

Pares de Lewis frustrados basados en metales de transición

Jesús Campos

Resumen: La química de los pares de Lewis frustrados (FLPs) ha experimentado un auge extraordinario en la última década, y adquirido un gran potencial en el campo de la catálisis. No obstante, el número de reacciones catalíticas mediadas por FLPs parece estar limitado por la exigua reactividad intrínseca de los elementos de los grupos principales que los constituyen. En contraposición, los sistemas en los que uno de los componentes del par de Lewis es sustituido por un metal de transición son escasos. No obstante, se trata de un campo de investigación naciente con infinitud de posibilidades en catálisis.

Palabras clave: Par de Lewis Frustrado; Metales de Transición; Catálisis Cooperativa.

Abstract: Frustrated Lewis Pair chemistry has experienced an exponential growth during the last decade, in part due to its high potential in catalysis. However, FLP-mediated catalysis seems to be limited to a reduced number of transformations, which can be attributed to the reluctance of their constituent main group elements to mediate most fundamental elementary reactions. On the contrary, FLP systems based on transition metals appear as a nascent area of chemistry that could overcome those limitations offering great advantages for catalysis.

Keywords: Frustrated Lewis Pair; Transition Metals; Cooperative Catalysis.

INTRODUCCIÓN

Los metales de transición se han erigido en los elementos más influyentes en las áreas de química organometálica y de coordinación. Los complejos basados en los metales de transición presentan una reactividad extraordinaria y un amplio abanico de propiedades fisicoquímicas. Estos compuestos encuentran multitud de aplicaciones en el desarrollo de nuevos materiales y nuevos fármacos, en el estudio de sistemas biológicos o, sencillamente, en el alcance de un conocimiento más profundo sobre la materia misma. Es, no obstante, la catálisis, y las aplicaciones de ésta a procesos industriales, el campo en el que la química de los metales de transición ha encontrado su máxima expansión y reconocimiento a todos los niveles.

Frente a esta posición dominante de los metales de transición, durante las dos últimas décadas se ha producido un renacimiento de la química homogénea de los elementos de los grupos principales.^[1] Esto se debe en gran medida a la constatación de que, bajo condiciones adecuadas, estos elementos pueden mostrar patrones de enlace químico, estructuras y reactividad que se habían conside-

rado exclusivas de los metales de transición. Algunos ejemplos relevantes incluyen especies con enlace múltiple, compuestos insaturados en estado de baja valencia capaces de experimentar reacciones de adición oxidante, compuestos paramagnéticos estables o especies diradicalarias.

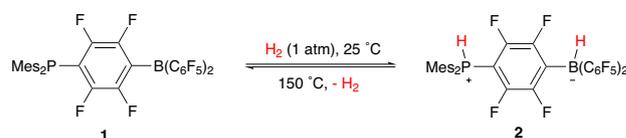
Otro descubrimiento fundamental en la química del bloque *p* ha sido el desarrollo de los pares de Lewis frustrados (FLPs, por sus siglas en inglés). Se trata de sistemas compuestos por un ácido y una base de Lewis que por factores generalmente estéricos no forman un aducto estable, y pueden en cambio activar enlaces de moléculas pequeñas mediante la acción sinérgica de las especies ácida y básica. Aunque los primeros estudios en este campo fueron desarrollados por Brown en los años 40 del siglo pasado,^[2] hasta el año 2006 no se demostró que esta frustración química podía explotarse con fines sintéticos. El grupo de investigación de Stephan observó entonces que el compuesto de tipo fosfina-borano de fórmula *p*-(Mes₂P)C₆F₄(B(C₆F₅)₂) (**1**) es capaz de activar la molécula de hidrógeno bajo condiciones muy suaves (25 °C, 1 atm H₂) (Esquema 1).^[3] Es más, se trata de un proceso reversible en el que el producto derivado de la rotura heterolítica de la molécula de H₂, **2**, es capaz de regenerar el compuesto **1** liberando hidrógeno a tempe-



J. Campos

Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla-CSIC. Avenida Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla C-e: jesus.campos@iiq.csic.es

Recibido: 25/10/2017. Aceptado: 05/12/2017.



