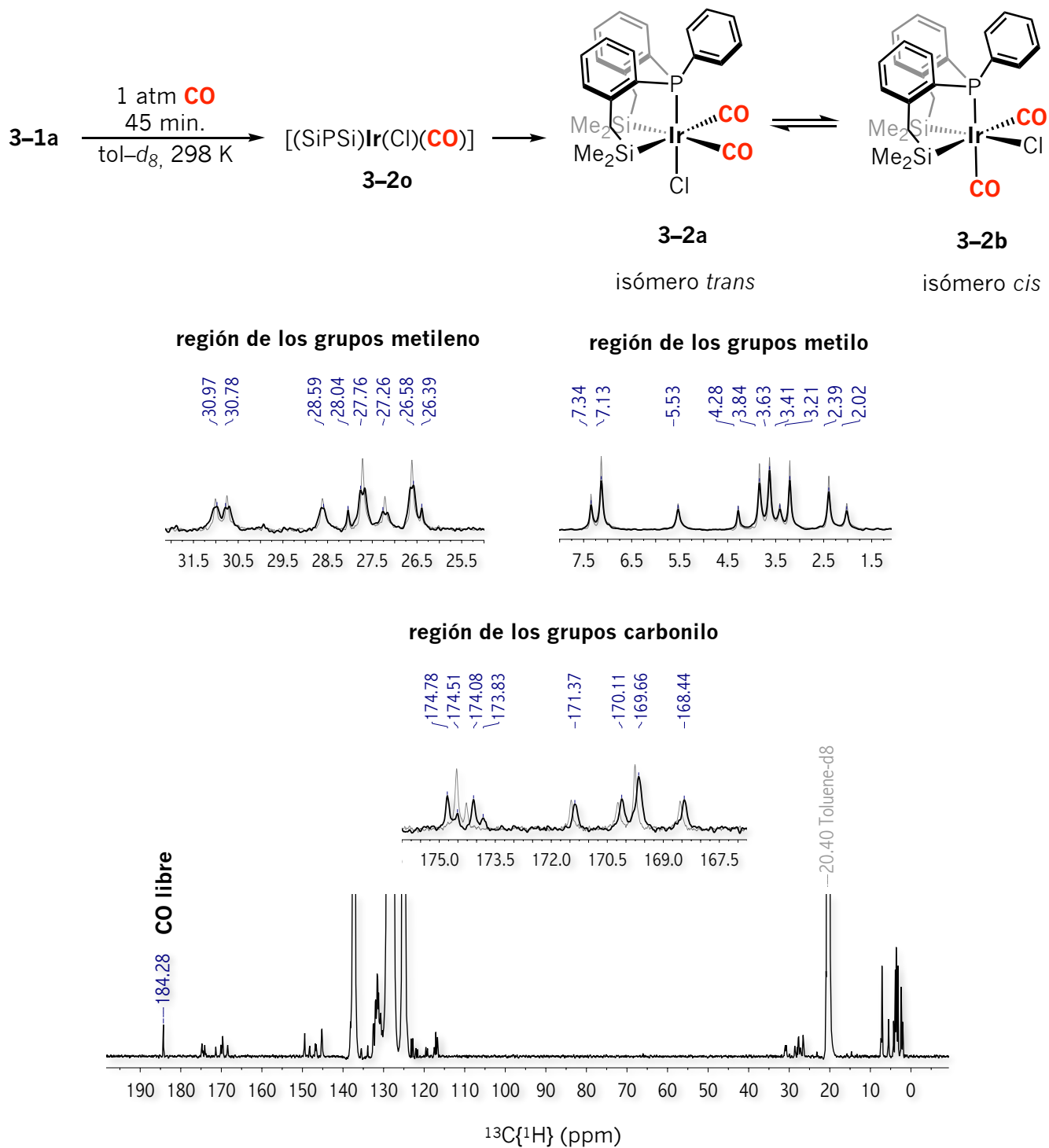


Figura 3A.11 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (151.0 MHz, 193 K, tol- d_8) y ampliaciones de algunas regiones correspondientes a la reacción “*in situ*” del complejo **3-1a** frente a 1 atm de CO en disolución de tol- d_8 en un tubo de RMN de presión. Detección espectroscópica del intermediario **3-2o** y los complejos *cis/trans* **3-2b** y **3-2a**.

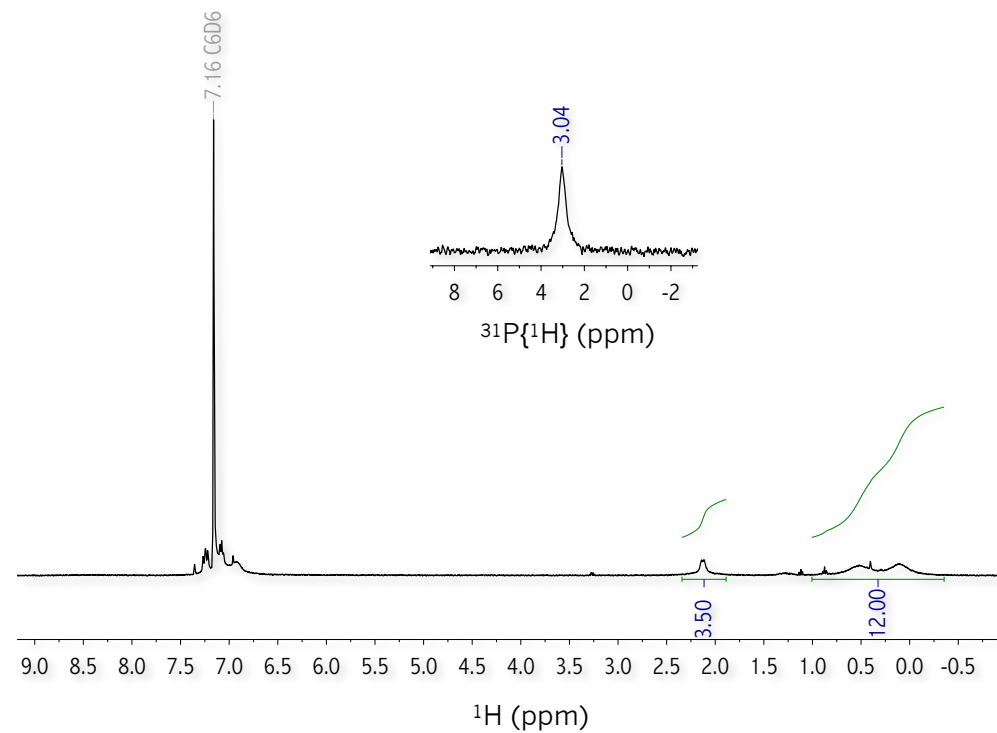


Figura 3A.12 RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo $[(\text{SiPSi})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})]$ **3-2o**.

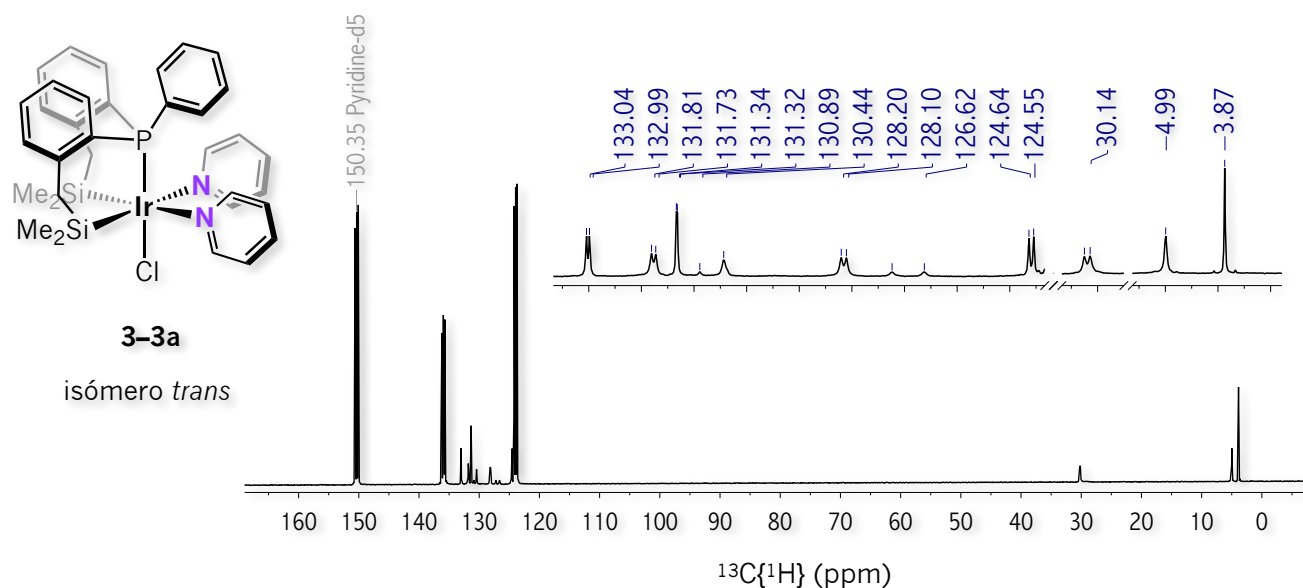


Figura 3A.13 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, piridina- d_5) correspondiente a la reacción de **3-1a** en disolución de piridina- d_5 a 298 K. Detección espectroscópica de **3-3a**.

Apéndice

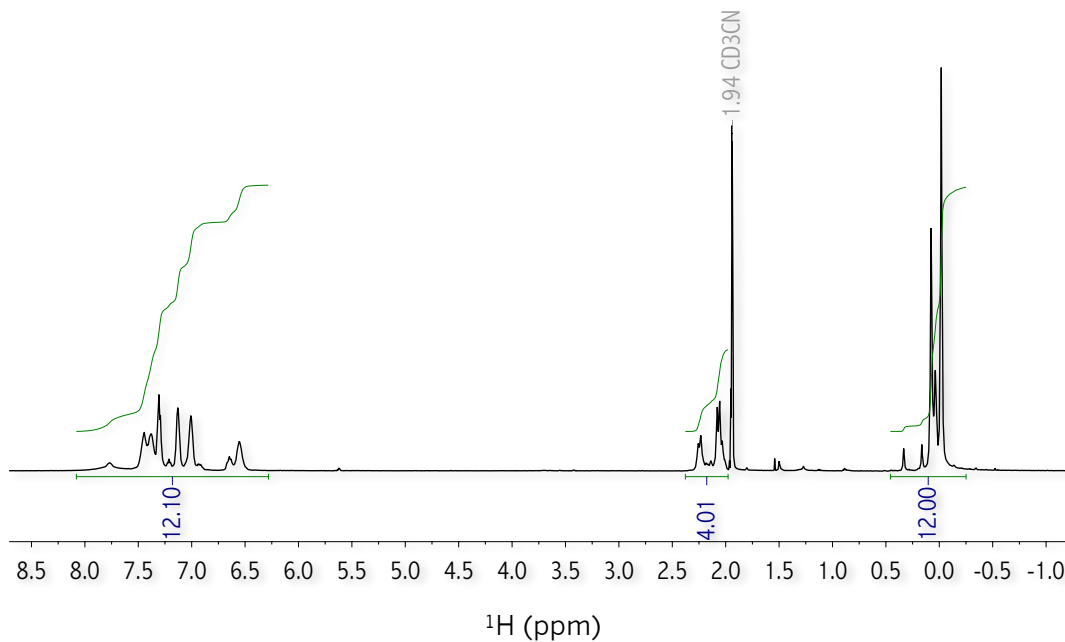


Figura 3A.14 RMN de ^1H (500 MHz, 298 K, CD_3CN) correspondiente a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K. Detección espectroscópica de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**.

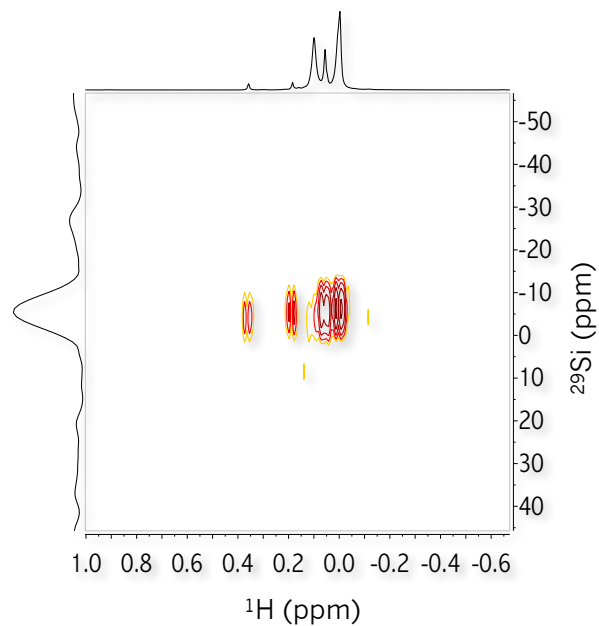


Figura 3A.15 RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, CD_3CN) correspondiente a la reacción del complejo **3-1a** en disolución de CD_3CN a 298 K. Detección espectroscópica de los complejos **3-4a**, **3-4b**, **3-4o** y **3-4c**.

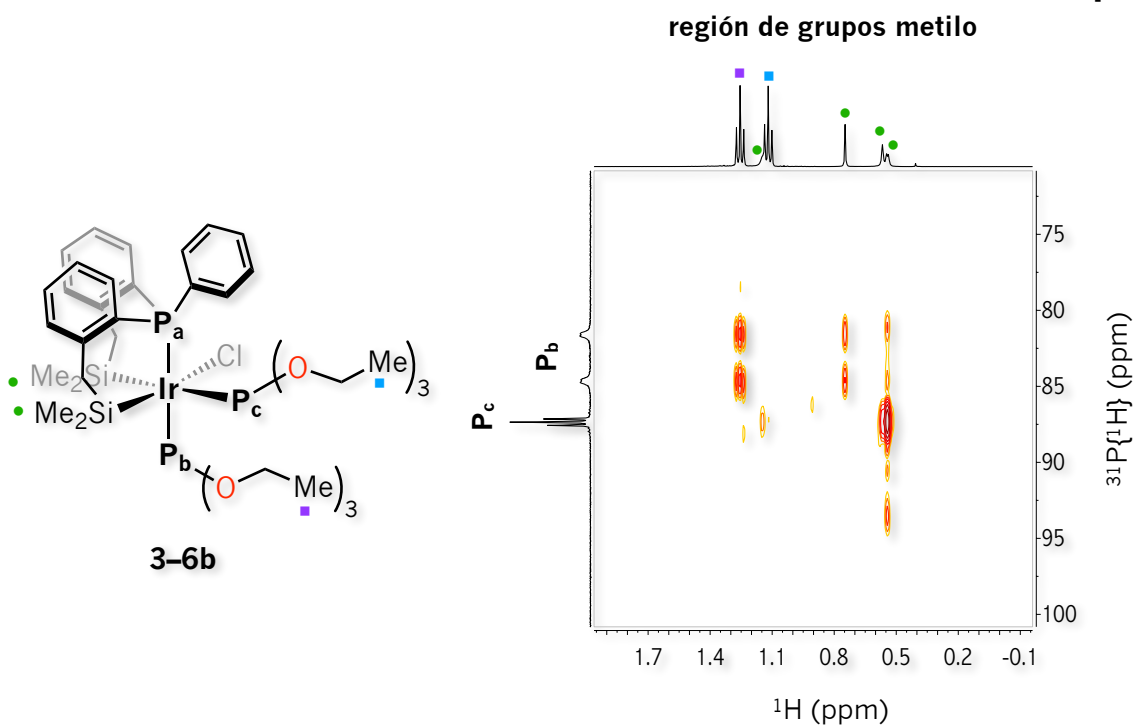


Figura 3A.16 RMN de 2D ^1H - ^{31}P HMQC (298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-6b**. Correlaciones de los átomos de fósforo P_b y P_c con los protones de los grupos metilo.

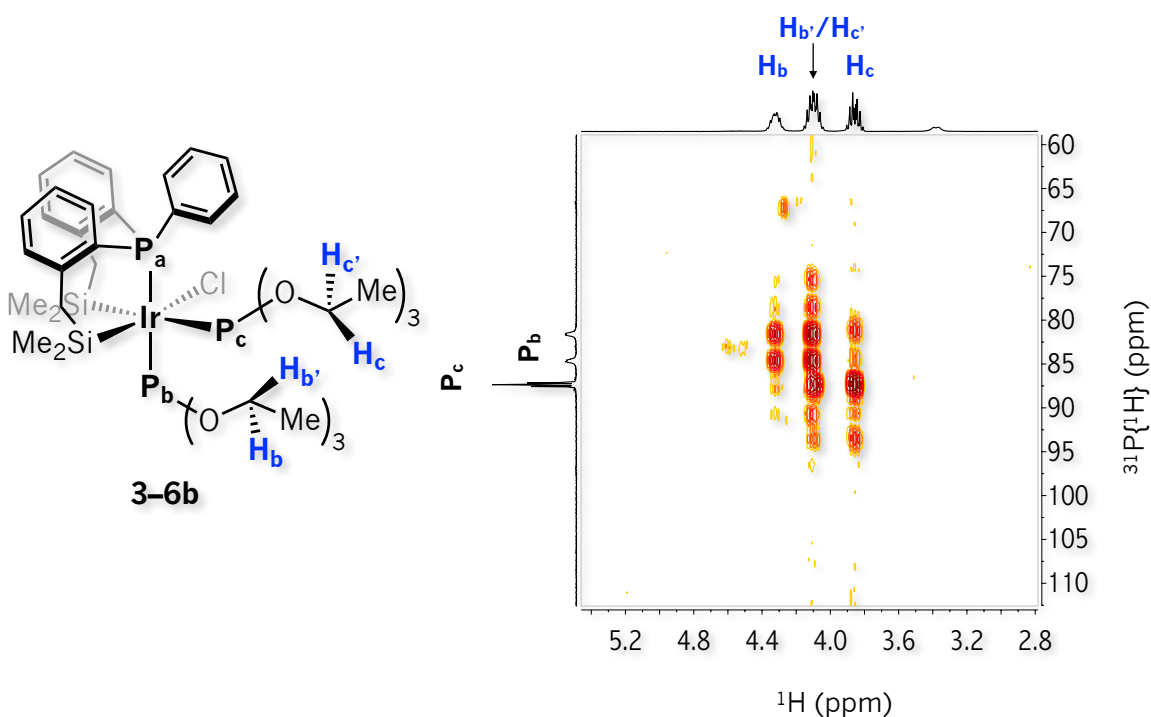


Figura 3A.17 RMN de 2D ^1H - ^{31}P HMQC (298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-6b**. Correlaciones de los átomos de fósforo P_b y P_c con los protones de los grupos metileno de los fosfitos $\text{P}(\text{OEt})_3$ coordinados.

Apéndice

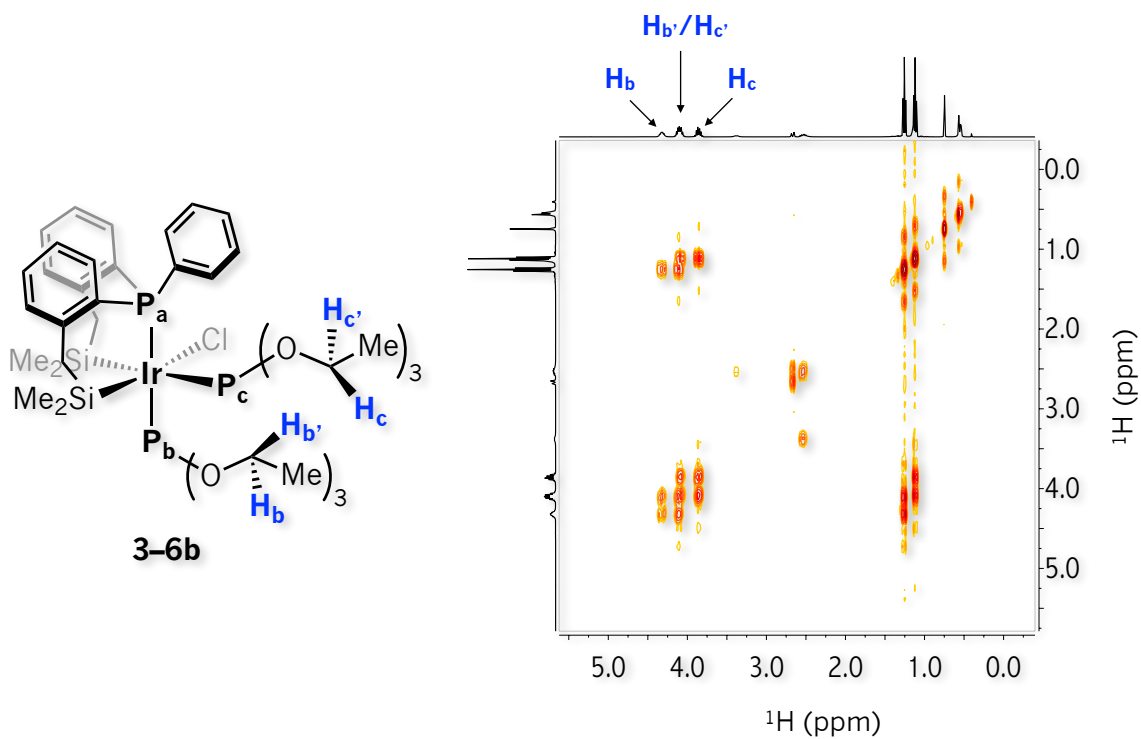


Figura 3A.18 RMN de 2D ¹H-¹H COSY (298 K, C₆D₆) correspondiente al complejo **3-6b**. Correlaciones entre los protones de los grupos metileno y metilos de los fosfitos P(OEt)₃ coordinados.

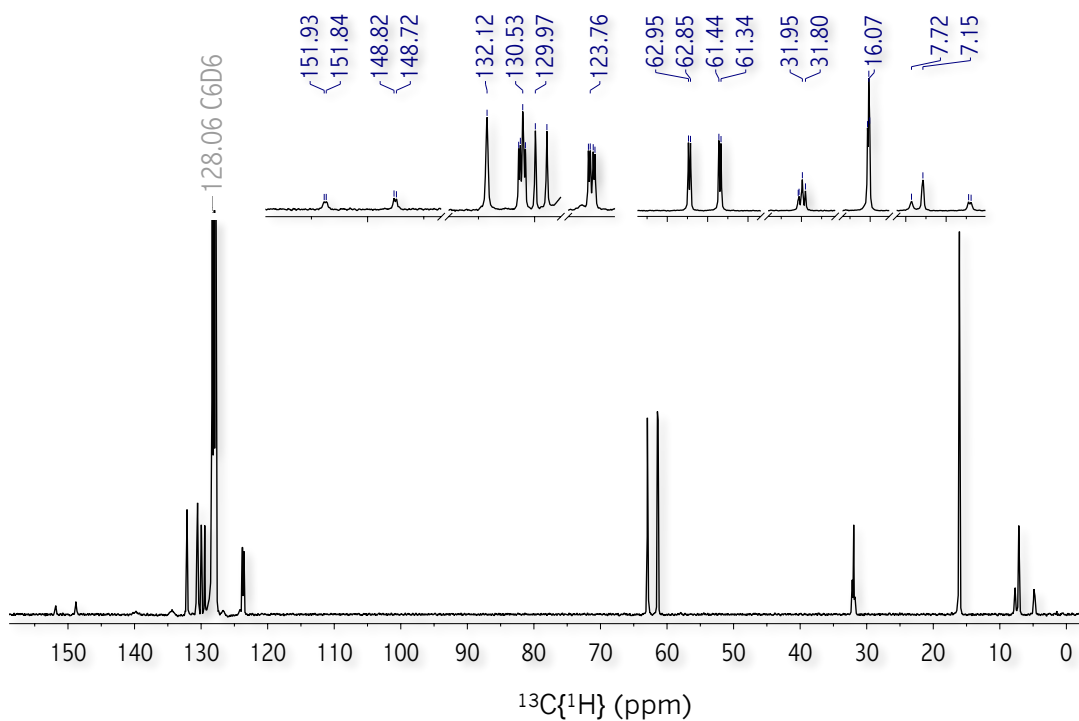


Figura 3A.19 RMN de ¹³C{¹H} (100.6 MHz, 298 K, C₆D₆) correspondiente al complejo **3-6b**.

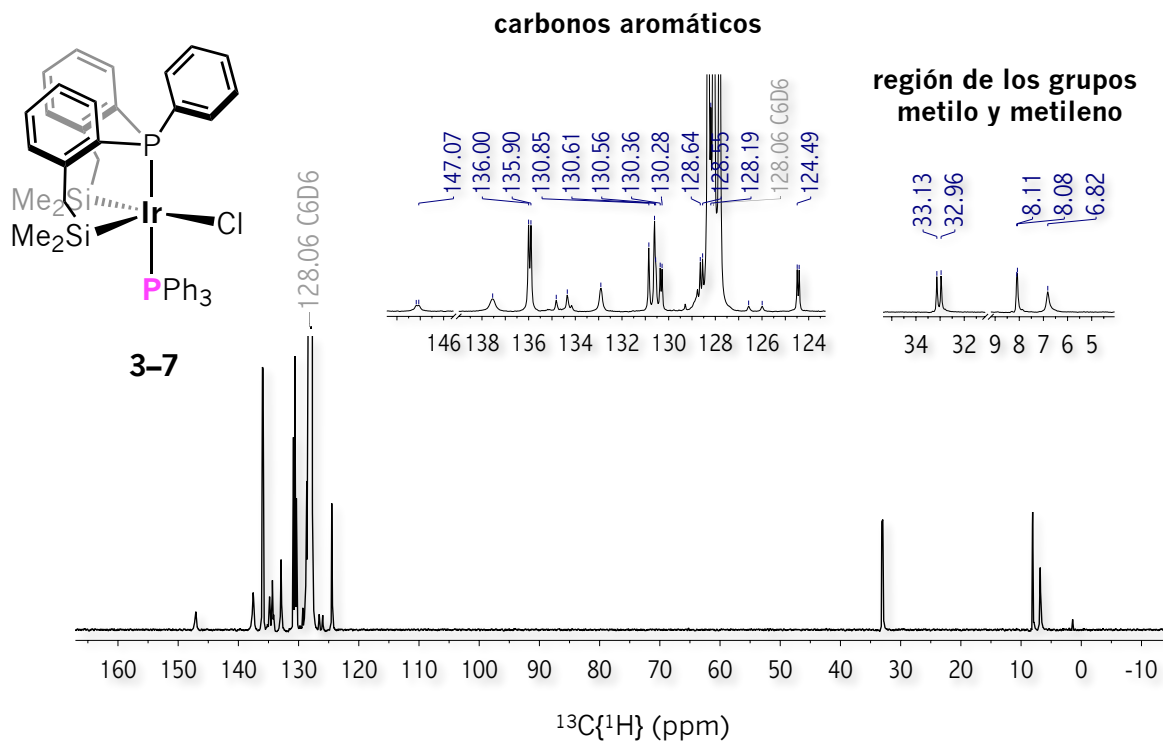


Figura 3A.20 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-7**.

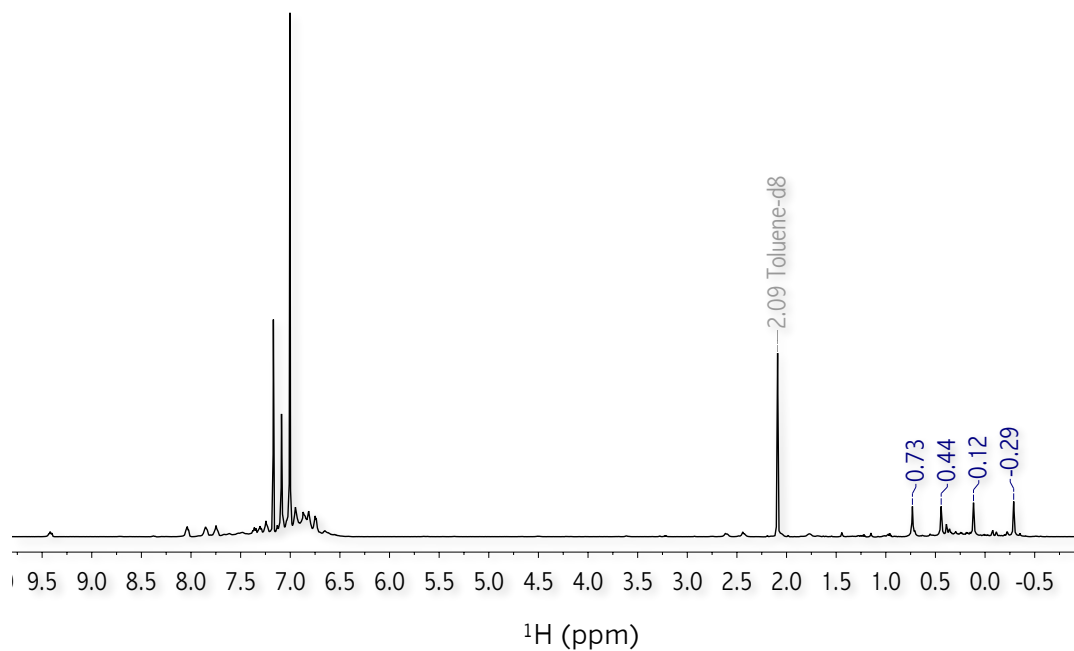


Figura 3A.21 RMN de ^1H (600 MHz, 193 K, tol-d_8) correspondiente al complejo **3-7**.

