

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

**2-(Metilamido)piridina-borano: Un ligando
trípode κ^3N,H,H cuyo grupo BH_3 se coordina
asimétricamente en complejos pentacoordinados
de rodio(I) e iridio(I)**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

JAVIER BRUGOS LAVIANA

JULIO 2016

JAVIER BRUGOS LAVIANA

Estudiante de doctorado en el Programa Oficial de Doctorado
“Síntesis y Reactividad Química” de la Universidad de Oviedo

PRESENTA

La memoria titulada “**2-(Metilamido)piridina-borano: Un ligando trípode κ^3N,H,H cuyo grupo BH_3 se coordina asimétricamente en complejos pentacoordinados de rodio(I) e iridio(I)**”. Este trabajo de investigación ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo la dirección del Profesor D. Javier A. Cabeza de Marco, quien autoriza su presentación para que sea calificado como Trabajo Fin de Máster.

Oviedo, Julio 2016

Fdo.: Javier Brugos Laviana

Fdo.: Javier A. Cabeza de Marco

ABREVIATURAS

a	ancha
ax	axial
cod	1,5-ciclooctadieno
CPCM	Conductor Polarized Continuum Model (Modelo estándar de solvatación continua)
cyp	ciclopentilo
d	doblete (RMN)
XRD	Difracción de Rayos-X
ec	ecuatorial
ESI	Electrospray Ionization (Ionización por electrospray)
g	gramo
h	hora
Hmapy	2-(metilamino)piridina
HmapyBH ₃	2-(metilamino)piridina–borano
HMDS	hexametildisililamida
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry (Espectrometría de Masas de Alta Resolución)
Hz	hertzio
<i>J</i>	constante de acoplamiento (RMN)
K	grado Kelvin
m	multiplete (RMN)
ma	muy ancha
min	minuto
Me	metilo
no.	número
NBO	Natural Bond Orbital (Orbital de Enlace Natural)
<i>pca</i>	punto crítico de anillo
<i>pce</i>	punto crítico de enlace
Ph	fenilo
ppm	parte por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	segundo, singlete (RMN)
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules (Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas)

DFT	Density Functional Theory (Teoría del Funcional de la Densidad)
THF	tetrahidrofurano
TS	transition state (estado de transición)
δ	desplazamiento químico, índice de deslocalización (QTAIM)
ε_b	elipticidad en el <i>pce</i>
ρ_b	densidad electrónica en el <i>pce</i>
∇^2	laplaciana

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Resultados y Discusión	5
2.1. Síntesis y caracterización estructural de HmapyBH ₃ (1) y [M(κ^3 N,H,H-mapyBH ₃)(cod)] (M = Rh (2), Ir (3))	6
2.2. Análisis de la coordinación del grupo BH ₃ en los complejos 2 y 3	8
2.3. Fluxionalidad del ligando cod y del grupo BH ₃ en los complejos 2 y 3	12
3. Conclusiones	17
4. Parte Experimental	19
4.1. Consideraciones generales	20
4.2. Preparación y caracterización de los compuestos 1–3	20
4.3. Difracción de rayos X	22
4.4. Cálculos QTAIM	23
4.5. Cálculos DFT, NBO y mecanísticos	23
5. Referencias	25
6. Apéndice	31

1. INTRODUCCIÓN

El creciente interés en el uso de amina–boranos (H_2RN-BH_2R' ; R, R' = H, alquilo, arilo) como sistemas moleculares para el almacenamiento y transporte de hidrógeno¹ y el descubrimiento de que algunos complejos metálicos facilitan su deshidrogenación (liberación de H_2 o su transferencia a otras moléculas)^{2,3} han impulsado el estudio de su química de coordinación²⁻⁵ y también la de los aminoboranos ($HRN-BHR'$; R, R' = H, alquilo, arilo),^{5,6} que son especies intermedias en la deshidrogenación de amina–boranos.