Esquema 1. Primer ejemplo de activación reversible de hidrógeno mediante un sistema de tipo FLP

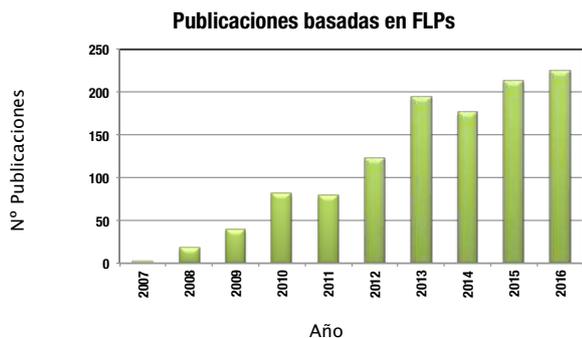


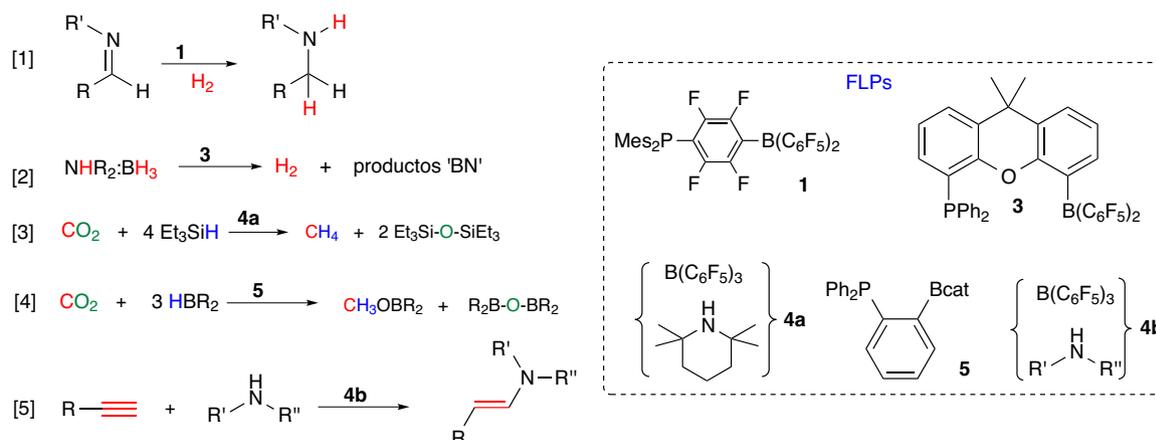
Figura 1. Número de publicaciones por año que contienen el concepto "Frustrated Lewis Pair" en su título o abstract según Web of Science

raturas por encima de 100 °C. La trascendencia de este trabajo radica en la ruptura heterolítica de la molécula de hidrógeno en ausencia de metales de transición, algo muy inusual hace una década.

A este trabajo pionero le siguieron otros basados en sistemas más sencillos de tipo $\text{PAr}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, así como versiones intramoleculares de los mismos. La influencia de estas investigaciones se pone de manifiesto al considerar la inmensa cantidad de publicaciones científicas que han aparecido en los últimos años, con un porcentaje muy alto en las revistas internacionales de mayor impacto. En sólo diez años desde el nacimiento de esta área se han publicado más de 1.000 trabajos de investigación a un ritmo que sigue creciendo, con más de 200 publicaciones en los años 2015 y 2016 (Figura 1). Dos volúmenes de *Topics in Current Chemistry* desarrollan distintos aspectos del área^[4] y se han escrito un buen número de trabajos de revisión tanto generales^[5] como de aspectos más especializados de sistemas de tipo FLP. Así, varios trabajos se han centrado en las aplicaciones catalíticas de sistemas FLP,^[6] la búsqueda de nuevos modos de reactividad,^[7] el potencial en la química de funcionalización del CO_2 ^[8] o de otros óxidos moleculares^[9] o en el uso de técnicas instrumentales como la RMN en estado sólido.^[10]

Una de las características más atractivas de los sistemas de tipo FLP es su potencial en catálisis. Desde el inicio de su desarrollo se han descrito numerosos ejemplos de hidrogenación catalítica mediada por sistemas FLP,^[11] incluidas versiones enantioselectivas.^[12] El atractivo de estos procesos catalíticos está, precisamente, en la ausencia de metales, algo que es especialmente deseado en las áreas de química farmacéutica o alimentaria, donde es fundamental eliminar las trazas de catalizadores metálicos de los productos finales. Otros procesos catalíticos mediados por FLPs incluyen reacciones de deshidrogenación,^[13] hidrosililación,^[14] hidroboración^[15] o hidroaminación^[16] (Esquema 2). Se trata, no obstante, de transformaciones en buena medida similares, casi equivalentes a las reacciones de hidrogenación. La limitación actual de los pares de Lewis frustrados para llevar a cabo reacciones catalíticas más sofisticadas deriva en gran parte de la incapacidad de los elementos de los grupos principales para experimentar reacciones elementales fundamentales (adición oxidante, eliminación reductora, inserción migratoria, etc.), que son de hecho la base de la catálisis mediante metales de transición.