Apéndice

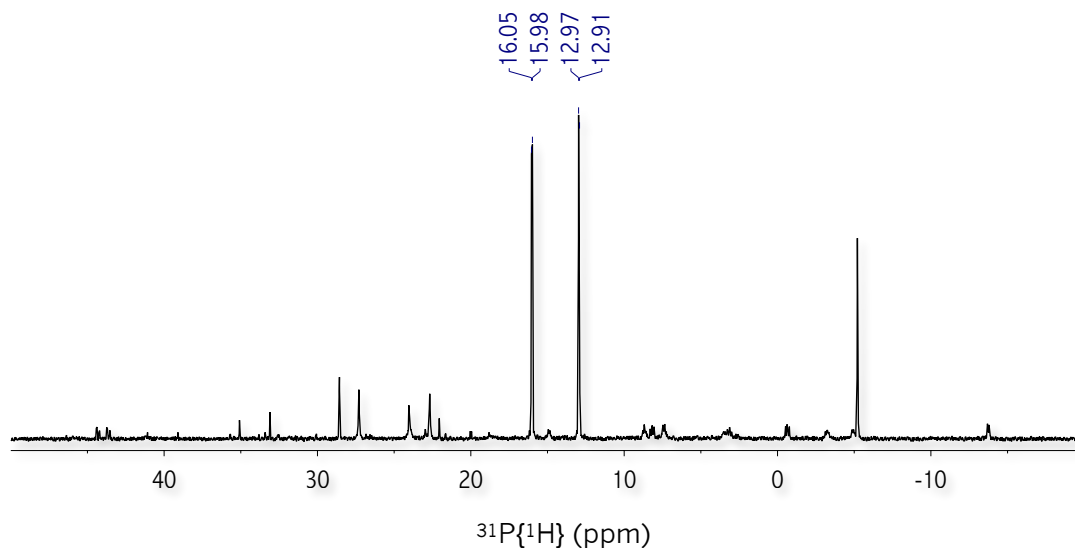


Figura 3A.22 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**.

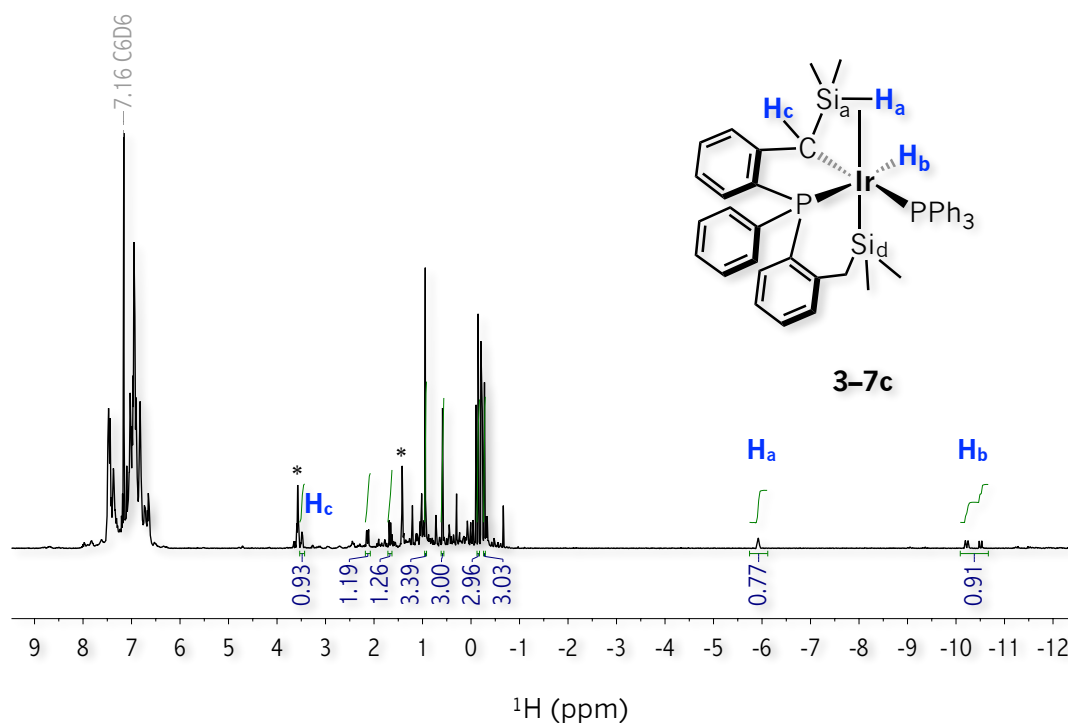


Figura 3A.23 RMN de ^1H (400 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**. * THF

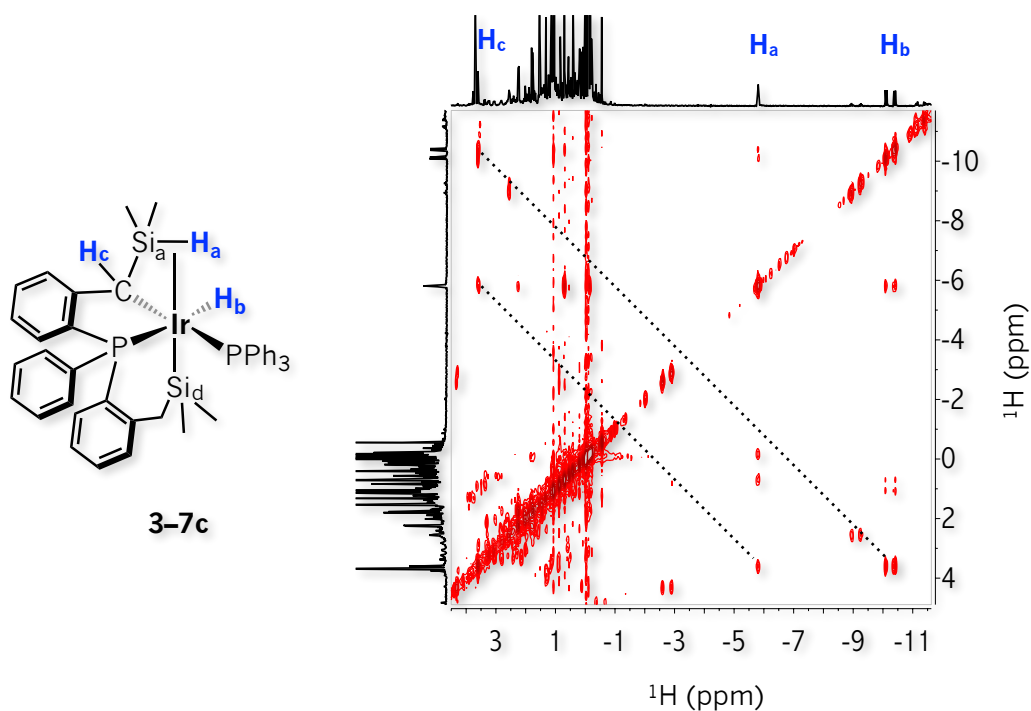


Figura 3A.24 RMN de 2D ^1H - ^1H COSY (298 K, C_6D_6) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**.

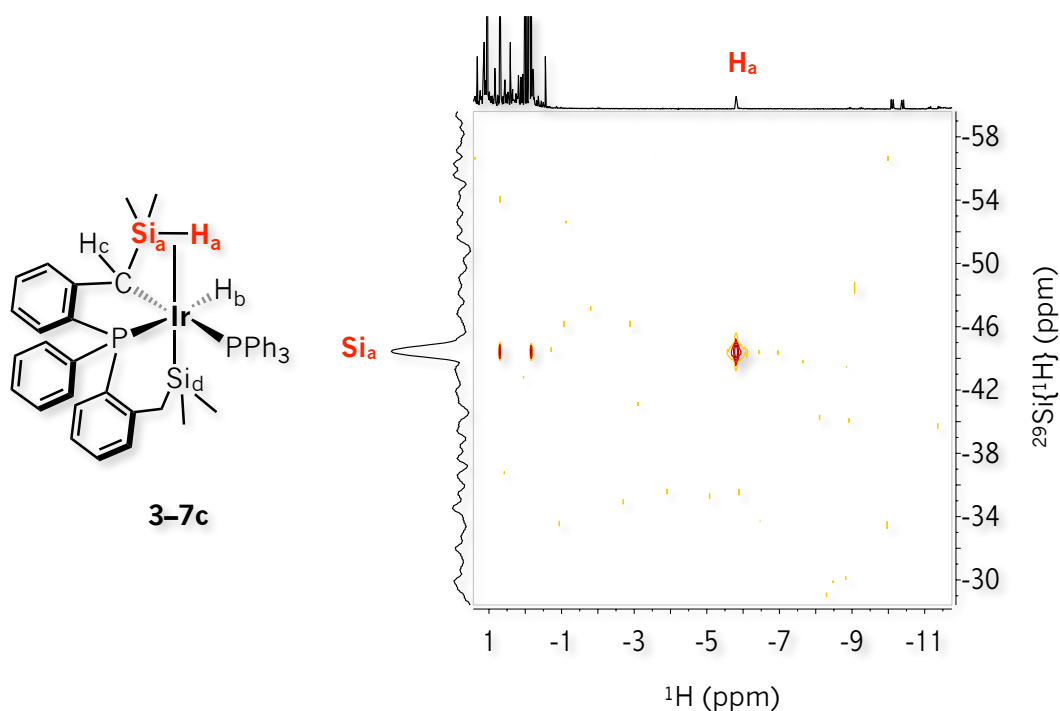


Figura 3A.25 RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, C_6D_6) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBEt_3H en disolución de C_6D_6 a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**.

Apéndice

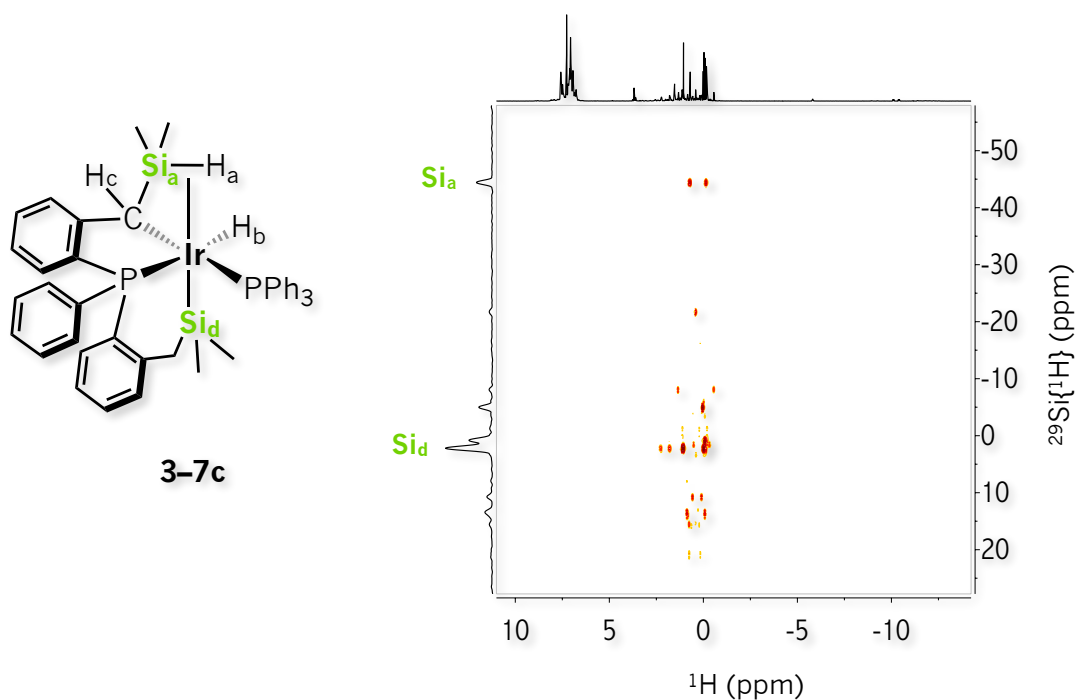


Figura 3A.26 RMN de 2D ^1H - ^{29}Si HMQC (298 K, C₆D₆) correspondiente a la reacción del complejo **3-7** frente a 1 eq. de LiBET₃H en disolución de C₆D₆ a 333 K. Detección espectroscópica del complejo **3-7c**.

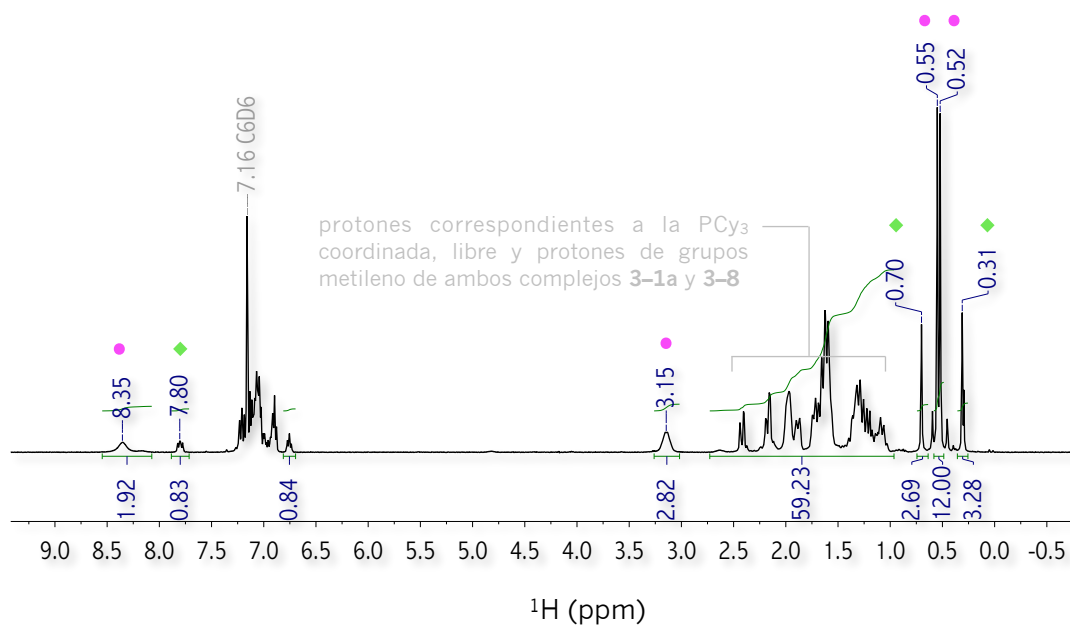


Figura 3A.27 RMN de ^1H (600 MHz, 298 K, C₆D₆) correspondiente al complejo **3-8** en disolución de C₆D₆. Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy₃. ● **3-8** ◆ **3-1a**

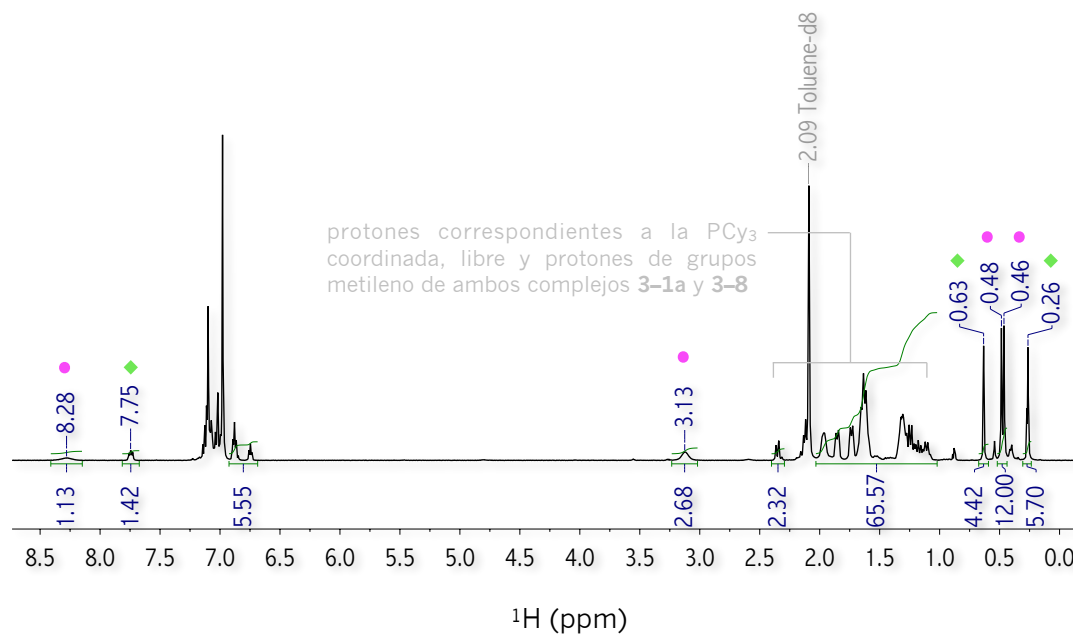


Figura 3A.28 RMN de ¹H (600 MHz, 298 K, tol-*d*₈) correspondiente al complejo **3-8** en disolución de tol-*d*₈. Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy₃. ● **3-8** ◆ **3-1a**

Apéndice

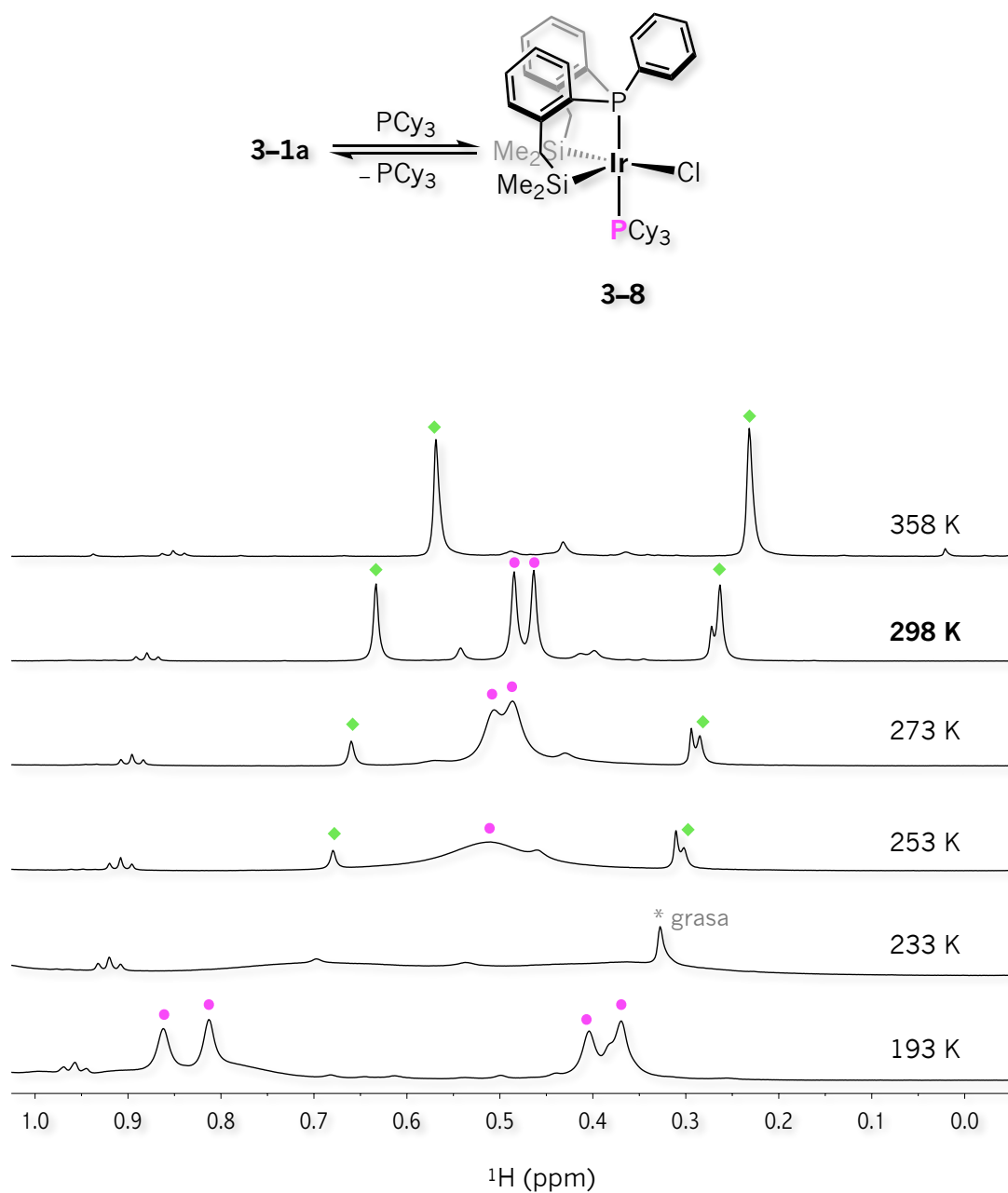


Figura 3A.29 RMN de ^1H (600 MHz, tol-d_8) en la región de grupos metilo a diferentes temperaturas correspondiente al complejo **3-8** en disolución de tol-d_8 . Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy_3 . \bullet **3-8**. \blacklozenge **3-1a**.

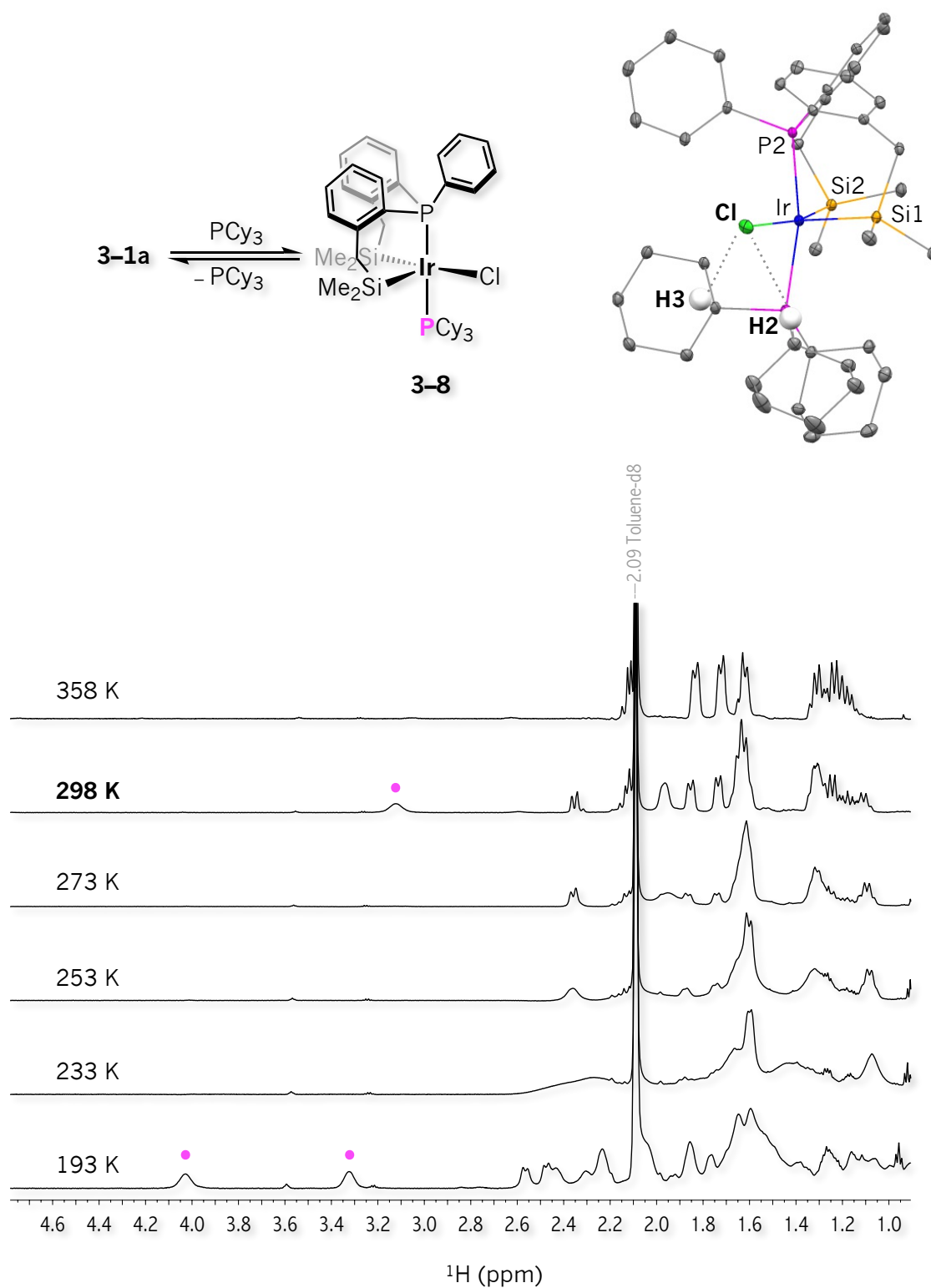


Figura 3A.30 RMN de ^1H (600 MHz, $\text{tol-}d_8$) en la región de 1.0–4.6 ppm a diferentes temperaturas correspondiente al complejo **3-8** en disolución de $\text{tol-}d_8$. Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy_3 . • H2 y H3 del complejo **3-8**.

Apéndice

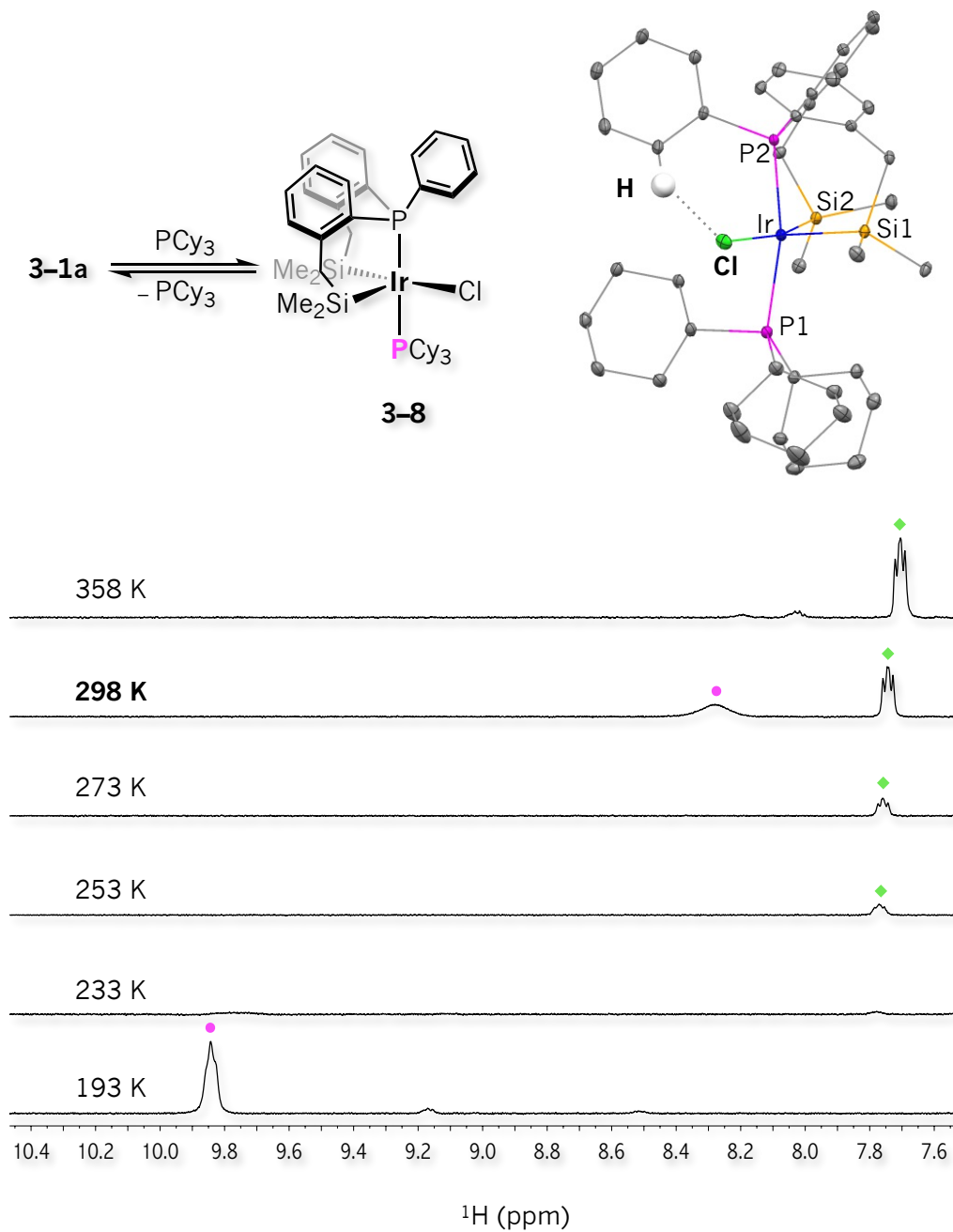


Figura 3A.31 RMN de ^1H (600 MHz, tol-d_8) en la región de 7.6–10.4 ppm a diferentes temperaturas correspondiente al complejo **3-8** en disolución de tol-d_8 . Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy_3 . ● H1 del complejo **3-8**. ◆ **3-1a**.

