

Tetralenos pesados: Aspectos generales y aplicaciones en catálisis homogénea

Javier A. Cabeza y Pablo García-Álvarez

Resumen: Complejos metálicos provistos de ligandos tetralenos pesados se conocen desde hace más de 40 años; sin embargo, sus aplicaciones en catálisis homogénea apenas se han estudiado. Esta realidad ha cambiado recientemente, sobre todo desde la aparición de nuevas generaciones de estos ligandos. Este artículo, previa breve descripción de las características generales de los tetralenos pesados y del desarrollo de su química de coordinación, revisa su situación actual en el contexto de la catálisis homogénea.

Palabras clave: Tetralenos pesados, Catálisis homogénea, Metales de transición, Nuevos ligandos, Cooperación metal-ligando.

Abstract: Metallic complexes containing heavier tetralene ligands have been known for more than 40 years; however, their applications in homogeneous catalysis have been little studied. This situation has changed recently, particularly since the appearance of new generations of these ligands. This article starts with a brief description of the general features of heavier tetralenes and the development of their coordination chemistry and ends reviewing the current state of the art in the use of these ligands in homogeneous catalysis.

Keywords: Heavier tetralenes, Homogenous catalysis, Transition metals, New ligands, Metal-ligand cooperation.

INTRODUCCIÓN

Los carbenos son especies neutras provistas de un átomo de carbono con solo seis electrones en su capa de valencia que, dada su insaturación, han sido históricamente considerados como especies transitorias muy reactivas. Esta situación cambió abruptamente cuando los grupos de Bertrand (1988)^[1] y Arduengo (1991)^[2] publicaron la síntesis de los primeros carbenos en estado libre, concretamente el (fosfino)(silil)carbeno acíclico **A** y el bis(amino)carbeno cíclico **B** (Figura 1). Desde la aparición de **B**, que pertenece a la familia de los llamados carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs), se han preparado multitud de subclases de CNHs con sustituyentes y tamaños de anillo diferentes, destacando los de tipo imidazol-2-ilideno.^[3] Los CNHs se han estudiado en profundidad desde los puntos de vista de la química orgánica, inorgánica y teórica y, sin duda, su aparición ha marcado un antes y un

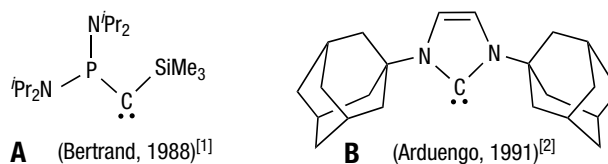


Figura 1. Primeros carbenos acíclico (A) y cíclico (B) aislados

después en la química moderna.^[3,4] En lo que se refiere a su coordinación a metales de transición (M), los CNHs han demostrado que son dadores más fuertes^[5] que los fosfanos,^[6] dando lugar a complejos menos lábiles,^[7] más estables frente a procesos de descomposición térmica y oxidación^[8] y con una mayor capacidad para promover procesos de activación de enlaces (p. ej., adición oxidante),^[9] como consecuencia de la mayor riqueza electrónica del centro metálico. En cuanto a sus propiedades estéricas, a diferencia de los fosfanos, cuyo perfil estérico es cónico, los CNHs tienen un perfil estérico anisotrópico con forma de abanico, donde los sustituyentes de los átomos unidos al átomo carbénico están más orientados hacia el metal.^[5,10] Esto implica que, para sustituyentes similares, los CNHs ejercen una mayor presión estérica sobre el centro metálico que los fosfanos, lo que es crucial para favorecer, por ejemplo, los procesos de eliminación reductora que cierran muchos ciclos catalíticos. Por estas excelentes propiedades, los CNHs han permitido preparar miles de complejos CNH-M^[11] y, lo que es más importante, muchos de ellos se han convertido en catalizadores de referencia (mejores que complejos análogos con fosfanos) para muchos procesos de gran importancia.^[4] Se ha de destacar el papel representado por los CNHs en dos reacciones galardonadas con los premios Nobel de Química de 2005 y 2010, la metátesis de olefinas catalizada por rutenio^[4d,e] y las reacciones de acoplamiento cruzado



J. A. Cabeza

P. García-Álvarez

Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA),
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica,
Universidad de Oviedo-CSIC, 33071 Oviedo
C/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo

C. e.: pga@uniovi.es

Recibido: 08/03/2017. Aceptado: 08/05/2017.

catalizadas por paladio,^[4b,i] respectivamente. En lo que se refiere a carbenos acíclicos de tipo **A**, también se han preparado gran cantidad de los mismos y su química ha sido estudiada en profundidad; sin embargo, a diferencia de los CNHs, estos han encontrado pocas aplicaciones^[12] porque son más inestables térmicamente y frente al aire y la humedad que los CNHs y, además, dan lugar a complejos mucho menos estables,^[13] lo que ha desaconsejado su uso como ligandos en catálisis.^[3c,g]

Por otro lado, los primeros congéneres pesados de los carbenos, es decir, los sililenos, germilenos, estannilenos y plumbilenos, también conocidos como tetrilenos pesados (TPs) o metalenos del grupo-14,^[14,15] fueron aislados en estado libre mucho antes que sus parientes los carbenos (Figura 2). Este hecho se puede explicar atendiendo a que el estado de oxidación formal +2 en los átomos del grupo-14 incrementa su estabilidad a medida que el número cuántico principal (*n*) aumenta. De hecho, mientras que PbCl₂, SnCl₂ y GeCl₂, este último como su aducto con dioxano (**I**),^[16] son compuestos estables y conocidos desde hace muchos años, el SiCl₂ (únicamente estable en fase gas a altas temperaturas^[17]) solo ha podido ser aislado muy recientemente (2009) como aducto con CHNs muy voluminosos.^[18] El fácil acceso a los dihalogenuros de Ge, Sn y Pb permitió la síntesis temprana de otros germilenos, estannilenos y plumbilenos con distintos sustituyentes. Así, los TPs acíclicos E(η⁵-Cp)₂ (E = Ge, Sn, Pb; Cp = ciclopentadienilo; **II**), preparados por Fischer^[19] y Curtis^[20], y los bis(alquilo)- o bis(amino)-TPs de Lappert^[21] EX₂ (**III**; X = CH(SiMe₃)₂, N(SiMe₃)₂; E = Ge, Sn, Pb), ya fueron preparados en los años 50 y 70. Poco después, aparecieron TPs N-heterocíclicos (ENH), como los derivados con anillos de 4 miembros de Veith E{(N^tBu)₂SiMe₂} (**IV**; E = Ge, Sn, Pb)^[22] o los benzoanulados de 5 miembros E(NSiMe₃)₂C₆H₄ (**V**; E = Ge, Sn),

descritos por Meller y Zuckerman.^[23,24] En lo que se refiere al aislamiento de sililenos estables, la necesidad de utilizar precursores de silicio(IV) y de llevar a cabo un paso de reducción sin duda ralentizó su aparición. Los primeros ejemplares fueron el decametilsilicoceno E(η⁵-Cp*)₂ (Cp* = 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo; **II**), descrito en 1986 por Jutzi,^[25] y el ENH tipo 2-silaimidazol-2-ilideno Si(N^tBu)₂C₆H₄ (**V**), cuya síntesis fue publicada por Denk en 1994,^[26] poco después de la del carbeno de Arduengo **B**.^[2]

Teniendo en cuenta lo hasta ahora mencionado, era de esperar que, puesto que se conocía una gran cantidad de TPs estables desde mucho antes que la preparación de los primeros CNHs, su química se desarrollara, al menos, paralelamente. Sin embargo, aunque la química de TPs se ha estudiado en gran profundidad,^[14,15] tanto implicando moléculas libres como complejos de coordinación TP-M, su desarrollo está muy lejos del alcanzado por la química derivada de carbenos metálicos y, en particular, de los CNHs.^[3,4] De hecho, aunque en los últimos 40 años se ha preparado una gran cantidad de complejos TP-M,^[15] la aplicación de los mismos en catálisis homogénea ha sido muy poco explorada.^[27-47] Este artículo recoge, previa breve descripción de las características generales de los TPs y de las razones históricas que han llevado al menor desarrollo de su química de coordinación en comparación con la de los CNHs (incluyendo ejemplos representativos de los TPs más utilizados como ligandos), las aplicaciones de sus complejos en catálisis homogénea, analizando finalmente su potencial como alternativa a otros ligandos.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS TPs

Los TPs más simples responden a la fórmula general EX₂ (E = Si, Ge, Sn, Pb; X = grupo aniónico). A diferencia de los carbenos, cuyo estado fundamental puede ser singlete o triplete dependiendo de los sustituyentes unidos al átomo de carbono,^[3n] los TPs se encuentran, salvo raras excepciones,^[48] en estado singlete (la separación energética entre los orbitales s y p aumenta al bajar en el grupo 14^[49]). Por lo tanto, al igual que los carbenos singletes, los TPs tienen un carácter potencialmente ambifílico o anfótero, ya que el átomo E es a la vez un centro nucleófilo (par de electrones) y electrófilo (orbital p vacante). Sin embargo, la reactividad de los TPs, a diferencia de carbenos singletes, está dominada por su carácter ácido ya que: (i) su orbital p vacante, de mayor tamaño, no puede ser estabilizado tan eficientemente como en los carbenos por interacciones mesoméricas con los pares de electrones de tipo π de los sustituyentes X (grupos halogenuro, alcóxido, amida, etc.)^[50] y (ii) su fortaleza como bases de Lewis no es muy elevada, ya que su par de electrones tiene un gran carácter s y por lo tanto es relativamente inerte.^[51] Además, el mayor tamaño de los elementos E (y el de sus orbitales) y su menor electronegatividad hacen que los enlaces E-X sean normalmente más débiles y más polares que los C-X, lo que se traduce en que los grupos X de los TPs tienen mayor facilidad para ser reemplazados o para participar en reacciones (p. ej.; solvólisis, adiciones,

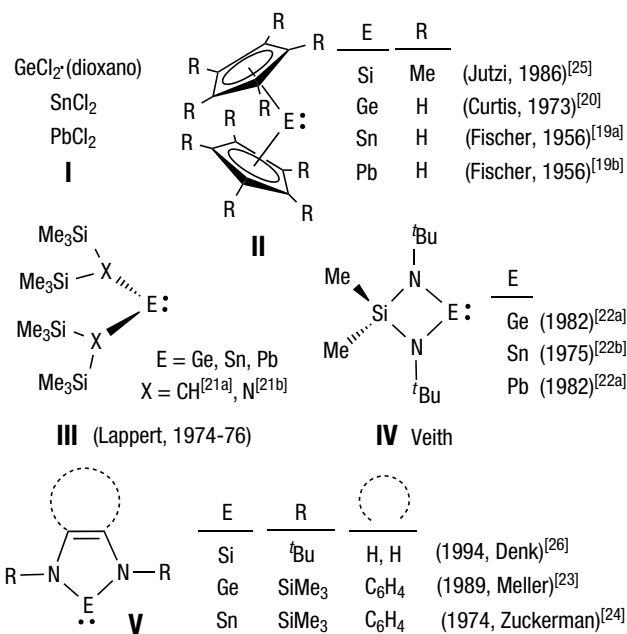


Figura 2. Algunos ejemplos de los primeros TPs acíclicos y cíclicos estables aislados