Con el objeto de expandir la utilidad catalítica de los sistemas FLP más allá de las reacciones de hidrogenación y de otras similares, el grupo de Wass, y posteriormente también el de Erker, comenzaron a explorar recientemente el potencial de los sistemas FLP basados en los metales de transición (TM-FLPs).^[17] Se trata de un área de investigación que se encuentra en su nacimiento, pero que ofrece múltiples posibilidades. Los metales de transición pueden llevar a cabo un gran número de reacciones elementales que son inaccesibles para los elementos de los grupos principales. Estas reacciones elementales son bien conocidas, hasta el punto de que hoy día podemos favorecer, o impedir, que transcurran mediante la modificación racional de los ligandos unidos al metal de transición. Por su parte, se ha comprobado en numerosas ocasiones que muy pequeñas variaciones en alguno de los componentes de un sistema FLP pueden llevar asociados cambios drásticos en su reactividad.^[18] Esto supone una ventaja adicional asocia-



da con el uso de los complejos de los metales de transición como componentes de sistemas FLP, puesto que la diversidad estructural y electrónica de estos compuestos es muy superior a la de las estructuras empleadas comúnmente en el diseño de los FLP tradicionales. Es más, existe una dificultad sintética manifiesta asociada a la preparación de los boranos fluorados voluminosos empleados comúnmente como ácidos de Lewis en los sistemas FLP.

En este trabajo se describirán los resultados más destacados de esta área de la química cooperativa. Lejos de proporcionar una revisión exhaustiva de todos los resultados acumulados hasta la fecha, la presente contribución tiene por objeto describir algunos de los ejemplos más representativos de sistemas de tipo FLP basados en metales de transición, así como su conexión y analogía con otros sistemas cooperativos clásicos que ya han mostrado un alto potencial en el área de la catálisis.

CATALIZADORES CLÁSICOS REMINISCENTES DE SISTEMAS FLP

Existe una relación evidente entre la química emergente de los pares de Lewis frustrados basados en metales de transición y los sistemas más tradicionales basados en la cooperación metal-ligando o metal-metal. De este modo, los sistemas de tipo TM-FLP podrían considerarse como una más de las estrategias que forman parte del campo más amplio de la química cooperativa. Por ejemplo, la diferenciación entre lo que pueden considerarse TM-FLPs o sistemas cooperativos basados en ligandos bifuncionales no siempre es evidente. El potencial se encuentra en emplear los conocimientos acumulados en estos diez años de desarrollo de los pares de Lewis frustrados para acercarse a la química cooperativa de los metales de transición desde una perspectiva original o, dicho de otro modo, desarrollar sistemas cooperativos innovadores aprovechando la potente reactividad de los sistemas FLP.

Como ya ha señalado Wass,^[17] esta analogía entre los catalizadores tradicionales cooperativos y los TM-FLPs incluye sistemas tan destacados como los de Noyori,^[19] Du-

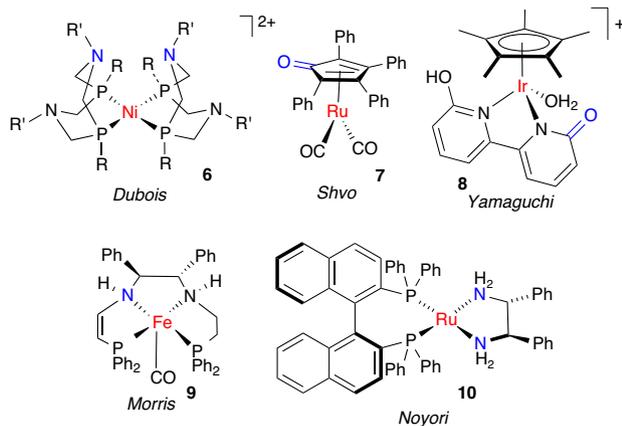
Bois,^[20] Morris,^[21] Yamaguchi^[22] o Shvo^[23] (Esquema 3). En muchos de estos casos existe una interacción evidente entre el metal de transición (ácido de Lewis) y el grupo funcional del ligando que actuaría como base de Lewis (Esquema 3, abajo). Aunque el concepto de FLP implica estrictamente que no existe un enlace entre los dos componentes del par, es también cierto que esta interacción existe en numerosos sistemas FLP tradicionales basados en elementos de los grupos principales sin que ello menoscabe su capacidad para activar moléculas pequeñas.^[24]

Los sistemas cooperativos representados en el Esquema 3 son capaces de llevar a cabo la rotura heterolítica del hidrógeno, así como diversas reacciones de deshidrogenación, mediante mecanismos análogos a los observados en FLPs basados en elementos de los grupos principales. Por ejemplo, el catalizador de Dubois (**6**), activo en la reducción de protones para la producción de hidrógeno, constituye uno de los catalizadores homogéneos más activos descritos hasta la fecha, alcanzando frecuencias de repetición (*TOF*) de hasta 100.000 s⁻¹ bajo condiciones suaves. Este complejo de Ni(II) estabilizado por dos ligandos bisfosfina con grupos amino laterales es también capaz de romper heterolíticamente la molécula de hidrógeno formando un hidruro de níquel y protonando uno de los grupos amino laterales en un proceso que guarda una íntima relación tanto con la reactividad de tipo FLP como con la actividad de la hidrogenasa [FeFe].