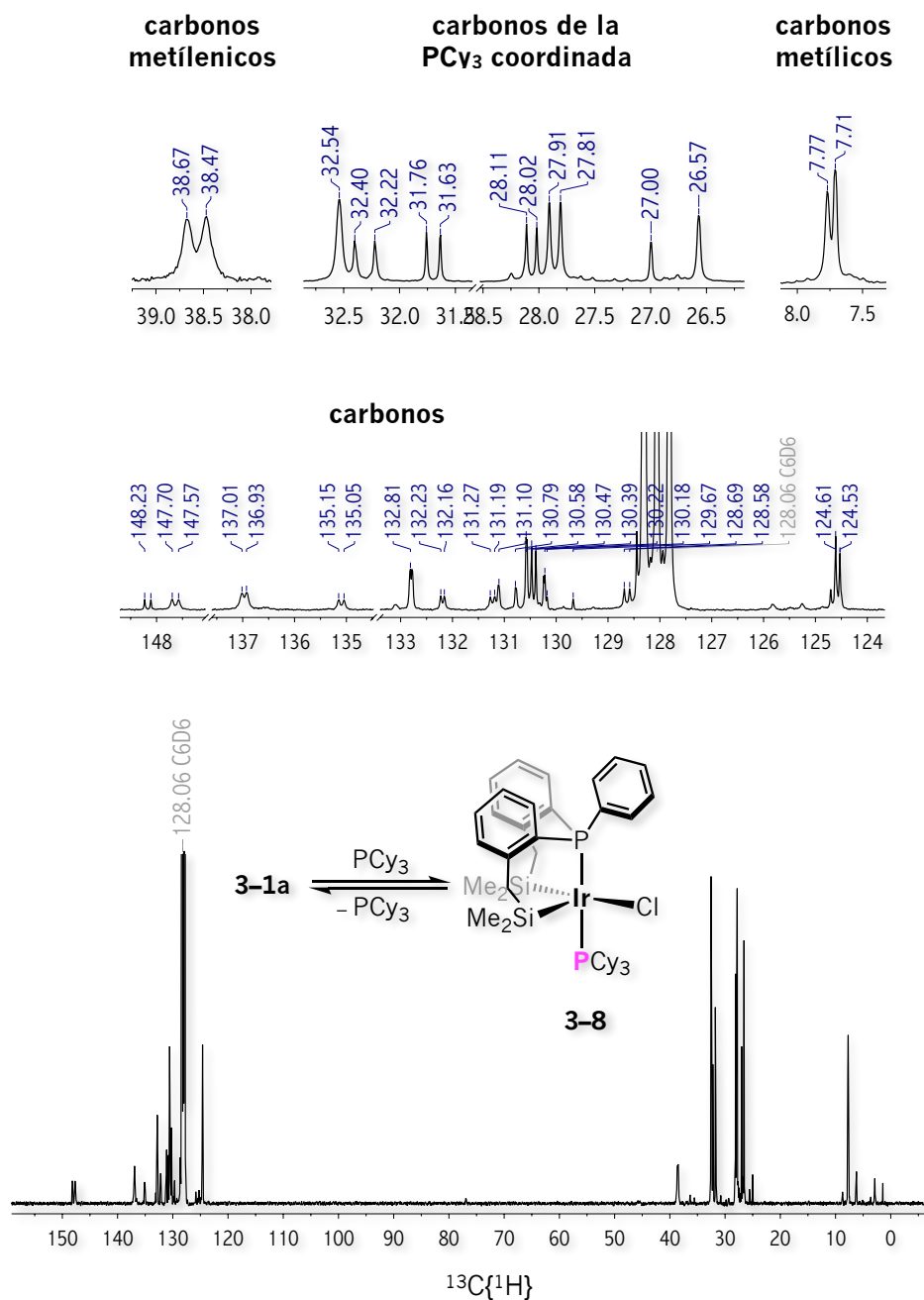


Figura 3A.32 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-8** en disolución de C_6D_6 . Detección espectroscópica de los complejos **3-8**, **3-1a** y PCy_3 .

Apéndice

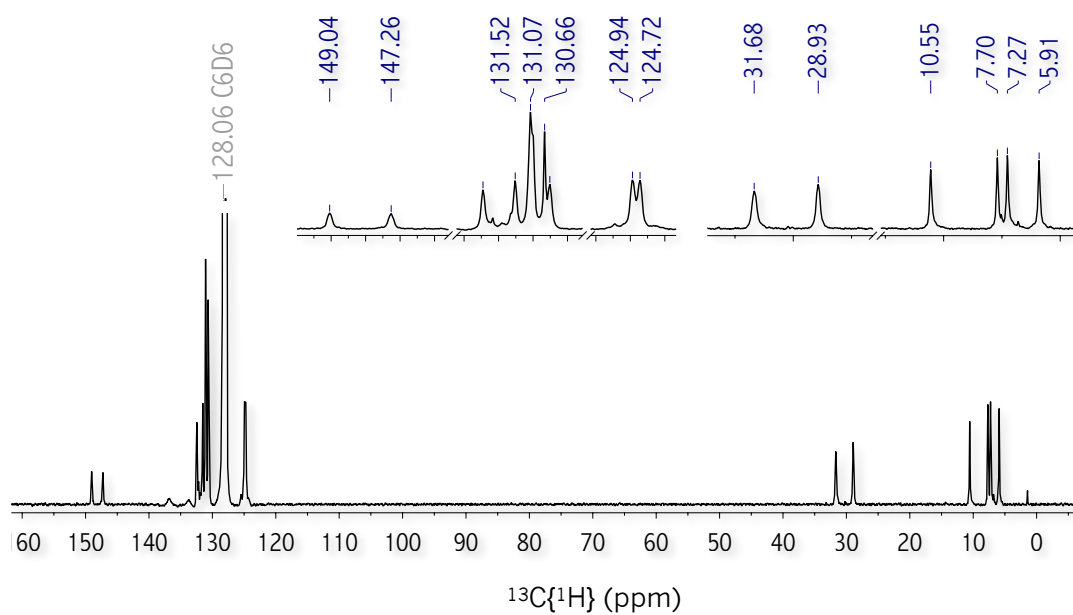


Figura 3A.33 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-9**.

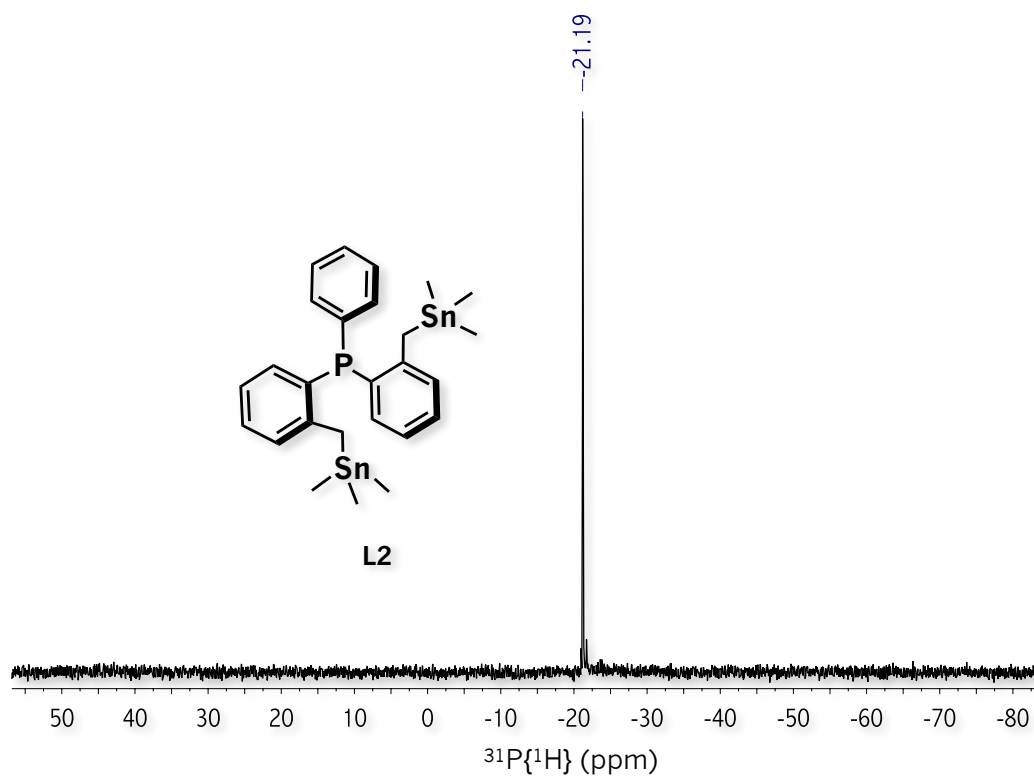


Figura 3A.34 RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.9 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al ligando **L2**.

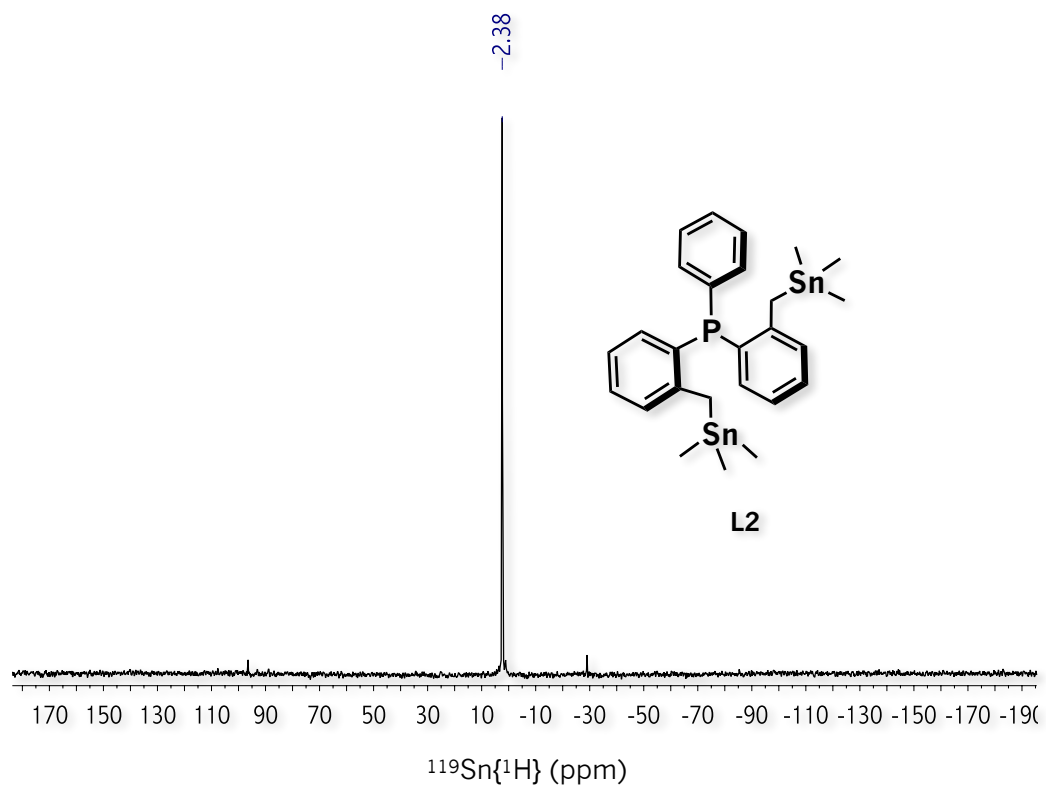


Figura 3A.35 RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al ligando **L2**.

Apéndice

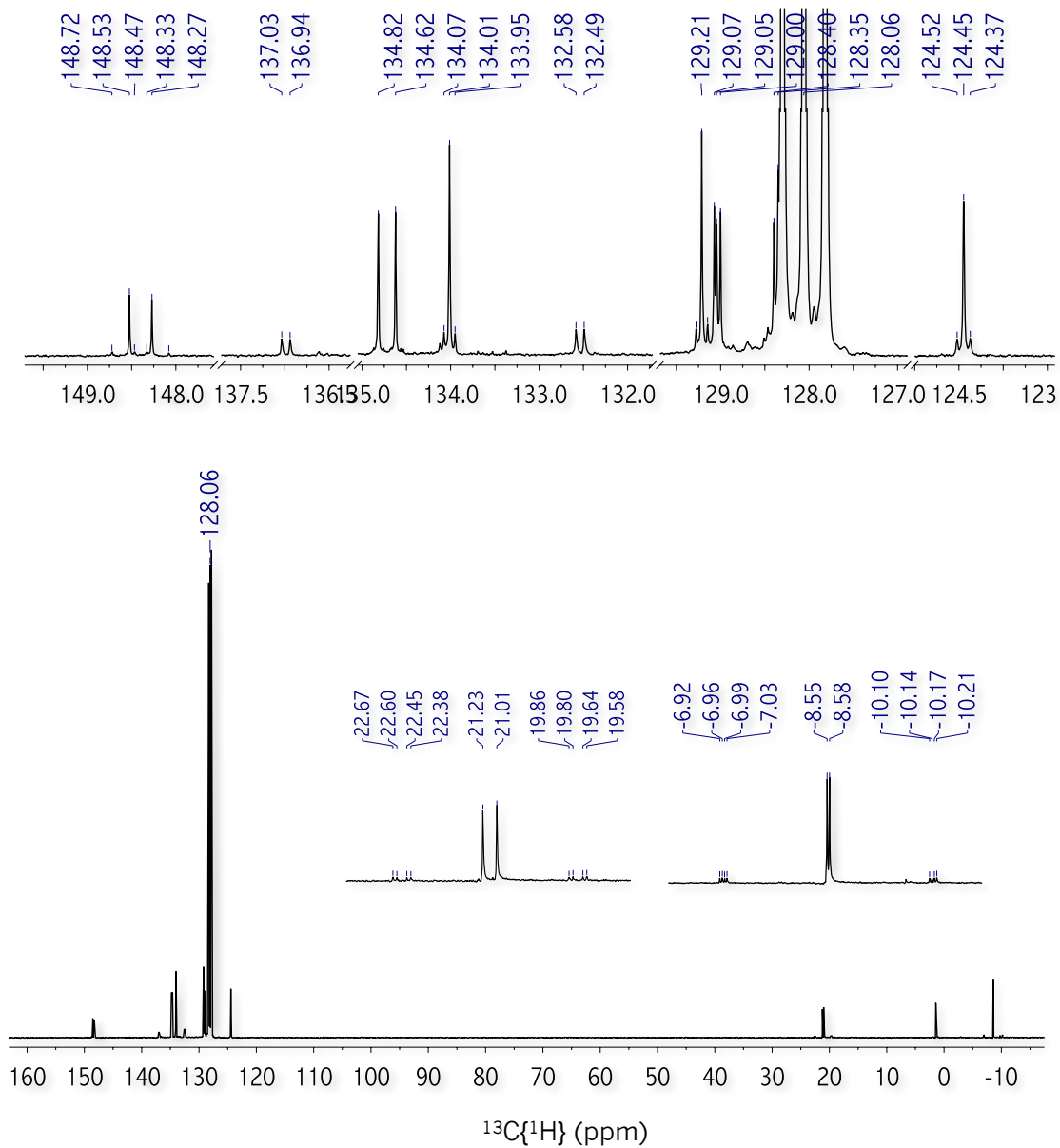


Figura 3A.36 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) y ampliaciones de las señales de carbonos de grupos metilo, metileno y aromáticos del ligando **L2**.

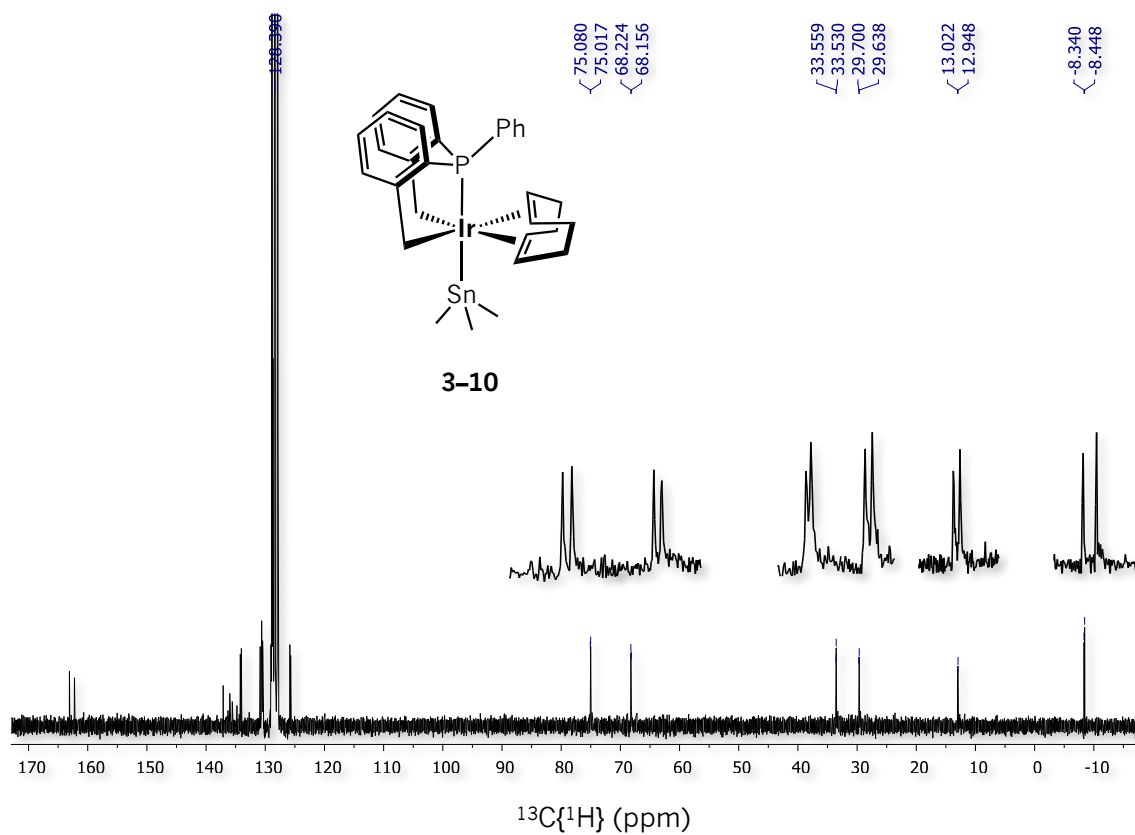


Figura 3A.37 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, 298 K, C_6D_6) correspondiente al complejo **3-10**.

Apéndice

Tabla 2A.1 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **2-1**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₄₂ H ₄₄ P ₂ PtSi ₂	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	861.97	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /n	Monocromador	Gráfita
a [Å]	14.90574(6)	ω - φ scans	
b [Å]	16.73850(7)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33-38]
c [Å]	15.15931(9)	Transmisión, T _{mín}	0.529
α [°]	90	Transmisión, T _{máx}	0.754
β [°]	98.9357(5)	Reflexiones medidas	55251
γ [°]	90	Reflexiones independientes	7346
V [Å ³]	3736.34(3)	5046 reflexiones con I > 2 σ (I)	
Z	4	R _{int}	0.043
F(000)	1728.0	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	2
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.532	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	26.4
Cu-K α radiación, λ [Å]	1.54184	<i>h</i>	-18 18
Parámetros de celda a partir de 9827 reflexiones		<i>k</i>	-20 20
θ [°]	9.054-144.936	<i>l</i>	-18 16
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	8.661	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.317 x 0.072 x 0.034		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F ²	
R[F ² > 2 σ (F ²)]		0.0212	
wR(F ²)		0.0548	
S		1.085	
reflexiones/restricciones/parámetros		7346/0/428	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Inferidos de sitios vecinos	
Parámetros de átomos de H restringidos			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + 1.9163P]$ donde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.001	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		1.99/-1.16	

Tabla 3A.1 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de 3-1a.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₅₈ Cl ₂ P ₂ Ir ₂ Si ₄ ·C ₆ D ₆	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	1342.65	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1	Monocromador	Gráfita
a [Å]	10.4849(8)	ω - φ scans	
b [Å]	11.5765(9)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33-38]
c [Å]	12.4188(9)	Transmisión, T _{mín}	0.529
α [°]	68.798(2)	Transmisión, T _{máx}	0.754
β [°]	78.844(2)	Reflexiones medidas	27827
γ [°]	76.585(3)	Reflexiones independientes	5538
V [Å ³]	1356.98(18)	5046 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	1	R _{int}	0.039
F(000)	662	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	2
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.643	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	26.4
Mo-K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	-13 13
Parámetros de celda a partir de 9827 reflexiones		<i>k</i>	-11 14
θ [°]	2.5-26.5	<i>l</i>	-15 15
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	5.18	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.15 x 0.1 x 0.02		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.020	
$wR(F^2)$		0.044	
S		1.08	
reflexiones/restricciones/parámetros		5538/0/293	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Inferidos de sitios vecinos	
Parámetros de átomos de H restringidos			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + 1.9163P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.001	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		0.93/-1.11	

Apéndice

Tabla 3A.2 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **3-2a**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₉ ClIrO ₂ PSi ₂	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	688.33	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> -1	Monocromador	Gráfita
a [Å]	9.7364(12)	ω - φ scans	
b [Å]	9.9162(14)	Corrección de absorción	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
c [Å]	14.706(2)	Transmisión, T _{mín}	0.68
α [°]	82.877(5)	Transmisión, T _{máx}	0.90
β [°]	72.789(4)	Reflexiones medidas	54275
γ [°]	77.865(4)	Reflexiones independientes	5457
V [Å ³]	1323.0(3)	4978 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	2	R _{int}	0.061
F(000)	676	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	1.5
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.728	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	26.5
Mo-K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	-12 12
Parámetros de celda a partir de 9757 reflexiones		<i>k</i>	-12 12
θ [°]	2-26	<i>l</i>	-18 18
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	5.32	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	293		
Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.03 x 0.02		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.026	
$wR(F^2)/S$		0.028/1.09	
reflexiones/restricciones/parámetros		4865/0/298	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Diferencia mapa de Fourier	
Parámetros de átomos de H no refinados			
Método, parte 1, Chebychev Polinomial, (Watkin, 1994, Prince, 1982) [weight] = 1.0/[A ₀ *T ₀ (x) + A ₁ *T ₁ (x) ... + A _{n-1}]*T _{n-1} (x)] donde A _i son los coeficientes de Chebychev listados abajo y x = F / F _{máx} Método = Robust Weighting (Prince, 1982) W = [weight] * [1-($\Delta F/6*\sigma F$) ²] ² A _i son: 1.46, -0.668, 0.987			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.002	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		2.36/-0.78	

Tabla 3A.3 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **3–2c**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₄₄ H ₄₂ Cl ₂ Ir ₂ O ₄ P ₂ Si ₂	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	1208.24	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> –1	Monocromador	Gráfita
a [Å]	10.443(3)	ω – φ scans	
b [Å]	10.484(4)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33–38]
c [Å]	10.725(4)	Transmisión, T _{mín}	0.593
α [°]	74.271(12)	Transmisión, T _{máx}	0.745
β [°]	71.482(11)	Reflexiones medidas	47641
γ [°]	88.685(12)	Reflexiones independientes	4350
V [Å ³]	1069.2(6)	4037 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	1	R _{int}	0.058
F(000)	584	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	2.8
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.876	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	26.4
Mo–K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	–13 13
Parámetros de celda a partir de 8128 reflexiones		<i>k</i>	–13 13
θ [°]	2.4–26.3	<i>l</i>	–13 13
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	6.52	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.08 x 0.05 x 0.04		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.020	
$wR(F^2)/S$		0.050/1.11	
reflexiones/restricciones/parámetros		4350/1/257	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Mixto	
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + 1.9163P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.001	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		1.21/–0.46	

Apéndice

Tabla 3A.4 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **3–4b**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₅ ClIrN ₂ PSi ₂ ·2(CD ₃ CN)	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	796.52	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /n	Monocromador	Gráfita
a [Å]	14.0609(6)	ω - φ scans	
b [Å]	9.4670(4)	Corrección de absorción	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
c [Å]	27.1645(11)	Transmisión, T _{mín}	0.73
α [°]	90	Transmisión, T _{máx}	0.89
β [°]	104.790(1)	Reflexiones medidas	61092
γ [°]	90	Reflexiones independientes	7152
V [Å ³]	3496.2(3)	6137 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	4	R _{int}	0.063
F(000)	1591.991	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	1.6
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.513	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	26.4
Mo-K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	-17 16
Parámetros de celda a partir de 9908 reflexiones		<i>k</i>	-11 11
θ [°]	2–26	<i>l</i>	-30 33
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	4.04	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.15 x 0.10 x 0.03		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.024	
$wR(F^2)/S$		0.024/1.10	
reflexiones/restricciones/parámetros		5830/0/370	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Diferencia mapa de Fourier	
Parámetros de átomos de H no refinados			
Método, parte 1, Chebychev Polinomial, (Watkin, 1994, Prince, 1982) [weight] = 1.0/[A ₀ *T ₀ (x) + A ₁ *T ₁ (x) ... + A _{n-1} *T _{n-1} (x)] donde A _i son los coeficientes de Chebychev listados abajo y x = F / F _{máx} Método = Robust Weighting (Prince, 1982) W = [weight] * [1-($\Delta F/6*\sigma F$) ²] A _i son: 0.203, 0.522E-01, 0.937E-01			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.001	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		0.93/-1.11	

Tabla 3A.5 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de 3–6b.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₃₆ H ₅₉ ClIrO ₆ P ₃ Si ₂ ·(C ₄ H ₈ O)	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	1037.67	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monocromador	Gráfita
a [Å]	10.171(3)	ω - ϕ scans	
b [Å]	15.591(5)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33–38]
c [Å]	28.733(9)	Transmisión, T _{mín}	0.670
α [°]	90	Transmisión, T _{máx}	0.746
β [°]	92.251(8)	Reflexiones medidas	106334
γ [°]	90	Reflexiones independientes	13093
V [Å ³]	4553(2)	11437 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	4553(2)	R _{int}	0.056
F(000)	2120	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	1.5
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.512	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	29.9
Mo-K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	-14 14
Parámetros de celda a partir de 9831 reflexiones		<i>k</i>	-21 21
θ [°]	2.3–30.5	<i>l</i>	-36 40
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	3.19	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.12 x 0.08 x 0.02		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.027	
$wR(F^2)/S$		0.059/1.08	
reflexiones/restricciones/parámetros		13093/0/497	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Inferidos de sitios vecinos	
Parámetros de átomos de H restringidos			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + (0.0208P)^2 + 6.4502P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.004	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		1.75/-1.35	

Apéndice

Tabla 3A.6 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **3–7**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₄₂ H ₄₄ ClIrP ₂ Si ₂ ·2(C ₄ H ₈ O)	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	1038.77	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, (P2 ₁ /c)	Monocromador	Gráfita
a [Å]	10.2493(14)	ω - φ scans	
b [Å]	22.784(3)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33–38]
c [Å]	19.998(3)	Transmisión, T _{mín}	0.668
α [°]	90	Transmisión, T _{máx}	0.746
β [°]		Reflexiones medidas	88526
γ [°]	90	Reflexiones independientes	9289
V [Å ³]	102.638(3)	8863 reflexiones con I > 2 σ (I)	
Z	4	R _{int}	0.042
F(000)	2112	θ _{mín} [°]	1.4
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.514	θ _{máx} [°]	26.4
Mo-K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	-12 12
Parámetros de celda a partir de 9606 reflexiones		<i>k</i>	-28 28
θ [°]	2.3–30.6	<i>l</i>	-24 24
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	3.15	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.18 x 0.14 x 0.09		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F ²	
R[F ² > 2 σ (F ²)]		0.021	
$wR(F^2)/S$		0.046/1.18	
reflexiones/restricciones/parámetros		9289/0/527	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Inferidos de sitios vecinos	
Parámetros de átomos de H restringidos			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + 1.9163P]$ donde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.007	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		0.66/-0.75	

Tabla 3A.7 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de 3–8.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₄₂ H ₆₂ ClIrP ₂ Si ₂ ·2(CH ₂ Cl ₂)	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	1082.56	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Monocromador	Gráfita
a [Å]	46.882(14)	ω - φ scans	
b [Å]	10.431(3)	Corrección de absorción	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
c [Å]	22.858(7)	Transmisión, T _{mín}	0.76
α [°]	90	Transmisión, T _{máx}	0.94
β [°]	117.182(6)	Reflexiones medidas	141996
γ [°]	90	Reflexiones independientes	14265
V [Å ³]	9943(5)	12160 reflexiones con I > 2 σ (I)	
Z	8	R _{int}	0.057
F(000)	4400	θ _{mín} [°]	1.0
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.446	θ _{máx} [°]	30.0
Mo-K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	-64 65
Parámetros de celda a partir de 9156 reflexiones		<i>k</i>	-14 14
θ [°]	2–30	<i>l</i>	-31 31
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	3.10	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.15 x 0.10 x 0.02		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F ²	
R[F ² > 2 σ (F ²)]		0.049	
wR(F ²)/S		0.046/1.02	
reflexiones/restricciones/parámetros		11555/7/496	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Diferencia mapa de Fourier	
Parámetros de átomos de H no refinados			
Método, parte 1, Chebychev Polinomial, (Watkin, 1994, Prince, 1982) [weight] = 1.0/[A ₀ *T ₀ (x) + A ₁ *T ₁ (x) ... + A _{n-1}]*T _{n-1} (x) donde A _i son los coeficientes de Chebychev listados abajo y x = F / F _{máx} Método = Robust Weighting (Prince, 1982) W = [weight] * [1-(deltaF/6*sigmaF) ²] A _i son: 1.48, -0.824E-01, 0.970			
(Δ/σ) _{máx}		0.003	
$\Delta\rho$ _{máx} / $\Delta\rho$ _{mín} (e Å ⁻³)		560/-3.18	

Apéndice

Tabla 3A.8 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **3–9**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₅₉ ClIr ₂ P ₂ Si ₄ ·2(C ₆ H ₆)	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	1386.31	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> –1	Monocromador	Gráfita
a [Å]	12.2965(6)	ω – φ scans	
b [Å]	12.8675(6)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33–38]
c [Å]	18.4988(9)	Transmisión, T _{mín}	0.654
α [°]	84.086(1)	Transmisión, T _{máx}	0.746
β [°]	87.716(1)	Reflexiones medidas	62177
γ [°]	74.647(1)	Reflexiones independientes	13948
V [Å ³]	2807.3(2)	12886 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	2	R _{int}	0.038
F(000)	1376	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	2.9
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.64	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	28.3
Mo–K α radiación, λ [Å]	0.71073	<i>h</i>	–16 16
Parámetros de celda a partir de 9239 reflexiones		<i>k</i>	–17 17
θ [°]	2.6–28.3	<i>l</i>	–24 24
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	4.96	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.08 x 0.05 x 0.02		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.016	
$wR(F^2)/S$		0.039/1.03	
reflexiones/restricciones/parámetros		13948/0/634	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Mixto	
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + (0.006P)^2 + 1.8867P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.007	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		0.48/–0.38	

Tabla 3A.9 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de L2.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₃₅ PSn ₂	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	615.89	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> –1	Monocromador	Gráfita
a [Å]	10.9447(2)	ω – φ scans	
b [Å]	15.1857(4)	Corrección de absorción	multi-scan [c.f. r.h. blessing, acta cryst. (1995), a51, 33–38]
c [Å]	17.9363(6)	Transmisión, T _{mín}	0.529
α [°]	112.349(3)	Transmisión, T _{máx}	0.754
β [°]	105.176(2)	Reflexiones medidas	10204
γ [°]	90.4777(18)	Reflexiones independientes	7346
V [Å ³]	2641.49(14)	9910 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	4	R _{int}	0.031
F(000)	1224	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	3.2
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.549	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	72.7
Cu–K α radiación, λ [Å]	1.54184	<i>h</i>	–13 11
Parámetros de celda a partir de 9827 reflexiones		<i>k</i>	–15 18
θ [°]	9.054–144.936	<i>l</i>	–22 20
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	8.661	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.11 x 0.18 x 0.34		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.0463	
$wR(F^2)/S$		0.1221/1.085	
reflexiones/restricciones/parámetros		7346/0/428	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Inferidos de sitios vecinos	
Parámetros de átomos de H restringidos			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + 1.9163P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.001–	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		1.99/–1.16	



Apéndice

Tabla 3A.10 Datos cristalográficos, colección de datos y refinamiento de **3–10**.