En sus complejos, los amina–boranos y aminoboranos están unidos al metal a través de uno o dos grupos BH (complejos sigma⁷) casi exclusivamente (generalmente, los átomos de nitrógeno no se coordinan). Estas interacciones de 3-centros-2-electrones pueden ser de dos tipos: (a) κ^2H,B , donde los dos átomos del enlace sigma B–H interactúan con el metal (interacción de tipo agóstica) o (b) κ^1H , donde solo el átomo H del enlace B–H se une al metal (interacción terminal del enlace sigma B–H). En ambos casos, estas interacciones borano–metal son débiles.

Recientemente, se han descrito algunos complejos de metales de transición con ligandos que son aductos H_3B –base de Lewis, diferentes de amina–boranos y aminoboranos, donde la parte que actúa como base de Lewis tiene un fragmento coordinable (Figura 1). Estos ligandos son aductos de borano con tiolatos,⁸ selenolatos,⁸ telurolatos,⁸ ditiolatos,⁹ pirazolatos,¹⁰ benzotiazolatos,⁸ benzotiazol-2-tiolatos,⁸ y difosfanos.¹¹ También se conocen algunos complejos de este tipo cuyos ligandos son

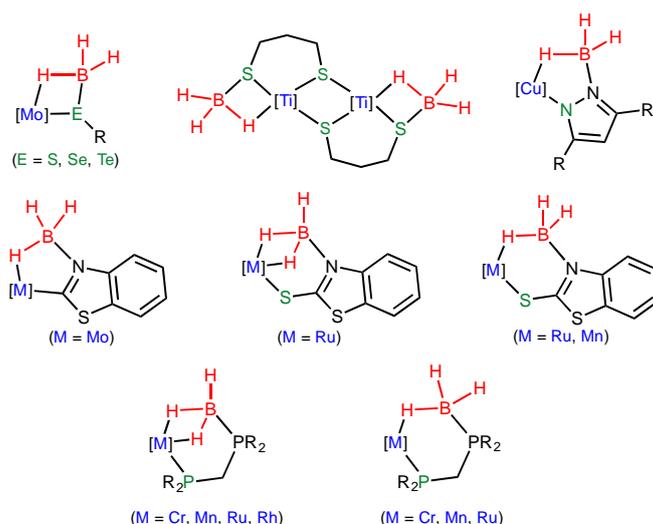


Figura 1. Ejemplos de complejos de metales de transición que contienen aductos base de Lewis–borano como ligandos bi- o tridentados coordinados a través de uno o dos de sus grupos BH y un átomo dador adicional.

aductos de boranos sustituidos (BH_2R y BHR_2).⁸⁻¹² En algunos casos se ha verificado que estos ligandos tienen un carácter hemilábil.^{11c,d,12l}

Teniendo en cuenta los antecedentes mostrados en la Figura 1, y con el objetivo de preparar nuevos complejos de rodio(I) e iridio(I) con ligandos hemilábiles que les habiliten para su uso posterior como precursores catalíticos, decidimos utilizar el aducto 2-(metilamino)piridina-borano (HmapyBH_3) como ligando (o como precursor de ligando) potencialmente hemilábil, porque: (a) se ha descrito que el grupo BH_3 del 2-aminopiridina-borano está unido al nitrógeno piridínico¹³ y, por lo tanto, la deshidrogenación que ocurre fácilmente en amina-boranos está desfavorecida en este caso; (b) la desprotonación del grupo N-H le convertiría en un ligando aniónico sin precedentes, $[\text{mapyBH}_3]^-$, y (c) su grupo N-metilo permitiría una fácil monitorización de las reacciones por ^1H RMN.