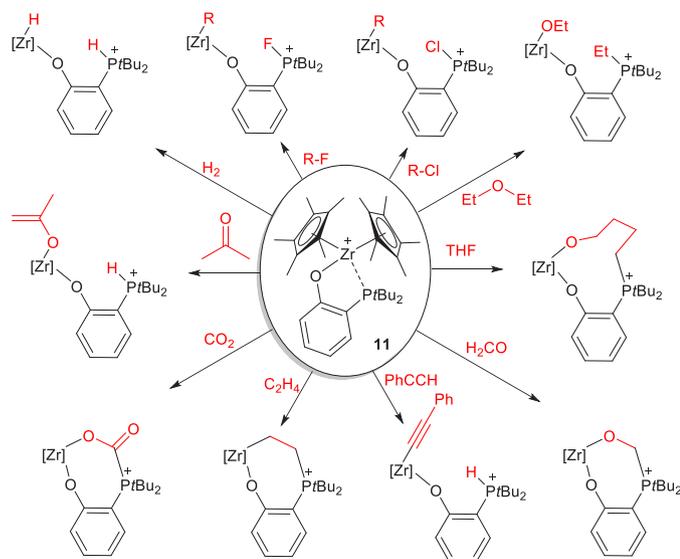
REACCIONES ESTEQUIOMÉTRICAS EN SISTEMAS TM-FLP

Como se acaba de describir, existen numerosos complejos de coordinación y organometálicos cuya reactividad podría racionalizarse en términos de frustración de Lewis. No obstante, nuestro objetivo de aquí en adelante será analizar los sistemas en los que de manera explícita los autores han perseguido el diseño de TM-FLPs. Stephan planteó por primera vez esta posibilidad proponiendo el uso de especies organometálicas de elementos del grupo IV,^[25] cuya electrofilia es bien conocida y se ha explotado en la química de polimerización de olefinas. Su propuesta consistía en utilizar estos compuestos como alternativa metálica a las especies fluoradas de boro que se han empleado de manera generalizada en FLP tradicionales.

En 2011 el grupo de Wass en la Universidad de Bristol describió el que es posiblemente el primer sistema de tipo TM-FLP que fue diseñado como tal y cuya reactividad y mecanismos de reacción se han estudiado de manera detallada.^[26] Se trata de un zirconoceno (**11**) estabilizado por dos grupos pentametilciclopentadienilo y que contiene además un ligando arilóxido como grupo lateral de una fosfina muy voluminosa que no llega a coordinarse al átomo metálico. De este modo, el centro metálico se comporta como ácido de Lewis y la fosfina no coordinante como base de Lewis. Este par activa una gran variedad de moléculas pequeñas como H₂, CO₂, C₂H₄ o H₂CO, y de enlaces de tipo C-X (X = Cl, F, O) (Esquema 4). Es importante destacar la importancia de los efectos estéricos



Esquema 3. Ejemplos representativos de catalizadores cooperativos cuyos mecanismos de reacción son reminiscentes de los sistemas de tipo FLP (Código de color: rojo = ácido; azul = base)

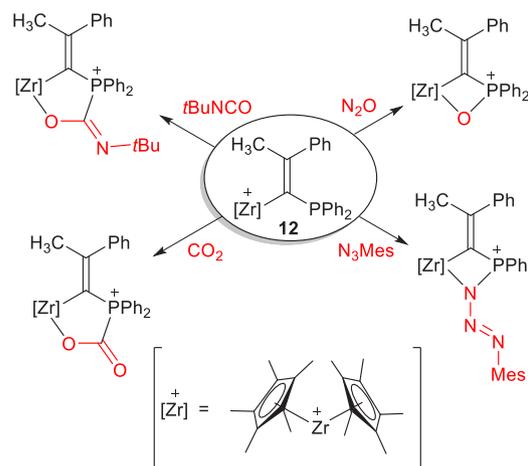


Esquema 4. Reactividad de tipo FLP del zirconoceno fosfinoarilóxido **11**

también en sistemas metálicos. Así, mientras la especie **11** es capaz de activar la molécula de H_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, el compuesto análogo basado en el grupo ciclopentadienilo no sustituido (C_5H_5) presenta un enlace Zr-P ($d_{Zr-P} = 2.88\text{ \AA}$) y es inactivo frente a H_2 bajo las mismas condiciones de reacción. Por su parte, el compuesto mixto C_5H_5/C_5Me_5 , es capaz de activar el hidrógeno heterolíticamente y, a diferencia del compuesto **11**, lo hace de manera reversible. Más recientemente, el mismo grupo de investigación ha explorado el uso de sistemas análogos intermoleculares basados en un zirconoceno estabilizado por un ligando mesitil arilóxido en combinación con diferentes fosfinas voluminosas.^[27] Los mismos autores estudiaron también los complejos análogos de Hf y Ti.^[28]