Datos cristalográficos		Colección de datos	
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₃₈ IrPSn	Difractómetro	Bruker Kappa APEX II
Peso molecular (g/mol)	752.47	Fuente de radiación	micro-fuente
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monocromador	Gráfita
a [Å]	10.2438(2)	ω - ϕ scans	
b [Å]	23.5771(4)	Corrección de absorción	multi-scan SADABS (Siemens, 1996)
c [Å]	11.0845(19)	Transmisión, T _{mín}	0.73
α [°]	90	Transmisión, T _{máx}	0.89
β [°]	96.8677(17)	Reflexiones medidas	9382
γ [°]	90	Reflexiones independientes	5172
V [Å ³]	2657.93(9)	6137 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	
Z	4	R _{int}	0.0288
F(000)	1464.0	$\theta_{\text{mín}}$ [°]	8868
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	1.880	$\theta_{\text{máx}}$ [°]	145996
Cu-K α radiación, λ [Å]	1.54184	<i>h</i>	-12 10
Parámetros de celda a partir de 9908 reflexiones		<i>k</i>	-16 29
θ [°]	2–26	<i>l</i>	-13 13
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	17.712	Reflexiones estándares	0
Temperatura, K	100		
Tamaño del cristal (mm)	0.17 x 0.15 x 0.1		
Refinamiento			
Método de refinamiento		Mínimos cuadrados en F^2	
R[$F^2 > 2\sigma(F^2)$]		0.024	
$wR(F^2)/S$		0.024/1.10	
reflexiones/restricciones/parámetros		5830/0/370	
Localización de sitios ocupados por átomos de H		Diferencia mapa de Fourier	
Parámetros de átomos de H no refinados			
$w = 1/[\sigma(F_o^2) + 1.9163P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$			
$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}}$		0.001	
$\Delta\rho_{\text{máx}}/\Delta\rho_{\text{mín}}$ (e Å ⁻³)		2.38/-4.04	

Cite this: *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 8827

A family of rhodium and iridium complexes with semirigid benzylsilyl phosphines: from bidentate to tetradentate coordination modes†

María Vicky Corona-González,^a Julio Zamora-Moreno,^a Cynthia A. Cuevas-Chávez,^{a,b,c} Ernesto Rufino-Felipe,^a Emmanuelle Mothes-Martin,^{b,c} Yannick Coppel,^{b,c} Miguel A. Muñoz-Hernández,^a Laure Vendier,^{b,c} Marcos Flores-Alamo,^d Mary Grellier,^{b,c} Sylviane Sabo-Etienne *^{b,c} and Virginia Montiel-Palma *^a

The synthesis of a new trisbenzylsilane phosphine $P((o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H})_3$ (**1**) is shown to proceed with high yields from $P(o\text{-tolyl})_3$. Compound **1** coordinates to the Rh and Ir dimers $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) in a tetradentate or tridentate fashion, depending on the strict exclusion of water. The dimeric compounds $[\text{ClM}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})]_2$, **2Rh** and **2Ir**, feature a tetradentate coordination of the starting ligand with P and two Si atoms as well as a non-classical agostic Si–H group. The presence of adventitious water in the solvents leads to the formation of two new complexes $[(\mu^2\text{-Cl})_2\text{M}_2(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{P}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2)]$, **3Rh** and **3Ir**, which feature a siloxane bridge through Si–H bond breaking in **2**. Reaction of $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ with the bisbenzylsilane phosphine $\text{PhP}((o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H})_2$ leads to the formation of compound **4Rh** which features also a dimeric structure with the SiPSi ligand coordinated through the two silicon atoms, one of which occupies the apical position of a square-pyramidal geometry in the solid state, while the second is disposed equatorially *trans* to π -donor Cl. Finally, bidentate coordination of a PSi ligand is achieved by reaction of $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ with $\text{Ph}_2\text{P}((o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{SiMe}_2\text{H})$ which leads to the monometallic species $[\text{RhCl}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)_2]$, **5Rh**, incorporating two chelating PSi ligands and maintaining a Cl ligand.

Received 27th February 2017,
Accepted 31st March 2017

DOI: 10.1039/c7dt00727b

rs.c.li/dalton

Introduction

Even the most superficial glance at the inorganic chemistry literature evidences an outburst in the number of studies related to silicon-substituted pincer,^{1–5} pincer-like⁶ and mixed phosphines^{7–9} as ligands for transition metals.^{10,11} This upsurge in silylphosphine chemistry has led not only to a number of important discoveries in fundamental reaction

steps¹² but also to advances in their employment as catalysts¹³ and use in materials science. For example, Tobita has informed of a Ru catalyst for alkene hydrogenation bearing a nonspectator Si₂O₂P ligand which exhibits interconversion between $\eta^2\text{-H-Si}$ and silyl functions.¹⁴ Turculet successfully employed Pd and Pt silyl pincer complexes for the efficient catalytic conversion of CO₂ to methane.¹⁵

Specifically in the field of catalysis, the design of new catalysts for important transformations such as hydrosilylation^{16–20} and dehydrogenative silylation^{21–23} compels deep knowledge of the fundamental reaction steps often invoked including Si–H bond activation²⁴ and M–Si²⁵ and Si–C²⁶ bond formation. On the other hand, Rh and Ir complexes are the preferred catalysts in a number of chemical transformations owing to their high efficiency, high functional group tolerance^{27–29} and broad substrate scope.^{30–33} In particular, Rh and Ir complexes bearing pincer ligands undergo remarkably facile Si–H bond activation often invoked to be partly due to their ability to support high oxidation states^{12,18,34} as well as to the various coordination modes adopted by the ligands on the metal center.^{35–39}

^aCentro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, C. P. 62209, México. E-mail: vmontiel@uaem.mx

^bCNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France. E-mail: sylviane.sabo@lcc-toulouse.fr

^cUniversité de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

^dFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City 04510, México

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional spectroscopic (NMR and IR) characterisation of all complexes and X-ray data of compounds **1**, **3Rh**, **3Ir**, **4Rh** and **5Rh**. CCDC 1533806–1533808, 1533794 and 1533878. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7dt00727b

Stobart,^{40–44} Sola⁴⁵ and other workers including ourselves^{46,47} have proved that incorporation of a Si–H function into a semi-rigid polydentate phosphine template leads to very pronounced stereoelectronic control over substrate entry, binding and release on a coordinatively unsaturated transition-metal centre. In light of the above, we sought to investigate the coordination ability to Rh and Ir towards a family of semirigid benzylsilyl phosphines bearing a single phosphorus atom and a varying number of potentially coordinating Si–H moieties.

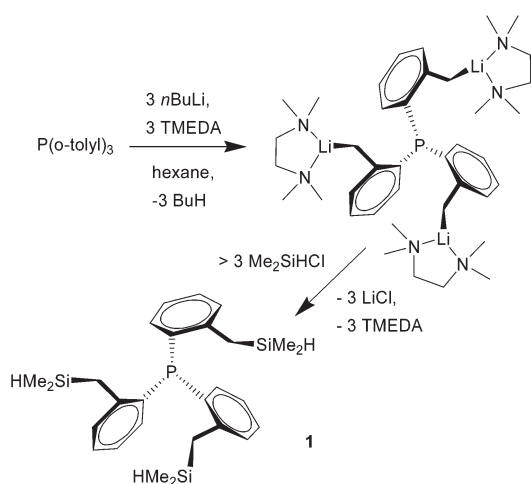
Results and discussion

Synthesis of tris(*o*-benzyl dimethylsilyl)phosphine, **1**

Compound **1** was synthesized following the method previously reported for the synthesis of bis(*o*-benzyl dimethylsilyl)phenylphosphine.⁴⁶ Polyolithiation of tris(*o*-tolyl)phosphine in the presence of TMEDA and subsequent quenching with excess HSiMe₂Cl led after work up to pure **1** as a white solid in excellent yield (91%, Scheme 1).

The main features of **1** in the ¹H NMR spectrum at 298 K in toluene-*d*₈ are the Si hydride resonance at δ 4.28 which exhibits a doublet of nonets multiplicity (³*J*_{H–H} 3.5 Hz, ⁵*J*_{P–H} 1.5 Hz) with ²⁹Si satellites and a ¹*J*_{Si–H} of 189 Hz (Fig. 1). The fine structure is due to the presence of six neighbouring hydrogens of the two methyl groups on silicon and one methylene group which couple equally affording a nonet pattern. The additional doublet splitting is due to coupling to the phosphorus nucleus.

The methyl protons appear as a sharp doublet at δ 0.15 (³*J*_{H–H} 3.5 Hz), while the benzylic resonance centred at δ 2.42 is broad, indicating deviation from the ideal *C*₃ symmetry. Indeed, **1** shows dynamic behaviour as evidenced by variable temperature NMR studies (Fig. 1 and the ESI†). Determination of ΔG^\ddagger values indicates that an energy barrier of *ca.* 54 kJ mol^{–1} is overcome at high temperatures in accordance



Scheme 1 Synthesis of tris(*o*-benzyl dimethylsilyl)phosphine, **1**.

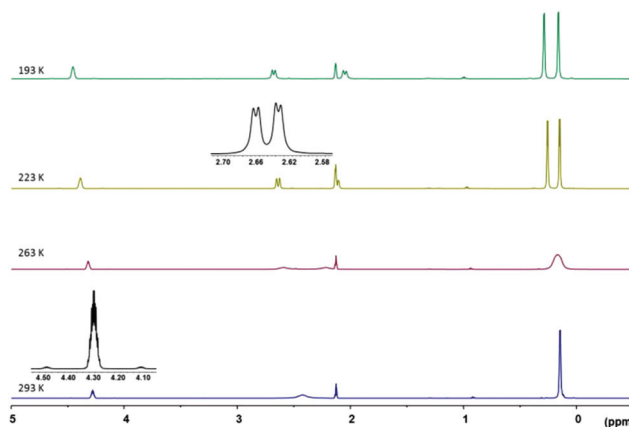


Fig. 1 Stack plot of the ¹H NMR spectra (C₇D₈) of compound **1** recorded between 293 and 193 K.

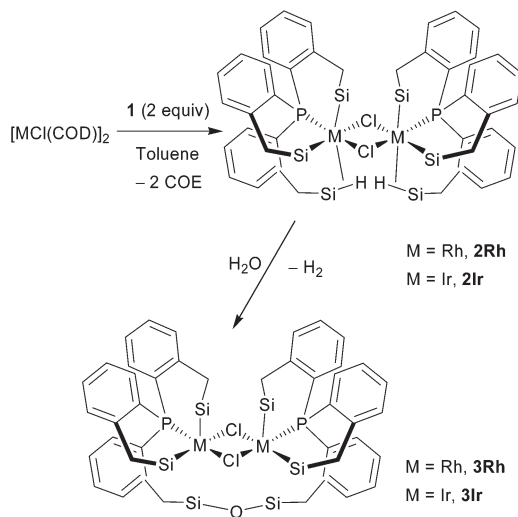
with the adoption of a *C*₃ molecular symmetry, a rigid configuration (*C*₁) being adopted at low temperatures due to hindered rotation around the Si–C bonds (ESI†). This is in accordance with the bulkiness of compound **1** which is expected to be even bulkier than its parent precursor tris(*o*-tolyl)phosphine which has a Tolman cone angle of 194°.⁴⁸

A singlet close to δ –27 in the ³¹P{¹H} NMR spectrum of **1** is observed at all temperatures while in the ¹³C{¹H} NMR spectrum the benzylic carbons appear as a doublet at δ 23.4 (³*J*_{P–C} 19.3 Hz) and the methyl carbons as a singlet at δ –4.25.

The ²⁹Si signal at δ –12.1 features a ¹*J*_{Si–H} coupling constant of 189 Hz. No coupling constant between the phosphorus and the silicon nuclei was measured, therefore ruling out the possibility of any intramolecular phosphorus–silicon bond interaction despite the relatively rigid structure of **1** which could account for a decrease in the distance between these two atoms. Despite the poor quality of the measurement, X-ray diffraction analysis confirms the proposed structure (see the ESI†).

Synthesis of complex **2Rh**

Room temperature addition of **1** to the rhodium dimer [RhCl(COD)]₂ in toluene-*d*₈ in a 2 : 1 molar ratio afforded gas evolution and isolation after work up of an off-brown solid in a very good yield (83%) (Scheme 2). Elemental analysis and spectroscopic data are in accordance with the formula [ClRh(SiMe₂CH₂-*o*-C₆H₄)₂P(*o*-C₆H₄-CH₂SiMe₂H)]₂, **2Rh**. The symmetrical dinuclear species is characterized by a ³¹P{¹H} doublet at δ 27.8 with a ¹*J*_{RhP} 154 Hz in accordance with a Rh(III).^{49,50} Variable temperature 2D-multinuclear NMR experiments were in particular diagnostic of the existence of two types of SiMe₂CH₂-*o*-C₆H₄ fragments in a 2 : 1 ratio; one type comprising two of these fragments forming a six-membered ring through silyl coordination to the rhodium centre and a second type displaying a rather weak agostic Si–H coordination mode to Rh. The ¹H NMR spectrum at room temperature shows a broad doublet at δ 2.56 exhibiting a small *J*_{H–Rh} of 6.4 Hz which is assigned to the agostic Si–H with satellites and



Scheme 2 Synthesis of complexes **2** and **3**. Methyl groups on Si are omitted for clarity.

an apparent $J_{\text{Si-H}}$ of 51 Hz. The complex is fluxional as illustrated by the methyl resonances which are characterized at room temperature by a singlet at δ 0.32 and a broad signal at δ 0.56 in a 2 : 1 ratio. In the slow exchange regime at 223 K, the singlet resolves into four singlets at δ 1.22, 0.90, 0.59 and 0.36 whereas the broad signal resolves into two slightly broad signals at δ 0.54 and δ -0.38, each integrating for a single methyl (Fig. 2). The activation parameters for the exchange of the diastereotopic methyl hydrogens were estimated in the range ΔG^\ddagger 52–55 kJ mol⁻¹ (at $T_{\text{c est}}$ 263 K).

Additionally, the methylene benzylic hydrogens observed at room temperature as a very broad signal at δ 2.15 resolve in the slow exchange regime at 223 K, into five signals, one of them with an integral value double that of the value of the other four. The calculated energy for activation is 52 kJ mol⁻¹ with an estimated coalescence temperature of 273 K. The similarity of these values for both methyl and benzylic hydrogens

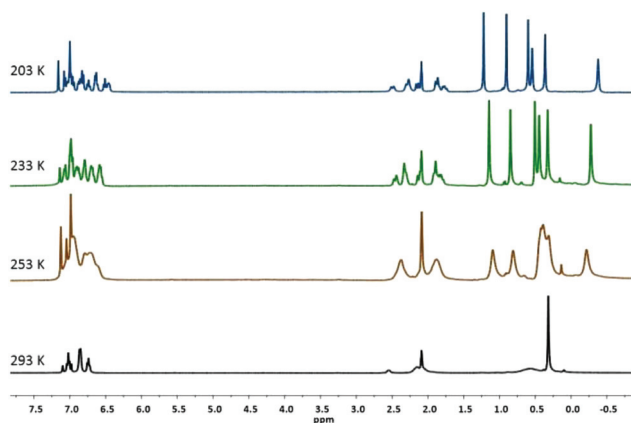


Fig. 2 Stack plot of the ¹H NMR spectra of **2Rh** recorded between 293 and 203 K.

is to be noted. They are also very similar to the ligand precursor **1** despite complexation which implies that the main contribution to the activation energy is rotation around the Si–C bonds.

At 223 K, the ¹³C{¹H} NMR spectrum shows six methyl carbon sharp singlets between 10.1 < δ < -4.8 while three doublets are observed for the benzylic methylene carbons. Conducting a ¹³C{¹H}{³¹P} measurement allows the assignment of the methylene attached to the agostic Si–H at δ 22.8.

At room temperature, despite the use of a variety of sequences, we were unable to detect any reliable ²⁹Si NMR signal. However, at 223 K, the ²⁹Si DEPT{¹H} spectrum shows three signals at δ 57.0 (dd, ¹J_{Si-Rh} 37, ²J_{Si-P} 11 Hz), δ 52.9 (dd, ¹J_{Si-Rh} 39, ²J_{Si-P} 12 Hz) and δ -10.5 (s, $w_{1/2}$ 10 Hz) as confirmed with {³¹P} decoupling.

Additionally, by ²⁹Si DEPT{³¹P}, the signal at δ -10.5 displays a ¹J_{Si-H} coupling constant of 149 Hz which should be compared to the value of 189 Hz obtained for free ligand **1** under the same conditions (Fig. 3). This value is in agreement with a weakly activated agostic Si–H interaction^{11,46,47,51} and in line with the chemical shift of δ 2.56 observed in the ¹H NMR experiment, shifted to a higher field with respect to ligand **1** but still not in the usual metal hydride negative chemical shift range. More information was gathered from ²⁹Si–¹H HMQC {³¹P} experiments (see Fig. 4, Experimental section and the ESI† for full assignment at 293 K and 223 K). The fact that at room temperature, when there is no distinguishable ²⁹Si signal, a $J_{\text{Si-H}}$ value of ca. 50 Hz was determined by ¹H NMR while it was ca. 150 Hz at the slow exchange regime, implies that at RT, the single hydrogen nucleus is in fact in exchange between the three Si atoms: an average value ¹J_{Si-H}/3 is measured due to exchange between H connected to ²⁹Si isotopes with H connected to ²⁸Si isotopes where ¹J_{Si-H} is zero. When the exchange process is blocked, the hydride only coordinates to one silicon providing an agostic function and the corresponding coupling constant is close to 150 Hz.⁴⁶

It is remarkable that the silyl signals at δ 57.0 and at δ 52.9 show similar coupling constants to rhodium (ca. 38 Hz) in agreement with the direct bond between the Si and Rh atoms.

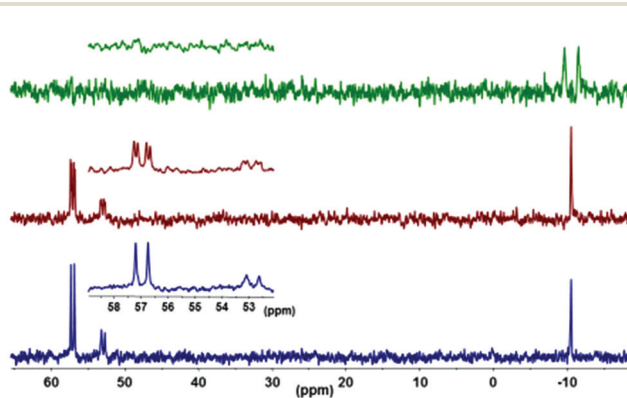


Fig. 3 Stack plot of the ²⁹Si DEPT spectra (223 K) of **2Rh** with different decoupling schemes. Top: ²⁹Si DEPT {³¹P} without ¹H decoupling, middle: ²⁹Si DEPT {¹H} and bottom: ²⁹Si DEPT {¹H}{³¹P}.

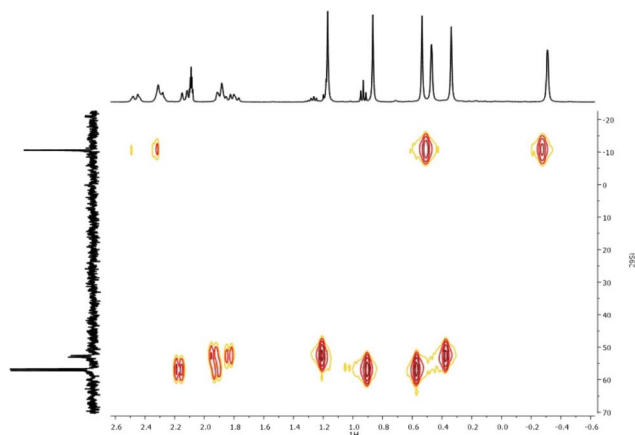


Fig. 4 HMQC ^{29}Si - ^1H NMR spectrum for **2Rh** at 223 K.

In contrast, the $J_{\text{Si-Rh}}$ coupling constant for the third silicon nucleus can be estimated to be less than 10 Hz as inferred from the $w_{1/2}$ value of the corresponding signal.

Observation of a signal in the ^{103}Rh NMR spectrum (Fig. 5) at a chemical shift of $\delta -8738$ (223 K), shifted to a higher field in comparison with $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ which appears at $\delta -7212$, is comparable to the case of $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_3]$ where the complex shifts over 1000 ppm to the higher field upon complexation in relation to the rhodium precursor.⁵²

Monitoring the reaction in a Young's NMR tube allows the detection of released molecular hydrogen and COD upon addition of **1** to $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$. Gradual consumption of H_2 leads to the formation of COE upon a period of 2 hours. Hence, in conclusion upon reaction, the dinuclear structure with chloro bridges is maintained while COE is released thanks to COD hydrogenation. This leads to the formation of the disilyl complex **2Rh** with the third silicon atom of the initial ligand **1** forming a rather weak $\text{Rh}(\eta^2\text{-SiH})$ interaction, the rhodium centre achieving an 18 electron configuration.

In light of the results obtained from the reactivity of $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ with the trisbenzylsilanephosphine **1** we turned to study its coordination towards the Ir analogue.

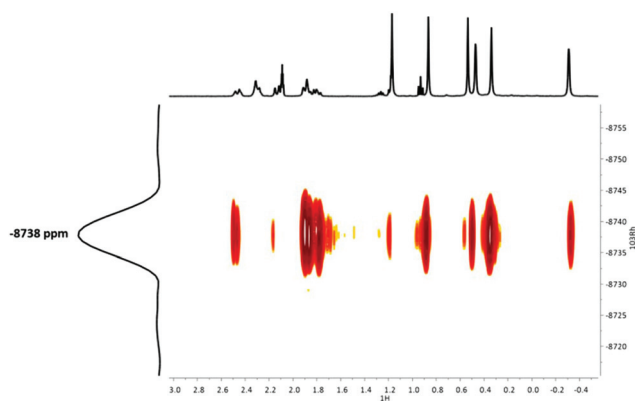


Fig. 5 HMQC ^{103}Rh - ^1H of **2Rh** at 223 K.

Synthesis of compound **2Ir**

Compound **2Ir** was synthesized from the reaction of $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ and ligand **1** in a 1:2 molar ratio in pentane at room temperature. A yellow solid was isolated after work up in quantitative yield (97%). The gathered spectroscopic data are in accordance with the proposed formula shown in Scheme 2. At room temperature, the ^1H NMR recorded in C_6D_6 exhibits two methyl group resonances as two singlets at δ 0.53 and 0.41 while the benzylic methylene hydrogens appear as a doublet at δ 2.13 (d, $^2J_{\text{H-H}}$ 14 Hz) and a doublet of doublets resonance at δ 2.05 (dd, $^2J_{\text{H-H}}$ 14 Hz, $^4J_{\text{P-H}}$ 3 Hz). The Si-H resonance is shown at δ 0.55 as a broad signal with well-resolved ^{29}Si satellites and an apparent $J_{\text{Si-H}}$ coupling of 42 Hz. In comparison to compound **2Rh**, the agostic Si-H moieties are slightly more activated in **2Ir** as indicated by the value of the coupling constant $J_{\text{Si-H}}$ and the more shielded chemical shift. In contrast to **2Rh**, complex **2Ir** shows two sets of equally-integrating methyl and methylene hydrogens implying that at room temperature the three silicon atoms must be equally sharing the non-classical hydrogen resulting in only two magnetically different environments for both the methyl and methylene hydrogens. This situation would differ to the one proposed for complex **2Rh** in which the hydrogen should be jumping between the three silicons at room temperature but be bound to only one at a time.

In the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, two methyl carbon signals are observed as singlets at δ 2.22 and 2.93 while a unique methylene carbon is observed at δ 27.6 as a doublet due to a $^3J_{\text{P-C}}$ (11 Hz). In the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a singlet signal appears at δ 0.21, thus quite shifted with respect to **2Rh**. The ^{29}Si NMR spectrum measured at 293 K (toluene- d_8) shows only one signal at δ 10.0 correlating with the methylene, methyl and Si-H resonances thus indicating a fast exchange between the three silicon atoms. Upon lowering the temperature down to 180 K, we were unable to block the exchange process, all the signals becoming broad. This is in contrast to the rhodium case for which decoalescence was observed leading to an arrested agostic Si-H interaction characterized by a ^{29}Si resonance at $\delta -10.5$ with a $^1J_{\text{Si-H}}$ of 149 Hz and showing a reduced $J_{\text{Si-Rh}} < 10$ Hz. In the solid state, the IR spectrum of **2Ir** shows the ν_{IrHSi} vibration mode at 2019 cm^{-1} . Attempts at obtaining crystals suitable for X-ray diffraction analysis failed in our hands due to slow decomposition of **2Ir** in solution (see the ESI †).

Synthesis of complex **3Rh**

Attempts at obtaining crystals of complex **2Rh** were unsuccessful. Instead, after days in solution, complex **2Rh** reacts with adventitious water present in the solvent generating complex **3Rh** (Scheme 2), a species of the formula $[(\mu^2\text{-Cl})_2\text{-Rh}_2(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2]$. This was confirmed by adding distilled water to a C_6D_6 solution of **2Rh**. Thus, **3Rh** formally results from addition of an O atom to complex **2Rh**, with loss of the agostic interactions $\text{Rh}(\eta^2\text{-SiH})$ and dihydrogen evolution.