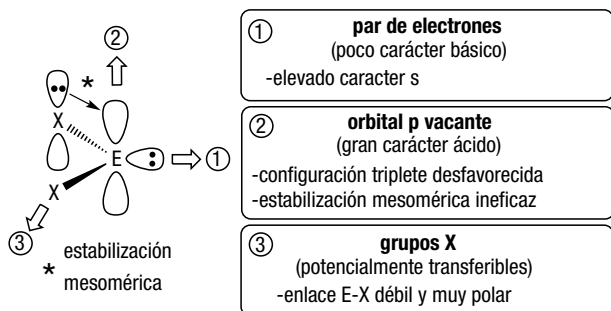


Figura 3. Características generales de los TPs simples

transmetalaciones, etc.).^[14] La Figura 3 muestra las características generales de los TPs, las cuales se acentúan cuanto más se baja en el grupo 14. La elevada reactividad de los TPs como ácidos de Lewis les permite, imitando el comportamiento de los boranos, formar fácilmente aductos estables con bases.^[14c,e,n,h,15] Es importante por tanto diferenciar tres tipos generales de TPs, los simples (**S-TP**), los estabilizados por dadores intermolecularmente (**D-TP_{inter}**), pudiendo ser en ambos casos acíclicos o cíclicos, y los estabilizados por dadores intramolecularmente (**D-TP_{intra}**) (Figura 4). En los estabilizados por dadores (D), la interacción D-E conduce a una disminución del carácter anfótero, a una mayor basicidad y a una mayor estabilidad del **D-TP** (el átomo E es al menos tricoordinado) con respecto a los **S-TPs**. Los **D-TPs** se pueden considerar como iluros, en analogía a los compuestos de Wittig $R_2C=PR'_3$, los cuales han demostrado ser ligandos muy versátiles en química de coordinación.^[52]

La reactividad general de los TPs, condicionada por las características anteriormente descritas, por la enorme versatilidad que ofrece la existencia de 4 átomos E distintos (estabilizados por dadores o no) y porque los grupos X pueden ser virtualmente cualquier resto aniónico, es muy amplia y ha sido recogida en varias revisiones bibliográficas.^[14,15] Entre otras características, los TPs han demostrado que (i) son capaces de activar moléculas pequeñas de gran interés, como H_2 ,^[53] CO_2 ,^[14j,54] CO ,^[55] NH_3 o hidrazinas,^[56] P_4 ,^[57] etc.,^[14j,1] (ii) se pueden insertar en enlaces σ

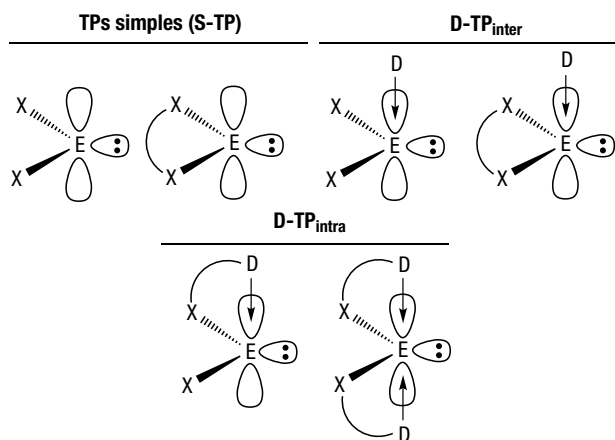


Figura 4. Tipos generales de TPs (otras configuraciones dentro de estos tipos básicos también son posibles)

orgánicos e inorgánicos, activando, por ejemplo, enlaces C-F o C-H muy poco reactivos;^[58] (iii) promueven procesos de cicloadición y/o acoplamiento con sustratos insaturados (cetonas, alquenos, alquinos, aldehídos, etc.), dando lugar a metalaciclos;^[59] (iv) pueden sufrir inserciones de sustratos insaturados en el enlace E-X, lo cual tiene especial interés cuando X = H (adición de hidruros);^[14j,60] (v) sirven, en muchos casos utilizando su mencionada capacidad para formar aductos con bases pero también con ácidos o con ambos de forma simultánea, para la preparación de moléculas de gran interés académico y sintético, como, por ejemplo, cetonas pesadas ($O=EX_2$),^[14g,61] dihidruros del grupo XIV y etilenos inorgánicos,^[14d,62] o especies donde el átomo E está en estado de oxidación cero, como las tetrilonas ($L \rightarrow E \leftarrow L$; L = dador neutro);^[63] (vi) son activos organocatalizadores, por ejemplo, en reacciones de hidrobromación,^[64] polimerización de lactidas u otros ésteres cíclicos,^[65] ciclación o polimerización de isocianatos,^[66] etc.; (vii) pueden usarse como precursores para la preparación de films con propiedades interesantes, como, por ejemplo, SnO o PbTe;^[67] y (viii) por supuesto, pueden actuar como ligandos frente a metales de transición.^[15, 27-47]

DESARROLLO DE QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE LOS TPs

Como se ha comentado anteriormente, el desarrollo de la química de coordinación de los TPs está muy lejos del alcanzado por los CNHs, sobre todo en lo que se refiere a estudios de reactividad (a nivel estequiométrico y catalítico) con sus complejos. Este subdesarrollo se debe fundamentalmente a que los complejos TP-M son, o se les atribuye ser, menos estables que los CNH-M, puesto que se han descrito procesos de hidrólisis,^[68] oxidación^[69] o desplazamiento del ligando TP^[70] con los mismos (los enlaces E-X son más débiles y más polares que los C-X y la fortaleza de los enlaces E-M es en general menor que la de los enlaces C-M, tanto más cuanto más abajo esté E en la tabla de períodos^[71]). Además, mientras que la mayoría de los carbenos no necesitan ser aislados para la preparación de sus complejos metálicos (p. ej., los CNHs se pueden preparar *in situ* a partir de sales de azolio^[3a,e] y los carbenos clásicos de Fischer a partir de carbonilos metálicos^[72]), la preparación de complejos TP-M requiere, generalmente, TPs aislados,^[15] con las dificultades que conlleva por su inestabilidad frente al aire y la humedad. Se conocen otros métodos para la preparación de complejos TP-M que no usan TPs en su forma libre (ver más adelante) que se han desarrollado fundamentalmente para la preparación de silileno-complejos.^[15f,g]

A pesar de estos problemas de estabilidad, la química de coordinación de TPs no ha dejado de avanzar debido, fundamentalmente, a que, a diferencia de los CNHs, los TPs pueden participar activamente con el M en sus reacciones,^[73] lo que se ha demostrado incluso en algunas aplicaciones de sus complejos en catálisis.^[27,29,37,40] Esta capacidad cooperativa se asocia a la ya comentada gran acidez de Lewis del átomo E, que puede interactuar con sustratos dadores, y a la elevada polaridad de los enlaces E-X, que pueden sufrir la inserción de sustratos (ver más adelante).

Además, nuevas generaciones de TPs, fundamentalmente del tipo **D-TP_{intra}**, han demostrado ser ligandos más estables y más dadores (tanto o más que los CNHs,^[74]) que otros TPs más clásicos.

En la Figura 5 se recogen ejemplos representativos de TPs utilizados como ligandos en química de coordinación, algunos de ellos ya mencionados en la Figura 2. De la mayor parte de los TPs representados se conocen también sus versiones con plomo, sin embargo, estos han sido comparativamente mucho menos estudiados.^[14c,15h-j] En lo que se refiere a TPs acíclicos (**S-TP** o **D-TP_{inter}**), GeCl_2 ·(dioxano) y SnCl_2 (**I** en la Figura 5) se han utilizado como ligandos en una gran cantidad de complejos metálicos desde los inicios de la química de coordinación de TPs;^[15i] sin embargo, estos se usan principalmente, tanto en su estado libre como ya coordinados, para la síntesis de TPs o TP-Ms más

complejos, respectivamente, mediante procesos de metátesis de los grupos halogenuro.^[14n,15i] El aducto de SiCl_2 con el CNH 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (**I** en la Figura 5), a pesar de su reciente descubrimiento,^[18] ya ha demostrado una excelente capacidad para actuar como ligando frente a metales de transición.^[14h,i] La familia de TPs acíclicos que han dado lugar al mayor número de complejos metálicos^[15h-j] son los TPs de Lappert EX_2 (**III** en la Figura 5; X = CH(SiMe_3)₂, N(SiMe_3)₂; E = Ge, Sn), o derivados similares provistos también de grupos X muy voluminosos como arilóxidos o tioarilóxidos. La alta inestabilidad de los TPs acíclicos de silicio no estabilizados por dadores adicionales ha dificultado su uso como ligandos. Por ejemplo, la versión de silicio de los bis(amino)-TPs de Lappert, $\text{Si}(\text{HMDS})_2$ ^[75] caracterizada por West en el año 2003, tiene una vida media de unos pocos minutos a 0 °C. En lo que se refiere a TPs cíclicos (**S-TP** o **D-TP_{inter}**), los TPs de Veith $\text{E}\{(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{SiMe}_2\}$ (**IV** en la Figura 5; E = Ge, Sn) se han incorporado a muchos complejos metálicos desde los 80.^[76] De nuevo, merece la pena destacar que la versión de silicio de los TPs de Veith solo es estable a temperaturas inferiores a 77 K.^[77] Como se mencionó anteriormente, el primer silileno cíclico estable, $\text{Si}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{C}_2\text{H}_2$ (**V** en la Figura 5) se sintetizó en 1994 por Denk y colaboradores,^[26] lo que supuso un gran avance en la química de coordinación de los TPs. Desde entonces, la química de coordinación derivada de este silileno y de sistemas similares equipados con diferentes grupos N-R, ciclos saturados, ciclos benzoanulados, etc., ha sido ampliamente desarrollada por diferentes grupos de investigación.^[14k,r,s,15e] En lo relativo a germilenos y estannilenos similares (tipo ENH con anillos de 5 miembros), su química de coordinación se ha desarrollado en menor medida,^[14o,q,78] destacando las aportaciones durante la primera década de los 2000 del grupo de investigación de Hahn, usando, entre otros, ligandos bidentados con ciclos benzoanulados (**V** en la Figura 5).^[14o] En 1999, Kira y colaboradores consiguieron aislar el primer bis(alquil)silileno, el derivado $\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{C}_2\text{H}_4$ (**VI** en la Figura 5).^[79] Su química de coordinación, dada la baja estabilidad de este silileno, se restringe a complejos de los grupos 10 y 11 de la tabla periódica.^[14m,80] Los análogos al silileno de Kira de germanio^[81] y estaño^[82] también existen, pero no se conoce ningún complejo derivado de los mismos.^[83] En 2006, el grupo de Driess descubrió en sus intentos para preparar sililenos estabilizados por fragmentos β -dicetiminato, el primer silileno estable de tipo heterofulveno (**VII** en la Figura 5),^[84] que ha permitido llevar a cabo estudios de reactividad muy interesantes con sus complejos,^[14k,15e] principalmente con derivados de níquel e iridio. El análogo a **VII** de germanio^[85] también se ha descrito; sin embargo, no se conoce ningún complejo del mismo.^[83] Por último, merece la pena destacar una clase emergente de germilenos y estannilenos cíclicos bis(sililo) estabilizados con PET_3 (**VIII** en la Figura 5),^[86] que a pesar de su reciente descubrimiento por el grupo de Marschner (2011), ya han sido empleados como ligandos en varios complejos metálicos.^[14c] Las reacciones de estos TPs como ligandos se caracterizan por la migración de la PET_3 del átomo E al centro metálico. El análogo de silicio de **VIII** no es estable.^[87]