Solo un año después el grupo de Erker desarrolló otro TM-FLP basado en el par Zr/P (**12**) tras la inserción de un alquino sustituido con una difenilfosfina en el enlace Zr-CH₃ del precursor $[(\eta^5-C_5Me_5)ZrCH_3]^+$. El TM-FLP resultante **12** es activo frente a la activación de diversas moléculas pequeñas como CO_2 , NO_2 , azidas o isocianatos (Esquema 5).^[29] Es llamativo observar este tipo de reactividad incluso a pesar de la evidente interacción ácido-base ($d_{Zr-P} = 2.67\text{ \AA}$). Al parecer, la formación de este enlace es reversible, permitiendo así la reactividad de tipo FLP representada en el Esquema 5. El mismo grupo de investigación describió poco después la formación de sistemas similares de Zr y Hf.^[30]

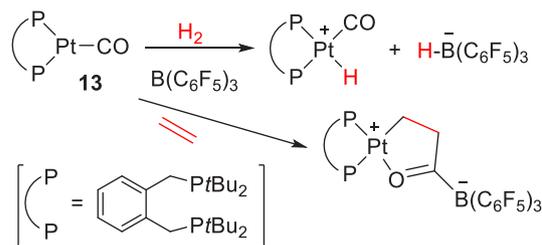
Otros ejemplos basados en metales de los primeros grupos de la serie de transición incluyen un complejo de hafnio estabilizado por un ligando tridentado de tipo amidofosfina publicado por Setphan,^[31] un compuesto de tipo titanoceno en el que uno de sus ligandos ciclopentadienilo se ha funcionalizado con una fosfina voluminosa,^[32] o el par de Lewis aparentemente simple $TaCl_5-PPh_3$, capaz de activar enlaces C-H en nitrilos a través de un mecanismo de tipo FLP.^[33] Asimismo, Piers y Xu han publicado de manera independiente varios sistemas basados en escandio.^[34]



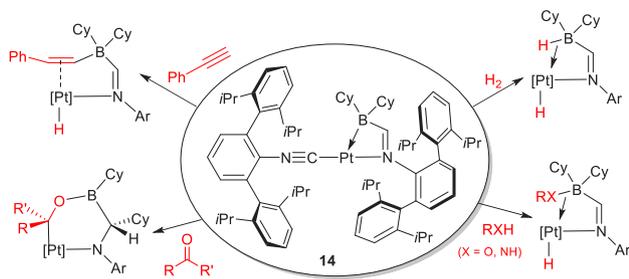
Esquema 5. Reactividad de tipo FLP del sistema Zr/P **12**

Existen pocos ejemplos explícitos de TM-FLPs basados en los metales de los últimos grupos de las series de transición, lo cual contrasta con la gran cantidad de sistemas cooperativos cuya reactividad es claramente reminiscente de la encontrada en los pares de Lewis frustrados (Esquema 3). Este mismo año Bullock analizó en detalle este aspecto en reacciones de rotura heterolítica de hidrógeno mediante sistemas metálicos con comportamiento de tipo FLP.^[35] No obstante, si nos centramos exclusivamente en aquellos sistemas que de modo explícito se han diseñado como TM-FLPs, el número de ejemplos es reducido. Cabe destacar un par descrito por Wass y formado por un complejo de Pt(0) estabilizado por un ligando bisfosfina y el ácido $B(C_6F_5)_3$, que de manera cooperativa es capaz de activar las moléculas de hidrógeno y etileno (Esquema 6).^[36]

La reactividad de los complejos con ligandos de tipo Z (aceptores σ)^[37] presenta analogías evidentes con sistemas como el descrito en el Esquema 6. El ejemplo más paradigmático es quizás el complejo de Pt(0) (**14**) estabilizado por un ligando isonitrilo voluminoso y un boryl-imino bidentado investigado por Figueroa en los últimos años (Esquema 7). Existe una interacción $Pt \rightarrow B$ que no limita la rica variedad de reacciones que este par ácido-base experimenta frente a moléculas pequeñas. El compuesto **14** reacciona con hidrógeno, aminas, alcoholes, alquinos