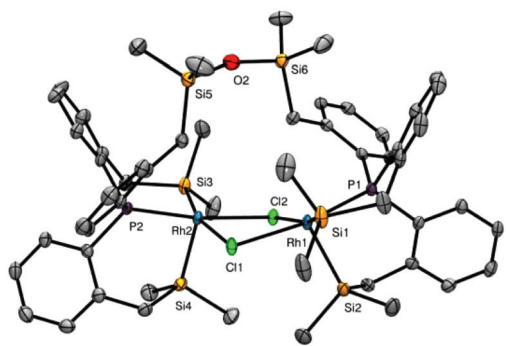


Fig. 6 X-ray diffraction structure of compound **3Rh** with thermal ellipsoids at 30% probability. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Rh1–Si1 2.2921(8), Rh1–Si2: 2.288(1), Rh2–Si3 2.2948(8), Rh2–Si4 2.2887(9), Rh1–P1 2.2329(7), Rh2–P2 2.2426(8), Si1–Rh1–Si2 88.37(3), Si3–Rh2–Si4 92.06(3), Si1–Rh1–Cl2 164.66(3), Si3–Rh2–Cl1 166.52(3).

Yellow crystals appropriated for X-ray diffraction analysis were grown from toluene/diethylether (Fig. 6). The collection parameters are collected in Table 1. The molecular structure shows a symmetrical dirhodium dichloride bridged species with a third bridging ligand. The phosphorus and two silicon atoms are coordinated to each Rh centre while the third silicon atoms forms a new Si–O–Si bridging fragment. Each rhodium atom is thus pentacoordinated with a slightly distorted square pyramidal geometry.⁵³ ‡ Around each Rh centre, the apical position *trans* to a vacant site is occupied by the strongest *trans* influence ligand, Si, while the other Si is disposed *trans* to π -donor Cl.^{54,55} The four Rh–Si bond distances are approximately equal at *ca.* 2.29 Å.⁵⁶

The NMR spectra of the crystals were acquired in C_6D_6 . At ambient temperature, in contrast to **2Rh**, the 1H NMR spectrum of **3Rh** shows six singlet signals for the methyl groups and six diastereotopic methylene hydrogen signals indicative of hindered rotation around the Si–O–Si bridge. In the $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectrum, a doublet signal at δ 26.8 reflecting the coupling to rhodium (J_{Rh-P} 158 Hz) highlights the equivalence of the two phosphorus atoms and endorses the high symmetry of the molecule.

The $^{29}Si\text{--}^1H$ HMQC NMR experiment (Fig. 7) displays three Si signals. They are observed at δ 5.17, 42.0 and 67.0 in **3Rh** which should be compared to δ –10.5, 52.9 and 57.0 in **2Rh**. Thus a change of *ca.* 10 ppm to a lower field except for the siloxane silicon (δ 5.17) which shifts slightly more. The chemical shift of rhodium also shifts to a lower field from δ –8738 to –8417 ppm.

Synthesis of compound **3Ir**

Keeping solutions of **2Ir** in very dry solvents (dried over potassium mirror) led after a few days to decomposition into

‡ Applying Konno's equation to **3Rh** gives χ values of 0.15 and 0.16; to **4Rh** two values of 0.35; to **5Rh** 0.88 and to **3Ir** 0.15 and 0.18. Thus, for **3Rh**, **4Rh** and **3Ir** the geometry is closer to square pyramidal (ideal value $\chi = 0$) and for **5Rh** it is closer to trigonal bipyramidal geometry (ideal value $\chi = 1$).

unknown species. However, when adventitious water was present, as in the case of the rhodium analogue, **2Ir** was transformed into complex **3Ir** featuring a siloxane bridge. As in the case of the Rh analogue, deliberate addition of degassed deionized water to a C_6D_6 solution of **2Ir** led to the formation of **3Ir** and H_2 . The NMR spectra of **3Ir** are analogous to those of **3Rh**. The $^{31}P\{^1H\}$ NMR (C_6D_6) singlet is at δ –4.54, shifted to a higher field with respect to **3Rh**. In the 1H NMR spectrum, six singlet signals are assigned to the six inequivalent methyl groups, while again six signals, three doublets and three doublets of doublets with additional phosphorus coupling are observed for the inequivalent benzylic hydrogens. **3Ir** is characterized by three ^{29}Si NMR signals at δ 24.1, 5.1 and 3.5 in the HMBC $^{29}Si\text{--}^1H$ spectrum in toluene- d_8 .

Red-orange complex **3Ir** crystallizes from benzene/hexane mixtures giving appropriate crystals for X-ray diffraction analysis (ESI†). The molecular structure (Fig. 8) confirms a dimeric structure with two iridium centres each coordinated to a modified ligand **1** through the phosphorus and two silicon atoms. The third Si atom is again forming part of a Si–O–Si moiety spanning over the two Ir centres together with two Cl bridges.

The structure is very similar to that previously discussed for **3Rh** also exhibiting a square pyramidal geometry only slightly deviated from the ideal one.⁵³ ‡ Once again the strong *trans* influence of Si is responsible for one of these atoms resting on the apical position of the square pyramidal while a second is disposed *trans* to π -donor Cl on the equatorial base.^{57,60,61}

There are only a few literature precedents for the formation of siloxane bridges upon reaction with adventitious water. A siloxane-bridge on a Pt system bearing a PSiP ligand was described by Milstein as a result of Si–H oxidation.⁵⁸ Tilley reported on the addition of O–H across a Ir–Si bond of a dihydride silylene complex resulting in a trihydride siloxane-bridge dimer.⁵⁹ Interestingly, formation of the siloxane bridge upon retention of the unsaturation at a Pt cationic system was observed by Ozerov.⁷ Substituted halo-silyl cyclopentadienyl complexes also react with water to produce the corresponding siloxane bridge.⁶⁰ Finally, it is worth stressing that compound **1** on its own does not react with H_2O even in the presence of its large excess (up to 3000 molar excess).

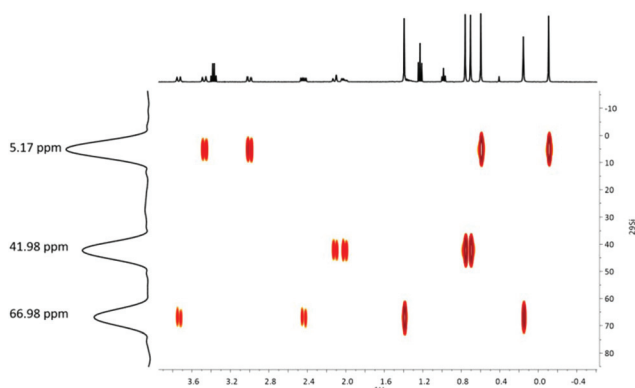
Synthesis of complex **4Rh**

Room temperature addition of $PhP\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H\}_2$ instead of **1** to $[RhCl(COD)]_2$ in benzene in a 2 : 1 molar ratio afforded gas evolution, and after work up, isolation of a yellow solid in a very good yield (78%) (Scheme 3). The solid was analysed by elemental analysis and solid state NMR spectroscopy as it turned out to either react or be insoluble in all the available deuterated solvents for solution studies. However, crystals suitable for X-ray diffraction analysis could be grown from hexane solutions. All the data are in agreement with the formulation $[\mu\text{-Cl-Rh}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{PPh}]_2$, (**4Rh**) as shown in Scheme 3.

The molecular structure obtained by X-ray diffraction analysis (Table 1, Fig. 9) shows a dimeric structure with two chlor-

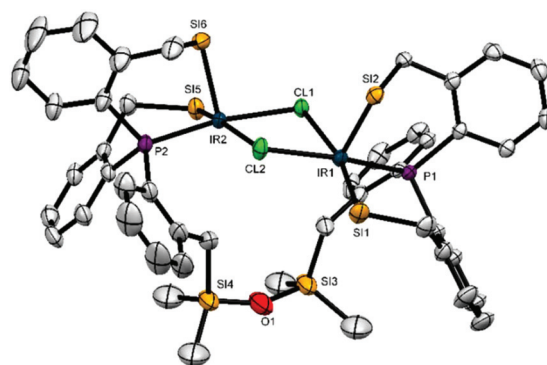
Table 1 Crystal data and details of the structure determination of compounds **3Rh**, **4Rh**, **5Rh** and **3Ir**

Compound	3Rh	4Rh	5Rh	3Ir
Formula	C ₅₄ H ₇₂ Cl ₂ OP ₂ Rh ₂ Si ₆ C ₄ H ₈ O	C ₄₈ H ₅₈ Cl ₂ P ₂ Rh ₂ Si ₄ 2(C ₆ H ₆)	C ₄₂ H ₄₄ ClP ₂ RhSi ₂ 3(C ₄ H ₈ O)	C ₅₄ H ₇₂ Cl ₂ Ir ₂ OP ₂ Si ₆
Formula weight	1318.44	1242.18	1021.56	1422.89
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	18.7944(11), 13.7302(8), 23.8886(13)	11.74490(13), 21.9235(2), 12.01200(13)	20.6490(6), 17.2473(4), 13.9539(4)	13.7427(3), 24.3307(5), 20.5811(4)
α , β , γ [°]	90, 94.744(3), 90	90, 108.2606(12), 90	90, 91.939(3), 90	90, 99.626(2), 90
<i>V</i> [Å ³]	6143.4(6)	2937.20(6)	4966.7(2)	6784.8(2)
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>d</i> (calc.) [g cm ⁻³]	1.425	1.405	1.366	1.393
μ [mm ⁻¹]	0.833	6.956	0.553	4.182
<i>F</i> (000)	2736	1280	2144	2824
Crystal size [mm]	0.16 × 0.09 × 0.02	0.03 × 0.09 × 0.13	0.09 × 0.11 × 0.14	0.2 × 0.34 × 0.42
Temperature (K)	100(2)	100	100	130(2)
Radiation [Å]	MoK α	CuK α	Mok α	Mok α
θ min–max [°]	0.71073	1.54184	0.71073	0.71073
θ min–max [°]	2.57, 26.37	4.0, 72.7	2.8, 29.1	3.405, 29.592
Dataset	–23 : 23, –17 : 17, –29 : 29	–14 : 12; –27 : 25; –9 : 14	–26 : 27; –21 : 23; –17 : 18	–19 : 18, –33 : 33, –27 : 25
Tot., uniq. data, <i>R</i> (int)	240 484, 12 549, 0.0488	11 269, 5700, 0.022	20 468, 5972, 0.026	105 030, 17 406, 0.0453
Data/restraints/parameters	12 549/0/663	5700/0/320	5972/60/289	17 406/36/615
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.12	1.02	1.06	1.08
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0318, <i>wR</i> ₂ = 0.0763	<i>R</i> ₁ = 0.0271, <i>wR</i> ₂ = 0.0716	<i>R</i> ₁ = 0.0341, <i>wR</i> ₂ = 0.0833	<i>R</i> ₁ = 0.0344, <i>wR</i> ₂ = 0.0684
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0420, <i>wR</i> ₂ = 0.0849	<i>R</i> ₁ = 0.0301, <i>wR</i> ₂ = 0.0737	<i>R</i> ₁ = 0.0399, <i>wR</i> ₂ = 0.0868	<i>R</i> ₁ = 0.0538, <i>wR</i> ₂ = 0.0781
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	1.23, –0.80	1.01, –0.67	1.05, –0.87	2.30, –1.57

**Fig. 7** ²⁹Si–¹H HMQC NMR spectrum for **3Rh** at 223 K.

ide atoms bridging the rhodium centres. Each rhodium atom has a ligand coordinated through the phosphorus and two silicon atoms in a facial mode. In this case, the geometry around the rhodium centre, at least in the solid state, can be best described by applying Konno's equation as a slightly distorted square pyramid with the apical position being occupied by one of the silicon atoms.⁵³ ‡ The apical Rh–Si bond distances are only slightly shorter (2.2825(6) Å) than the corresponding equatorial Rh–Si bonds (2.2960(6) Å) as expected from the lack of a *trans* ligand in the former case. The Rh–Rh bond distance is 3.7010 Å excluding the existence of a metal–metal bond.⁶¹ Selected bond distances and angles are shown in Fig. 9.

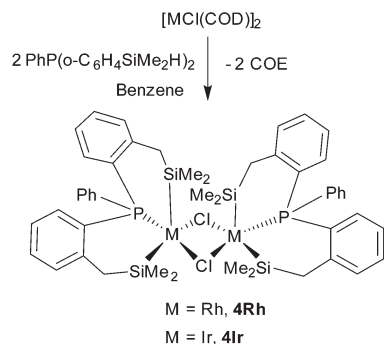
The solid state ¹H MAS NMR spectrum of compound **4Rh** shows three signals which can be assigned to the methyl, benzylic and aromatic hydrogens. The ¹³C CP MAS spectrum

**Fig. 8** X-ray diffraction structure of compound **3Ir** with thermal ellipsoids at 50% probability. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Ir1–Cl1 2.5877(10), Ir2–Cl2 2.5721(11), Ir1–Cl2 2.3904(10), Ir2–Cl1 2.3811(9), Ir1–Si1 2.3050(12), Ir2–Si5 2.3090(13), Ir1–Si2 2.2937(12), Ir2–Si6 2.2914(13), Ir1–P1 2.2203(10), Ir2–P2 2.2274(11), Ir1–Cl1–Ir2 97.39(3), Ir2–Cl1–Ir1 97.39(3), Ir1–Cl2–Ir2 97.57(4), P1–Ir1–Si2 90.73(4), P1–Ir1–Si1 91.06(4), Si1–Ir1–Si2 92.22(5), Si2–Ir1–Cl2 97.16(4), Si1–Ir1–Cl1 167.09(4).

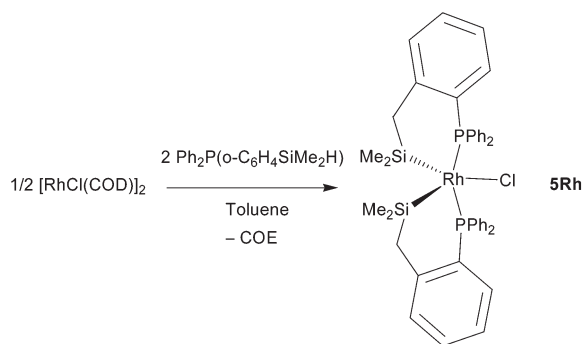
gives more information by exhibiting three methyl carbon resonances and two benzylic carbon signals. In the ³¹P NMR spectrum, a unique signal is observed at δ 45.3 while in the ²⁹Si NMR spectrum two signals at δ 54.9 and 64.9 are assigned to the two distinct Si nuclei. We believe that the solid state NMR data are fully consistent with the X-ray structure determined for complex **4Rh**.

Synthesis of compound **4Ir**

Compound **4Ir** was synthesized in an analogous fashion to **4Rh**. The yellow crystalline solid, formulated as [μ -Cl-Ir



Scheme 3 Synthesis of complexes 4.



Scheme 4 Synthesis of complex 5Rh.

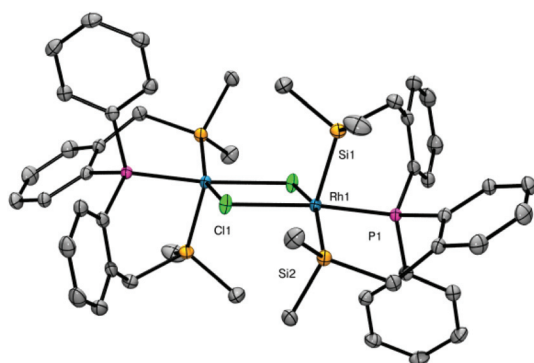


Fig. 9 X-ray diffraction structure of compound **4Rh** with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Rh1–Si1 2.2825(6), Rh1–Si2 2.2960(6), Rh1–Cl1 2.4160(5), Rh1–P1 2.2075(5).

$(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{PPh}_2$, was characterized by solid state NMR with a broad signal at δ 11.8 in the ^{31}P CP MAS spectrum, and two broad signals at δ 22.7 and 13.8 in the ^{29}Si CP MAS spectrum assigned to two distinct Si nuclei.

Synthesis of complex 5Rh

When employing the monosilicon-substituted diphenylphosphine compound $\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$, the room temperature addition to $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ in toluene in a 4 : 1 molar ratio afforded gas evolution and isolation after work up of an off-brown solid in a very good yield (78%) (Scheme 4). Full characterization of the compound allows us to formulate it as the 16-electron mononuclear complex $[\text{RhCl}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2)_2]$, **5Rh**. This d^6 compound is analogous to the previously reported $[\text{RhCl}(\text{SiMe}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-PPh}_2)_2]$ by Stobart as a result of the reaction of the same rhodium precursor with the alkyl bridged silylphosphine $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{H}$.⁴⁴ Complex **5Rh** shows a unique signal at δ 23 in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum with a doublet multiplicity due to coupling to rhodium $^1J_{\text{Rh-P}}$ 117 Hz indicating the high symmetry in the molecule.

The diastereotopic benzylic hydrogens appear as two higher order signals close to δ 2, diastereotopicity being conferred because of restricted rotation as a consequence of chelation.

All coupling constants and assignments were confirmed by 2D and decoupling NMR experiments.

More interestingly, a ^{29}Si DEPT $\{^{31}\text{P}\}$ experiment of complex **5Rh** shows only one doublet at δ 54.4 ($^1J_{\text{Si-Rh}}$ 33 Hz). Broad band coupling of ^{31}P allows for the observation of a doublet of triplet resonance with couplings of silicon to rhodium and phosphorus (td, $^1J_{\text{Si-Rh}}$ 33 Hz, $^2J_{\text{Si-P}}$ 12 Hz). These experiments confirm the presence of two equivalent silylphosphine chelating ligands in the molecule in accordance with a highly symmetrical molecule.

A suitable crystal for X-ray diffraction analysis was grown from a concentrated THF solution. The collection parameters are collected in Table 1. The molecular structure shown in Fig. 10 confirms a highly symmetric monomeric structure resulting from coordination of two P,Si chelating ligands. The coordination geometry around rhodium is best described as a distorted trigonal bipyramid after applying Konno's treatment to the angles around Rh.⁵³ ‡ The two phosphorus atoms occupy the axial positions while the silicon atoms are disposed in the equatorial base.

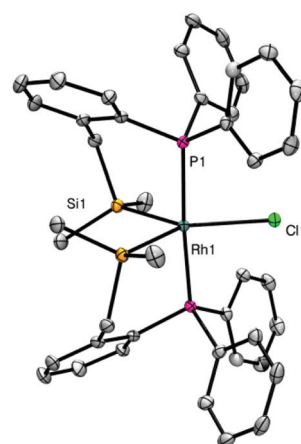


Fig. 10 X-ray diffraction structure of compound **5Rh** with thermal ellipsoids at 50% probability. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Rh–Si1 2.3415(6), Rh–P1 2.3478(5), Si1–Rh–Si1a 84.76(2), P1–Rh–P1a 175.93(2), Cl–Rh–Si1 137.62(2).

Although most $d^6 ML_5$ compounds are known to adopt a square-pyramidal structure with the apical site being occupied by the largest *trans* influence ligand, it is known that some others adopt a distorted trigonal bipyramid structure when bearing a π -donor group, even if very weak ones like chlorine and fluoroalkoxy groups.⁵⁷ In fact, this last class of compounds exhibit a very acute angle between the two groups opposite to the π -donor ligand which cannot be explained by steric reasons. This acute angle maximizes the electron-donation of the π -donor ligand contributing to a partial metal-ligand multiple bond. Indeed, **5Rh** displays an acute Si1–Rh–Si2 angle of $84.75(3)^\circ$ resulting in larger Cl–Rh–Si angles in agreement with previous theoretical work.^{57,62} The rest of the bond angles and distances are within the reported parameters for analogous species.

Conclusions

In this study, we have further extended our method for preparing polyfunctional phosphinosilane compounds. We have reported the synthesis in excellent yield of the tris-(*o*-benzyl-dimethylsilyl)phosphine, **1**, featuring three Si–H bonds, being thus able to act as a tetradentate ligand. By studying its coordination behaviour towards the rhodium and iridium $[MCl(COD)]_2$ precursors, we were able to show that the denticity of this new ligand can be modified. In the resulting complexes **2**, a tetradentate ligation was achieved through the coordination of phosphorus, two silyl moieties resulting from the activation of two Si–H bonds, and a third Si atom stabilizing the metal centre *via* an agostic Si–H coordination mode. The dimeric central core is preserved and the metal exhibits an oxidation state of III. In the rhodium case, the agostic Si–H interaction is rather weak as evidenced by ^{29}Si NMR studies at low temperature with a reduced $^1J_{Si-H}$ coupling constant of 149 Hz in comparison to those of the free ligand (189 Hz). In the iridium case, a more shielded 1H resonance and an estimated value of 126 Hz (3×42 Hz) are in agreement with a slightly higher degree of activation. The isolation and characterization of complexes **2** proved to be challenging due to their high reactivity to traces of water. The agostic Si–H bonds are indeed readily broken to form a bridging siloxane ligand spanning the two metal centres and resulting in the formation of complexes **3**. When the reaction is carried out with the disubstituted benzylsilylphosphine compound $PhP\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H\}_2$, the dimeric central core is also preserved, the metal centers achieving a 16-electron configuration with two distinct silyl groups. Solid state NMR, and particularly ^{29}Si solid state NMR proved to be a valuable tool to better characterize complexes **4** due to their poor solubility. It is worth noting that here the reaction of the phosphinodi(benzylsilane) $PhP\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H\}_2$ with the rhodium and iridium precursors leads to Si–H bond breaking whereas a pincer-type ligation is obtained upon reaction with the ruthenium polyhydride $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$, thus favouring the coordination through two agostic Si–H bonds.⁴⁶ Finally, the reactivity of the starting

rhodium dimer was probed toward the monosubstituted benzylsilylphosphine compound $Ph_2P(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H$. Here, the dimer core was broken and the corresponding mononuclear complex **5Rh** was isolated and fully characterized including ^{29}Si NMR data in agreement with two equivalent silylphosphine chelating ligands.

We now intend to use this series of benzylsilyl phosphines to explore transition-metal catalysed transformations with a specific focus on the role of the agostic Si–H interactions.

Experimental section

General considerations

All experiments were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk methods or in MBraun glove boxes. THF, Et₂O, toluene, hexane and pentane were either dried and distilled from sodium using benzophenone ketyl as an indicator or purified over a MBraun column system. In either case, they were degassed prior to use. Benzene-*d*₆ and toluene-*d*₈ were either degassed *via* three freeze–pump–thaw cycles and stored over molecular sieves or stored over a freshly prepared potassium mirror in an ampoule fitted with a J. Young's valve. $[MCl(COD)]_2$ (M = Rh, Ir) were synthesized according to reported procedures.^{63,64} The other reagents were purchased from Sigma Aldrich and used as received. Nuclear magnetic resonance spectra in solution were recorded on Bruker Avance 300, 400, 500, Varian Inova 400 MHz and Varian NMRS-700 MHz spectrometers. Solid-state NMR experiments were recorded on a Bruker AvanceIII 400 spectrometer equipped with a 3.2 or 4 mm probe. Samples were spun between 6 to 16 kHz at the magic angle using ZrO₂ rotors. For ^{31}P MAS single pulse experiments, small flip angles ($\sim 30^\circ$) were used with recycle delays of 10 s. ^{13}C , ^{29}Si and ^{31}P -CPMAS spectra were recorded with a recycle delay of 2 s and contact times of 2 ms, 3 ms and 2 ms respectively. All chemical shifts for 1H , ^{29}Si and ^{13}C are relative to TMS. ^{31}P chemical shifts were referenced to an external 85% H₃PO₄ sample. Infra-red spectra were recorded on Nicolet 6700 and Bruker Alpha FT-IR spectrophotometers in absorbance (KBr disc, Nujol and solution) and ATR modes. Microanalyses were performed at the Laboratoire de Chimie de Coordination on a PerkinElmer 2400 series II analyzer.

Synthesis of $P\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H\}_3$, **1**

The phosphine $P\{(o-C_6H_4)CH_2SiMe_2H\}_3$ was made *in house* from the reaction of three equivalents of $BrMg(o-C_6H_4)CH_3$ and one equivalent of PCl_3 . A THF (5 mL) solution of $Br(o-C_6H_4)CH_3$ (41.6 mmol) was added dropwise to activated Mg (1 g, 41 mmol) and the reaction mixture was left to react at reflux temperature until the full consumption of the activated magnesium. Addition of PCl_3 (1.2 mL, 13.9 mmol) and stirring for 24 h left a yellow solution and a white precipitate of $MgBrCl$ which was separated by filtration. To the solution, ice (2 g) was added followed by 100 mL of a 0.5 M aqueous NH_4Cl solution. The product was extracted three times with 100 mL of ethyl

ether using a separating funnel. The ethereal phase was collected, dried over MgSO_4 and finally evaporated to dryness. The yellowish powder was further purified by recrystallization from hot ethanol solutions at 263 K to yield a white solid in 89%, and its purity was verified by m.p. and ^1H and ^{31}P NMR. $\text{P}\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3\}_3$ (1 g, 3.3 mmol) was dissolved in 30 mL of hexane, and then TMEDA (1.48 mL, 9.9 mmol) and titrated hexane solution of $n\text{BuLi}$ (3.96 mL, 9.9 mmol) were added. After stirring for 20 h, the bright orange red reaction mixture was cooled to 195 K and excess ClSiMe_2H (3 mL, 27 mmol) was added *via* syringe. The off-white suspension was allowed to warm up to room temperature and kept under stirring for 12 h, after which the solvent was removed by distillation under a reduced pressure. The white solid was dissolved in 15 mL of hexane and recrystallized overnight at 263 K. Yield 91% from $\text{P}\{(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3\}_3$. M.p. 375 K. Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{PSi}_3$: C, 67.73; H, 8.21. Found: C, 67.70; H, 8.15. ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz, 293 K): δ 7.04 (tt, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.7 Hz, $^4J_{\text{H-H}}$ 1.14 Hz, 3H), 7.01 (m, 6H), 6.82 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ 7 Hz, 3H), 4.26 (nd, $^3J_{\text{H-H}}$ 3.6 Hz, $^5J_{\text{P-H}}$ 1.8 Hz, $^1J_{\text{Si-H}}$ 189 Hz satellites, 3H), 2.38 (br. s, 6H), 0.08 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ 3.6 Hz, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (175 MHz, C_6D_6) δ 145.1 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ 26.3 Hz), 134.1 (s), 133.7 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ 10.5 Hz), 129.0 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ 5.3 Hz), 128.7 (s), 125.1 (s), 23.4 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ 19.3 Hz, CH_2), -4.25 (s, CH_3), $^1J_{\text{Si-C}}$ 50.8 Hz, satellites). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6) δ -27.0. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.54 MHz, C_6D_6) δ -12.1 (s). IR (KBr disc) 2119 cm^{-1} (s, $\nu\text{Si-H}$), 1247 cm^{-1} (s, $\nu\text{Si-Me}_2$), 887 cm^{-1} (s, $\omega\text{Si-H}$).

Synthesis of $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{P}\{\{\eta^2\text{-}(\text{H-SiMe}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\}_2]$, 2Rh

In a Schlenk flask, compound **1** (215 mg, 0.45 mmol) and $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (110 mg, 0.22 mmol) were degassed and then dissolved in toluene- d_8 (1.5 mL). The solution was stirred for two hours at room temperature after which it was concentrated and kept overnight at 236 K. The resulting yellow solid was washed twice with 0.5 mL of Et_2O to yield a light brown solid. Yield 83% (91 mg). Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Si}_6$: C, 52.72; H, 6.06. Found: C, 52.96; H, 6.10. ^1H NMR (300 MHz, C_7D_8 , 293 K): δ 7.10 (br. s, 1H, CH), 7.01 (br. m, 3H, CH), 6.86 (br. m, 6H, CH), 6.74 (br. m, 3H, CH), 2.56 (br. d, $J_{\text{H-Rh}}$ 6.4 Hz, $J_{\text{H-Si}}$ 53.4 Hz from ^{29}Si satellites, 2H, $\eta^2\text{-HSi}$), 2.15 (br ψt , $^2J_{\text{H-H}}$ 16 Hz, 12H, SiCH_2), 0.56 (br. s, 12H, SiCH_3), 0.32 (s, 24H, SiCH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_7D_8): δ 27.8 (d, $^1J_{\text{P-Rh}}$ 154 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, C_7D_8 , 223 K): δ : 146.8 (t, $^1J_{\text{C-P}}$ 12.5 Hz, $^2J_{\text{C-Rh}}$ 12.5 Hz, $C_{\text{ipso-P}}$), 144.9 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ 18.4 Hz, $C_{\text{ipso-P}}$ Rh- $\eta^2(\text{Si-H})$), 135.0 (s, $C_{\text{ipso-C}}$), 135.0 (s, $C_{\text{ipso-C}}$), 131.1 (s, $C_{\text{ipso-C}}$), 131.0–130.8 (overlapped higher order m, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 130.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ 4.9 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 130.5 (d, $J_{\text{C-P}}$ 8.0 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 130.4 (d, $J_{\text{C-P}}$ 5.1 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 125.5 (d, $J_{\text{C-P}}$ 6.3 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 124.6 (m, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 32.1 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 18.8 Hz, CH_2), 30.8 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 16.2 Hz, CH_2), 22.8 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 4.3 Hz, CH_2), 10.1 (s, CH_3), 9.6 (s, CH_3), 5.0 (s, CH_3), 3.9 (s, CH_3), -4.6 (s, CH_3), -4.8 (s, CH_3). DEPT $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_7D_8 , 223 K) δ : 57.0 (dd, $^1J_{\text{Si-Rh}}$ 36.7 Hz, $^2J_{\text{Si-P}}$ 10.9 Hz, Rh-Si), 52.9 (dd, $^1J_{\text{Si-Rh}}$ 38.7 Hz, $^2J_{\text{Si-P}}$ 12.3 Hz, Rh-Si), -10.5 (s, $w_{1/2}$ 10.3

Hz, Rh- $\eta^2(\text{Si-H})$). HMQC $^{103}\text{Rh}\text{-}^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR: (19.12 MHz, C_7D_8) δ : -8738 (s).