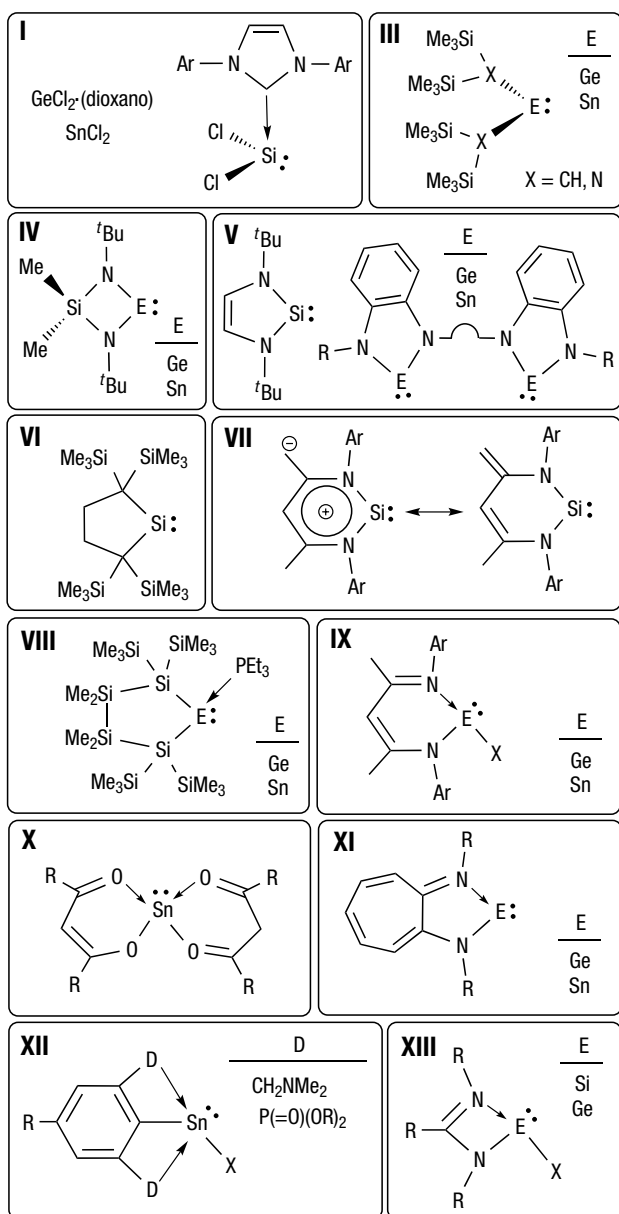


Figura 5. Ejemplos representativos de TPs utilizados como ligandos en química de coordinación

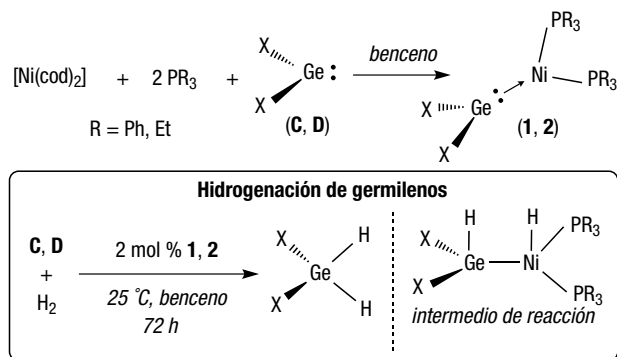
En lo que se refiere a **D-TP**_{intra}, aquellos estabilizados por fragmentos β -dicetiminato (**IX**),^[14ll,n,p,q] β -dicetonato (**X**),^[15i] aminotroponiminato (**XI**),^[14p,q] 2,6-bis(D)fenil [D = CH₂NMe₂ o P(=O)(OⁱPr)₂] (**XII**)^[88] y amidinato (**XIII**),^[15a-c] entre otros, han dado lugar a multitud de complejos metálicos (Figura 5). Entre todos los **D-TP**_{intra}, aquellos estabilizados por fragmentos amidinato (**XIII** en la Figura 5) se erigen como los más relevantes y se puede decir que han revolucionado la química de coordinación de los TPs en general. De hecho, desde la síntesis en 2006 por el grupo de Roesky^[89] del primer amidinatosilileno, la química de coordinación de este tipo de TPs ha crecido exponencialmente, estando hoy representada por más de 100 complejos que incluyen metales de la mayoría de los grupos de la tabla periódica. También monopolizan la mayoría de las aplicaciones catalíticas conocidas para complejos TP-M.^[27-47]

En las siguientes secciones se describen las aplicaciones más relevantes de complejos con ligandos **S-TPs**, **D-TP**_{inter} y **D-TP**_{intra} descritas hasta diciembre de 2016 en el campo de la catálisis homogénea, siguiendo, dentro de lo posible, un orden cronológico.

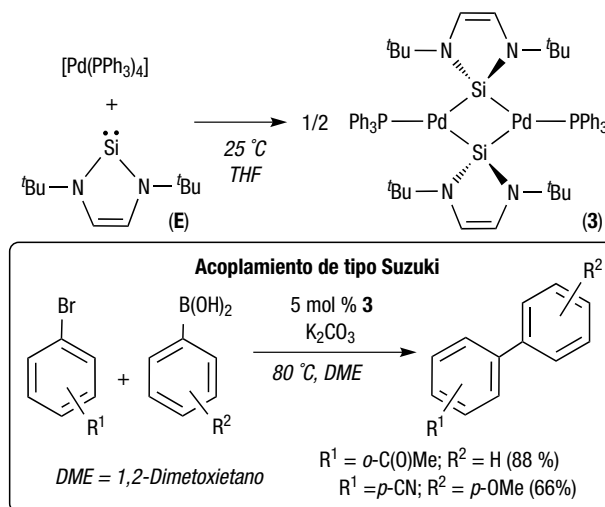
COMPLEJOS CON LIGANDOS S-TPs O D-TP_{INTER} EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA

El grupo de Holl describió en 1997 la síntesis de los complejos de níquel(0) [Ni(GeX₂)(PR₃)₂] [R = Ph, Et; X = CH(SiMe₃)₂ (**1**), N(SiMe₃)₂ (**2**)] por reacción de [Ni(cod)₂] (cod = 1,5-ciclooctadieno) con los correspondientes germilenos de Lappert (**C**, **D**)^[21] en presencia de fosfina (Esquema 1).^[27] **1** y **2** demostraron ser capaces de catalizar la hidrogenación en condiciones suaves de los germilenos **C** y **D** a los correspondientes germanos.^[27] Lo relevante de esta transformación radica en el intermedio de reacción, la especie “[NiH(GeHX₂)(PR₃)₂]”, en la que uno de los dos hidruros se encuentra en el átomo de germanio.

En 2001, Fürstner y colaboradores publicaron la síntesis del dímero de paladio(0) [Pd₂{ μ -Si(N^tBu)₂C₂H₂}(PPh₃)₂} (**3**) por reacción del silileno Si(N^tBu)₂C₂H₂ (**E**)^[26] con [Pd(PPh₃)₄] (Esquema 2).^[28] Es destacable que el CNH C(N^tBu)₂C₂H₂, análogo a **E**, da lugar al complejo monóme-



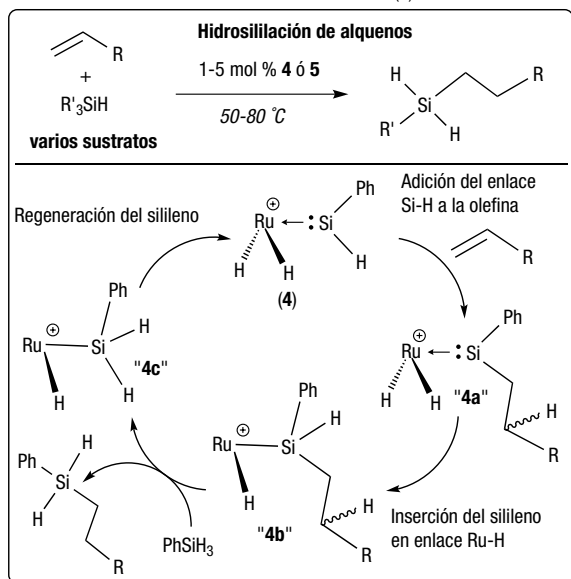
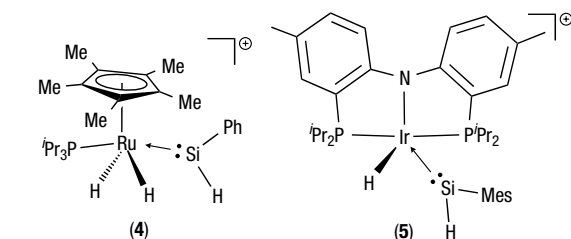
Esquema 1. Hidrogenación de germilenos promovida por **1** y **2**



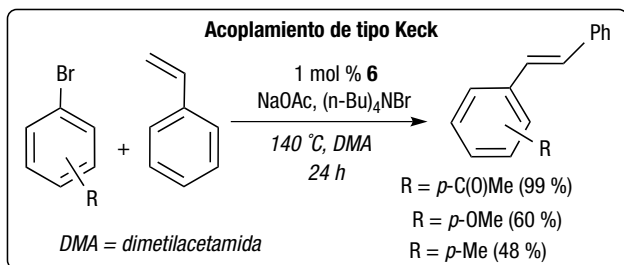
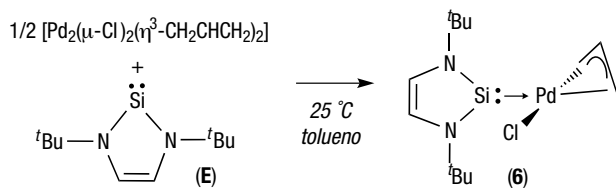
Esquema 2. Acoplamiento de Suzuki catalizado por **3**

ro homoléptico [Pd{C(N^tBu)₂C₂H₂}].^[90] Al igual que este complejo con CNH, **3** también demostró ser catalíticamente activo en reacciones de tipo Suzuki (Esquema 2).^[28]