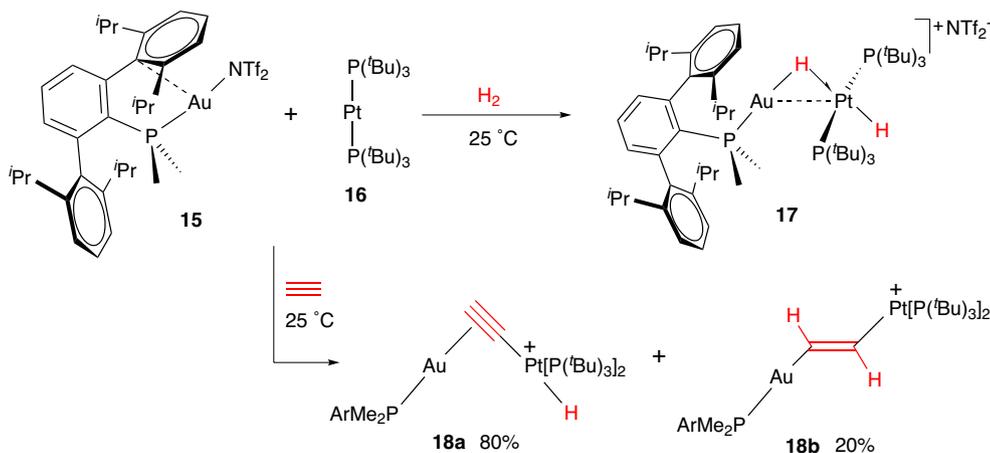
Esquema 6. Activación de hidrógeno y etileno mediante el TM-FLP **13** basado en el par Pt/B



Esquema 7. Reactividad del TM-FLP **14** frente a moléculas pequeñas

o cetonas de manera equivalente a como lo hacen FLP tradicionales.^[38]

Teniendo en cuenta el potencial de reactividad que ofrece la incorporación de un metal de transición como parte integrante de un sistema de tipo FLP, se hace evidente el interés por explorar sistemas en el que ambos centros estén basados en metales de transición. El grupo de Wass exploró por primera vez esta idea empleando un zirconoceno como ácido de Lewis y $[Pt(\text{norborneno})_3]$ como base metálica. Sin embargo, en lugar del esperado par frustrado, los autores observaron la inserción del platino en un enlace Zr-CH₃ con la correspondiente formación de un compuesto heterobimetálico inactivo frente a la activación de moléculas pequeñas.^[39] En contraposición, en un trabajo más reciente, nuestro grupo de investigación tuvo éxito al diseñar el primer par de Lewis frustrado en el que ambos componentes están basados en metales de transición (*Transition Metal Only FLP*, TMOFLP), para lo cual se hizo uso del conocido comportamiento básico de los compuestos de platino(0) con ligandos fosfina, así como de la acidez de los complejos catiónicos de oro de tipo $[LAu]^+$.^[40] Concretamente empleamos el complejo **15**, un triflimidato de oro estabilizado por una fosfina voluminosa de terfenilo, que son ligandos con los que nuestro grupo ha obtenido resultados muy interesantes en años recientes.^[41] La adición de $[Pt(P^tBu_3)_2]$ (**16**) resulta en un equilibrio en disolución entre el correspondiente aducto heterobimetálico y los componentes individuales, estando el equilibrio claramente desplazado hacia las especies monometálicas.



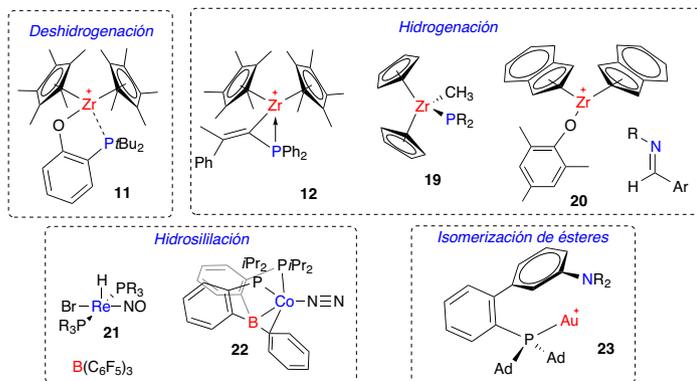
Esquema 8. Reactividad del primer par de Lewis frustrado basado únicamente en metales de transición

Ninguna de estas especies reacciona con hidrógeno bajo condiciones suaves, lo que contrasta con la sinergia resultante de exponer ambos compuestos conjuntamente a la acción de este gas. Bajo condiciones suaves (25 °C, 1bar H₂) la rotura heterolítica de H₂ se produce de manera inmediata y evoluciona limpiamente hacia el dihidruro heterobimetálico **17**. La reactividad del TMOFLP frente a los alquinos es también análoga a la que se observa con FLP tradicionales. La exposición del par **15/16** a C₂H₂ resulta en una mezcla limpia de los compuestos **18a** y **18b** cuyas estructuras se determinaron mediante técnicas de difracción de rayos X.