Synthesis of compound $[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{P}\{\{\eta^2\text{-}(\text{H-SiMe}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\}_2]$, 2Ir

In a Schlenk flask, compound **1** (71 mg, 0.15 mmol) and $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (50 mg, 0.07 mmol) were degassed and then dissolved in pentane (1.5 mL). The solution was stirred for two hours at room temperature after which it was concentrated and kept overnight at 236 K. The resulting yellow solid was washed twice with 0.5 mL of cold pentane to yield a light yellow solid. Yield 97% (103 mg). IR (KBr): $\nu(\text{Ir}\cdots\text{H-Si})$ 2019 cm^{-1} , $\omega(\text{Si-H})$ 796 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : 6.99 (tt, $^4J_{\text{P-H}}$ 1.6 Hz, $^4J_{\text{H-H}}$ 1.6 Hz; $^3J_{\text{H-H}}$ 7.6 Hz, 6H, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 6.93 (dd, $^3J_{\text{P-H}}$ 11.2 Hz; $^3J_{\text{H-H}}$ 7.6 Hz, 6H, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 6.86 (pt, $^3J_{\text{H-H}}$ 5.6 Hz, 6H, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 6.73 (dt, $^4J_{\text{P-H}}$ 1.6 Hz, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.6 Hz, 6H, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2.13 (d, $^2J_{\text{H-H}}$ 14.4 Hz, 6H, CH_2), 2.05 (dd, $^2J_{\text{H-H}}$ 14.4 Hz; $^4J_{\text{P-H}}$ 3.2 Hz, 6H, CH_2), 0.55 (br. s, $^1J_{\text{Si-H}}$ 42.0 Hz, 2H, $\sigma(\text{SiH})$), 0.41 (s, 18H, CH_3), 0.53 (s, 18H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 175 MHz, 293 K) δ : 147.3 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ 13.5 Hz, $C_{\text{ipso-P}}$), 132.5 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ 5.6 Hz, $C_{\text{ipso-C}}$), 131.6 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ 1.75 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 131.5 (d, $^2J_{\text{P-C}}$ 8.93 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 125.3 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ 8.75 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 27.6 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ 11.4 Hz, CH_2), 2.22 (s, CH_3), 2.93 (s, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : 0.21 (s).

Synthesis of $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{P}\{\{\eta^2\text{-}(\text{H-SiMe}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\}\}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\}_2]$, 2O, 3Rh

Reaction of **2Rh** with adventitious water present in a toluene/ Et_2O mixture led to the formation of yellow crystals which were filtrated and subsequently dried under vacuum. They were soluble in most laboratory solvents. Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Si}_6$: C, 52.14; H, 5.79. Found: C, 51.56; H, 5.39. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : 7.59 ppm (dd, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.2 Hz, $^3J_{\text{H-P}}$ 4.9 Hz, 1H, CH), 7.14–6.94 (m, 5H, CH), 6.94–6.87 (m, 1H, CH), 6.77 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ 7.4 Hz, 1H, CH), 6.72–6.60 (m, 4H, CH), 3.63 (d, $^2J_{\text{H-H}}$ 14.2 Hz, 1H, CH_2), 3.36 (d, $^2J_{\text{H-H}}$ 13.9 Hz, 1H, CH_2), 2.89 (dd, $^2J_{\text{H-H}}$ 14.5, $^4J_{\text{H-P}}$ 3.0 Hz, 1H, CH_2), 2.33 (dd, $^2J_{\text{H-H}}$ 14.1, $^4J_{\text{H-P}}$ 7.3 Hz, 1H, CH_2), 2.01 (d, $^2J_{\text{H-H}}$ 13.8 Hz, 1H, CH_2), 1.91 (ddd, $^2J_{\text{H-H}}$ 14.2, $^4J_{\text{H-P}}$ 7.1, $^5J_{\text{H-Rh}}$ 2.0 Hz, 1H, CH_2), 1.28 (s, 3H, CH_3), 0.65 (s, 3H, CH_3), 0.59 (s, 3H, CH_3), 0.49 (s, 3H, CH_3), 0.05 (s, 3H, CH_3), -0.22 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (176.048 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : 150.1 (d, $^1J_{\text{C-P}}$ 14.3 Hz, $C_{\text{ipso-C}}$), 148.2 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ 13.6 Hz, $C_{\text{ipso-C}}$), 144.1 (d, $^2J_{\text{C-P}}$ 12.0 Hz, $C_{\text{ipso-C}}$ $\eta^2\text{-SiH}$), 133.8 (dd, $J_{\text{C-P}}$ 16.3 Hz, $J_{\text{C-Rh}}$ 4.4 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$, 4C), 132.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ 6.8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$, 2C), 131.7 (d, $J_{\text{C-P}}$ 8.1 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$, 2C), 131.3 (s, $C_{\text{ipso-C}}$, 2C), 131.1 (t, $J_{\text{C-P}}$ 7.7 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$, 4C), 130.9 (s, $C_{\text{ipso-C}}$, 2C), 130.1 (s, $C_{\text{ipso-C}}$, 2C), 125.6 (d, $J_{\text{C-P}}$ 8 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$, 2C), 125.4 (dd, $J_{\text{C-P}}$ 8.5, $J_{\text{C-Rh}}$ 4.9 Hz, $\text{CH}_{\text{aromatic}}$, 4C), 33.3 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 13.0 Hz, CH_2), 32.1 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 8.0 Hz, CH_2), 28.7 (d, $^3J_{\text{C-P}}$ 13.0 Hz, CH_2), 9.55 (s, CH_3), 5.20 (s, CH_3), 4.70 (s, CH_3), 3.81 (s, CH_3), 3.10 (s, CH_3), 2.95 (s, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : 26.20 (d, $^1J_{\text{P-Rh}}$ 157.1 Hz). $^{29}\text{Si}\{^{31}\text{P}\}$ DEPT NMR (79.49 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : 67.04 (s), 42.32 (s) and 5.37 (s). $^{103}\text{Rh}\text{-}^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ HMBC NMR (12.59 MHz, C_6D_6 , 293 K) δ : -8416.73 ppm (s).

Synthesis of compound [Ir₂(μ-Cl)₂P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂}]₂O, 3Ir

Reaction of compound 2Ir with adventitious water present in the working solvents, led to the formation of red-orange complex 3Ir featuring a siloxane bridge as in the case of the rhodium analogue. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 293 K) δ: 7.03–6.60 (m, 24H, CH_{aromatic}), 3.52, (d, ¹J_{H-H} 16 Hz, 2H, CH₂), 2.86 (dd, ¹J_{H-H} 16 Hz, ⁴J_{PH} 4 Hz, 2H, CH₂), 2.38 (dd, ¹J_{H-H} 12 Hz, ⁴J_{P-H} 4 Hz, 2H, CH₂), 2.18 (d, ¹J_{H-H} 12 Hz, 2H, CH₂), 2.17 (d, ¹J_{H-H} 12 Hz, 2H, CH₂), 2.03 (dd, ¹J_{H-H} 16 Hz, ⁴J_{P-H} 4 Hz, 2H, CH₂), 0.50 (s, 6H, CH₃), 0.45 (s, 6H, CH₃), 0.43 (s, 6H, CH₃), 0.36 (s, 6H, CH₃), 0.10 (s, 6H, CH₃) and -0.24 (s, 6H, CH₃). ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, C₆D₆) δ -6.3 (s). ¹³C{¹H} NMR (176.008 MHz, C₇D₈, 293 K) δ: 32.6 (CH₂), 30.7 (CH₂), 26.5 (CH₂), 0.50 (CH₃), 0.49 (CH₃), 0.48 (CH₃), 1.13 (CH₃), 0.15 (CH₃), -0.18 (s, CH₃), all the aromatic carbons are in the range 120–150. ¹³C{¹H} NMR (176.008 MHz, C₆D₆, 293 K) δ 149.7 (d, ¹J_{P-C} 13 Hz, C_{ipso}-P), 148.1 (d, ¹J_{P-C} 12.4 Hz, C_{ipso}-P), 143.0 (d, ¹J_{P-C} 11 Hz, C_{ipso}-P), 133.2 (d, ³J_{P-C} 6 Hz, C_{ipso}-C), 133.0 (d, ³J_{P-C} 5.7 Hz, C_{ipso}-C), 132.9 (s, CH_{aromatic}), 132.5 (s, CH_{aromatic}), 132.1 (d, ³J_{P-C} 7.7 Hz, CH_{aromatic}), 131.4 (d, ³J_{P-C} 8.6 Hz, CH_{aromatic}), 131.2 (d, ³J_{P-C} 8.8 Hz, CH_{aromatic}), 130.8 (s, CH_{aromatic}), 130.7 (s, CH_{aromatic}), 130.5 (s, CH_{aromatic}), 129.8 (s, CH_{aromatic}), 128.0 (d, overlapped with the solvent signal, C_{ipso}-C), 125.1 (d, ²J_{P-C} 9 Hz, CH_{aromatic}), 124.9 (d, ²J_{P-C} 9.3 Hz, CH_{aromatic}), 124.8 (d, ²J_{P-C} 9.5 Hz, CH_{aromatic}), 32.6 (d, ³J_{P-C} 7.2 Hz, CH₂), 30.7 (d, ³J_{P-C} 9.8 Hz, CH₂), 26.4 (d, ³J_{P-C} 10.9 Hz, CH₂), 5.89 (s, CH₃), 3.39 (s, CH₃), 2.88 (s, CH₃), 2.71 (s, CH₃), 2.48 (s, CH₃), -0.05 (s, CH₃). ²⁹Si-¹H HMBC NMR (79.49 MHz, C₇D₈, 293 K) δ: 24.1 (br), 5.1 (br) and 3.5 (br).

Synthesis of [Rh₂(μ-Cl)₂P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂Ph}]₂, 4Rh

To a Schlenk flask containing [RhCl(COD)]₂ (40 mg, 0.08 mmol) dissolved in 1 mL of benzene, [PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}]₂ (65 mg, 0.16 mmol) was added under stirring and immediate evolution of gas was observed. Stirring was stopped after ca. 5 min and the reaction mixture was left to stand at room temperature. The resulting yellow crystals were filtered and washed twice with toluene. Yield 54% (47 mg). Anal. Calcd for C₄₈H₅₈Cl₂P₂Rh₂Si₄·C₆H₆: C, 55.72; H, 5.54. Found: C, 55.89; H, 5.34. The solubility of 4Rh was not enough for solution NMR studies and it reacted with CD₂Cl₂, CDCl₃ and DMSO-d₆. ¹H NMR (CP MAS) δ: 0.2 (CH₃), 2.2 (CH₂) and 7.1 (CH_{aromatic}). ¹³C (CP MAS) δ: 3.1 (CH₃), 6.0 (CH₃), 12.3 (CH₃), 28.7 (CH₂), 31.4 (CH₂), and for the aromatic carbons 123.3, 129.3, 131.9, 137.7, 147.1. ³¹P (CP MAS) δ: 45.3 (s). ²⁹Si (CP MAS) δ: 54.9 (s), 65.0 (s).

Synthesis of compound 4Ir

[IrCl(COD)]₂ (92.0 mg, 0.226 mmol) was added to a solution of [PhP{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}]₂ (76.1 mg, 0.113 mmol) in 0.6 mL of THF. Immediate evolution of gas was observed with concomitant formation of a yellow crystalline solid. After filtration, the solid was washed twice with cold THF (0.3 mL). Yield 72% (102.8 mg). Anal. Calcd for C₄₈H₅₈Cl₂P₂Ir₂Si₄: C, 45.58; H, 4.62.

Found: C, 45.42; H, 4.14. ¹³C (CP MAS) δ: 2.0, 2.8, 3.6, 8.9 (CH₃), 25.4, 28.6 (CH₂), from 122.6 to 147.5 (C_{aromatic}). ³¹P (P MAS) δ: 11.8 (br). ²⁹Si (CP MAS) δ: 22.7 (br), 13.8 (br).

Synthesis of [Rh{P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe}Ph₂}₂Cl], 5Rh

To a 0.5 mL toluene solution of [RhCl(COD)]₂ (36 mg, 0.07 mmol), [Ph₂P{(o-C₆H₄)CH₂SiMe₂H}] (97 mg, 0.29 mmol) was added under stirring. The solution was left stirring overnight and then concentrated and stored at 273 K for 10 days. The yellow precipitate was washed twice with 0.5 mL of cold toluene. An off-brown solid was obtained. Yield 78% (44 mg). Anal. Calcd for C₄₂H₄₄ClP₂RhSi₂: C, 62.64; H, 5.51. Found: C, 62.03; H, 5.22. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 293 K) δ: 8.43 (s, 2H, CH), 8.07 (ψq, 2H, CH), 7.29 (m, 1H, CH), 7.13–6.91 (m, 2H, CH), 7.07–6.89 (m, 5H, CH_{aromatic}), 6.95–6.89 (m, 2H, CH), 2.08 (d, ²J_{H-H} 13.7 Hz, 1H, CH₂), 1.98 (vdt, ²J_{H-H} 13.8 Hz, ⁴J_{H-P} + ⁶J_{H-P} = 4.2 Hz, 1H, CH₂), 0.53 (s, 3H, CH₃), -0.42 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, C₆H₆, 293 K) δ: 148.3 (vt, ²J_{H-P} + ⁴J_{H-P} = 7.3 Hz, CH), 137.6 (vt, ³J_{H-P} + ⁵J_{H-P} = 7.3 Hz, CH_{aromatic}), 135.3 (br. s, CH), 133.1 (vt, ¹J_{H-P} + ²J_{H-P} = 23.3 Hz, CH_{aromatic}), 132.1 (vt, ²J_{H-P} + ⁴J_{H-P} = 3.0 Hz, CH), 131.6 (vt, ³J_{H-P} + ⁵J_{H-P} = 3.2 Hz, CH), 130.6 (s, CH), 130.4 (d, ⁴J_{P-Rh} 4 Hz, CH), 128.6 (vt, ³J_{H-P} + ⁵J_{H-P} = 4.9 Hz, CH), 125.1 (vt, ²J_{H-P} + ⁴J_{H-P} = 3.7 Hz, CH), 34.5 (vt, ³J_{H-P} + ⁵J_{H-P} = 9.9 Hz, CH₂), 9.80 (s, CH₃), 6.25 (d, ²J_{P-Rh} 1.9 Hz).

Crystal structure determination of 1, 3Rh, 4Rh, 5Rh, and 3Ir

See Table 1 and other details in the ESI.† The structures have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 1533794, 1533878, 1533806–1533808).

Acknowledgements

This work was supported by CONACyT (project 242818, PhD grants for MVCG, CACC, JZM and postdoctoral fellowship to ERF), ANR-CONACyT (274001), CNRS and Université Paul Sabatier. We also acknowledge the French-Mexican International Laboratory (LIA-LCMMC) for support.

Notes and references

- 1 K. J. Szabó and O. F. Wendt, *Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis*, Wiley, Weinheim, Germany, 2014.
- 2 G. van Koten and D. Milstein, in *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Heidelberg, Germany, 2013, vol. 40, pp. 1–356.
- 3 C. Tsay, N. P. Mankad and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13975–13977.
- 4 D. Morales-Morales and C. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 5 L. S. H. Dixon, A. F. Hill, A. Sinha and J. S. Ward, *Organometallics*, 2014, **33**, 653–658.

- 6 J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart and A. S. Goldman, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 1761–1779.
- 7 J. C. DeMott, W. Gu, B. J. McCulloch, D. E. Herbert, M. D. Goshert, J. R. Walensky, J. Zhou and O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2015, **34**, 3930–3933.
- 8 C. S. Slone, D. A. Weinberger and C. A. Mirkin, in *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 233–350.
- 9 M. S. Balakrishna, P. Chandrasekaran and P. P. George, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **241**, 87–117.
- 10 J. Y. Corey, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 863–1071.
- 11 J. Y. Corey, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 11291–11435.
- 12 K. S. Cook, C. D. Incarvito, C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall and J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5474–5477.
- 13 Z. Xiong, X. Li, S. Zhang, Y. Shi and H. Sun, *Organometallics*, 2016, **35**, 357–363.
- 14 T. Komuro, T. Arai, K. Kikuchi and H. Tobita, *Organometallics*, 2015, **34**, 1211–1217.
- 15 S. J. Mitton and L. Turculet, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 15258–15262.
- 16 J. Yang and T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 10186–10188.
- 17 A. M. Tondreau, J. M. Darmon, B. M. Wile, S. K. Floyd, E. Lobkovsky and P. J. Chirik, *Organometallics*, 2009, **28**, 3928–3940.
- 18 L. Turculet, J. D. Feldman and T. D. Tilley, *Organometallics*, 2004, **23**, 2488–2502.
- 19 S. C. Bart, E. Lobkovsky and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13794–13807.
- 20 P. B. Glaser and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13640–13641.
- 21 X. Du and Z. Huang, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1227–1243.
- 22 D. Troegel and J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1440–1459.
- 23 P. Sangtrirutnugul and T. D. Tilley, *Organometallics*, 2007, **26**, 5557–5568.
- 24 M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin and T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2260–2294.
- 25 M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9704–9713.
- 26 H. Kameo, S. Ishii and H. Nakazawa, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 11386–11392.
- 27 S. Park and M. Brookhart, *Organometallics*, 2010, **29**, 6057–6064.
- 28 J. Yang and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12656–12657.
- 29 S. R. Klei, T. D. Tilley and R. G. Bergman, *Organometallics*, 2002, **21**, 4648–4661.
- 30 Y. Li, Y. Feng, L. Xu, L. Wang and X. Cui, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 4924–4927.
- 31 R. M. Martin, R. G. Bergman and J. A. Ellman, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 2501–2507.
- 32 K. Parthasarathy, M. Jeganmohan and C.-H. Cheng, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 325–328.
- 33 J. Yang, P. S. White and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 17509–17518.
- 34 J. L. McBee, J. Escalada and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 12703–12713.
- 35 G. Mancano, M. J. Page, M. Bhadbhade and B. A. Messerle, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 10159–10170.
- 36 S. Gatard, C.-H. Chen, B. M. Foxman and O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2008, **27**, 6257–6263.
- 37 E. Calimano and T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9226–9227.
- 38 S. B. Duckett, D. M. Haddleton, S. A. Jackson, R. N. Perutz, M. Poliakoff and R. K. Upmacis, *Organometallics*, 1988, **7**, 1526–1532.
- 39 M. J. Fernandez, P. M. Bailey, P. O. Bentz, J. S. Ricci, T. F. Koetzle and P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5458–5463.
- 40 X. Zhou and S. R. Stobart, *Organometallics*, 2001, **20**, 1898–1900.
- 41 S. R. Stobart, X. Zhou, R. Cea-Olivares and A. Toscano, *Organometallics*, 2001, **20**, 4766–4768.
- 42 G. W. Bushnell, M. A. Casado and S. R. Stobart, *Organometallics*, 2001, **20**, 601–603.
- 43 R. D. Brost, G. C. Bruce, F. L. Joslin and S. R. Stobart, *Organometallics*, 1997, **16**, 5669–5680.
- 44 M. J. Auburn, R. D. Holmes-Smith, S. R. Stobart, P. K. Bakshi and T. S. Cameron, *Organometallics*, 1996, **15**, 3032–3036.
- 45 E. Sola, A. García-Camprubí, J. L. Andrés, M. Martín and P. Plou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9111–9121.
- 46 V. Montiel-Palma, M. A. Muñoz-Hernández, C. A. Cuevas-Chávez, L. Vendier, M. Grellier and S. Sabo-Etienne, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 9798–9806.
- 47 V. Montiel-Palma, M. A. Munoz-Hernandez, T. Ayed, J.-C. Barthelat, M. Grellier, L. Vendier and S. Sabo-Etienne, *Chem. Commun.*, 2007, 3963–3965.
- 48 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313–348.
- 49 V. Tedesco and W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.*, 1996, **34**, 373–376.
- 50 I. Lee, F. Dahan, A. Maisonnat and R. Poilblanc, *Organometallics*, 1994, **13**, 2743–2750.
- 51 F. Delpech, S. Sabo-Etienne, B. Donnadiou and B. Chaudret, *Organometallics*, 1998, **17**, 4926–4928.
- 52 M. Aizenberg, J. Ott, C. J. Elsevier and D. Milstein, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **551**, 81–92.
- 53 T. Konno, K. Tokuda, J. Sakurai and K.-I. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 2767–2773.
- 54 M. Okazaki, S. Ohshitanai, H. Tobita and H. Ogino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2061–2068.
- 55 S. G. Koller, R. Martín-Romo, J. S. Melero, V. P. Colquhoun, D. Schildbach, C. Strohmman and F. Villafañe, *Organometallics*, 2014, **33**, 7329–7332.
- 56 M. Okazaki, S. Ohshitanai, M. Iwata, H. Tobita and H. Ogino, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **226**, 167–178.
- 57 J. F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein and M. Pelissier, *Organometallics*, 1992, **11**, 729–737.
- 58 E. E. Korshin, G. Leitius, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski and D. Milstein, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7177–7189.

- 59 J. D. Feldman, J. C. Peters and T. D. Tilley, *Organometallics*, 2002, **21**, 4065–4075.
- 60 T. Cuenca and P. Royo, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193–195**, 447–498.
- 61 M. Barquín, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, E. Pinilla, V. San Nacianceno and M. R. Torres, *Organometallics*, 2011, **30**, 1577–1587.
- 62 D. Y. Wang, Y. Choliy, M. C. Haibach, J. F. Hartwig, K. Krogh-Jespersen and A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 149–163.
- 63 G. Giordano and R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 1979, **19**, 218–220.
- 64 G. W. Parshall, *Inorg. Synth.*, 1974, **15**, 18.

Stabilization of Trans Disilyl Coordination at Square-Planar Platinum Complexes

Cynthia A. Cuevas-Chávez,^{†,‡,§} Julio Zamora-Moreno,[†] Miguel A. Muñoz-Hernández,[†] Christian Bijani,^{‡,§} Sylviane Sabo-Etienne,^{*,‡,§} and Virginia Montiel-Palma^{*,†}

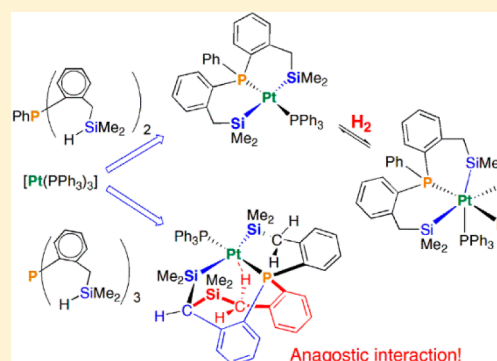
[†]Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos C. P. 62209, México

[‡]CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

[§]Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

S Supporting Information

ABSTRACT: By using two different multidentate phosphinosilyl ligands, we prepared the two platinum complexes [Pt{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (3) and [Pt{P((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂(*o*-C₆H₄)CHSiMe₂)}PPh₃] (4) exhibiting a trans configuration of the silicon atoms in a typical square-planar geometry around a Pt(II) center. Complex 4 results from intramolecular C–H activation of a methylene moiety by the third silicon atom of the original ligand and displays an anagostic C–H···Pt interaction, as supported by solution NMR data and solid-state X-ray diffraction analysis. The reactivity of 3 toward small molecules is also discussed. In the case of H₂ and CO, the corresponding dihydride [PtH₂{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (5) and dicarbonyl [Pt{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}CO₂] (6) complexes were characterized, whereas reduction to Pt(0) and release of PPh₃ and HSiMe₃ were observed upon thermolysis in the presence of HBpin.



INTRODUCTION

Introducing pincer and pincer-like compounds as ligands is known to enhance stabilization of the corresponding transition-metal complexes¹ and to give them outstanding properties.^{2–7} Within the field of silicon chemistry, platinum complexes are of paramount importance, exhibiting excellent activity as catalysts for important transformations such as hydrosilylation and dehydrogenative silylation aiming to produce valuable organosilanes, polysilanes, and silicones.^{8–10} On the other hand, a vast collection of experimental and theoretical data supports the view that silyl groups exert a considerably high trans influence when they are bonded to a transition metal, due to the highly favorable σ overlap with a suitable metal orbital combined with the strong electron-releasing capacity of the electropositive silicon atom.^{11–16} Thus, it is not surprising that a trans disposition of silyl groups around a coordinatively unsaturated Pt(II) center remains rare.^{10,17–19} The *trans*-[Pt-(SiHPh₂)₂(PMe₃)₂] complex was characterized by X-ray diffraction and shown to equilibrate in solution with its *cis* isomer.^{20,21} Chelating ligands may better enforce the *trans* disposition, as demonstrated for example by the use of 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene, giving rise to (silyl)₄Pt^{IV} complexes or with the tridentate PSiPH ligand producing square-planar (PSiP)Pt(silyl) species (PSiP = (R₂PC₆H₄)₂SiMe).^{22–24} Furthermore, kinetic stabilization of the *trans* isomers is enhanced when a bulky carborane is introduced into the ligand backbone.^{25,26}

As part of our program targeting the coordination of multidentate semirigid phosphinosilyl ligands, we now report that equimolar addition of either phenylbis(benzyltrimethylsilyl)phosphine (1; [PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂H)₂])²⁷ or tris(benzyltrimethylsilyl)phosphine (2; [P((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂H)₃])²⁸ to a Pt(0) precursor leads to quantitative formation of Pt(II) products (complexes 3 and 4, respectively) of square-planar geometry bearing in each case two silyl groups disposed in *trans* positions. In compound 4, only two of the three silicon atoms bond to the metal while the remaining non-metal-coordinated Si atom directly bonds to one benzylic carbon. Remarkably, one hydrogen of the methylene attached to the dangling Si participates in a C–H anagostic interaction with the metal center.²⁹ In this contribution, we also describe reactivity studies of complex 3 toward small molecules such as H₂, CO, and HBpin.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of [Pt{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (3). Addition of compound 1 to an equimolar benzene or toluene solution of [Pt(PPh₃)₃] at room temperature led to quantitative formation of a yellow precipitate. After workup the platinum(II) complex [Pt{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (3) was

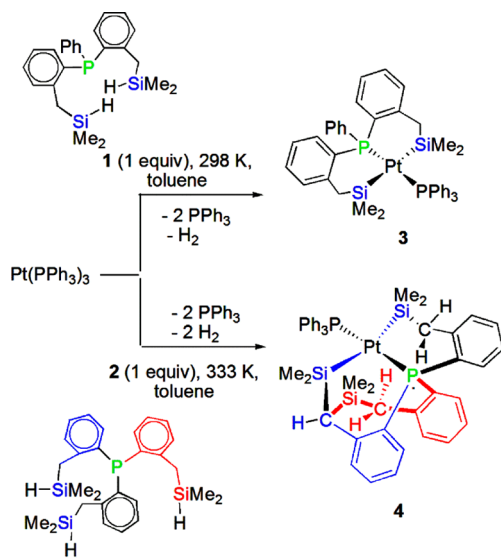
Special Issue: Organometallic Chemistry in Europe

Received: July 26, 2017

Published: October 25, 2017

isolated in quantitative yield (99%) (Scheme 1). The formulation is supported by multinuclear NMR data as well

Scheme 1. Facile Synthesis of Complexes 3 and 4



as by X-ray diffraction. Complex 3 results from the displacement of two of the three originally coordinated triphenylphosphines by **1**, which acts as a tridentate ligand through P and two Si atoms. Release of molecular dihydrogen from **1** was evidenced by ^1H NMR spectroscopy.