Los trabajos más importantes con este tipo de TPs son sin duda los del grupo de Tilley,^[15f] que pudo demostrar desde principios del 2000^[29d] que complejos con silileno, muchas veces propuestos como intermedios,^[91] son activos en reacciones catalíticas en las que intervienen organosilanos.^[29] En particular, los complejos catiónicos de rutenio(IV) [RuH₂Cp*(PⁱPr₃)(SiHPh)][B(C₆F₅)₄] (**4**) e iridio(III) de tipo pincer [IrH{ κ^3 P,N,P-(N(2-PⁱPr₂-4-Me-C₆H₃)₂)(SiHMes)}][B(C₆F₅)₄] (**5**) (Esquema 3), u otros con distintos sustituyentes en el silicio y/o aniones, resultaron ser catalizadores efectivos para la hidrosililación de una gran variedad de alquenos.^[29] Estas reacciones conducen a silanos secundarios con una selectividad anti-Markovnikov inusualmente alta y transcurren a través de un novedoso mecanismo en el que (Esquema 3, abajo): (a) el alqueno entrante interacciona como nucleófilo con el orbital p vacante del silileno produciéndose la adición directa del enlace Si-H a la olefina y generándose un nuevo silileno, “**4a**” (este paso está fuertemente influenciado por la naturaleza catiónica de los complejos, ya que derivados similares neutros no reaccionan con alquenos ni a temperaturas elevadas);^[30a] (b) se produce la inserción del silileno en un enlace metal-hidruro para generar un sililo, “**4b**”; (c) la eliminación reductora Si-H, posiblemente promovida por la adición de un segundo equivalente de silano (lo cual se pudo demostrar con complejos silileno pincer PNP similares a **5**^[29b]), genera el producto final y un nuevo silil-complejo, “**4c**”; y (d) se regenera el silileno por migración-1,2 de un átomo de hidrógeno del silicio al metal. La viabilidad de este mecanismo (Esquema 3, abajo) ha sido verificada mediante cálculos teóricos.^[30] Los complejos **4** y **5** se prepararon por reacción de los silil-derivados neutros [RuHClCp*(SiH₂Ph)(PⁱPr₃)] y [IrH{ κ^3 P,N,P-(N(2-PⁱPr₂-4-Me-C₆H₃)₂)(SiH₂Mes)}] con Li[B(C₆F₅)₄] y [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], respectivamente.^[29c,d] Complejos análogos a **4** y **5** también han demostrado ser activos en hidrosililación de cetonas.^[29e,f]

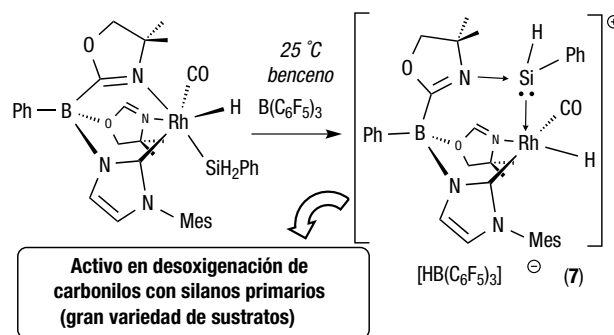


Esquema 3. Hidrosililación de alquenos catalizada por 4 y 5 y mecanismo en el caso de 4 (con 5 el mecanismo es similar)



Esquema 4. Acoplamiento de Heck catalizado por 6

En 2008, los grupos de Roesky y Ding investigaron la actividad del complejo de paladio(II) [PdCl(η³-CH₂CHCH₂)₂]{Si(N^tBu)₂C₂H₂} (6), preparado por reacción del silileno E con [Pd₂(μ-Cl)₂(η³-CH₂CHCH₂)₂], en acoplamientos de tipo Heck (Esquema 4).^[31] 6 demostró ser efectivo, aunque a altas temperaturas, con los bromoarilos mostrados en el Esquema 4. También se llevaron a cabo reacciones adicionando agua, conocido su efecto acelerador con catalizadores Pd-CHN;^[92] sin embargo, esta adición dio lugar a la descomposición de 6, que es muy sensible al aire y a la humedad.

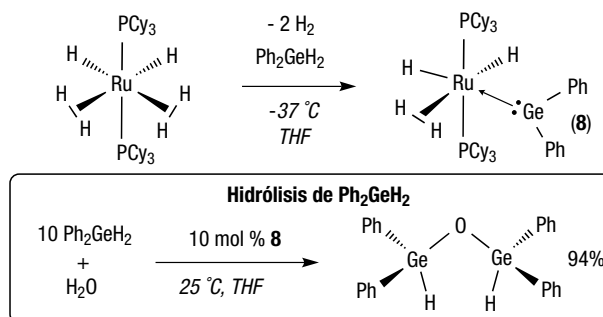


Esquema 5. Síntesis del complejo 7

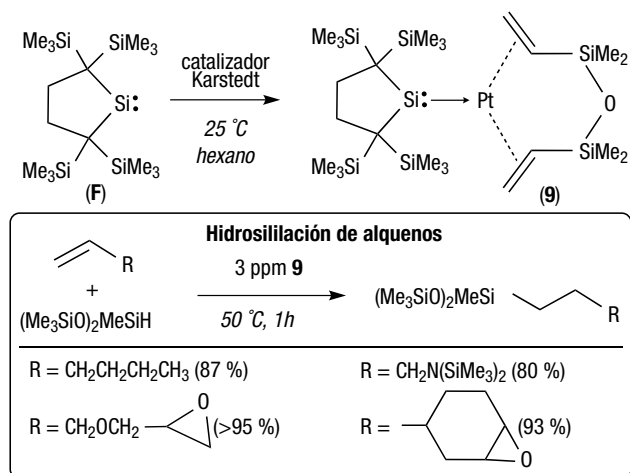
En 2015, el grupo de Sadow sintetizó el compuesto catiónico de rodio(III) [RhH{κ³N,Si,C-PhB(Ox^{Me2})₂(Ox^{Me2}SiHPh)Im^{Mes}}CO][HB(C₆F₅)₃][⊖] (7; Ox^{Me2} = 4,4-dimetil-2-oxazolona; Im^{Mes} = 1-mesitilimidazol-2-ilideno) por reacción del silil-derivado neutro [RhH{κ³N,N,C-PhB(Ox^{Me2})₂Im^{Mes}}CO] con [B(C₆F₅)₃][⊖] (Esquema 5).^[32] Este compuesto contiene un silileno SiHPh coordinado a rodio y estabilizado por el átomo de nitrógeno de una oxazolona, lo que evidencia que el silileno es más electrofílico que el centro metálico. 7 demostró ser un catalizador eficiente en condiciones suaves (25–80 °C; 1 mol % catalizador) en la desoxigenación de ésteres a éteres, amidas a aminas y aldehídos a hidrocarburos, utilizando silanos primarios como reductores.^[32]

El mismo año, Sabo-Etienne, Grellier y colaboradores publicaron que el complejo de rutenio(II) [RuH₂(η²-H₂)₂](PCy₃)₂(GePh₂)₂] (8), preparado por reacción de [RuH₂(η²-H₂)₂](PCy₃)₂] con Ph₂GeH₂ (Esquema 6), cataliza la hidrólisis de Ph₂GeH₂ al digermoxano (HPh₂Ge)₂O.^[33]

Por último, en 2016, el grupo de Iwamoto preparó el complejo de platino(0) [Pt(η⁴-DVTMS){Si(CSiMe₃)₂C₂H₄}] (9; DVTMS = 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano) por reacción del silileno de Kira Si{C(SiMe₃)₂}₂C₂H₄ (F)^[79] con el catalizador de Karstedt, catalizador de platino de referencia para reacciones de hidrosililación, [Pt₂(μ-η⁴-DVTMS)(η⁴-DVTMS)₂]^[93] (Esquema 7).^[34] 9 demostró tener una actividad similar a la del catalizador de Karstedt en la hidrosililación de olefinas terminales con distintos grupos funcionales (Esquema 7), y muy superior a la del CNH-complejo análogo a 9 [Pt(η⁴-DVTMS){C(NMe)₂C₂H₂}].^[34]



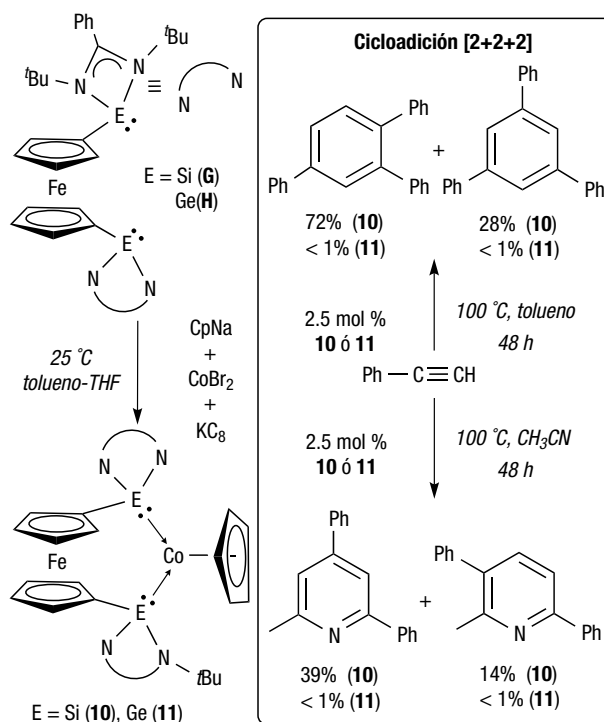
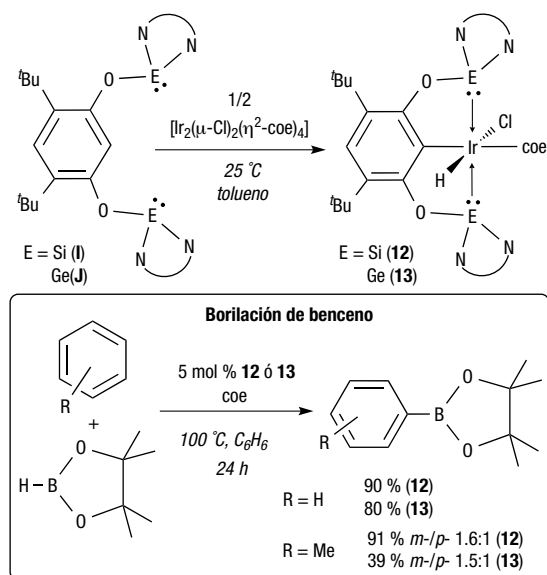
Esquema 6. Hidrólisis de Ph₂GeH₂ catalizada por 8

Esquema 7. Hidrosililación de alquenos catalizada por **9**

COMPLEJOS CON LIGANDOS D-TP_{INTRA} EN CATALISIS HOMOGÉNEA

La primera publicación que describe el potencial de un complejo [M-(D-TP_{intra})] en catálisis homogénea es de 2012.^[35] En ella, el grupo de Driess utiliza los complejos de cobalto(I) [Co(h³-Cp)(κ²E,E-E(^tBu₂bzam))₂Fc] [E = Si (**10**), Ge (**11**); ^tBu₂bzam = 1,3-di(terc-butil)benzamidonato], provistos de ligandos quelato bis(silileno) y bis(germileno), respectivamente, en reacciones de cicloadición [2+2+2] (Esquema 8). **10** permitió obtener conversiones de moderadas a altas en las reacciones ensayadas; sin embargo, el bis(germileno) **11** demostró ser totalmente inactivo. Los autores atribuyen la inactividad de **11** a la mayor fortaleza de los enlaces Co-Ge, lo que impide la generación de las vacantes coordinativas necesarias. Sin embargo, esta explicación contradice la conocida mayor debilidad de los enlaces E-M (considerando TPs que solo difieren en los sustituyentes de E) al bajar en el grupo 14.^[71] **10** y **11** se prepararon por reacción de **G** y **H** (ferrocenos funcionalizados con TPs estabilizados por amidinatos) con un precursor "CpCo" generado *in situ* (Esquema 8).

