

Complejos con ligandos sililo polidentados como catalizadores homogéneos en reacciones de hidrogenación e hidrosililación

Complexes with polydentate silyl ligands as homogeneous catalysts in hydrogenation and hydrosilylation reactions

Francisco José Fernández Álvarez

Departamento de Química Inorgánica – Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH).
 Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.

PALABRAS CLAVE:

Catálisis homogénea
 Ligandos polidentados
 Complejos metal-sililo
 Hidrogenación
 Hidrosililación

RESUMEN:

La química de los complejos de metales de transición con ligandos monoaniónicos bidentados $\kappa^2\text{-Si}_i\text{L}$ y/o tridentados $\kappa^3\text{-Si}_i\text{L}_2$ —donde Si_i simboliza un grupo sililo y L ligandos con grupos neutros dadores σ de un par de electrones—ha despertado un interés creciente en los últimos años. Esta revisión presenta los principales avances logrados en la aplicación de estos complejos como catalizadores en procesos clave, como son la hidrogenación y la hidrosililación de moléculas insaturadas.

KEYWORDS:

Homogeneous Catalysis
 Polydentate Ligands
 Metal-Silyl Complexes
 Hydrogenation
 Hydrosilylation

ABSTRACT:

The chemistry of transition metal complexes with monoanionic bidentate ligands $\kappa^2\text{-Si}_i\text{L}$ and/or tridentate $\kappa^3\text{-Si}_i\text{L}_2$ —where Si_i represents a silyl group and L ligands with neutral σ -donor groups—has gained increasing interest in recent years. This review highlights the advances achieved through the application of these complexes as catalysts in essential processes, such as the hydrogenation and hydrosilylation of unsaturated molecules.

Introducción

La actividad y selectividad de un catalizador homogéneo están íntimamente relacionadas con las propiedades estéricas y electrónicas del centro activo, por ello, el diseño y desarrollo de nuevos ligandos puede considerarse una de las temáticas más importantes dentro del marco de la catálisis homogénea.^[1] En dicho contexto, este artículo pretende ilustrar el desarrollo que, durante la última década, ha experimentado la química de los complejos de metales de transición con ligandos polidentados de tipo organosililo (Figura 1). Para ello, se han seleccionado procesos catalíticos de hidrogenación e hidrosililación de moléculas insaturadas, que emplean catalizadores organometálicos con este tipo de ligandos. Los ejemplos incluidos en este trabajo se refieren a complejos con ligandos de tipo $\kappa^2\text{-Si}_i\text{L}$ ^[2,3a] y $\kappa^3\text{-Si}_i\text{L}_2$ ^[3,4,5] En lo que respecta a catalizadores con ligandos tetradentados ($\kappa^4\text{-Si}_i\text{L}_3$)^[6] solo mencionar que hasta el momento su química está poco desarrollada.

En los complejos de tipo $\text{M}-(\kappa^2\text{-Si}_i\text{L})$ y $\text{M}-(\kappa^3\text{-Si}_i\text{L}_2)$ (M = metal de transición) incluidos en este trabajo, el grupo sililo (Si_i) y los grupos dadores (L = fosfano, amina, N-heterociclos, carbenos N-heterociclos, éteres, tioéteres, etc.) se encuentran unidos por una cadena de átomos de carbono y/o de átomos de carbono y heteroátomos. Este tipo de ligandos se caracteri-

zan por el fuerte carácter σ -dador del grupo sililo, que además ejerce un gran efecto (e influencia) "trans". Esto se traduce en el fortalecimiento del enlace M-Si_i , y el debilitamiento del enlace situado en posición "trans" al silicio, facilitando la generación de intermedios de reacción insaturados electrónica y coordinativamente.^[2-6] Además, se trata de ligandos muy versátiles ya que es sencillo ajustar tanto sus propiedades electrónicas como estéricas mediante la selección de los sustituyentes del átomo de silicio y la modificación de la naturaleza de los grupos dadores L .

Catalizadores homogéneos con ligandos de tipo $\kappa^n\text{-Si}_i\text{L}_{(n-1)}$ ($n = 2, 3$)

Hidrogenación de alquenos y alquinos

Uno de los primeros ejemplos de la aplicación de complejos de metales de transición con ligandos polidentados de tipo organosililo como catalizadores en procesos de hidrogenación de olefinas fue publicado por Tobita y colaboradores en 2014. Los complejos $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-Si}_i\text{O}_2\text{-Si-xantsil})(\text{PCy}_3)]$ (**1**) y $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^2\text{-Si}_i\text{-Si-xantsil})(\text{PCy}_3)]$ (**2**), que se encuentran en equilibrio en disolución, reaccionan con H_2 para dar el complejo de $\text{Ir}(\text{V})$ $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})_2(\kappa^2\text{-Si}_i\text{-Si-xantsil})(\text{PCy}_3)]$ (**3**).^[7] La reacción de la especie **3** con 2,2-dimetilbut-1-eno produce el alcano correspondiente y regenera el complejo **1** (Esquema 1).

CÓMO CITAR: F.J. Fernández. *An. Quím. RSEQ* 2024, 120, 192-198, DOI: 10.62534/rseq.aq.2005