APLICACIONES CATALÍTICAS DE LOS SISTEMAS TM-FLP

Como se ha discutido anteriormente, existe un gran número de ejemplos de sistemas cooperativos de los metales de transición cuyos mecanismos son análogos a los propios de FLPs. Pero más allá de estos catalizadores, se hace obligado destacar algunos sistemas expresamente diseñados como TM-FLPs y que demuestran el potencial de este concepto en el campo de la catálisis. Los primeros ejemplos describen reacciones de deshidrogenación de aminoboranos, y de hidrogenación de olefinas y alquinos con pares Zr/P, así como la hidrogenación de iminas voluminosas, funcionando éstas como base del FLP (Esquema 9).^[26,29b,42]

Aunque la hidrosililación de sustratos insaturados es en cierto modo análoga a las reacciones de hidrogenación, el número de ejemplos de sistemas tradicionales FLP capaces de mediar estas transformaciones es, sin embargo, mucho más limitado. El grupo de Berke investigó este tipo de transformaciones empleando el hidruro de Re **21** como base de Lewis en cooperación con B(C₆F₅)₃ como ácido de Lewis voluminoso.^[43] Este par es capaz de fijar CO₂ mediante un mecanismo de tipo FLP y posteriormente reducirlo gracias a la acción de hidrosilanos para producir varios compuestos hidrosililados del CO₂. En presencia de una base voluminosa el mismo par **21**/B(C₆F₅)₃ es también capaz de hidrogenar el CO₂ hasta



Esquema 9. Ejemplos representativos de TM-FLPs activos en diversas reacciones catalíticas (Código de color: rojo = ácido; azul = base)

sales de formiato con números de repetición de ciclos (*TON*) de hasta 174. Peters ha hecho también hincapié en la analogía entre compuestos con ligandos de tipo Z como la especie **22** y los sistemas FLP. El compuesto **22**, por ejemplo, es capaz de hidrosililar los compuestos carbonílicos bajo condiciones suaves.^[44] Un aspecto interesante de esta reacción es el uso de un metal abundante y económico como el cobalto. Los elementos de la primera serie de transición tienden a mediar reacciones de un solo electrón con formación de productos radicalarios que son generalmente indeseables. Su empleo como bases o ácidos de Lewis para el diseño de TM-FLPs puede sortear estas limitaciones y permitir el uso de este tipo de metales como catalizadores en reacciones tradicionalmente mediadas por metales preciosos.

Una aplicación reciente de un sistema TM-FLP basado en oro es la isomerización de ésteres propargílicos a ésteres de dienilo, moléculas de gran versatilidad sintética. Esta transformación se ha conseguido mediante la incorporación de un grupo amino voluminoso en la posición meta del anillo lateral de una fosfina coordinada al átomo de oro.^[45] La interacción N→Au es muy pequeña o incluso nula, dependiendo del ligando empleado, y la elección racional del mismo permite controlar la estereoselectividad de las isomerizaciones de manera precisa y bajo condiciones suaves.

Estos resultados complementan las investigaciones en catálisis mediante FLPs basados en elementos de los grupos principales ofreciendo la posibilidad de diseñar reacciones catalíticas más allá de las existentes en la química tradicional de los FLPs, como es por ejemplo el caso de la isomerización de ésteres.

CONCLUSIONES

La catálisis es una ciencia multidisciplinar que constituye la piedra angular de gran parte de los procesos químicos industriales, siendo fundamental para mantener y mejorar nuestra calidad de vida. Una de las estrategias más prometedoras para hacer frente a los retos actuales a los que se enfrenta la catálisis es la química cooperativa y, en este sentido, el desarrollo de los pares de Lewis frustrados

(FLPs) ha supuesto un hito importante. La posibilidad de incorporar a los metales de transición en los sistemas FLP es un área de investigación todavía incipiente. Esta estrategia permitiría llevar a cabo procesos catalíticos mucho más complejos de los que hoy día promueven los FLPs. La versatilidad sintética y estructural de los complejos de coordinación y organometálicos, el diseño racional de sus ligandos, la experiencia acumulada con estos complejos en catálisis quiral y el amplio abanico de reacciones y procesos elementales que transcurren en estos centros metálicos y que son bien conocidos constituye una tierra fértil para el descubrimiento de nuevas reacciones catalíticas. Aunar el poder activador de los sistemas FLP y la riqueza química de los metales de transición es pues una nueva área de investigación con un potencial ilimitado en catálisis.