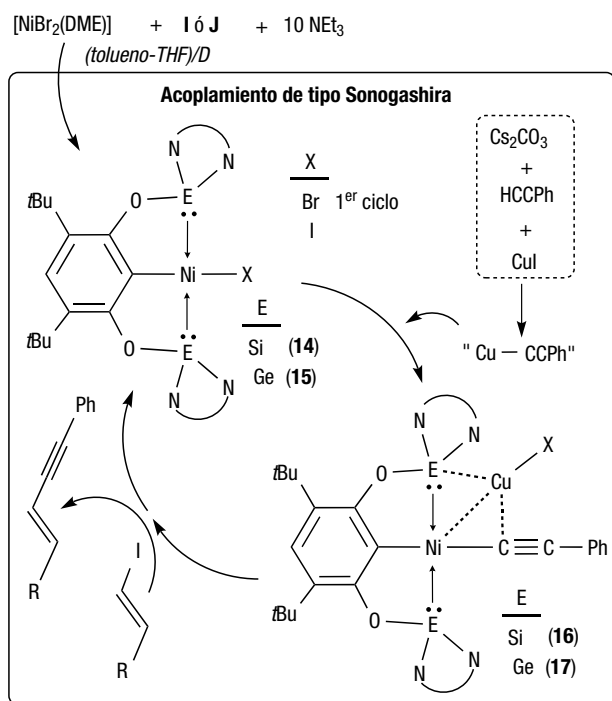
Pocos meses después, el mismo grupo, en colaboración con el de Hartwig, publicó la síntesis de los complejos de iridio (**III**) [IrHCl(coe){κ³E,C,E-E(^tBu₂bzam))₂Rc}] [E = Si (**12**), Ge (**13**); coe = cicloocteno; RcH₃ = 4,6-di(terc-butil)resorcinol], por reacción de los ligandos bis(TPs) {E(^tBu₂bzam))₂RcH [E = Si (**I**), Ge (**J**)] con [Ir₂(μ-Cl)₂(η²-coe)₄] (Esquema 9).^[36] **12** y **13**, junto con otro compuesto descrito en ese mismo trabajo, resultaron ser los primeros complejos de iridio provistos de ligandos de tipo pincer ECE (E = Si, Ge). En estos complejos se pudo determinar por RMN que el bis(silileno) **I** tiene una capacidad dadora mayor que la de su análogo de germanio **J** y que ambos son mucho más dadores que ligandos pincer análogos de tipo PCP (donde P son fosfanos muy básicos con restos ^tBu o NⁱPr).^[36] Como prueba de la elevada capacidad dadora de estos ligandos, **12** y **13** demostraron ser catalizadores eficientes en la borilación de benceno y tolueno con HBpin

Esquema 8. Cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por **10** y **11**Esquema 9. Borilación de benceno catalizada por **12** y **13**

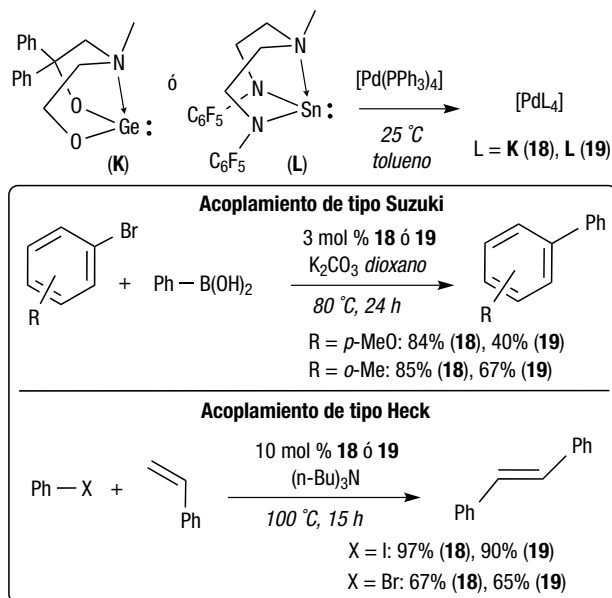
(pin = pinacolato) en presencia de coe como abstractor de hidrógeno (Esquema 9).^[36] Sin embargo, se observaron conversiones bajas o nulas con arenos más sustituidos, como xilenos o mesitileno, lo que los autores atribuyeron al gran volumen de los ligandos empleados. La actividad mostrada por **12** y **13**, aunque mayor que la de complejos

de iridio similares provistos de ligandos PCP,^[36] resultó ser claramente inferior a la de otros complejos con ligandos bidentados nitrógeno-dadores menos voluminosos.^[94] De nuevo, Driess, Hartwig y colaboradores hicieron uso de los ligandos **I** y **J** para preparar los primeros complejos de níquel provistos de ligandos de tipo pincer ECE (E = Si, Ge), concretamente, los derivados plano-cuadrados $[\text{NiBr}\{\kappa^3\text{E}, \text{C}, \text{E}-\text{E}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{Rc}\}]$ [E = Si (**14**), Ge (**15**)] (Esquema 10).^[37] **14** y **15** (5 mol % cat. y CuI; 2 eq. de Cs_2CO_3 ; dioxano 100 °C) mostraron, con actividades comparables a las de complejos isoelectrónicos con ligandos pincer PCP, ser activos en reacciones de tipo Sonogashira, en particular, en el acoplamiento de fenilacetileno y (E)-1-iodo-1-octeno a (E)-dec-3-en-1-il-benceno (39% (**14**), 53% (**15**)).^[37] Sin embargo, lo más relevante de este trabajo consistió en el aislamiento de la especie catalíticamente activa, que resultó ser el aducto entre el producto de transmetalación y CuX, $[\text{Ni}(\text{CCPh})\{\kappa^3\text{E}, \text{C}, \text{E}-\text{E}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{Rc}\}] \cdot \text{CuX}$ [E = Si (**16**), Ge (**17**); X = Br, I], el cual se mantiene gracias a la interacción entre los átomos de níquel, cobre, E y el resto alquililo (Esquema 10).^[37] Aunque la actividad de **14** y **15** en esta reacción es modesta, la capacidad no-espectadora de los TPs permitió el aislamiento de un intermedio de reacción muy poco común (**16** y **17**), lo que proporcionó valiosa información sobre los pasos elementales que operan en este tipo de acoplamiento (Esquema 10).^[37]

A principios de 2013, el grupo de Zaitsev estudió la reactividad del bis(alcoxi)germileno $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2(\text{OCPh}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (**K**)^[95] y del bis(amino)estannileno $\text{Sn}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (**L**),^[96] ambos estabilizados intramolecularmente por una interacción E-NMe, frente a distintos precursores de paladio(0) y paladio(II).^[38] Por reacción de **K** y **L** con $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, sintetizaron los comple-



Esquema 10. TPs cooperan con átomos de Ni y Cu para formar la especie activa en reacciones de acoplamiento de Sonogashira

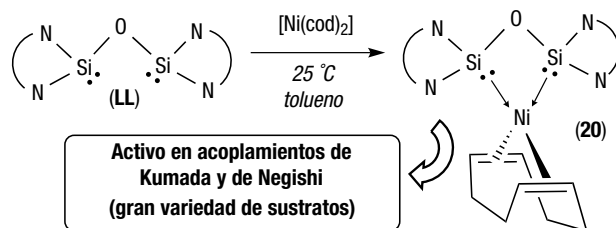


Esquema 11. Acoplamientos de Suzuki y Heck catalizados por **18** y **19**

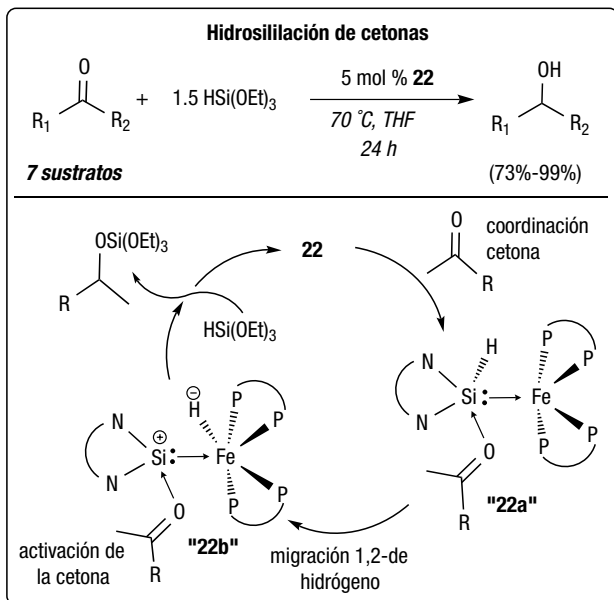
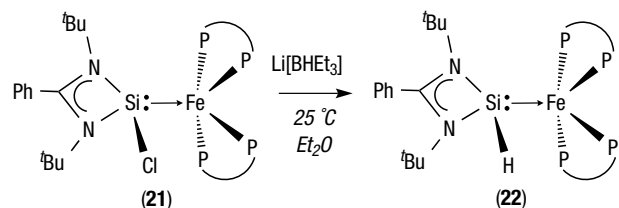
jos tetrasustituidos $[\text{PdL}_4]$ (L = **K** (**18**), **L** (**19**)) y evaluaron la actividad de estos complejos en reacciones de acoplamiento de Suzuki y de Heck (Esquema 11).^[38] Ambos mostraron actividades modestas en las reacciones ensayadas, siendo más activo el germileno-complejo **19**.