* Ce: paco@unizar.es

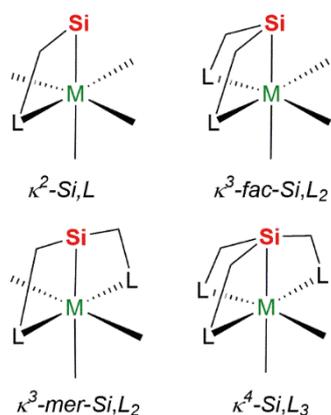
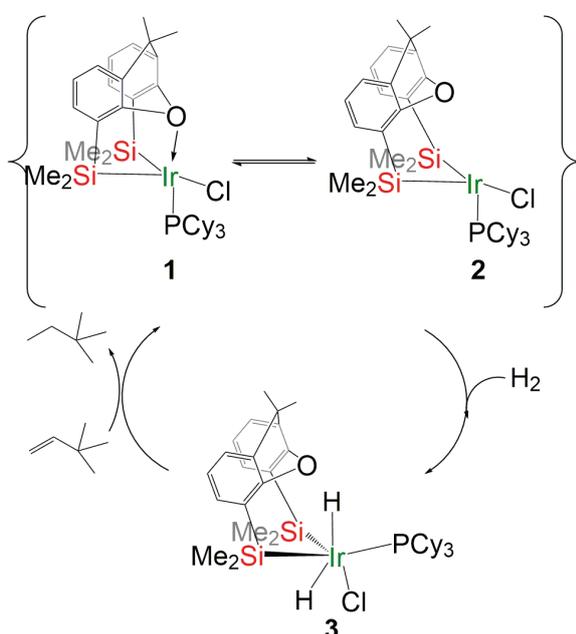
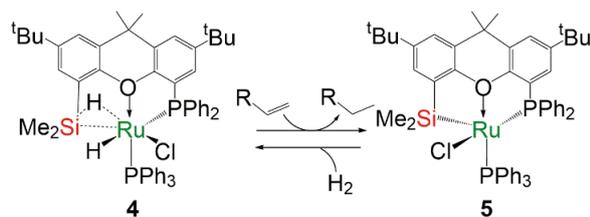


Figura 1. Modos de coordinación de ligandos monoaniónicos de tipo $\kappa^n\text{-Si, L}_{(n-1)}$ ($n = 2, 3, 4$) a metales de transición.



Esquema 1. Hidrogenación de 2,2-dimetilbut-1-eno catalizada por especies de tipo $\text{Ir}-(\kappa^3\text{-Si, O, Si}) \rightleftharpoons \text{Ir}-(\kappa^2\text{-Si, Si})$.

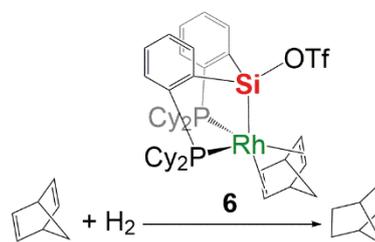
En 2015, el mismo grupo publicó la preparación del complejo $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})\{\kappa^4\text{-}(\text{Si, H, O, P})\text{-Bu}_2\text{xantSi}(\text{H})\text{P}\}(\text{PPh}_3)]$ (**4**) cuya reacción con estireno libera etilbenceno y da lugar a la formación de $[\text{Ru}(\text{Cl})\{\kappa^3\text{-}(\text{Si, O, P})\text{-Bu}_2\text{xantSiP}\}(\text{PPh}_3)]$ (**5**) (Esquema 2). El sistema **4** \rightleftharpoons **5** ha sido utilizado con éxito como catalizador de hidrogenación de α -olefinas.^[8]



Esquema 2. Reacción de $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{H})\{\kappa^4\text{-}(\text{Si, H, O, P})\text{-Bu}_2\text{xantSiP}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)]$ (**4**) con α -olefinas.

En 2016, Whited y colaboradores demostraron que la especie $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{fac-}\kappa^3\text{-P, Si, P})(\eta^4\text{-norborneno})]$ (OTf = triflato; **6**) puede ser empleada como catalizador para la hidrogenación

de norborneno (Esquema 3).^[9] Estudios mecanísticos demostraron que este proceso transcurre a través de un mecanismo que involucra la adición oxidante de H_2 al Rh(I) para dar intermedios de Rh(III).^[9b]



Esquema 3. Reacción de hidrogenación de norborneno catalizada por el complejo **6**.

En 2018, el grupo de Turculet demostró que el complejo de Co(I) $[\text{Co}(\text{fac-}\kappa^3\text{-P, Si, P})(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)]$ (**7**) (Figura 2) es moderadamente activo en procesos de hidrogenación de olefinas.^[10] Ese mismo año, también publicaron la síntesis de una familia de compuestos de Fe(II) del tipo $\text{Fe}-(\kappa^3\text{-P, Si, P})$ entre los que la especie $[\text{Fe}(\text{H})(\text{mer-}\kappa^3\text{-P, Si, P})(\text{N}_2)_2]$ (**8**) (Figura 2) destaca por ser un catalizador activo para la hidrogenación de una gran variedad de alquenos (terminales e internos).^[11] Posteriormente, el grupo de Turculet extendió sus estudios a complejos de Ni(I). En concreto el complejo $[\text{Ni}(\text{H})(\text{mer-}\kappa^3\text{-P, Si, P})]$ (**9**) demostró ser un catalizador selectivo en procesos de semihidrogenación de alquenos internos para dar el correspondiente *Z*-alqueno que posteriormente es isomerizado al *E*-alqueno. Este sistema catalítico puede ser utilizado con una amplia variedad de sustratos y opera en condiciones de trabajo suaves (1 atm de H_2 y 298 K) lo que lo convierte en uno de los más eficaces publicados hasta la fecha.^[12] En este caso el proceso de hidrogenación transcurre en dos etapas consistentes en (i) inserción del alqueno en el enlace Ni-H, y (ii) un proceso de metátesis de enlace sigma.

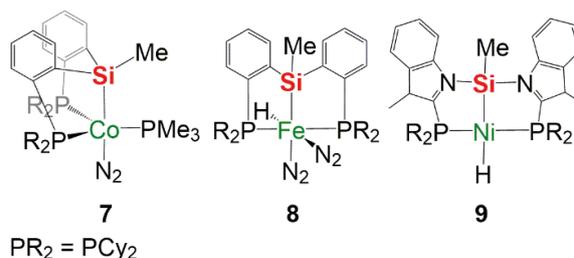


Figura 2. Catalizadores de tipo $\text{Co}-(\text{fac-}\kappa^3\text{-P, Si, P})$, $\text{Fe}-(\text{mer-}\kappa^3\text{-P, Si, P})$, y $\text{Ni}-(\text{mer-}\kappa^3\text{-P, Si, P})$ descritos por el grupo de Turculet.