The main spectroscopic features of complex **3** in benzene- d_6 comprise two doublets in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum at δ 8.6 and 32.3 with coupling constants $^2J_{\text{P-P}} = 366$ Hz consistent with the proposed trans arrangement of the phosphorus atoms. Remarkably, the $^1J_{\text{P-Pt}}$ values of 3108 and 2672 Hz are almost twice as large as those reported for related *cis*- P_2PtSi_2 complexes, which are in the range 1300–1750 Hz.^{30–34} However, the values for **3** are within the range of those measured by Ko and Kang for two phosphinosilylcarborane *trans*-($\text{Cab}^{\text{P,Si}}\text{Si}$) $_2\text{Pt}$ complexes (2702–4049 Hz).²⁵ These effects can be ascribed to the large trans influence of the Si centers.^{19,35}

In the ^1H NMR spectrum of **3**, the diastereotopic methyl groups appear as high-field-shifted singlets at δ -0.17 and -0.10 and the methylene protons as multiplets at δ 2.51 and 2.72. The equivalent silicon nuclei resonate at δ 37.2 as a doublet of doublets with near-coincident phosphorus couplings $^2J_{\text{Si-P}} = 17.2$ and 15.8 Hz consistent with the proposed structure (Figure 1). The X-ray diffraction analysis (Figure 2) reveals a Pt center in a distorted-square-planar geometry. The Si(1)–Pt–Si(2) angle of $155.16(3)^\circ$ and the P(1)–Pt–P(2) angle of $164.76(2)^\circ$ account for a near-trans configuration with deviations due to ligand constraints. The strong chelate effect appears to overcome the electronically unfavorable trans disposition of the Si atoms. The Pt–Si lengths (2.4271(6) and 2.3985(6) Å) are elongated and fall at the higher limit of the range characteristic of Pt–Si bond lengths, as expected for two mutually trans influencing silyl ligands.¹⁰ A good number of related *cis*- P_2PtSi_2 complexes have been structurally characterized since early reports by Eaborn^{36,37} and Ebsworth³⁸ to date.^{30–33,39–46} The mean Pt–Si length in **3** at 2.413 Å is longer than the corresponding length in *cis* complexes. Indeed, the mean value in the analogous *cis*-[Pt-(Ph $_2$ PCH $_2$ CH $_2$ SiMe $_2$) $_2$] is 2.355 Å⁴⁷ and it is 2.392 Å in

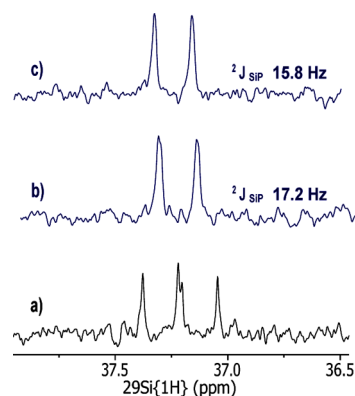


Figure 1. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ DEPT NMR spectra of complex **3** in C_6D_6 with selective ^{31}P decoupling: (a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$; (b) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sel 8.6 ppm; (c) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ sel 32.3 ppm.

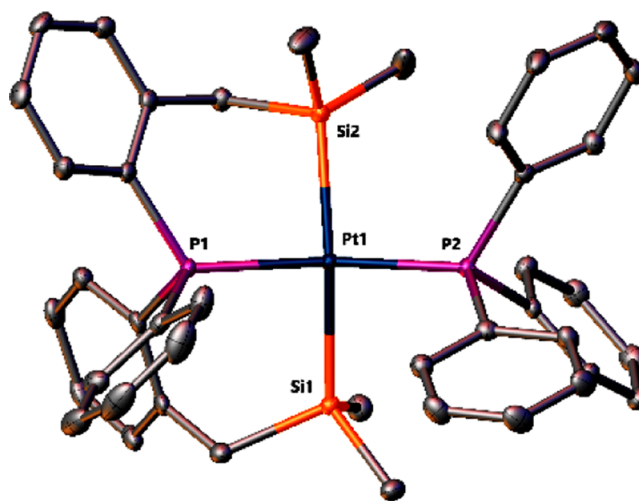


Figure 2. ORTEP diagram for complex **3** with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg): Pt–Si1 2.4271(6), Pt–Si2 2.3985(6), Pt–P1 2.2803(6), Pt–P2 2.2620(6); P1–Pt–P2 164.76(2), Si1–Pt–Si2 155.16(2), Si1–Pt–P2 90.84(2), Si2–Pt–P1 89.55(2).

both *cis*-[(PPh_3) $_2\text{Pt}(\text{SiHMe}_2)_2$]⁴⁴ and *cis*-[Pt-(Ph $_2$ PCH $_2$ CH $_2$ PPh $_2$)(SiHMe $_2$)(SiMe $_3$)] complexes.⁴⁸ In contrast, the Pt–P mean distance in **3** at 2.2712 Å presents the reverse behavior in comparison with the *cis* species: it is shorter than those reported for the *cis* analogues (2.346, 2.3417, and 2.321 Å, respectively, for the same examples above). The bond lengths found in **3** are similar to those in the phosphinosilylcarborane *trans*-($\text{Cab}^{\text{P,Si}}\text{Si}$) $_2\text{Pt}$, in which additionally the mean Pt–Si bond length (2.408 Å) is longer than the corresponding Pt–P length (2.251 Å).

We had previously investigated the reactivity of **1** toward Rh, Ir, and Ru precursors.^{27,28} For the group 9 complexes, Si–H bond breaking was achieved leading to the formation of the corresponding silyl species, whereas in the case of ruthenium, agostic Si–H interactions were preserved. It is interesting to note that the phosphinodisilane **1** can adopt two different coordination modes: i.e., near facial (Rh, Ir) and meridional (Pt).

Synthesis of [Pt{P((*o*-C $_6$ H $_4$)CH $_2$ SiMe $_2$) $_2$ (*o*-C $_6$ H $_4$ -CHSiMe $_2$)}]PPh $_3$] (4**).** Equimolar addition of **2** to [Pt(PPh $_3$) $_3$] in toluene at 60 °C (no reaction occurs at room temperature)

results in conversion to complex **4** isolated as a bright yellow powder in excellent yield (89%, Scheme 1). As observed for **3**, complex **4** results from the replacement of two PPh₃ ligands from the Pt(0) precursor and release of molecular dihydrogen. Crystals of **4** suitable for X-ray diffraction analysis were grown from a benzene/pentane mixture. Two very similar independent molecules were found in the unit cell. For simplicity, only one of them is discussed. The molecular structure shows a distorted-square-planar Pt complex coordinated to a modified compound **2** and PPh₃ (Figure 3). Indeed, ligand **2** now

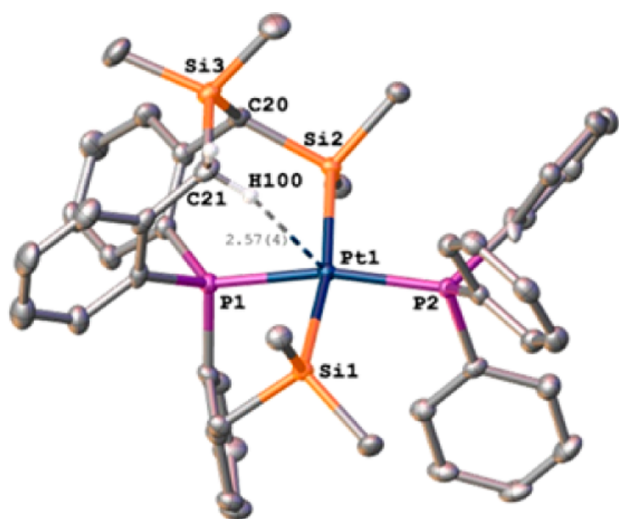


Figure 3. ORTEP diagram of complex **4** with thermal ellipsoids at 50% probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity except for the anagostic H100. Selected interatomic distances (Å) and angles (deg): Pt1–Si1 2.4651(11), Pt1–Si2 2.3942(11), Pt1–P1 2.2742(8), Pt1–P2 2.2607(9); Si1–Pt1–Si2 169.43(4), P1–Pt1–P2 164.37(3), P1–Pt1–Si1 85.78(3), P1–Pt1–Si2 87.52(4), P2–Pt1–Si1 91.23(4), P2–Pt1–Si2 97.37(3).

coordinates to Pt in a tridentate fashion through P and two of the three Si atoms but with some drastic structural changes as a result of the formation of a new Si–C bond. Instead of keeping one pendant Si–H bond from the third ligand “arm”, the complex undergoes C–H bond breaking at the methylene carbon of one of the coordinated benzylsilyl fragments, overall forming a new Si–C bond. Moreover, one can observe the disposition of the methylene group directly bonded to the non-metal-coordinated silicon atom of the third ligand “arm”, to be directly above the metal center, thus effectively occupying an axial position. Specifically, a single calculated methylene hydrogen exhibits a distance to platinum $d(\text{Pt}\cdots\text{H})$ of 2.57(4) Å together with an angle (Pt–H–C) of 149.08(3)°. Although these parameters are in accordance with the nonbonding character of a Pt⋯H interaction, they can be discussed as accounting for the presence of an anagostic interaction (vide infra). Indeed, in our system the $d(\text{Pt}\cdots\text{H})$ value fits into the proposed range of 2.3–2.9 Å while the Pt–H–C angle is well within the obtuse angle range of 110–170° for anagostic interactions as described by several authors.^{29,49–52} In **4**, one of the two Pt–Si lengths is shorter than the other (2.4651(11) and 2.3942(11) Å), the same behavior observed in complex **3**. As in **3**, in comparison to the cis analogues, the Pt–Si bond lengths in **4** are longer while the Pt–P bond distances are shorter. Nonetheless, the Si1–Pt–Si2 angle in complex **4** is more obtuse (169.43(4)°) than in **3** (155.16(2)°).

NMR data are in agreement with the preservation of the solid-state structure in benzene-*d*₆ or toluene-*d*₈ liquid phases. Some of the spectroscopic features are similar to those observed in complex **3**, namely an AX spin system in the ³¹P{¹H} NMR spectrum with resonances at δ 32.4 and δ 1.1 exhibiting large P–P trans couplings of 360 Hz and P–Pt couplings of 3188 and 2503 Hz. The ²⁹Si NMR spectrum displays three signals at δ 33.7 (t, ²J_{Si–P} = 18 Hz, ¹J_{Pt–Si} 827 Hz), 23.8 (dd, ²J_{Si–P} = 20 Hz, ²J_{Si–P} = 14 Hz, ¹J_{Pt–Si} = 733 Hz) and –5.3 (d, ²J_{Si–P} = 2 Hz), the latter one in accordance with a noncoordinated Si (Figure 4).

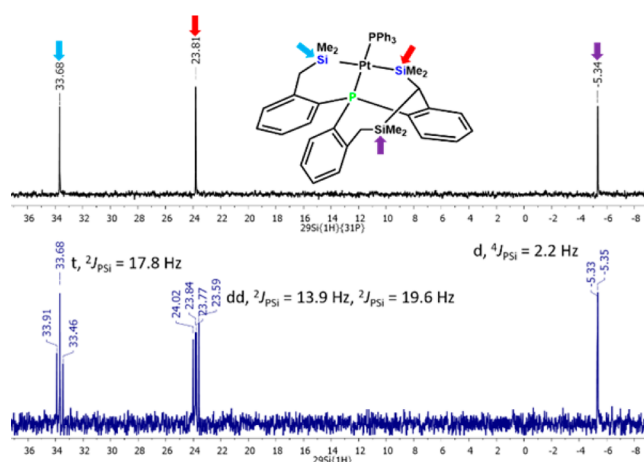


Figure 4. ²⁹Si NMR (79.5 MHz, C₆D₆) spectra of complex **4** at room temperature: (top) ²⁹Si{¹H}{³¹P} NMR; (bottom) ²⁹Si{¹H} NMR.

One striking spectroscopic feature for **4** is a unusually ¹H NMR shifted signal for one hydrogen of the methylene bonded to the noncoordinated Si atom (Figure 5). While its

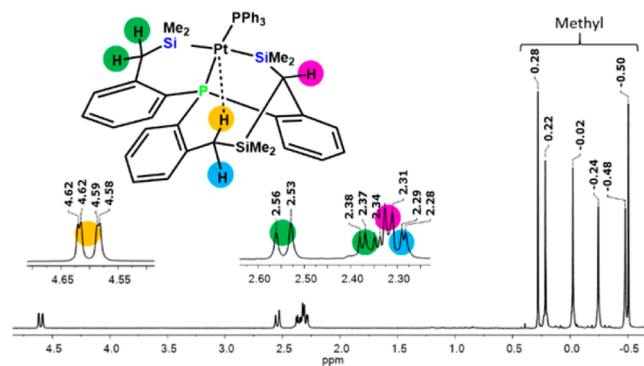


Figure 5. Alkyl region of the ¹H NMR spectrum (400 MHz, C₆D₆) of complex **4** showing the methyl and methylene signals.

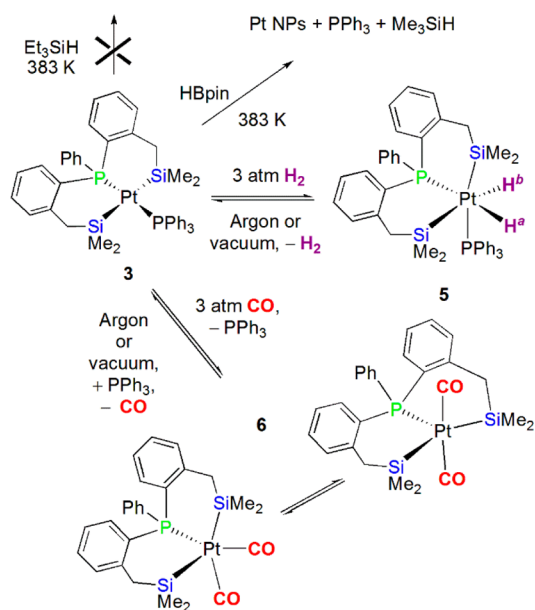
diastereotopic hydrogen appears at δ 2.30 as a doublet of doublets, the former appears shifted considerably downfield at δ 4.60 (dd, ²J_{H–H} = 13 Hz, ⁴J_{P–H} = 2 Hz). This remarkable shift also points to an anagostic interaction in solution.

Attempts at detecting reaction intermediates by following the reaction in situ by NMR failed under our conditions. One could think the formation of **4** proceeds through two sequential cis Si–H oxidative addition steps probably yielding a six-coordinate *cis*-dihydrosilylplatinum(IV) intermediate, which upon rapid elimination of H₂ leads to the final unsaturated Pt(II) compound. A few related (silyl)₄Pt^{IV} compounds have been isolated and structurally characterized by Tanaka,^{22,53}

Ito,⁵⁴ and Nagashima.⁵⁵ On the other hand, we previously reported a related bis agostic Si–H system which precedes intramolecular C–H bond activation at the benzylic carbons at Ru.⁵⁶ One thus can also envisage that intermediate formation of agostic silane bonds could precede agostic C–H bond formation, resulting in assisted C–H activation by Si. It is well-known that agostic compounds can be intermediates in cyclometalation reactions performed under mild conditions.⁵⁷ Ingleson and Weller reported a 14-electron Pt(II) system displaying an agostic interaction which subsequently induced intramolecular C–H activation.⁵⁸

Reactivity of [Pt{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (3) toward HBpin. Complex 3 does not react thermally with hydrosilanes (Ph₃SiH and Et₃SiH) even after prolonged heating at 383 K in toluene-*d*₈ (Scheme 2). However, the reaction with

Scheme 2. Reactivity of Complex 3 in Toluene-*d*₈ Solution with Small Molecules



a stoichiometric amount or excess of pinacolborane (HBpin) at 383 K results in the elimination of PPh₃ and formation of Me₃SiH, as identified by ¹H and ³¹P{¹H} NMR (Scheme 2). No other product was detected by NMR spectroscopy even at low temperature (193 K). Thus, one can assume that the borane acts as a reducing agent leading to the formation of Pt(0) nanoparticles and to the decomposition of the coordinated ligand “PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂” into PPh₃ and Me₃SiH. Indeed, TEM analysis of the reaction mixture indicated the formation of Pt NPs of ca. 5 nm diameter.⁵⁹

Reactivity of [Pt{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (3) toward H₂. The reaction of complex 3 in toluene-*d*₈ with H₂ gas was performed in situ in a pressure NMR tube. Monitoring the reaction mixture by NMR spectroscopy showed partial conversion of 3 into the new dihydride species [PtH₂{PhP((*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)₂}PPh₃] (5), as depicted in Scheme 2. The formation of 5 slightly increases when the H₂ pressure is increased from 1 to 3 atm and is favored at low temperature. The relative ratio of complexes 3 and 5 varies from 1:1.2 at 298 K to 1:1.8 at 233 K, and a ratio of 1:2.6 was measured at 173 K (Figure S17 in the Supporting Information). ¹H NMR experiments reveal broad signals for the new compound at

room temperature in the alkyl region, but no hydride signal was detected from room temperature to 253 K. At the low-exchange regime, at 213 K, well-defined ¹H and ³¹P{¹H} NMR resonances are observed. In the high-field region, two equally integrating ¹H NMR signals appear at δ -7.04 and -9.07 as a pseudotriplet (²J_{H-P} = 15 Hz, ¹J_{H-Pt} = 645 Hz) and a doublet of doublets (²J_{H-P} = 170 and 25 Hz, ¹J_{H-Pt} = 980 Hz), respectively, with coupling constants in agreement with an oxidized Pt(IV) center (Figure 6).^{60,61} The difference in ¹J_{H-Pt}

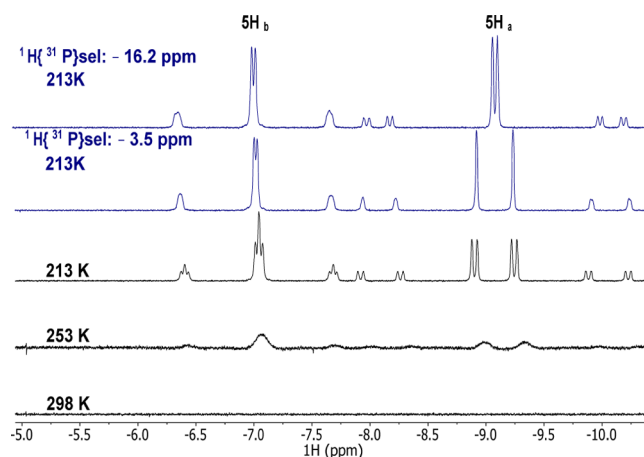


Figure 6. High-field region of ¹H NMR (500 MHz, toluene-*d*₈) spectra showing the hydride signals of 5 at different temperatures.

indicates that the hydrides are trans to different ligands, the lowest value referring to a hydride trans to the stronger trans influence ligand. This assignment is also confirmed by the more shielded resonance displaying a large ²J_{H-P} = 170 Hz as a result of the trans disposition to phosphorus. Four distinct signals in the range 0.4–1.1 ppm are assigned to the methyl groups, indicating the preservation of the ligand in the coordination sphere of the metal. The ³¹P{¹H} NMR spectrum shows at 213 K two doublets at δ -16.24 (²J_{P-P} = 18.4 Hz, ¹J_{P-Pt} = 1743 Hz) and δ -3.52 (²J_{P-P} = 18.4 Hz, ¹J_{P-Pt} = 1004 Hz). A longer acquisition experiment at 193 K allowed us to measure ²J_{P-Si} = 126 Hz, indicating a silicon trans to PPh₃ (Figure 7). EXSY measurements indicate an exchange involving the two hydrides

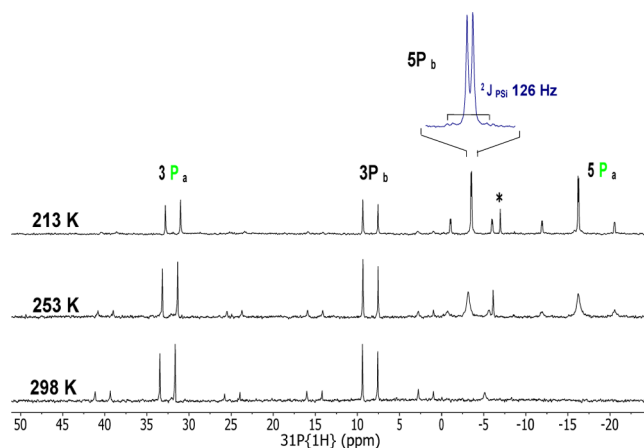


Figure 7. ³¹P{¹H} NMR (202.4 MHz, toluene-*d*₈) spectra of the mixture of complexes 3 and 5 at different temperatures and inset showing Si satellites for the signal at -3.5 ppm at 213 K. The asterisk denotes traces of free PPh₃.

as well as the methyl protons. As a result, no ^{31}P NMR signal was detected above 273 K. All these data support the formulation depicted in Scheme 2 with a *cis* disposition of the two hydrides and of the two silyl groups involved in an exchange process at higher temperatures. The process is fully reversible. The oxidative addition to a square-planar d^8 Pt(II) complex generating a Pt(IV) species and its microscopic reverse reaction, reductive elimination from d^6 Pt(IV) complexes, comprise two of the most fundamentally encountered elementary reactions proposed to take part in catalytic cycles.^{62–66} A good number of experimental^{67,68} and theoretical⁶⁹ studies on coordinatively saturated Pt(IV) complexes and unsaturated Pd(II) and Pt(II) compounds which undergo reductive elimination have demonstrated the central role of either agostic interactions and/or the trans influence of the ancillary ligands.⁷⁰ Thus, one could also argue it is the inductive electronic release from the presence of two silyl moieties in the molecule and their preference to arrange in a *trans* fashion which exert the facile reductive elimination reaction from a Pt(IV) species in which the silyl fragments do not arrange in a *trans* fashion.^{12,14,71} Moreover, this electronic situation must render the Pt(II) center more electron rich and thus favor catalytic activity. We are currently investigating the catalytic properties of the new compounds. All attempts to isolate **5** failed. Indeed, replacing the dihydrogen atmosphere by argon restored the starting complex **3**, and crystallization tests under a dihydrogen atmosphere were not successful.

Reactivity of [Pt{PhP(*o*-C₆H₄)-CH₂SiMe₂)}₂PPh₃] (3**) with CO.** The reaction of complex **3** in toluene-*d*₈ with CO (1 or 3 atm) was followed by multinuclear NMR spectroscopy. The reaction leads to the release of PPh₃ from **3** and the formation of the saturated 18-electron dicarbonyl complex [Pt{PhP(*o*-C₆H₄)CH₂SiMe₂)}₂(CO)₂] (**6**) (Scheme 2). By ^1H , ^{31}P , ^{13}C , and ^{29}Si NMR selective decoupling experiments we identified a temperature-dependent dynamic phenomenon consistent with a *cis*–*trans* isomerization process (Figures 8–10 and the Supporting Information). At 298 K, NMR signals for **3** are no longer present and the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum shows two rather broad resonances at δ –5 and –17.3 ($^1J_{\text{P-Pt}} = 2551$ Hz), respectively assigned to the release of PPh₃ and the new Pt species **6**. When the reaction was monitored from 213 to 358 K, we observed that returning to room temperature

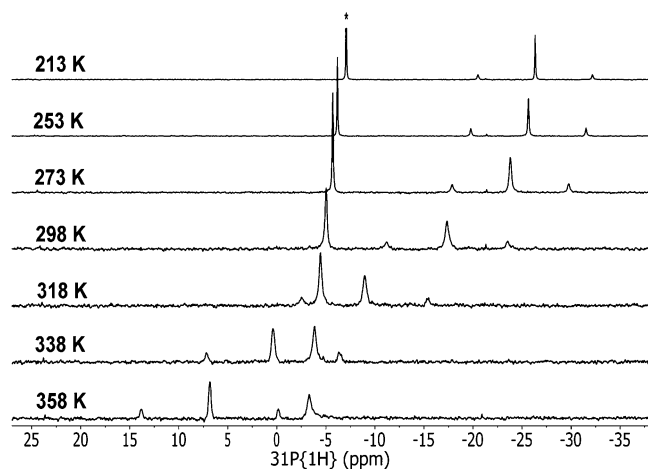


Figure 8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.4 MHz, toluene-*d*₈) spectra of the dicarbonyl complex **6** at different temperatures. The asterisk denotes free PPh₃.

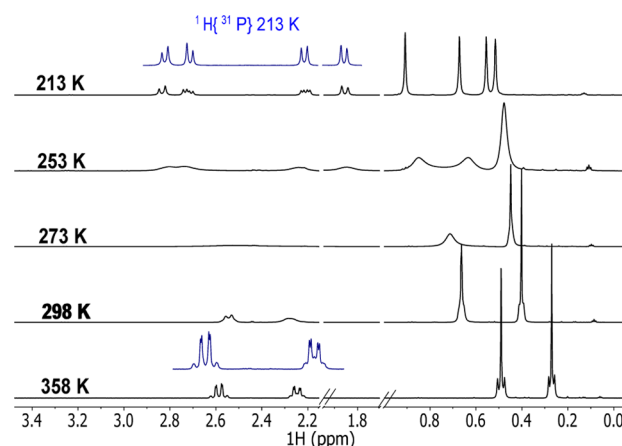


Figure 9. ^1H NMR (500 MHz, toluene-*d*₈) spectra of the dicarbonyl complex **6** at different temperatures, in the methyl and methylene regions. Insets show $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR spectra for relevant signals.

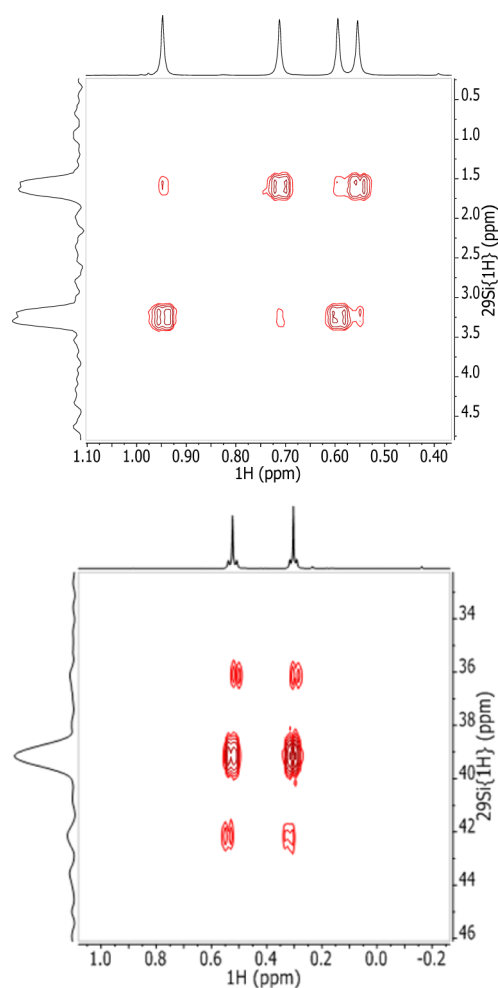


Figure 10. HMQC ^1H – ^{29}Si NMR spectrum of complex **6** in toluene-*d*₈ at 213 K (top) and 358 K (bottom).

(either from lower or higher temperatures) allows the same spectra to be recovered, thus confirming the reversibility of the dynamic process. The chemical shift signal for free PPh₃ varies from δ –7.0 at 213 K to δ –3.2 at 358 K. It is worth noting that adding 1 or 10 equiv of PPh₃ to the reaction mixture did not result in any change. In contrast, replacing the CO atmosphere

by argon or putting the mixture under vacuum resulted in the quantitative recovery of **3**, preventing the isolation of complex **6** so far. The new Pt species is characterized at 213 K by one sharp $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ singlet $\delta -26.2$ with $^1J_{\text{P-Pt}} = 2364$ Hz (Figure 8) shifted at 358 K to lower field at $\delta 6.8$ with a larger coupling constant $^1J_{\text{P-Pt}} = 2772$ Hz. Most notably, at 298 K, a HMQC $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ NMR measurement shows correlation of one ^{29}Si signal at $\delta 18$ with two methyl ^1H signals. The ^{29}Si signal shifts from $\delta 32.2$ at 358 K (Figure 10, bottom) to $\delta 6.7$ at 273 K whereas at 213 K two ^{29}Si signals are detected at $\delta 3.2$ and $\delta 1.6$, each one correlating with two methyl groups (Figure 10, top). The symmetrical structure is also evidenced by $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR at high temperature. At 358 K, one broad carbonyl signal was detected at $\delta 190$ (shifted to $\delta 182.1$ at 298 K). At 213 K, two broad carbonyl signals were detected in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum at $\delta 176.9$ and 172.8 which sharpen slightly upon ^{31}P decoupling, excluding a trans disposition to phosphorus.