En marzo de ese mismo año, los grupos de Enthaler e Inoue utilizaron el complejo de níquel(0) $[\text{Ni}(\eta^4\text{-cod})\{\kappa^2\text{Si}, \text{Si}(\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{O})\}]$ (**20**; Esquema 12), preparado reaccionando $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ con el bis(silileno) $(\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})_2\text{O})_2$ (**LL**),^[97] en acoplamientos de Kumada y de Negishi.^[39] La eficiencia de **20** en estos procesos fue probada con una gran cantidad de sustratos RX, mostrando, excepto con halogenuros de alquilo, una elevada actividad y selectividad general en condiciones suaves (70 °C; 2 mol % catalizador).^[39]

Un mes después, el grupo de Driess publicó la capacidad que tiene un complejo de hierro(0) con un ligando amidinato-hidruro-silileno, concretamente $[\text{Fe}(\kappa^2\text{P}, \text{P}-\text{dmpe})\{\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})\text{H}\}]$ (**22**) (dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfanil)etano), para activar varias cetonas y promover su hidrosililación catalítica con $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.^[40] Este complejo se sintetizó por transmetalación de $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$ con el cloroderivado $[\text{Fe}(\kappa^2\text{P}, \text{P}-\text{dmpe})\{\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})\text{Cl}\}]$ (**21**), que se puede preparar fácilmente por reacción de $\text{Si}(\text{Bu}_2\text{bzam})\text{Cl}$ (**M**)^[89] con $[\text{Fe}(\kappa^2\text{P}, \text{P}-\text{dmpe})(\text{PMe}_3)]$ (Esquema 13).^[40]



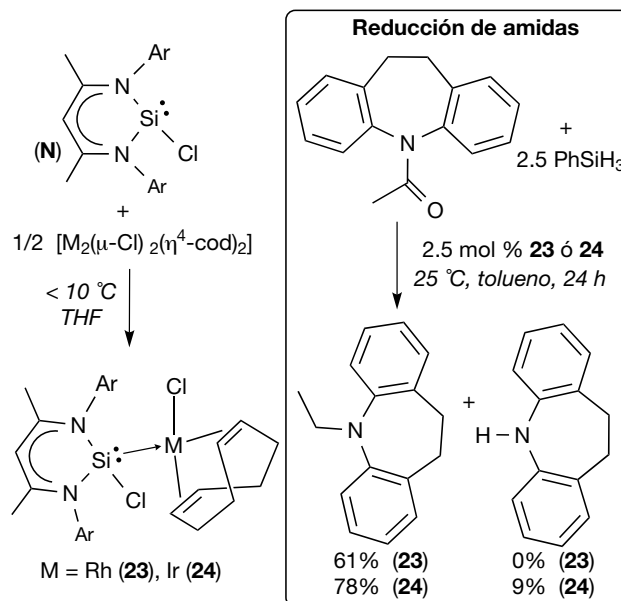
Esquema 12. Síntesis del complejo **20**



Esquema 13. Hidrosililación de cetonas catalizada por 22

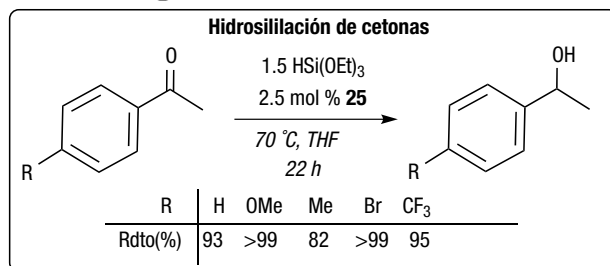
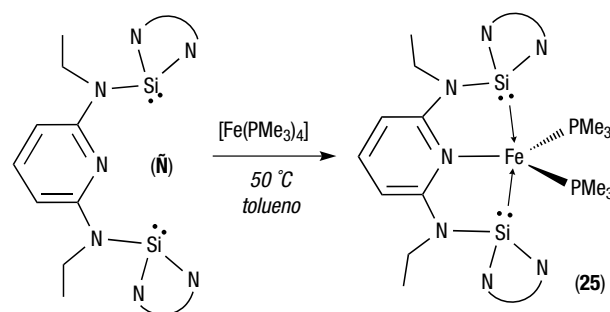
La actividad mostrada por 22 demostró ser comparable a la de otros catalizadores de hierro que son muy activos en hidrosililación de cetonas,^[98] dando lugar a excelentes conversiones para cetonas de muy distinta naturaleza estérica y electrónica (Esquema 13).^[40] Sin duda, lo más relevante de este trabajo es que se pudo establecer que el paso determinante de la reacción es una migración 1,2 de hidrógeno del silileno al átomo de hierro, "22b", la cual está promovida por la formación previa de un aducto ácido-base de la cetona con el silileno, "22a" (Esquema 13).^[40] Estos resultados ponen de nuevo de manifiesto la capacidad que tienen los ligandos TP para activar los sustratos.

El último ejemplo de 2013 (grupo de Driess) describió la actividad de los complejos de rodio(I) e iridio(I) $[MCl(\eta^4\text{-cod})\{\text{Si}(\text{HC}[(\text{CMe})(\text{NAr})_2]\text{Cl})\}]$ $[M = \text{Rh}$ (23), Ir (24); Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$], provistos de un ligando cloro-silileno estabilizado por un fragmento β -dicetiminato, Si(HC[(CMe)(NAr)₂Cl (N), en la reducción de N-acetilbidoazepina con PhSiH₃.^[41] Las conversiones obtenidas son similares (para 23) o significativamente mejores (para 24) que las descritas en las mismas condiciones de reacción utilizando los respectivos complejos precursores $[M_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ $[M = \text{Rh}$ (53 %), Ir (30%)]. Además, mientras que 23 y $[M_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ solo dan lugar al producto de rotura C-O, el complejo de iridio 24 también produce una pequeña cantidad del producto de rotura C-N (Esquema 14).^[41] 23 y 24 se prepararon por reacción de $[M_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-cod})_2]$ (M = Rh, Ir) con N (generado *in situ* y a bajas temperaturas, ya que es inestable a 25 °C).^[41]



Esquema 14. Reducción de N-acetilbidoazepina catalizada por 23 y 24

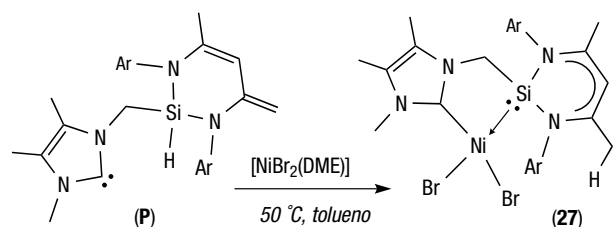
Ya en 2014, se publicó la síntesis de los ligandos de tipo pincer ENE (E(^tBu₂bzam)NEt₂)₂py [E = Si (Ñ), Ge (O)] y su reactividad frente a precursores metálicos de hierro(0) y hierro(II).^[42] Estos estudios demostraron que Ñ tiene una capacidad dadora mayor que la de su análogo de germanio O y que esta es mayor que la de ligandos pincer análogos de tipo L₂py (L = fosfanos o CNHs).^[99] De entre los complejos preparados, solo se estudiaron las aplicaciones catalíticas del derivado silileno de hierro(0) $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2\{\text{K}^3\text{Si}_2\text{N}_2\text{Si}(\text{E}(\text{t}^{\text{Bu}}_2\text{bzam})\text{NEt}_2)_2\text{py}\}]$ (25), preparado por reacción de Ñ con $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ (Esquema 15).^[42] Concretamente, se ensayó la hidrosililación de varias acetofenonas, obte-



Esquema 15. Hidrosililación de cetonas promovida por 25

niéndose excelentes conversiones con cargas de catalizador más bajas que las utilizadas con el silileno-complejo de hierro(0) **22**.^[42] Estudios posteriores, probaron la capacidad de **25** en la hidrosililación de otras cetonas más sustituidas y establecieron que la especie activa de estas reacciones es el complejo de hierro(II) [FeH(Si(OEt)₃)(PMe₃)₃{κ³Si,N,Si-(E(^tBu₂bzam)NEt₂)₂py)}] (**26**), resultado de la adición oxidante del organosilano a **25**.^[43] Además, se determinó experimental y teóricamente que la reacción transcurre a través de un mecanismo periférico en el que la cetona entrante, activada por la formación de un aducto con el átomo de silicio del ligando sililo Si(OEt)₃, sufre la hidrosililación con un segundo equivalente de HSi(OEt)₃ sin que ni el hidruro ni el Si(OEt)₃ de **26** sean transferidos al producto final. Todo este trabajo fue llevado a cabo por los grupos de Driess y Oestreich.^[42,43]

En diciembre de 2014 (grupo de Driess) se describió el primer complejo provisto de un ligando mixto CNH-silileno, concretamente el derivado de níquel(II) [NiBr₂{κ²Si,C-(Si(HC[(CMe)(NAr)]₂CH₂(CNH))}] (**27**; Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃; CNH = 3,4,5-trimetilimidazol-2-iliden-6-il), preparado por reacción del hidrosilil-CNH (**P**) con [NiBr₂(DME)] (Esquema 16).^[44] El grupo dador silileno de **27** está estabilizado por un fragmento β-dicetiminato que se forma por la tautomerización (migración del hidruro unido a silicio al grupo CH₂ terminal) de **P**. La actividad de **27** se evaluó en reacciones de tipo Kumada-Corriu, demostrando ser muy efectivo en el acoplamiento de bromuros aromáticos, heterocíclicos e incluso alquílicos con TolMgCl (Tol = toliil; Esquema 16).

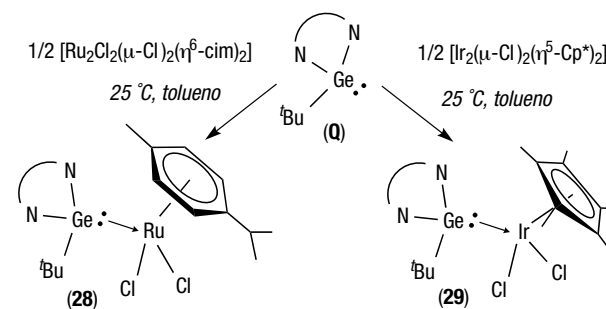


Acoplamiento de tipo Kumada-Corriu			
R ¹ —Br + R ² —MgCl		→ R ¹ —R ²	
R ² = Tol ^a , ^t Bu ^b		2 mol % 27 , THF, 70 °C, 24 h	
R	Rdto.(%)	R	Rdto.(%)
	OMe >99 ^a 31 ^b		>99 ^a
	Me >99 ^a		
	^t Bu >99 ^a		
	CF ₃ >99 ^a		
	NMe ₂ >99 ^a		
	CN <1 ^a		58 ^a
	Mes 29 ^a		
	1-octil 86 ^a 31 ^b		