Nagashima *et al.* publicaron en 2013 la síntesis y caracterización del complejo de Fe(II) $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-Si, Si})(\kappa^4\text{-Si, H, Si, H})(\text{CO})_2]$ (**10**) (Figura 3) que mostró un buen desempeño catalítico en procesos de hidrogenación de alquenos tri- y tetrasustituídos.^[13] Recientemente, Komuro, Hashimoto y colaboradores, han preparado el precursor de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Me})(\kappa^2\text{-Si, N})(\text{coe})]$ (**11**) con un ligando monoaniónico bidentado de tipo sililo-1,8-naftiridina (Figura 3). El complejo **11** ha sido empleado como catalizador efectivo para la hidrogenación de alquenos terminales y cicloalquenos.^[14] En ese sentido, cabe mencionar que nuestro grupo de investigación ha publicado recientemente la síntesis del complejo $[\text{Rh}(\text{H})(\text{OTf})(\kappa^2\text{-Si, N})(\text{PCy}_3)]$ (**12**) (Figura 3) que

también demostró ser un catalizador activo en procesos de hidrogenación de alquenos funcionalizados.^[15]

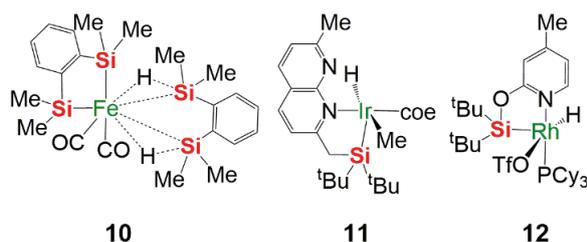
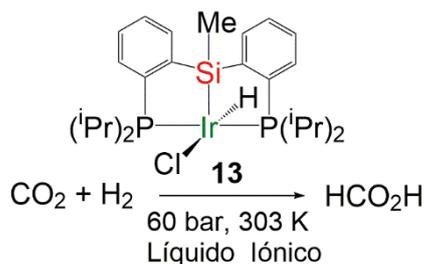


Figura 3. Ejemplos de catalizadores de tipo $M-(\kappa^2\text{-Si},L)$ efectivos en procesos de hidrogenación de olefinas.

Hidrogenación de CO_2

En 2020, Sola *et al.* publicaron que el sistema formado por el complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{mer-}\kappa^3\text{-P,Si,P})]$ (**13**) y una mezcla de disolventes compuesta por acetato de 1,2-dimetil-3-butilimidazolio, DMSO y agua que cataliza la hidrogenación de CO_2 para producir ácido fórmico (Esquema 4).^[16] La actividad de dicho sistema catalítico es elevada y comparable a la obtenida para otros sistemas que emplean DMSO y agua como disolvente. En ausencia de 1,2-dimetil-3-butilimidazolio y/o de DMSO no se observa reacción catalítica.



Esquema 4. Reacción de hidrogenación de CO_2 catalizada por el complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{mer-}\kappa^3\text{-P,Si,P})]$ (**13**).

Hidrosililación de alquenos

La hidrosililación de alquenos es una metodología sencilla y de gran economía atómica para la preparación de organosilanos, que son productos químicos de gran interés debido a su aplicación en diferentes industrias como, por ejemplo, las de siliconas, lubricantes y revestimientos repelentes al agua, entre otras. Uno de los desafíos a la hora de diseñar un catalizador de hidrosililación de alquenos es el control de la selectividad. Esto se debe a que además de los correspondientes productos de adición *anti*-Markovnikov y/o Markovnikov, en algunas ocasiones, tienen lugar reacciones de sililación deshidrogenante, hidrogenación e isomerización.

En 2013, el grupo Deng publicó que los complejos de $\text{Co}(\text{II})$ $[\text{Co}(\kappa^2\text{-Si,C-Si}(\text{Ph})(\text{R})\text{-IMes}')(\kappa^2\text{-C,C-IMes}')]$ ($\text{R} = \text{H}$, **14**; Me , **15**; Ph , **16**) (Figura 4) catalizan la reacción de 1-octeno con H_3SiR para dar una mezcla de compuestos que contiene el producto de adición *anti*-Markovnikov como producto mayoritario. La actividad de este tipo de catalizadores es moderada y depende de la naturaleza del sustituyente R, siendo el orden de actividad el siguiente **14** > **15** > **16**.^[17]

Posteriormente, Huertos *et al.* demostraron que los complejos catiónicos de tipo $\text{Rh}-(\kappa^2\text{-Si,S})$ (**17**, **18** y **19**)^[18] y $\text{Rh}-(\kappa^2\text{-Si,N})$ (**20**)^[19] (Figura 4) catalizan la isomerización de olefinas internas y la posterior hidrosililación de la olefina terminal resultante para

obtener de modo selectivo el producto de hidrosililación lineal. El sustituyente presente en el átomo de azufre del ligando influye en la actividad catalítica, siendo los complejos **18** y **19** más activos que el precursor **17**. El mismo grupo demostró que el complejo $[\text{Rh}(\text{H})(\text{fac-}\kappa^3\text{-S,Si,S})(\text{PPh}_3)]$ (**21**) (Figura 4), con un ligando monoaniónico tridentado, también es activo en procesos de isomerización y posterior hidrosililación de alquenos internos para dar el correspondiente organosilano lineal. Es interesante mencionar que la especie análoga $[\text{Ir}(\text{H})(\text{fac-}\kappa^3\text{-S,Si,S})(\text{PPh}_3)(\text{THF})]$ (**22**) (Figura 4), cataliza la isomerización de olefinas terminales pero no cataliza la hidrosililación de estas últimas, sino que promueve la reacción de sililación deshidrogenante de estas para dar lugar al correspondiente vinilsilano.^[20]