AGRADECIMIENTOS

Jesús Campos agradece la financiación de la Comisión Europea dentro de su programa EU H2020 por un proyecto Marie Skłodowska-Curie Individual Fellowship (Grant Agreement no. 706008) y del Ministerio Español de Economía y Competitividad (proyecto CTQ2016-75193-P [AEI/FEDER, UE]).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] (a) G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 285; (b) B. D. Ellis, C. L. B. Macdonald, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 936; (c) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302; (d) S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *297*, 49; (e) D. L. Kays, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1004.
- [2] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325-329.
- [3] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [4] (a) Frustrated Lewis Pairs I: Uncovering and Understanding (Eds. Erker, Gerhard, Stephan, Douglas W.) *Top. Curr. Chem.* Springer. **2013**; (b) Frustrated Lewis Pairs II: Expanding the Scope. (Eds. Erker, Gerhard, Stephan, Douglas W.) *Top. Curr. Chem.* Springer. **2013**.
- [5] (a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400; (b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 1248.
- [6] (a) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316; (b) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740-5746; (c) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129-3136.
- [7] G. Kehr, G. Erker, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 803-815.
- [8] F. G. Fontaine, M. A. Courtemanche, M. A. Legare, E. Rochette, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 124.
- [9] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *7*, 2625-2641.
- [10] T. Wiegand, M. Siedow, H. Eckert, G. Kehr, G. Erker, *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 150-178.
- [11] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689-5700.
- [12] M. Lindqvist, K. Borre, K. Axenov, B. Kótai, M. Nieger, M. Leskelä, I. Pápai, T. Repo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4038.

- [13] Z. Mo, A. Rit, J. Campos, E. L. Kolychev, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3306.
- [14] (a) A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983-988; (b) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660-10661.
- [15] M. A. Courtemanche, M. A. Légaré, L. Maron, F. G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326.
- [16] T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12418.
- [17] S. R. Flynn, D. F. Wass, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2574.
- [18] (a) M. Ulrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52; (b) T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701; (c) E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918; (d) C. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1091.
- [19] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
- [20] D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3935.
- [21] W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, *342*, 1080.
- [22] R. Kawahara, K.-I. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3643.
- [23] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400.
- [24] (a) C. Rosorius, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Organometallics* **2011**, *30*, 4211-4219. (b) A. Stute, G. Kehr, C. G. Daniliuc, R. Frohlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4487-4499.
- [25] (a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535-1539; (b) R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170-176.
- [26] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8826-8829.
- [27] O. J. Metters, S. J. K. Forrest, H. A. Sparkes, I. Manners, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1994-2003.
- [28] A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1546-1554.
- [29] (a) X. Xu, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6109-6111; (b) X. Xin, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6465-6476.
- [30] (a) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13629-13632; (b) X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12431-12443.
- [31] M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2610-2612.
- [32] A. T. Normand, P. Richard, C. Balan, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, P. Le Gendre, *Organometallics* **2015**, *34*, 2000-2011.
- [33] M. M. Rahman, M. D. Smith, J. A. Amaya, T. M. Makris, D. V. Peryshkov, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11798-11803.
- [34] (a) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10843-10851. (b) P. Xu, Y. Yao, X. Xu, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 1263; (c) K. Chang, X. Xu, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4514-4517.
- [35] R. M. Bullock, G. M. Chambers, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*: 20170002.
- [36] S. J. K. Forrest, J. Clifton, N. Fey, P. G. Pringle, H. A. Sparkes, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2223-2227.
- [37] A. Amgouneab, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 859-871.
- [38] (a) B. R. Barnett, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10262-10265; (b) B. R. Barnett, M. L. Neville, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13829-13839.
- [39] A. M. Chapman, S. R. Flynn, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1017-1021.
- [40] J. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2944-2947.
- [41] (a) M. F. Espada, J. Campos, J. López-Serrano, M. L. Poveda, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15379; (b) J. Campos, L. Ortega-Moreno, S. Conejero, R. Peloso, J. López-Serrano, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8883.
- [42] (a) S. R. Flynn, O. J. Metters, I. Manners, D. F. Wass, *Organometallics* **2016**, *35*, 847-850. (b) A. T. Normand, C. G. Daniliuc, B. Wibbeling, G. Kehr, P. Le Gendre, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10796-10808.
- [43] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751-7760.
- [44] M. A. Nesbit, D. L. M. Suess, J. C. Peters, *Organometallics* **2015**, *34*, 4741-4752.
- [45] Z. Wang, A. Ying, Z. Fan, C. Hervieu, L. Zhang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3676-3680.