Esquema 16. Acoplamientos de tipo Kumada-Corriu catalizados por **27**

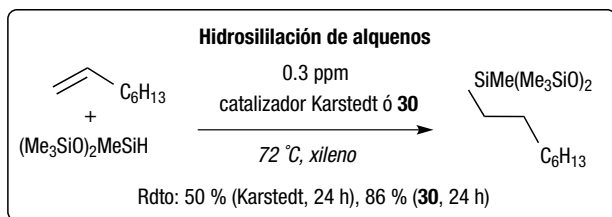
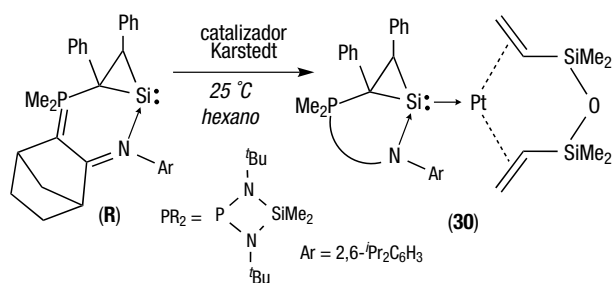
Nuestro grupo de investigación, dentro de su trabajo con amidinato-germilenos,^[15b,c,100] publicó a mediados de 2016^[45] que los complejos de rutenio(II) [RuCl₂(η⁶-cim)Ge(^tBu₂bzam)^tBu] (**28**; cim = *p*-cimeno) e iridio(III) [IrCl₂(η⁵-Cp*)Ge(^tBu₂bzam)^tBu] (**29**), preparados por reacción del germileno Ge(^tBu₂bzam)^tBu (**Q**)^[74a] con los correspondientes precursores metálicos (Esquema 17), son sorprendentemente estables frente a la hidrólisis. Este hecho permitió evaluar su actividad en tres reacciones catalíticas que involucran el uso de alcoholes como sustratos y/o disolventes (Esquema 17) que nunca antes se habían evaluado con complejos TP-M dada su conocida tendencia a hidrolizarse.^[68] Las actividades encontradas no son mejores que las de otros CNH-complejos similares, con una excepción, la hidrogenación de ciclohexanona con isopropanol por parte del complejo de iridio **29**, que no requiere base ni abstractor de halógeno.^[45]

Poco después, el grupo de Baceiredo preparó el complejo estable al aire de platino(0) [Pt(η⁴-DVTMS)(**R**)] (**30**) por reacción del silaciclopropilideno **R** con el catalizador de Karstedt^[93] (Esquema 18).^[46] **30** demostró ser capaz de hidrosililar 1-octeno con (Me₃SiO)₂MeSiH más rápidamente que el propio catalizador de Karstedt, sin mostrar signos de descomposición (Esquema 18).^[46] La



Hidrogenación de ciclohexanona	
2 mol % 28 ó 29 , 50 °C, ⁱ PrOH, 55 % (28 , 24 h), >99 % (29 ; 1.5 h)	
Alquilación de anilina con alcohol bencílico	
PhCH ₂ OH + PhNH ₂	→ PhCH ₂ NHPh + H ₂ O
1 mol % 28 ó 29 , 110 °C, tolueno, 30 % (28 , 4 días), 95 % (29 ; 7 días)	
Deuteración de acetofenona	
2 mol % 28 , 110 °C, CH ₃ OH, 24 h, 30 % (Me), 32 % (orto), 85 % (meta), 82 % (para)	

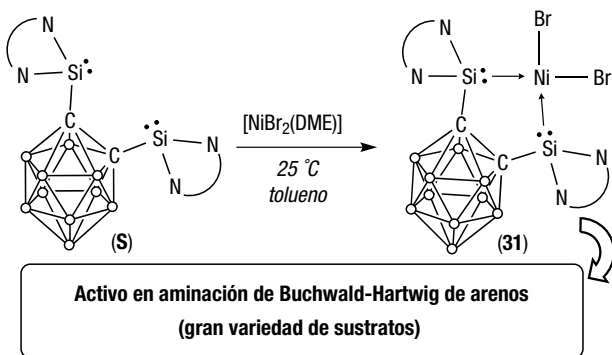
Esquema 17. Reacciones catalizadas por **28** y **29**



Esquema 18. Hidrosililación de 1-octeno catalizada por el catalizador de Karstedt y **30**

elevada actividad y estabilidad de **30**, muy superior, por ejemplo, a la del CNH-complejo análogo [Pt(η^4 -DVTMS) {C(NCy)₂C₂H₂}], se atribuyó a la gran fortaleza del enlace Pt-Si (Baccaredo demostró que **R** no solo es más σ -dador que muchos CNHs, sino también más π -aceptor).^[46] Además, **R** ejerce una elevada presión estérica sobre el centro metálico, posiblemente mayor que la de los CNHs (aunque el mayor tamaño del átomo de silicio aleja a los sustituyentes del ligando del metal, a diferencia del carbono carbénico, el átomo de Si en **R** es tricoordinado), lo que favorece, por disociación de olefina, la creación de las vacantes coordinativas necesarias.

Por último, en septiembre de 2016, Driess y colaboradores utilizaron el complejo de níquel(II) [NiBr₂{ κ^2 Si₂Si-(Si(^tBu)₂bzam)₂C₂B₁₀H₁₀}] (**31**), preparado por reacción del bis(silileno) puenteado por el *o*-carborano **S** con [NiBr₂(DME)], en reacciones de tipo Buchwald-Hartwig de aminación de arenos (Esquema 19).^[47] Empleando cargas de catalizador del 0.5 mol % a 100 °C y una gran variedad de halogenuros de arilo y aminas, **31** demostró ser mucho más activo que cualquier otro catalizador de



Esquema 19. Síntesis del complejo **31**

níquel molecular conocido.^[101] Su elevada actividad se atribuyó a su gran capacidad σ -dadora (mayor que la de, por ejemplo, 1,6-dimesitilimidazol-2-ilideno^[47,102]), que facilita la adición oxidante del haluro de arilo sobre la especie activa de Ni(0), y a su gran volumen, que acelera la eliminación reductora que conduce al acoplamiento C-N final.

CONCLUSIONES

El desarrollo de la química de coordinación de los TPs está muy lejos del alcanzado por la de los CNHs, a pesar de que se conocían multitud de TPs mucho antes del aislamiento de los primeros carbenos por Bertrand y Arduengo. Los problemas de estabilidad de los complejos TP-M descritos desde los primeros estudios realizados están detrás de este subdesarrollo, lo que, entre otras cosas, desaconsejó su uso como ligandos en catálisis. Sin embargo, la reciente aparición de nuevas generaciones de TPs, fundamentalmente del tipo **D-TP_{intra}**, está reavivando el interés de la comunidad científica en su uso como ligandos en catálisis. De hecho, en tan sólo 5 años los complejos con **D-TP_{intra}** han dado lugar a más aplicaciones que los complejos provistos de **S-TPs** o **D-TP_{inter}** en los últimos 20 años. Las razones detrás de este mayor éxito son que los **D-TP_{intra}**, sobre todo en comparación con los **S-TPs**, han demostrado ser más estables en estado libre (la interacción D-E interna hace que el átomo E sea menos electrófilo y les otorga una mayor protección estérica, lo que facilita su viabilidad sintética y de manejo) y tanto o más dadores que los CNHs en sus complejos (aumentando la fortaleza del enlace con el centro metálico y facilitando que este se involucre en procesos de activación de enlaces). A esto se debe añadir que, a pesar de estar estabilizados por dadores, la acidez de su átomo E no desaparece por completo al unirse a metales, permitiéndoles también participar en la activación del sustrato (Esquema 13) o en la formación de las especies catalíticamente activas (Esquema 10).

Por lo tanto, es de esperar que las aplicaciones en catálisis homogénea de los complejos TP-M se incrementen de manera notable en un futuro cercano, sobre todo utilizando ligandos **D-TP_{intra}** que, gracias a su elevada versatilidad estructural, mayor estabilidad, fuerte capacidad dadora y potencial no espectador, podrán complementar y, quizá superar, algunos de los múltiples avances alcanzados con los CNHs.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MINECO-FEDER (CTQ2016-75218P, CTQ2013-40619P, RYC2012-10491 y CTQ2014-51912-REDC) y por el Principado de Asturias (GRUPIN14-009).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Igau, H. Grützmacher, A. Bacciredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- [3] Para revisiones sobre CNHs, véase: a) D. J. Nelson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2012; b) M. N. Hopkinson, C. Richter, F. Glorius, *Nature*, **2014**, *510*, 485; c) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5304; d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389; e) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2705; f) L. Merics, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1903; g) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8810; h) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Top. Organomet. Chem.*, **2010**, *30*, 95; i) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3445; j) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3561; k) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 862; l) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *41*, 3122; m) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 610; n) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 2247; ñ) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
- [4] Para revisiones centradas en las aplicaciones catalíticas de complejos CNH-M, véase: a) S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 91; b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5151; c) W. Gil, A. M. Trzeciak, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 473; d) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1746; e) C. Samojlowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3708; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3612; g) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3677; h) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2781; i) E. Assen, B. Kantchev, C. J. O' Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2768; j) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 765; k) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.*, **2007**, *21*, 1; l) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**; m) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290.
- [5] Véase, por ejemplo: a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 874; b) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5451.
- [6] Véase, por ejemplo: a) *Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, (Eds.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**; b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
- [7] Véase, por ejemplo: a) J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2370; b) L. Luo, S. P. Nolan, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4781.
- [8] Véase, por ejemplo: a) E. Peris, R. H. Crabtree, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc.*, **2003**, *6*, 33; b) M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3596; c) M. S. Viciu, R. M. Kissling, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2229.
- [9] Véase, por ejemplo: a) C. Y. Tang, W. Smith, D. Vidovic, A. L. Thompson, A. B. Chaplin, S. Aldridge, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3059; b) R. Corberá, M. Sanaú, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3974; c) K. Abdur-Rashid, T. Fedorkiw, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, *23*, 86.
- [10] Véase, por ejemplo: C. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 841.
- [11] Más de 8000 complejos R_2Im-M (R_2Im = imidazol- o imidazolin-2-ilideno genérico) se recogen en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.37; Febrero 2016).
- [12] Para revisiones sobre carbenos acíclicos, véase: a) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3333; b) L. M. Slaughter, *Comments Inorg. Chem.*, **2008**, *29*, 46; c) Y. Canac, M. Soleilhavoup, S. Conejero, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3857.
- [13] Véase, por ejemplo: a) G. D. Frey, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5876; b) W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *684*, 235; c) K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 219.
- [14] Para revisiones sobre la química general de los TPs, véase: a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, en *Organometallic Compounds of Low Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, Wiley-VCH, Chichester, UK, **2010**; b) J. Y. Corey, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 11291; c) C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, *2015*, 3805; d) E. Rivard, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 8577; e) G. Prabusankar, A. Sathyanarayana, P. Suresh, C. N. Babu, K. Srinivas, B. P. R. Metla, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *269*, 96; f) K. Izod, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 924; g) Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 4302; h) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 444; i) H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *730*, 57; j) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 298; k) M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 354; l) S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1748; ll) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6016; m) M. Kira, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2893; n) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3479; ñ) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics*, **2008**, *27*, 457; o) A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *2008*, 5165; p) W.-P. Leung, K.-W. Kan, K.-H.; Chong, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2253; q) O. Kühn, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 411; r) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617-618*, 209; s) M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 704; t) N. Tokitoh, R. Okazaki, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *210*, 251; u) J. Barrau, G. Rima, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 593; v) W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 311; w) M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, *26*, 1.
- [15] Para revisiones sobre la química de coordinación de los TPs, véase: a) S. Raoufoghaddam, Y.-P. Zhou, Y. Wang, M. Driess, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *829*, 2; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *2016*, 10; c) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *300*, 1; d) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 134; e) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 40; f) R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 712; g) M. Okazaki, H. Tobita, H. Ogino, *Dalton Trans.*, **2003**, 493; h) M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 267; i) W. Petz, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 1019; j) M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 51.