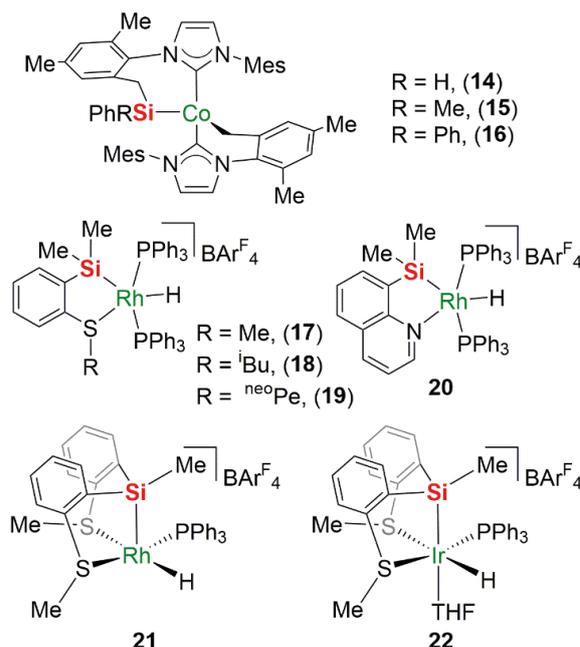


Figura 4. Ejemplos de catalizadores de hidrosililación de alquenos con ligandos $\kappa^2\text{-Si,L}$ y $\kappa^3\text{-Si,L}_2$.

En 2020, el grupo de Li demostró que el complejo de $\text{Co}(\text{II})$ $[\text{Co}(\text{fac-}\kappa^3\text{-P,Si,P})(\text{PMe}_3)_2]$ (**23**) (Figura 5) es un precursor catalítico eficaz para la hidrosililación de alquenos. La selectividad de este proceso depende en gran medida de la naturaleza de la olefina. Así, mientras que durante la hidrosililación de olefinas alifáticas se favorece la formación del producto *anti*-Markovnikov, la hidrosililación de derivados de estireno llevada a cabo en las mismas condiciones conduce a la formación del producto Markovnikov.^[21a] Un año más tarde, el mismo grupo publicó la síntesis del complejo de $\text{Co}(\text{III})$ $[\text{Co}(\text{H})(\text{Cl})(\text{fac-}\kappa^3\text{-P,Si,P})(\text{PPh}_3)_2]$ (**24**) (Figura 5) que demostró ser un catalizador efectivo en procesos de hidrosililación de olefinas.^[21b] A diferencia de lo observado cuando se utiliza **23**, las reacciones catalizadas por **24** conducen, independientemente de la naturaleza de la olefina, a la obtención del correspondiente producto *anti*-Markovnikov. Es destacable que en presencia de *N*-óxido de piridina el precursor **24** tiene un comportamiento análogo a **23**.

Hidrosililación de aldehídos, cetonas y amidas

Sun, Li y colaboradores han desarrollado la química de $\text{Fe}(\text{III})$ con ligandos de tipo $\kappa^3\text{-P,Si,P}$.^[22] Los complejos $[\text{Fe}(\text{H})(\text{mer-}\kappa^3\text{-P,Si,P})(\text{PPh}_3)_2]$ (**25**)^[22a] y $[\text{Fe}(\text{H})(\text{mer-}\kappa^3\text{-P,Si,P})(\text{PMe}_3)]$ (**26**)^[22b] (Figura 6) han demostrado ser precursores catalíticos activos en procesos de reducción de aldehídos y cetonas con $\text{HSi}(\text{OEt})_3$

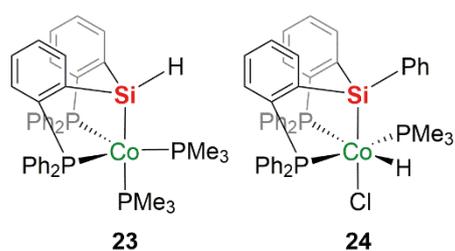


Figura 5. Ejemplos de catalizadores de hidrosililación de alquenos con ligandos de tipo $\kappa^3\text{-P,Si,P}$.

para, después del tratamiento con disoluciones acuosas de NaOH al 10 mol%, generar el alcohol correspondiente. En el caso del complejo **26** la adición de *N*-óxido de piridina permite la sustitución del ligando PMe_3 por piridina dando lugar a intermedios mucho más activos.^[22b] Posteriormente, el mismo grupo preparó el complejo $[\text{Fe}(\text{H})(\kappa^2\text{-Si,P})(\text{PMe}_3)_3]$ (**27**) (Figura 6), con un ligando bidentado, que también ha demostrado ser un catalizador activo en procesos de reducción de cetonas y aldehídos con $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.^[23]

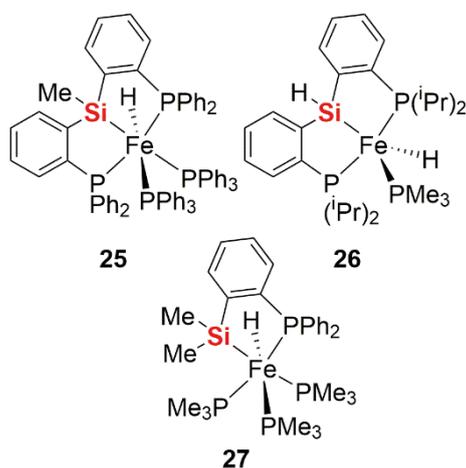
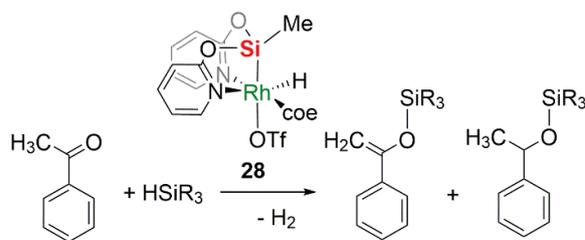


Figura 6. Ejemplos de catalizadores de Fe(III) efectivos en la reducción de aldehídos y cetonas con $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.