Additional characterization came from the IR spectrum (at room temperature) of a similarly prepared C_6D_6 solution of **3** exposed to a CO atmosphere which shows two stretching ν_{CO} bands at 2024 and 1981 cm^{-1} indicative of two carbonyl groups and in agreement with a Pt(II) oxidation state (see the Supporting Information). The angle between the two carbonyl groups is estimated to be approximately 80° , calculated from the difference in intensity of the two bands. The rest of the spectral bands are as expected for the proposed formulation. On the basis of all these experiments, we propose that the saturated dicarbonyl complex **6** is formed and that the dynamics observed are the result of a cis–trans isomerization in a distorted-trigonal-bipyramidal geometry, with a trans disposition of the carbonyl ligands being favored at high temperatures.³⁵

In summary, we have shown that compounds **1** and **2** lead to analogous square-planar compounds **3** and **4** with close to meridional disposition of the pincer ligands, resulting in a trans arrangement of the Si atoms. Compound **3** reversibly reacts with small molecules, H_2 and CO, forming the corresponding dihydride (**5**) and dicarbonyl (**6**) 18-electron species, respectively. **5** is well detected at low temperatures by NMR spectroscopy, evidencing small equilibrium constants probably as a result of strong directing Si ligands in the molecular structure. One can see the flexibility of the PSi_2 ligand adopting *mer* or *fac* coordination modes.

We have recently shown that compound **2**, featuring three Si–H bonds, can coordinate to Rh and Ir centers as a tetradentate ligand through the coordination of phosphorus, two silyl moieties resulting from the activation of two Si–H bonds, and a third Si atom engaged in an agostic Si–H interaction mode. The agostic bond can be broken, forming a bridging siloxane ligand spanning two metal centers.²⁸ In compound **4**, two of the three silicon atoms also bond to the metal as silyl moieties while a Si–C bond originates from the third Si atom which now bonds to two methylene carbons. Remarkably, one hydrogen of the methylene attached to the “dangling” Si engages into a single C–H anagostic interaction to the metal center at the apical position. This anagostic interaction accounts for the stabilization of the otherwise square-planar complex with respect to complex **3**. We are currently addressing the extent of the nature of the anagostic interaction having prepared a series of derivatives of complex **4** bearing ligands of different electronic nature in lieu of PPh_3 . These results will be published in due course.

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All experiments were performed under an argon atmosphere using standard Schlenk methods or in MBraun gloveboxes. Solvents were either dried and distilled from sodium using benzophenone ketyl as an indicator or purified over a MBraun column system. In either case, they were degassed prior to use. Deuterated solvents were either degassed via three freeze–pump–thaw cycles and stored over molecular sieves or stored over a freshly prepared potassium mirror in an ampule fitted with a J. Young valve. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ and the phosphinosilane compounds **1**²⁷ and **2**²⁸ were synthesized according to reported procedures. The other reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. NMR spectra in solution were recorded on Bruker Avance 300, 400, and 500 MHz spectrometers and a Varian Inova 400 MHz instrument. All chemical shifts for ^1H , ^{29}Si , and ^{13}C are relative to TMS. ^{31}P chemical shifts were referenced to an external 85% H_3PO_4 sample. Infrared spectra were recorded on Nicolet 6700 and Bruker Alpha FT-IR spectrophotometers in absorbance modes either as KBr disks or in solution using a demountable liquid cell.

Single-Crystal X-ray Diffraction Analysis. Single crystals of **3** and **4** were covered with Paratone oil and mounted on a glass fiber and measured at 100 K. X-ray intensity data were collected using the program CrysAlisPro⁷³ on a four-circle SuperNova, Dual EosS2 CCD diffractometer with monochromated Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184$ Å). Cell refinement, data reduction, incident beam, decay, and absorption corrections were carried out with the use of the program CrysAlisPro.⁷³ Using Olex 2,⁷⁴ the structure was solved by direct methods with the program SHELXT and refined by full-matrix least-squares techniques with SHELXL.^{75,76} Further details of experimental and structure analyses are given in CCDC 1563986 and 1563987. All hydrogen atoms were generated in calculated positions and constrained with the use of a riding model. The final model involved anisotropic displacement parameters for all non-hydrogen atoms.

[Pt{PhP(*o*-C₆H₄)-CH₂SiMe₂}_2]PPh₃ (3**).** $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (270.5 mg, 0.274 mmol) was added to compound **1** (111.7 mg, 0.274 mmol) dissolved in 9 mL of dry toluene, and the mixture was stirred for 12 h. Some bubbling was observed due to H_2 evolution as well as a color change from yellow to orange. All of the volatiles were removed in vacuo, and the residue was washed several times with dry pentane. The solid was dried under vacuum to give 234.4 mg (99%) of a yellow solid. Yellow crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow evaporation of a benzene-*d*₆ solution layered with dry pentane at room temperature. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.94 (m, 2H, arom), 7.68 (m, 6H, arom), 7.14–6.84 (m, 20H, arom), 2.72 (dd with Pt satellite shoulders, $^2J_{\text{H-H}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.8$ Hz, 2H, SiCH_2), 2.51 (dd, $^2J_{\text{H-H}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 4.0$ Hz, 2H, SiCH_2), –0.10 (s with Pt satellite shoulders, 6H, SiMe_2), –0.17 (s with Pt satellite shoulders, 6H, SiMe_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 32.34 (d with Pt satellites, $^2J_{\text{P-P}} = 366$ Hz, $^1J_{\text{P-Pt}} = 2672$ Hz, P_iPh_3), 8.55 (d with Pt satellites, $^2J_{\text{P-P}} = 366$ Hz, $^1J_{\text{P-Pt}} = 3108$ Hz, P_i). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.7 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 150.21 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, C_{arom}), 135.93 (dd, $J_{\text{C-P}} = 52.2$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 134.82 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, C_{arom}), 134.22 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.1$ Hz, C_{arom}), 133.95 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.9$ Hz, C_{arom}), 133.29 (d, $J_{\text{C-P}} = 60.0$ Hz, C_{arom}), 133.22 (dd, $J_{\text{C-P}} = 6.8$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, C_{arom}), 130.94 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.7$ Hz, C_{arom}), 130.88 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.8$ Hz, C_{arom}), 130.60 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.1$ Hz, C_{arom}), 130.29 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, C_{arom}), 128.67 (s, C_{arom}), 128.51 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.7$ Hz, C_{arom}), 125.14 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.8$ Hz, C_{arom}), 123.04 (dd, $J_{\text{C-P}} = 54.2$ Hz, $J_{\text{C-P}} = 3.7$ Hz, C_{arom}), 31.01 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 18.0$ Hz, SiCH_2), 4.66 (s, SiMe_2), 4.26 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 2.0$ Hz, SiMe_2). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 37.22 (dd, $^2J_{\text{Si-P}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{Si-P}} = 15.8$ Hz).

[Pt{P(*o*-C₆H₄)-CH₂SiMe₂}_2(*o*-C₆H₄)-CHSiMe₂}]PPh₃ (4**).** Ligand **2** (48.7 mg, 0.10 mmol) and $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (100 mg, 0.10 mmol) were dissolved in 10 mL of toluene with vigorous stirring and heated to 333 K for 4 h. After this time, the solution was cooled to ambient temperature and evaporated under vacuum. The solid was washed three times with 0.5 mL of cold hexane and then dried under vacuum to afford a bright yellow powder (yield 83.6 mg, 88%). Yellow crystals suitable for X-ray analysis were grown from C_6H_6 /hexane solutions at

room temperature. Mp: 406 K. Anal. Calcd for $C_{45}H_{50}P_2PtSi_3 \cdot C_6H_6$: C, 60.63; H, 5.59. Found: C, 60.30; H, 5.46. For NMR assignment codes see the Supporting Information. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.95 (dd, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz, $^3J_{H-P} = 11.4$ Hz, 1H, *m*-benzyl), 7.83 (pseudo t, $^3J_{H-H} = 8$ Hz, $^3J_{H-P} = 8.8$ Hz, 1H, *m*-benzyl), 7.57 (pseudo t, $^3J_{H-H} = 8.8$ Hz, $^3J_{H-H} = 8.8$ Hz, 1H, *m*-benzyl), 7.29 (ddd, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^3J_{H-H} = 11.7$ Hz, $^4J_{H-H} = 1.7$ Hz, 6H, *o*-*Ph*₃P), 7.26 (t, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, 1H, *m'*-benzyl), 7.18 (d, overlapped, 1H, *o*-benzyl), 7.10 (t, $^3J_{H-H} = 7.8$ Hz, 1H, *p*-benzyl), 6.98 (m, 9H, *m+p*-*Ph*₃P), 6.92 (t, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz, 1H, *m'*-benzyl), 6.85 (t, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, 1H, *p*-benzyl), 6.82 (d, $^3J_{H-H} = 6.8$ Hz, 1H, *o*-benzyl), 6.81 (d, $^3J_{H-H} = 7$ Hz, 1H, *o*-benzyl), 6.75 (t, $^3J_{H-H} = 6.4$ Hz, 1H, *m'*-benzyl), 6.73 (t, $^3J_{H-H} = 6.4$ Hz, 1H, *p*-benzyl), 4.60 (dd, $^2J_{H-H} = 13.2$ Hz, $^4J_{P-H} = 2$ Hz, 1H, CH_2Si , H^2), 2.55 (d, $^2J_{H-H} = 12.8$ Hz, 1H, CH_2Si , H^2), 2.36 (dd, $^2J_{H-H} = 12.8$ Hz, $^4J_{H-P} = 4.8$ Hz, 1H, CH_2Si , H^3), 2.32 (d, $^4J_{H-P} = 6.4$ Hz, 1H, $SiCH$, H^1), 2.30 (dd, $^2J_{H-H} = 13.2$ Hz, $^4J_{H-P} = 4.8$ Hz, 1H, CH_2Si , H^2), 0.28 (s, 3H, $SiMe^e_2$), 0.22 (s, 3H, $SiMe^e_2$), -0.02 (s, 3H, $SiMe^e_2$), -0.24 (s, 3H, $SiMe^e_2$), -0.48 (s, 3H, $SiMe^e_2$), -0.50 (s, 3H, $SiMe^e_2$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 152.69 (d, $J_{C-P} = 15.0$ Hz, C_{arom}), 151.52 (d, $J_{C-P} = 10.0$ Hz, C_{arom}), 143.64 (d, $J_{C-P} = 16.0$ Hz, C_{arom}), 136.75 (dd, $J_{C-P} = 52$ Hz, $J_{C-P} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 134.79 (d, $J_{C-P} = 12.0$ Hz, C_{arom}), 134.21 (br. s, C_{arom}), 133.95 (pseudo t, $J_{C-P} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 133.03 (d, $J_{C-P} = 10.0$ Hz, C_{arom}), 132.67 (d, $J_{C-P} = 8.0$ Hz, C_{arom}), 132.45 (d, $J_{C-P} = 9.0$ Hz, C_{arom}), 131.53 (d, $J_{C-P} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 131.04 (d, $J_{C-P} = 8.0$ Hz, C_{arom}), 130.33 (s, C_{arom}), 130.21 (d, $J_{C-P} = 2.0$ Hz, C_{arom}), 129.62 (d, $J_{C-P} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 129.53 (d, $J_{C-P} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 129.25 (s, C_{arom}), 128.60 (s, C_{arom}), 128.49 (d, $J_{C-P} = 3.0$ Hz, C_{arom}), 125.27 (d, $J_{C-P} = 7.0$ Hz, C_{arom}), 123.62 (d, $J_{C-P} = 10.0$ Hz, C_{arom}), 123.53 (d, $J_{C-P} = 7.0$ Hz, C_{arom}), 36.7 (d, $^3J_{C-P} = 17$ Hz, SiC^1H), 33.4 (d, $^3J_{C-P} = 12$ Hz, SiC^3H_2), 30.9 (d, $^3J_{C-P} = 13$ Hz, SiC^2H_2), 6.24 (s, $^1J_{C-Pt} = 40$ Hz, $SiMe_2$), 5.62 (s, $^1J_{C-Pt} = 32$ Hz, Si^eMe_2), 4.35 (d, $^5J_{C-P} = 6$ Hz, Si^bMe_2), 4.03 (d, $^5J_{C-P} = 3$ Hz, Si^bMe_2), -3.32 (s, Si^cMe_2), -4.23 (s, Si^cMe_2). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.9 MHz, C_6D_6): δ 32.4 (d, $^2J_{P-P} = 360$ Hz, $^1J_{P-Pt} = 3188$ Hz *sat*, P^bPh_3), 1.91 (d, $^2J_{P-P} = 360$ Hz, $^1J_{P-Pt} = 2503$ Hz *sat*, P^a). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (75.54 MHz, C_6D_6): δ 33.7 (t, $^2J_{Si-P} = 18$ Hz, $^1J_{Si-Pt} = 827$ Hz *sat*, Si^b), 23.8 (dd, $^2J_{Si-P} = 20$ Hz, $^2J_{Si-P} = 14$ Hz, $^1J_{Si-Pt} = 733$ Hz *sat*, Si^a), -5.34 (d, $^2J_{Si-P} = 2$ Hz, Si^c). IR (KBr): 2278 cm^{-1} (w, ν_{SiCH_3}) 1431 cm^{-1} (m-s, δ_{CH_2}).

[Pt{PhP(*o*- C_6H_4)- CH_2SiMe_2 }(H)₂(PPh₃)] (5). A pressure NMR tube was charged with **3** (13.7 mg, 0.015 mmol) and 0.6 mL of toluene-*d*₈. The tube was placed in a liquid-N₂ bath to remove the argon atmosphere under vacuum. After it was warmed to room temperature, the mixture was placed under 3 atm of dynamic H₂ for 8 h, resulting in a change from a yellow suspension to a clear pale yellow solution. 1H NMR (500 MHz, C_7D_8 , 213 K): the aromatic protons overlap with those of **3** and of toluene-*d*₈, δ 2.6–2.3 (m, $SiCH_2$ overlap with those of **3**), 1.08 (s with Pt satellites, $^3J_{H-Pt} = 25.0$ Hz, 3H, $SiMe_2$), 0.98 (s with Pt satellites, $^3J_{H-Pt} = 15.0$ Hz, 3H, $SiMe_2$), 0.52 (d with Pt satellite shoulders, $^4J_{H-P} = 3.2$ Hz, 3H, $SiMe_2$), -0.41 (s, 3H, $SiMe_2$), -7.04 (pseudo-t with Pt satellites, $^2J_{H-P} = 15.0$ Hz, $^1J_{H-Pt} = 645.0$ Hz, 1H, H_b), -9.08 (dd with Pt satellites, $^2J_{H-P} = 170.0$ Hz, $^2J_{H-P} = 25.0$ Hz, $^1J_{H-Pt} = 980.0$ Hz, 1H, H_a). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_7D_8 , 213 K): δ -3.52 (d with Pt and ^{29}Si satellites, $^2J_{P-P} = 18.4$ Hz, $^1J_{P-Pt} = 1003.9$ Hz, $^2J_{P-Si} = 126.0$ Hz, P_bPh_3), -16.24 (d with Pt satellites, $^2J_{P-P} = 18.4$ Hz, $^1J_{P-Pt} = 1742.6$ Hz, P_a). HMQC 1H - ^{29}Si (C_7D_8 , 213 K): δ 7.24, 0.54.

[Pt{PhP(*o*- C_6H_4)- CH_2SiMe_2 }(CO)₂] (6). A pressure NMR tube was charged with **3** (10.5 mg, 0.012 mmol) and suspended in 0.6 mL of toluene-*d*₈. The tube was placed in a liquid-N₂ bath to remove the argon atmosphere under vacuum. After it was warmed to room temperature, the mixture was placed under 3 atm of dynamic CO for 30 min, which resulted in a change from a yellow suspension to a clear light orange solution. 1H NMR (500 MHz, C_7D_8 , 213 K): δ 7.5–6.7 (aromatic protons overlapping with those corresponding to the deuterated solvent and free PPh₃), 2.83 (d, $^2J_{H-H} = 13.2$ Hz, 1H, $SiCH_2$), 2.72 (dd, $^2J_{H-H} = 13.3$ Hz, $^4J_{H-P} = 7.5$ Hz, 1H, $SiCH_2$), 2.21 (dd, $^2J_{H-H} = 13.1$ Hz, $^4J_{H-P} = 6.0$ Hz, 1H, $SiCH_2$), 1.85 (d, $^2J_{H-H} = 13.2$ Hz, 1H, $SiCH_2$), 0.90 (s, 3H, $SiMe_2$), 0.67 (s, 3H, $SiMe_2$), 0.55 (s,

3H, $SiMe_2$), 0.51 (s, 3H, $SiMe_2$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_7D_8 , 213 K): δ -26.24 (s with Pt satellites, $^1J_{P-Pt} = 2364.0$ Hz), -7.02 (s, free PPh₃). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_7D_8 , 213 K): δ 177 (br s, CO), 173 (br s, CO), 148.62 (d, $J_{C-P} = 16.2$ Hz, C_{arom}), 146.04 (d, $J_{C-P} = 13.9$ Hz, C_{arom}), 132.25 (s, C_{arom}), 131.92 (s, C_{arom}), 131.11 (d, $J_{C-P} = 14.1$ Hz, C_{arom}), 130.50 (s, C_{arom}), 130.13 (s, C_{arom}), 120.73 (d, $J_{C-P} = 42.9$ Hz, C_{arom}), 30.49 (d, $^3J_{C-P} = 14.9$ Hz, $SiCH_2$), 27.96 (d, $^3J_{C-P} = 15.1$ Hz, $SiCH_2$), 6.79 (s, $SiMe_2$), 5.67 (s, $SiMe_2$), 3.99 (s, $SiMe_2$), 2.75 (s, $SiMe_2$). HMQC 1H - ^{29}Si (C_7D_8 , 213 K): δ 3.26 (d, $^2J_{Si-P} = 8.9$ Hz), 1.62 (d, $^2J_{Si-P} = 8.9$ Hz). 1H NMR (500 MHz, C_7D_8 , 358 K): δ 7.5–6.7 (aromatic protons overlapping with those corresponding to the deuterated solvent and free PPh₃), 2.59 (dd with Pt satellite shoulders, $^2J_{H-H} = 13.0$ Hz, $^4J_{H-P} = 2.0$ Hz, $^3J_{H-Pt} = 35.0$ Hz, $SiCH_2$), 2.25 (dd with Pt satellite shoulders, $^2J_{H-H} = 13.0$ Hz, $^4J_{H-P} = 2.6$ Hz, $^3J_{H-Pt} = 30.0$ Hz, $SiCH_2$), 0.49 (s with Pt satellite shoulders, $^3J_{H-Pt} = 15.0$ Hz, 6H, $SiMe_2$), 0.27 (s with Pt satellite shoulders, $^3J_{H-Pt} = 10.0$ Hz, 6H, $SiMe_2$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (202.4 MHz, C_7D_8 , 358 K): δ 6.82 (s with Pt satellites, $^1J_{P-Pt} = 2773$ Hz), -3.29 (s, free PPh₃). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.7 MHz, C_7D_8 , 358 K): δ 190 (br s, CO), 149.59 (d, $J_{C-P} = 11.7$ Hz, C_{arom}), 138.59 (d, $J_{C-P} = 7.2$ Hz, C_{arom}), 134.05 (d, $J_{C-P} = 12.9$ Hz, C_{arom}), 133.50 (d, $J_{C-P} = 7.6$ Hz, C_{arom}), 132.04 (d, $J_{C-P} = 8.2$ Hz, C_{arom}), 131.41 (s, C_{arom}), 131.19 (s, C_{arom}), 122.93 (d, $J_{C-P} = 56.6$ Hz, C_{arom}), 29.75 (d, $^3J_{C-P} = 13.8$ Hz, $SiCH_2$), 5.13 (s, with Pt satellite shoulders, $^2J_{C-Pt} = 35.2$ Hz, $SiMe_2$), 5.03 (s, with Pt satellite shoulders, $^2J_{C-Pt} = 45.3$ Hz, $SiMe_2$). HMQC 1H - ^{29}Si (C_7D_8 , 358 K): δ 39.16 (s, $^1J_{Si-Pt} = 590$ Hz). IR (C_6D_6): 2024 cm^{-1} (s, ν_{CO}), 1981 cm^{-1} (s, ν_{CO}).

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00566.

Additional spectroscopic information (NMR and IR spectra) for complexes **3**–**6** together with the most relevant X-ray data for complexes **3** and **4** (PDF)

Accession Codes

CCDC 1563986–1563987 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail for S.S.-E.: sylviane.sabo@lcc-toulouse.fr.

*E-mail for V.M.-P.: vmontiel@uaem.mx.

ORCID

Sylviane Sabo-Etienne: 0000-0001-7264-556X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CONACyT (Ciencia Básica 242818 and Ph.D. grants to C.A.C.-C. and J.Z.-M.), ANR-CONACyT (274001), CNRS, and Université Paul Sabatier. We also acknowledge the French-Mexican International Laboratory (LIA-LCMMC) for support. Mr. Vincent Collière is acknowledged for the TEM measurements.

■ REFERENCES

(1) *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales-Morales, D., Jensen, C. M., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 2007.

- (2) Connor, B. A.; Rittle, J.; VanderVelde, D.; Peters, J. C. *Organometallics* **2016**, *35*, 686–690.
- (3) Doyle, L. E.; Piers, W. E.; Borau-Garcia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2187–2190.
- (4) Suh, H.-W.; Balcells, D.; Edwards, A. J.; Guard, L. M.; Hazari, N.; Mader, E. A.; Mercado, B. Q.; Repisky, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11411–11422.
- (5) Walter, M. D.; White, P. S.; Schauer, C. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15933–15947.
- (6) Bernskoetter, W. H.; Schauer, C. K.; Goldberg, K. I.; Brookhart, M. *Science* **2009**, *326*, 553–556.
- (7) Poverenov, E.; Efremenko, I.; Frenkel, A. I.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Leitus, G.; Konstantinovskii, L.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Nature* **2008**, *455*, 1093–1096.
- (8) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 1989; Vols. 1 and 2.
- (9) Birkofer, L.; Stuhl, O., General Synthetic Pathways to Organosilicon Compounds. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, U.K., 1989; Vols. 1 and 2, pp 655–761.
- (10) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
- (11) Auburn, M. J.; Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S. *Organometallics* **1996**, *15*, 3032–3036.
- (12) Bushnell, G. W.; Casado, M. A.; Stobart, S. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 601–603.
- (13) Stobart, S. R.; Zhou, X.; Cea-Olivares, R.; Toscano, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 4766–4768.
- (14) Zhou, X.; Stobart, S. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 1898–1900.
- (15) Zhu, J.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- (16) Koller, S. G.; Martín-Romo, R.; Melero, J. S.; Colquhoun, V. P.; Schildbach, D.; Strohmman, C.; Villafañe, F. *Organometallics* **2014**, *33*, 7329–7332.
- (17) Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- (18) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
- (19) Simon, M.; Breher, F. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7976–7997.
- (20) Kim, Y.-J.; Park, J.-I.; Lee, S.-C.; Osakada, K.; Tanabe, M.; Choi, J.-C.; Koizumi, T.-a.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 1349–1352.
- (21) Osakada, K.; Tanabe, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1887–1898.
- (22) Shimada, S.; Tanaka, M.; Honda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8289–8290.
- (23) Shimada, S.; Tanaka, M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 991–1011.
- (24) Mitton, S. J.; McDonald, R.; Turculet, L. *Organometallics* **2009**, *28*, 5122–5136.
- (25) Lee, Y.-J.; Bae, J.-Y.; Kim, S.-J.; Ko, J.; Choi, M.-G.; Kang, S. O. *Organometallics* **2000**, *19*, 5546–5548.
- (26) Lee, Y.-J.; Lee, J.-D.; Kim, S.-J.; Keum, S.; Ko, J.; Suh, I.-H.; Cheong, M.; Kang, S. O. *Organometallics* **2004**, *23*, 203–214.
- (27) Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Cuevas-Chavez, C. A.; Vendier, L.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9798–9806.
- (28) Corona-Gonzalez, M. V.; Zamora-Moreno, J.; Cuevas-Chavez, C. A.; Rufino-Felipe, E.; Mothes-Martin, E.; Coppel, Y.; Munoz-Hernandez, M. A.; Vendier, L.; Flores-Alamo, M.; Grellier, M.; Sabo-Etienne, S.; Montiel-Palma, V. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8827–8838.
- (29) Scherer, W.; Dunbar, A. C.; Barquera-Lozada, J. E.; Schmitz, D.; Eickerling, G.; Kratzert, D.; Stalke, D.; Lanza, A.; Macchi, P.; Casati, N. P. M.; Ebad-Allah, J.; Kuntscher, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2505–2509.
- (30) Li, Y.; Zeng, W.; Lai, W.; Shimada, S.; Wang, S.; Wang, L.; Huang, W. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 1206–1210.
- (31) Ahrens, T.; Braun, T.; Braun, B. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 93–99.
- (32) Goikhman, R.; Karakuz, T.; Shimon, L. J. W.; Leitus, G.; Milstein, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 786–792.
- (33) Kang, Y.; Kang, S. O.; Ko, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1216–1224.
- (34) Tsuji, Y.; Nishiyama, K.; Hori, S.-i.; Ebihara, M.; Kawamura, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 507–512.
- (35) Still, B. M.; Kumar, P. G. A.; Aldrich-Wright, J. R.; Price, W. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 665–686.
- (36) Eaborn, C.; Metham, T. N.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 107–117.
- (37) Eaborn, C.; Metham, T. N.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *54*, C3–C4.
- (38) Ebsworth, E. A. V.; Marganian, V. M.; Reed, F. J. S.; Gould, R. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1167–1170.
- (39) Sunada, Y.; Nagashima, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7644–7655.
- (40) Sun, S.-S.; Guo, J.-F.; Wang, S.; Huang, C.; Zhu, J.-Y.; Li, Y.-H.; Huang, W. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *451*, 157–161.
- (41) Li, Y.-H.; Yang, C.-L.; Lai, W.-Y.; Huang, Z.-F.; Wang, S.; Wang, L.-H.; Huang, W. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1097*, 181–184.
- (42) Tanabe, M.; Osakada, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 4702–4710.
- (43) Braddock-Wilking, J.; Bandrowsky, T.; Praingam, N.; Rath, N. P. *Organometallics* **2009**, *28*, 4098–4105.
- (44) Arii, H.; Takahashi, M.; Noda, A.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 1929–1935.
- (45) Schubert, U.; Müller, C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C6–C8.
- (46) Pham, E. K.; West, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 1517–1523.
- (47) Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Cameron, T. S.; Jochem, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 937–939.
- (48) Arii, H.; Takahashi, M.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6434–6440.
- (49) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Parkin, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- (50) Sundquist, W. I.; Bancroft, D. P.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1590–1596.
- (51) Taubmann, C.; Öfele, K.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4254–4257.
- (52) Lepetit, C.; Poater, J.; Alikhani, M. E.; Silvi, B.; Canac, Y.; Contreras-García, J.; Solà, M.; Chauvin, R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2960–2969.
- (53) Shimada, S.; Rao, M. L. N.; Li, Y.-H.; Tanaka, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6029–6036.
- (54) Suginome, M.; Oike, H.; Shuff, P. H.; Ito, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 405–408.
- (55) Tsutsumi, H.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 68–76.
- (56) Montiel-Palma, V.; Muñoz-Hernández, M. A.; Ayed, T.; Barthelat, J.-C.; Grellier, M.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Chem. Commun.* **2007**, 3963–3965.
- (57) Omae, I. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1128–1145.
- (58) Ingleson, M. J.; Mahon, M. F.; Weller, A. S. *Chem. Commun.* **2004**, 2398–2399.
- (59) Martínez-Prieto, L. M.; Cano, I.; Marquez, A.; Baquero, E. A.; Tricard, S.; Cusinato, L.; del Rosal, I.; Poteau, R.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Campora, J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2931–2941.
- (60) West, N. M.; White, P. S.; Templeton, J. L.; Nixon, J. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 1425–1434.
- (61) McBee, J. L.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 3947–3952.
- (62) Couzijn, E. P. A.; Kobylanski, I. J.; Moret, M.-E.; Chen, P. *Organometallics* **2014**, *33*, 2889–2897.
- (63) Sehnal, P.; Taylor, R. J. K.; Fairlamb, I. J. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889.
- (64) Lersch, M.; Tilset, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526.
- (65) Wick, D. D.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235–10236.
- (66) Crumpton-Bregel, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9442–9456.
- (67) Rivada-Whealaghan, O.; Roselló-Merino, M.; Díez, J.; Maya, C.; López-Serrano, J.; Conejero, S. *Organometallics* **2014**, *33*, S944–S947.

- (68) Luedtke, A. T.; Goldberg, K. I. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8496–8498.
- (69) Ariaifard, A.; Ejehi, Z.; Sadrara, H.; Mehrabi, T.; Etaati, S.; Moradzadeh, A.; Moshtaghi, M.; Nosrati, H.; Brookes, N. J.; Yates, B. F. *Organometallics* **2011**, *30*, 422–432.
- (70) Sajith, P. K.; Suresh, C. H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8085–8093.
- (71) Brost, R. D.; Bruce, G. C.; Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Organometallics* **1997**, *16*, 5669–5680.
- (72) Ugo, R.; Cariati, F.; Monica, G. L.; Mrowca, J. J.; Angelici, R. J. Tris- and Tetrakis(Triphenylphosphine)-Platinum(0). *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 123–126.
- (73) *CrysAlisPro*, version 1.171.37.35; Agilent, 2014.
- (74) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- (75) Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (76) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.