- [16] a) S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1966**, 584; b) J. M. Van den Berg, *Acta Cryst.*, **1961**, *14*, 1002.
- [17] M. Schmeisser, P. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, *334*, 50.
- [18] R. S. Ghadwal, H. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5683.
- [19] a) E. O. Fischer, H. Grubert, *Naturforsch B*, **1956**, *11*, 423; b) E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Chem.*, **1956**, *286*, 237.
- [20] M. D. Curtis, J. V. Scibelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 924.
- [21] a) P. J. Davidson, D. H. Harries, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268; b) D. H. Harris, M. G. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895.
- [22] a) M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch B*, **1982**, *37*, 1375; b) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1975**, *14*, 263.
- [23] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.*, **1989**, *122*, 245.
- [24] C. D. Schuefler, C. D. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7160.
- [25] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 164.
- [26] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2691.
- [27] K. E. Litz, J. E. IV Bender, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 496.
- [28] A. Fürstner, H. Krause, W. C. Lehmann, *Chem. Commun.*, **2001**, 2372.
- [29] a) M. E. Fasulo, M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 3882; b) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11161; c) E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9226; d) P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13640; e) E. Calimano, T. D. Tilley, *Organometallics*, **2010**, *29*, 1680; f) S. R. Klei, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4648.
- [30] a) P. G. Hayes, C. Beddie, M. B. Hall, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 428; b) U. Bohme, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4400; c) C. Beddie, M. B. Hall, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13564.
- [31] M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 1755.
- [32] S. Xu, J. S. Boschen, A. Biswas, T. Kobayashi, M. Pruski, T. L. Windus, A. D. Sadow, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 15897.
- [33] K. A. Smart, E. Mothes-Martin, L. Vendier, R. N. Perutz, M. Grellier, S. Sabo-Etienne, *Organometallics*, **2015**, *34*, 4158.
- [34] T. Iimura, N. Akasaka, T. Iwamoto, *Organometallics*, **2016**, *35*, 4071.
- [35] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6167.
- [36] A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11478.
- [37] D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 15617.
- [38] M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, V. A. Tafeenko, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 7901.
- [39] C. I. Someya, M. Haberberger, W. Wang, S. Enthaler, S. Inoue, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 286.
- [40] B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *M. J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6703.
- [41] M. Stoelzel, C. Präsang, B. Blom, M. Driess, *Aust. J. Chem.*, **2013**, *66*, 1163.
- [42] D. Gallego, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6885.
- [43] T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 7143.
- [44] G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 2214.
- [45] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2516.
- [46] T. Troadec, A. Prades, R. Rodriguez, R. Mirgalet, A. Bacciredo, N. Saffon-Merceron, V. Branchadell, T. Kato, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8234.
- [47] Y.-P. Zhou, S. Raouf-moghaddam, T. Szilvási, M. Driess, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12868.
- [48] Véase, por ejemplo: A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4962.
- [49] Véase, por ejemplo: a) T. Sasamori, N. Tokitoh en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry II*, (Ed.: R. B. King), Wiley & Sons, Chichester, UK, **2005**, 1698; b) G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2130.
- [50] Véase, por ejemplo: a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2023; b) P. von Ragué Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1373.
- [51] Véase, por ejemplo: a) T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 506; b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3877.
- [52] Véase por ejemplo: a) R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4111; b) W. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, *48*, 1.
- [53] Véase, por ejemplo: a) A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 568; b) Driess, *M. Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 525.
- [54] Véase por ejemplo: a) F. M. Mück, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16665; b) X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5434; c) G. Tan, W. Wang, B. Blom, M. Driess, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 6006; d) N. Takagi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8955.
- [55] Véase, por ejemplo: X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6912.
- [56] Véase por ejemplo: a) Z. D. Brown, J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Organometallics*, **2012**, *31*, 3768; b) A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4600; c) A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 798.
- [57] Véase, por ejemplo: a) J. W. Dube, C. M. E. Graham, C. L. B. Macdonald, Z. D. Brown, P. P. Power, P. J. Ragogna, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 6739; b) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2169.
- [58] Véase, por ejemplo: a) P. P. Samuel, A. P. Singh, S. P. Sarish, J. Matussek, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 1544; b) A. Jana, P. P. Samuel, G. Tavčar, H. W. Roesky, C. Schulzke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 10164; c) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4837.

- [59] Véase, por ejemplo: a) N. Laskowski, K. Junold, C. Kupper, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics*, **2014**, *33*, 6141; b) F. Lips, J. C. Fettinger, A. Mansikkamäki, H. M. Tuononen, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 634; c) H. Arii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6738; d) R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato, N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos, A. Bacciredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7158.
- [60] Véase, por ejemplo: a) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 7249; b) R. Rodriguez, D. Gau, Y. Contie, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. Bacciredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11492; c) Refs.: 54c,d.
- [61] Véase, por ejemplo: a) A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 565; b) P. P. Power, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 343.
- [62] Véase, por ejemplo: E. Rivard, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 989.
- [63] Véase, por ejemplo: a) B. Niepötter, R. Herbst-Irmer, D. Kratzert, P. P. Samuel, K. C. Mondal, H. W. Roesky, P. Jerabek, G. Frenking, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2766; b) Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 5004.
- [64] Véase, por ejemplo: a) Y. Wu, C. Shan, Y. Sun, P. Chen, J. Ying, J. Zhu, L. (Leo) Liu, Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13799; b) T. J. Hadlington, M. Hermann, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 3028.
- [65] Véase, por ejemplo: a) N. Zhu, Z. Zhang, W. Feng, Y. Zeng, Z. Li, Z. Fang, K. Zhang, Z. Liac, K. Guo, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 31554; b) V. Poirier, T. Roisnel, S. Sinbandhit, M. Bochmann, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 2998.
- [66] Véase, por ejemplo: a) M. K. Barman, A. Baishya, T. Peddarao, S. Nembenna, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *772–773*, 265; b) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4170.
- [67] Véase, por ejemplo: a) T. Wildsmith, M. S. Hill, A. L. Johnson, A. J. Kingsley, K. C. Molloy, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 8773; b) J. S. Ritch, T. Chivers, K. Ahmad, M. Afzaal, P. O'Brien, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 1198.
- [68] Véase, por ejemplo: a) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, R. Gobetto, L. González-Álvarez, C. Nervi, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Organometallics*, **2016**, *35*, 1761; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 8735; c) D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel, J. Escudie, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11716; d) Ref. 31.
- [69] Véase, por ejemplo: a) J. T. York, V. G. Young Jr., W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 4191; b) Z. T. Cygan, J. E. Bender, K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5373; c) K. E. Litz, M. M. B. Holl, J. W. Kampf, G. B. Carpenter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6461.
- [70] Véase, por ejemplo: a) H. Yoo, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6038; b) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, D. F. Moser, R. West, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1160; c) W. A. Herrmann, P. Harter, C. W. K. Gstottmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 141.
- [71] Véase, por ejemplo: a) T.A.N. Nguyen, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 12733; b) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5801.
- [72] Véase, por ejemplo: a) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 954; b) L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, *Org. Synth.*, **1987**, *65*, 140.
- [73] Véase, por ejemplo: a) M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 399; b) N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1609; c) K. E. Litz, J. W. Kampf, M. M. B. Holl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7484.
- [74] Véase, por ejemplo: a) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2983; b) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8654; c) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31503; d) Refs. 35-37, 42, 46, 47, 68a.
- [75] G. H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8114.
- [76] Véase, por ejemplo: a) M. Knorr, E. Hallauer, V. Huch, M. Veith, P. Braunstein, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3868; b) M. Veith, A. Mueller, L. Stahl, M. Noetzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3848; c) M. Veith, L. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 106; d) M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 359.
- [77] M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Löppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1375.
- [78] Véase, por ejemplo: a) S. M. Mansell, R. H. Herber, I. Nowik, D. H. Ross, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2252; b) F. Ullah, O. Kühn, G. Bajor, T. Veszpremi, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 221.
- [79] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9722.
- [80] Véase, por ejemplo: a) Y. Inagawa, S. Ishida, T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1665; b) C. Watanabe, Y. Inagawa, T. Iwamoto, M. Kira, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9414; c) Ref. 34.
- [81] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinohe, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1999**, *28*, 263.
- [82] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7785.
- [83] No se han encontrado complejos metálicos con estos ligandos en la base de datos cristalográfica (CSD version 5.37; Febrero 2016).
- [84] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9628.
- [85] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4349.
- [86] a) J. Hlina, J. Baumgartner, C. Marschner, L. Albers, T. Müller, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3404; b) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 5632.
- [87] X.-Q. Xiao, H. Zhao, Z. Xu, G. Lai, X.-L. He, Z. Li, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2706.
- [88] Véase, por ejemplo: a) M. Wagner, V. Deáky, C. Dietz, J. Martincová, B. Mahieu, R. Jambor, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6695; b) J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4823; c) J. Martincová, R. Jambor, M. Schürmann, K. Jurkschat, J. Honzickék, F. A. Almeida Paz, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4778; d) M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, M. Mahieu, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4613.
- [89] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3948.
- [90] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 186.
- [91] Véase, por ejemplo: A. Brook, en *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.

- [92] Véase, por ejemplo: I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3009.
- [93] B. D. Karstedt, (General Electric Company). Patent US3775452(A), 1973.
- [94] Véase, por ejemplo: J. F. Hartwig en *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**, p. 47.
- [95] M. Huang, M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, M. V. Zabalov, E. K. Lermontova, J. Sundermeyer, T. Linder, S. S. Karlov, G. S. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *706–707*, 66.
- [96] M. Huang, M. M. Kireenko, E. K. Lermontova, A. V. Churakov, Y. F. Oprunenko, K. V. Zaitsev, D. Sorokin, K. Harms, J. Sundermeyer, G. S. Zaitseva, S. S. Karlov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, *639*, 502.
- [97] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15890.
- [98] Véase, por ejemplo: K. Junge, K. Schröder, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4849.
- [99] Véase, por ejemplo: Ref. 42 y referencias allí citadas.
- [100] Véase, por ejemplo: a) Refs. 68a,b y 74a-c; b) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Organometallics*, **2015**, *34*, 5479; c) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 4850; d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 1329.
- [101] Véase, por ejemplo: Ref. 47 y referencias allí citadas.
- [102] N. M. Scott, H. Clavier, P. Mahjoor, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3181.



Publish with

ChemPubSoc Europe

Its journals:

CHEMISTRY
A European Journal

CHEMPUSCHEM

ChemistryOPEN
Leading Open Access Journal

ChemViews
ChemPubSoc Europe Magazine

EurJOC

EurJIC
Mysterious MO

CHEMBIOCHEM

CHEMRECHEM

CHEM CHEM

CHEMCATCHEM

CHEMPHYSCHEM

CHEMARTCHEM

Its member societies:

KNCV GDCh
kvcv GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

SEF

GOCH

MCE

RSEQ

www.chempubsoc.eu