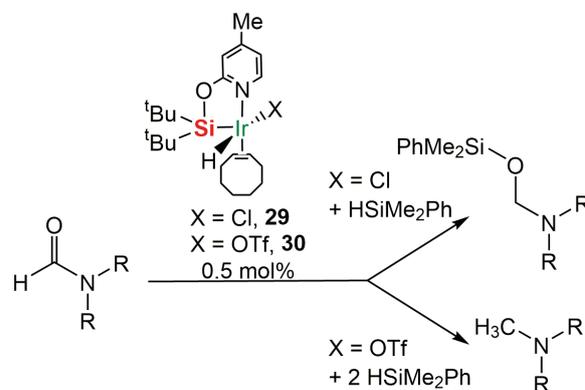
En ese contexto, nuestro grupo de investigación demostró que la reacción de diferentes derivados de acetofenona con silanos terciarios realizada en presencia del complejo de Rh(III) $[\text{Rh}(\text{H})(\text{OTf})(\text{fac-}\kappa^3\text{-N,Si,N})(\text{coe})]$ (**28**) conduce, cuando se realiza en un sistema abierto, a la formación del correspondiente silileno-éter como producto mayoritario de la reacción (>90%) junto con el sililéter (Esquema 5). Es interesante mencionar que cuando la reacción se realiza en un sistema cerrado la relación de los productos cambia siendo el sililéter el producto mayoritario. Este estudio propone que el silileno-éter es el producto cinético de la reacción y que la formación del correspondiente sililéter tiene lugar por la hidrogenación posterior del silileno-éter.^[24]

Recientemente, Huertos *et al.* han demostrado que el complejo de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{H})(\text{fac-}\kappa^3\text{-S,Si,S})(\text{PPh}_3)(\text{THF})][\text{BARf}_4]$ (**22**) que previamente había sido utilizado como catalizador en procesos de isomerización/hidrosililación de alquenos internos, también es un catalizador activo en procesos de hidrosililación de aldehídos para dar el correspondiente sililéter.^[25]



Esquema 5. Reacción de acetofenona con silanos terciarios catalizada por el complejo $\text{Rh}(\text{fac-}\kappa^3\text{-N,Si,N})$ (**28**).

Finalmente, mencionar que nuestro grupo demostró que la naturaleza del ligando auxiliar (Cl vs OTf) condiciona la selectividad de los complejos de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\kappa^2\text{-Si,N})(\text{coe})]$ (X = Cl, **29**; OTf, **30**) cuando actúan como catalizadores en procesos de reducción de formamidas con HSiMe_2Ph . Así, **29** con un ligando cloruro permite la preparación selectiva de hemiaminales *O*-sililados, mientras que en el caso del complejo **30** con un ligando triflato la reacción conduce a la correspondiente metilamina (Esquema 6).^[26]



Esquema 6. Reducción de formamidas con HSiMe_2Ph catalizada por los complejos $[\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\kappa^2\text{-Si,N})(\text{coe})]$ (X = Cl, **29**; OTf, **30**).

Hidrosililación de CO_2

La reacción de CO_2 con hidrosilanos es un método termodinámicamente favorable y de gran economía atómica que permite su reducción a sililformiato. Sin embargo, se trata de un proceso cinéticamente impedido y por ello requiere el empleo de catalizadores. La selectividad de este tipo de reacciones representa un reto debido a que en las condiciones de reacción es frecuente la formación de mezclas de los correspondientes sililformiato, bis(sililacetal), metoxisilano, metilsililcarbonato y metano.^[27]

En 2012, el grupo de Turculet publicó que mediante el empleo de complejos de tipo $[\text{M}(\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)(\kappa^3\text{-P,Si,P})]$ (M = Pt, **31**; Pd, **32**) (Figura 7) como catalizadores es posible la reducción de CO_2 a metano empleando HSiMe_2Ph como reductor.^[28]

Ese mismo año, nuestro grupo de investigación publicó que mediante el empleo de complejos de Ir(III) de tipo $\text{Ir}(\text{fac-}\kappa^3\text{-N,Si,N})$ es posible la reducción selectiva de CO_2 a sililformiato en ausencia de disolvente empleando $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ como reductor y medio de reacción (Esquema 7).^[29a] Estudios posteriores demostraron que la naturaleza del ligando ($\kappa^3\text{-N,Si,N}$) y del ligando auxiliar influye notablemente en la actividad catalítica de este tipo de complejos, siendo el complejo **36** con un sustituyente 4-Me en los anillos piridona y un ligando trifluoroacetato (TFA) el precursor catalítico más activo (Esquema 7).^[29b,c]

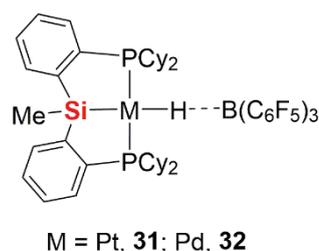
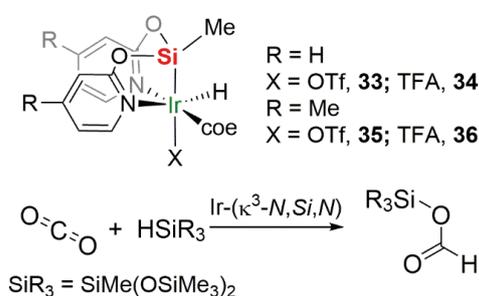


Figura 7. Precursores de tipo $[M(HB(C_6F_5)_3)(\kappa^3-P,Si,N)]$ (M = Pt, **31**; Pd, **32**).

Posteriormente, nuestro grupo demostró que utilizando el complejo de Ir(III) $[Ir(\kappa^2-O_2CCF_3)(\kappa^2-Si,N)_2]$ (**37**), con dos ligandos bidentados de tipo κ^2-Si,N en vez de uno tridentado de tipo κ^3-N,Si,N , como precursor catalítico es posible llevar a cabo la reducción selectiva de CO_2 con $HSiMe(OSiMe_3)_2$ al correspondiente metoxisilano, $CH_3OSiMe(OSiMe_3)_2$, o si-



Esquema 7. Reacción de reducción de CO_2 con $HSiMe(OSiMe_3)_2$ catalizada por complejos de tipo $Ir-(fac-\kappa^3-N,Si,N)$. TFA = O_2CCF_3 , trifluoroacetato.

lilformiato, $HCO_2SiMe(OSiMe_3)_2$ (Figura 8). La selectividad de este sistema catalítico se puede modular fácilmente mediante el control de la presión de CO_2 : a baja presión (1 bar) se obtiene el metoxisilano, mientras que a 4 bares de presión se obtiene el correspondiente sililformiato.^[30a] Cuando al sistema catalítico **37** / $HSiMe(OSiMe_3)_2$ se le añade $B(C_6F_5)_3$ la selectividad cambia y la reacción conduce a la formación del correspondiente bis(sililacetal). En este sentido, cabe mencionar que el complejo **37** reacciona instantáneamente con $B(C_6F_5)_3$ para dar lugar a la formación de la especie $[Ir(\kappa^1-O\{OB(C_6F_5)_3\}CCF_3)(\kappa^2-Si,N)_2]$ (**38**), que ha podido ser caracterizada mediante RMN y rayos-X y que en este caso actúa como el precursor catalítico (Figura 8).^[30b]

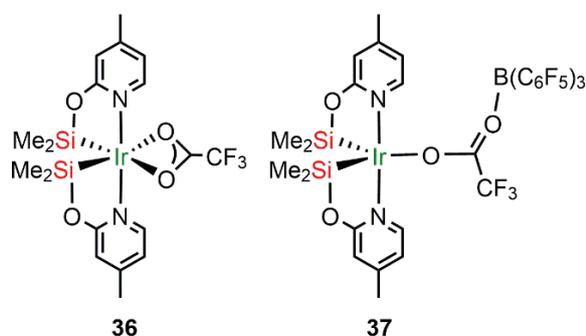
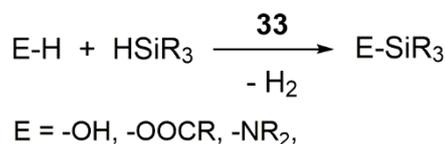


Figura 8. Especies $[Ir(\kappa^2-O_2CCF_3)(\kappa^2-Si,N)_2]$ (**37**) y $[Ir(\kappa^1-O\{OB(C_6F_5)_3\}CCF_3)(\kappa^2-Si,N)_2]$ (**38**) empleadas como precursores catalíticos en la reducción de CO_2 con $HSiMe(OSiMe_3)_2$.

Sililación deshidrogenante de enlaces OH y NH

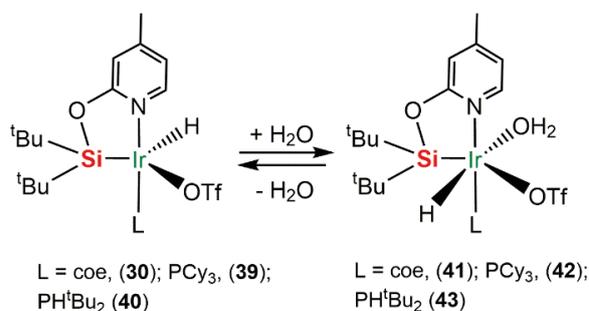
Nuestro grupo de investigación ha demostrado que el complejo $[Ir(H)(OTf)(fac-\kappa^3-N,Si,N)(coe)]$ (**33**) es, además, un precursor catalítico activo en procesos de hidrólisis de silanos,^[31] sililación deshidrogenante de ácidos carboxílicos^[32] y sililación deshidrogenante de aminas^[33] para generar el correspondiente silanol, sililéster o sililamina, respectivamente (Esquema 8).



Esquema 8. Sililación deshidrogenante de enlaces OH y NH catalizada por el complejo **33**.

Posteriormente, Freixa, Huertos *et al.* demostraron que el complejo catiónico $[Ir(H)(\kappa^3-S,Si,S)(PPh_3)(THF)][BA^+]$ (**22**) cataliza procesos de hidrólisis de hidrosilanos. Siendo destacable el gran efecto isotópico (KIE = 346) que ha sido asociado a un efecto de túnel cuántico.^[34]

Recientemente, nuestro grupo ha demostrado que complejos insaturados de tipo $[Ir(H)(OTf)(\kappa^2-Si,N)(L)]$ (L = coe, **30**; PCy_3 , **39**; PH^tBu_2 , **40**) también son activos en procesos de hidrólisis selectiva de silanos para generar el correspondiente silanol. Estudios de RMN de 1H demostraron que estas especies coordinan una molécula de agua dando lugar a la formación del correspondiente complejo $[Ir(H)(OTf)(\kappa^2-Si,N)(OH_2)(L)]$ (L = coe, **41**; PCy_3 , **42**; PH^tBu_2 , **43**), dichos acuo complejos han sido caracterizados mediante RMN y rayos-X (Esquema 9).^[35] El complejo de Rh(III) $[Rh(H)(OTf)(\kappa^2-Si,N)(PCy_3)]$ (**12**) análogo a **39** no es activo en procesos de hidrólisis de silanos lo que prueba que el centro metálico juega un papel en este tipo de reacciones.



Esquema 9. Coordinación reversible de agua a los complejos $[Ir(H)(OTf)(\kappa^2-Si,N)(L)]$ (L = coe, **30**; PCy_3 , **39**; PH^tBu_2 , **40**).

Naturaleza del enlace M-Si en complejos $M(\kappa^n-Si,N_{(n-1)})$ (n = 2, 3)

Hasta la fecha, se han publicado pocos estudios sobre la naturaleza del enlace M-Si en este tipo de complejos. Por ello, es difícil establecer una tendencia general de comportamiento. En el caso de los complejos de rodio e iridio con ligandos κ^3-N,Si,N ^[5] y κ^2-Si,N ^[2a] las distancias de enlace M-Si se encuentran entre 2,23-2,29 Å para Rh y 2,25-2,29 Å para Ir, siendo más cortas de lo que cabría esperar para un enlace metal-sililo.

Estudios teóricos basados en el Análisis de Descomposición Energética (EDA) en combinación con otros métodos realizados para complejos de tipo $Ir-(\kappa^3-N,Si,N)$,^[36] $Ir-(\kappa^2-Si,N)$ ^[35] y $Rh-(\kappa^2-Si,N)$ ^[15] mostraron la naturaleza covalente del enlace M-Si

y que la retrodonación desde los orbitales d del metal a los orbitales σ^* del silicio es muy pequeña, por lo que no puede ser el origen de la fortaleza de este tipo de enlaces. Lo más remarkable de estos estudios, es que se encontró que la contribución de la componente electrostática del enlace es casi el doble que la suma de las interacciones orbitales. Este hecho indica que en estos complejos el enlace M–Si puede entenderse como un enlace covalente altamente polarizado, lo que explica tanto el acortamiento de las distancias de enlace M–Si ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) en este tipo de complejos como su inercia química. El acortamiento del enlace se debe principalmente a la contribución de la componente electrostática, ya que la retrodonación de densidad electrónica desde los orbitales d del metal a los orbitales σ^* del silicio es considerablemente baja.

Conclusiones

La química de los complejos de metales de transición con ligandos monoaniónicos de tipo $\kappa^2\text{-Si}, \text{L}$ y $\kappa^3\text{-Si}, \text{L}_2$, ha experimentado un gran desarrollo durante la última década, parte importante del mismo protagonizado por grupos de investigación españoles. Entre las propiedades de este tipo de ligandos se encuentran el fuerte carácter σ -dador y el gran efecto e influencia *trans* del grupo sililo que en su conjunto facilitan la generación de especies metálicas electrónicas y coordinativamente insaturadas. En cuanto a las aplicaciones de este tipo de complejos, cabe mencionar que han demostrado ser catalizadores eficaces en procesos de hidrosililación catalítica de alquenos, amidas y CO_2 , procesos de hidrogenación selectiva de olefinas y procesos de hidrólisis de silanos entre otros. Curiosamente, algunas especies $M-(\kappa^2\text{-Si}, \text{L})$ han resultado ser más activas que sus contrapartes $M-(\kappa^3\text{-L}, \text{Si}, \text{L})$, lo que ha sido atribuido a efectos estéricos. El mecanismo de este tipo de procesos depende de la naturaleza del grupo dador, en procesos catalizados por complejos con ligandos de tipo $\kappa^2\text{-Si}, \text{N}$ o $\kappa^3\text{-N}, \text{Si}, \text{N}$ son habituales los mecanismos de metátesis de enlace sigma mientras que en el caso de catalizadores con ligandos $\kappa^2\text{-Si}, \text{P}$ o $\kappa^3\text{-P}, \text{Si}, \text{P}$ los mecanismos clásicos de adición oxidante/eliminación reductora son igualmente posibles.

Las distancias de enlace M–Si en este tipo de compuestos suelen ser más cortas de lo que cabría esperar para un enlace metal–sililo. En el caso de complejos de $M-(\kappa^3\text{-N}, \text{Si}, \text{N})$ y $M-(\kappa^2\text{-Si}, \text{N})$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) este acortamiento es consecuencia del papel significativo de las atracciones electrostáticas entre el fragmento metálico y el ligando.

La química de los complejos de metales de transición con ligandos sililados polidentados se encuentra aún en una etapa de crecimiento. En este momento, la química de este tipo de ligandos está dominada por Rh e Ir, aunque se conocen algunos ejemplos de complejos de Fe, Co y Ni. Es de esperar que en los próximos años se amplíe no solo el número de procesos catalíticos en los que este tipo de complejos puedan ser aplicados, sino que además se extienda su empleo a metales del primer periodo de transición.

Agradecimientos

El autor agradece la financiación de los proyectos PID2021-126212OB-I00 por parte de la Agencia Estatal de Investigación Española y E42_23R del Gobierno de Aragón.

Bibliografía

[1] R. J. Lundgren, M. Stradiotto, Key Concepts in Ligand Design. In Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis (Eds: M. Stradiotto, R. J. Lundgren). Wiley, Weinheim, 2016, <https://doi.org/10.1002/9781118839621.ch1>.

- [2] a) M. Batuecas, A. Gómez-España, F. J. Fernández-Álvarez, *Chem-PlusChem* **2024**, 89, e202400162, <https://doi.org/10.1002/cplu.202400162>; b) M. Okazaki, S. Ohshitanai, M. Iwata, H. Tobita, H. Ogino, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 226, 167–178, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00422-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00422-2).
- [3] a) J. Gao, Y. Ge, C. He, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 4648–4673, <https://doi.org/10.1039/D3CS00893B>; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203096, <https://doi.org/10.1002/chem.202203096>; c) T. Komuro, Y. Nakajima, J. Takaya, H. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 473, 214837; <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214837>; d) M. T. Whited, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 16443–16450, <https://doi.org/10.1039/D1DT02739E>; e) M. Simon, F. Breher, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 7976–7997, <https://doi.org/10.1039/C7DT02085F>.
- [4] a) M. Tanabe, K. Osakada, *Transition Metal Complexes of Silicon (Excluding Silylene Complexes)*, Chapter 2, in *Organosilicon Compounds, Theory and Experiment (Synthesis)* (Ed.: V. Y. Lee), Academic Press, London, 2017, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801981-8.00002-2>; b) E. Sola, *Silicon-based pincers: trans influence and functionality*. Chapter 19, in *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, (Ed.: D. Morales-Morales) Elsevier, 2018, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812931-9.00019-0>.
- [5] F. J. Fernández-Álvarez, R. Lalrempuia, L. A. Oro, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 350, 49–60, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.011>.
- [6] a) J. Wagler, R. Gericke, *Polyhedron* **2023**, 245, 116663, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116663>; b) P. Zhang, S. Xu, X. Li, X. Qi, H. Sun, O. Fuhr, D. Fenske, *Polyhedron* **2018**, 143, 165–170, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.043>.
- [7] T. Komuro, K. Furuyama, T. Kitano, H. Tobita, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 686–694, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.09.009>.
- [8] T. Komuro, T. Arai, K. Kikuchi, H. Tobita, *Organometallics* **2015**, 34, 1211–1217, <https://doi.org/10.1021/om5011885>.
- [9] a) M. T. Whited, A. M. Deetz, T. M. Donnell, D. E. Janzen, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9758–9761, <https://doi.org/10.1039/C6DT00027D>; b) M. T. Whited, M. J. Trenery, K. E. DeMeulenaere, B. L. H. Taylor, *Organometallics* **2019**, 38, 1493–1501, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00922>.
- [10] L. J. Murphy, A. J. Ruddy, R. McDonald, M. J. Ferguson, L. Turculet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4481–4493, <https://doi.org/10.1002/ejic.201800915>.
- [11] L. J. Murphy, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. D. Lumsden, L. Turculet, *Organometallics* **2018**, 37, 4814–4826, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00807>.
- [12] D. J. Hale, M. J. Ferguson, L. Turculet, *ACS Catal.* **2022**, 12, 146–155, <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04537>.
- [13] Y. Sunada, H. Tsutsumi, K. Shigeta, R. Yoshida, T. Hashimoto, H. Nagashima, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16687–16692, <https://doi.org/10.1039/C3DT52598H>.
- [14] K. Sato, T. Komuro, T. Osawa, H. Hashimoto, H. Tobita, *Organometallics* **2022**, 41, 2612–2621, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00373>.
- [15] A. Gómez-España, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, I. Fernández, F. J. Fernández-Álvarez, *Organometallics* **2024**, 43, 402–413, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00498>.
- [16] R. Webber, M. I. Qadir, E. Sola, M. Martín, E. Suárez, J. Dupont, *Catal. Commun.* **2020**, 146, 106125, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106125>.
- [17] Z. Mo, Y. Liu, L. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10845–10849, <https://doi.org/10.1002/anie.201304596>.
- [18] U. Prieto, S. Azpeitia, E. San Sebastián, Z. Freixa, M. A. Garralda, M. A. Huertos, *ChemCatChem* **2021**, 13, 1403–1409, <https://doi.org/10.1002/cctc.202001699>.

- [19] U. Prieto-Pascual, A. Martínez de Morentín, D. Choquesillo-Lazarte, A. Rodríguez-Diéguez, Z. Freixa, M. A. Huertos, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 9090–9096, <https://doi.org/10.1039/D3DT00624G>.
- [20] S. Azpeitia, A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Garralda, M. A. Huertos, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2210–2213, <https://doi.org/10.1002/cctc.201800159>.
- [21] a) Y. Dong, P. Zhang, Q. Fan, X. Du, S. Xie, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 16489–16499, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02332>; b) Y. Dong, S. Xie, P. Zhang, Q. Fan, X. Du, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 4551–4562, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03483>.
- [22] a) S. Wu, X. Li, Z. Xiong, W. Xu, Y. Lu, H. Sun, *Organometallics* **2013**, 32, 3227–3237, <https://doi.org/10.1021/om400047j>; b) G. Chang, P. Zhang, W. Yang, S. Xie, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 9349–9354, <https://doi.org/10.1039/D0DT00392A>.
- [23] S. Ren, S. Xie, T. Zheng, Y. Wang, S. Xu, B. Xue, X. Li, H. Sun, O. Fuhr, D. Fenske, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 4352–4359, <https://doi.org/10.1039/C8DT00289D>.
- [24] K. Garcés, R. Lalrempuia, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 14717–14729, <https://doi.org/10.1002/chem.201602760>.
- [25] I. Bustos, C. Mendicute-Fierro, M. A. Huertos, *Organometallics* **2024**, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.4c00234>.
- [26] J. Guzmán, A. M. Bernal, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. J. Fernández-Alvarez, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 4255–4262, <https://doi.org/10.1039/C8DT05070H>.
- [27] F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2018**, 10, 4783–4796, <https://doi.org/10.1002/cctc.201800699>.
- [28] S. J. Mitton, L. Turculet, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15258–15262, <https://doi.org/10.1002/chem.201203226>.
- [29] a) R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. San Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 12824–12827, <https://doi.org/10.1002/anie.201206165>; b) A. Julián, E. A. Jaseer, K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 4410–4417, <https://doi.org/10.1039/C5CY02139A>; c) A. Julián, J. Guzmán, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Alvarez, R. Royo, V. Polo, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 11898–11907, <https://doi.org/10.1002/chem.201702246>.
- [30] a) J. Guzmán, P. García-Orduña, V. Polo, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. J. Fernández-Alvarez, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 2858–2867, <https://doi.org/10.1039/C8CY02353K>; b) J. Guzmán, A. Urriolabeitia, M. Padilla, P. García-Orduña, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 20216–20221, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03330>.
- [31] K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, V. Polo, R. Lalrempuia, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1691–1697, <https://doi.org/10.1002/cctc.201301107>.
- [32] A. Julián, K. Garcés, R. Lalrempuia, E. A. Jaseer, P. García-Orduña, F. J. Fernández-Alvarez, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2018**, 10, 1027–1034, <https://doi.org/10.1002/cctc.201701488>.
- [33] A. Julián, V. Polo, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2015**, 7, 3895–3902, <https://doi.org/10.1002/cctc.201500651>.
- [34] N. Almenara, M. A. Garralda, X. Lopez, J. M. Matxain, Z. Freixa, M. A. Huertos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202204558, <https://doi.org/10.1002/anie.202204558>.
- [35] A. Gómez-España, P. García-Orduña, J. Guzmán, I. Fernández, F. J. Fernández-Alvarez, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 16282–16294, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01973>.
- [36] P. García-Orduña, I. Fernández, L. A. Oro, F. J. Fernández-Alvarez, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 5951–5959, <https://doi.org/10.1039/D1DT00473E>.



Francisco José Fernández Álvarez

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, Universidad de Zaragoza

C-e: paco@unizar.es

ORCID: 0000-0002-0497-1969

Profesor Titular en la Universidad de Zaragoza acreditado como catedrático. Doctor en Química por la Universidad de Alcalá (1999). Realizó estancias postdoctorales en las Universidades de Zúrich y Zaragoza y en el ICMA-CSIC. Desde 2012, sus investigaciones se han centrado en la química de complejos de rodio e iridio con ligandos organosililo tri- y bidentados, así como en el estudio de su potencial como catalizadores homogéneos para la activación de CO₂ y otras moléculas pequeñas.