En esta memoria se describe la síntesis de HmapyBH_3 (**1**) y su uso para la preparación de los complejos neutros de rodio(I) e iridio(I) $[\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}-\text{mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**: $\text{M} = \text{Rh}$; **3**: $\text{M} = \text{Ir}$). Mediante difracción de rayos-X hemos determinado que el entorno de coordinación de los átomos metálicos de ambos complejos es una bipirámide trigonal muy distorsionada en el que dos posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos fragmentos BH del grupo BH_3 . Una observación muy interesante, que hemos corroborado también mediante estudios teóricos de densidad electrónica, bajo el prisma de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM), es que ambas interacciones BH-M son más de tipo sigma terminal ($\kappa^1\text{H}$) que de tipo agóstico ($\kappa^2\text{H},\text{B}$), pero no son iguales entre sí, sino que una es más agóstica que la otra y esta diferencia es mayor en el complejo de iridio que en el de rodio. Como era de esperar para complejos pentacoordinados, ambos compuestos son fluxionales en disolución, donde presentan dos procesos dinámicos simultáneos de baja energía de activación que involucran al ligando cod y al grupo BH_3 . Estos procesos han sido identificados y estudiados por RMN a varias temperaturas y sus mecanismos han sido establecidos mediante cálculos DFT.

Se han descrito previamente tres complejos cuyas estructuras están relacionadas con las de **2** y **3** (Figura 2). Se trata de complejos catiónicos de rodio(I) con una geometría de coordinación de bipirámide trigonal y con grupos bis(amina-borano) (A^{4c}) o difosfano-borano (B^{11a} y C^{11b}) como ligandos. En estos casos, debido a la falta de

estudios teóricos, no se ha reconocido que la coordinación de los grupos BH_3 a los átomos de rodio es asimétrica, pese a que por XRD se han observado ligeras diferencias en las dos distancias Rh–HB.

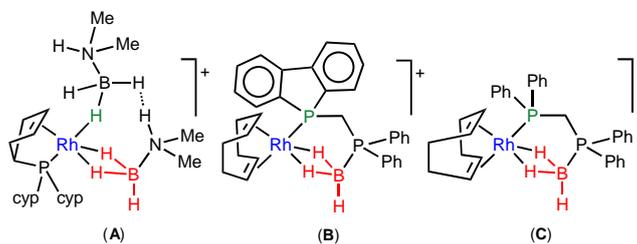


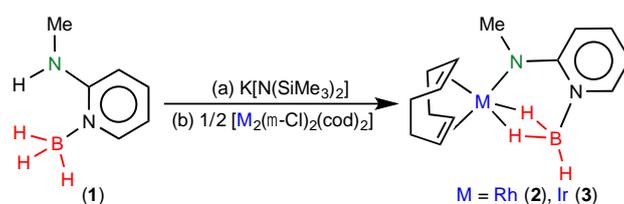
Figura 2. Precedentes de complejos de metales de transición donde el entorno de coordinación del átomo metálico es similar al de los compuestos **2** y **3**.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Síntesis y caracterización de HmapyBH₃ (1), [Rh(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (2) y [Ir(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (3)

El aducto 2-(metilamino)piridina–borano, HmapyBH₃ (1), se sintetizó cuantitativamente tratando 2-(metilamino)piridina con BH₃·THF. Sus espectros de RMN de ¹H y ¹¹B muestran con claridad que los protones de sus grupos NH y NMe no están acoplados al átomo de boro, lo que confirma que el grupo BH₃ está unido al átomo de nitrógeno de la piridina, algo que ya se había propuesto con anterioridad para otros aductos de aminopiridinas y borano.¹³

La desprotonación de 1 con K[N(SiMe₃)₂] y el posterior tratamiento del anión resultante con [M₂(μ -Cl)₂(cod)₂] (en relación molar 1:0.5) condujo a los derivados mononucleares [M(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (M = Rh (2), Ir (3); Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de los complejos 2 y 3.

Las estructuras en estado sólido de 2 y 3 (Figura 3, Tabla 1) se determinaron mediante XRD. La alta calidad de los cristales y su medida a baja temperatura permitieron localizar y refinar todos los átomos de hidrógeno asociados a los grupos BH₃. Ambos compuestos son estructuralmente muy similares. En los dos casos, el átomo metálico (M1) está unido al átomo de nitrógeno (N2) de la 2-(metilamido)piridina, a los átomos de carbono alquénicos del cod (C1, C2, C5 y C6) y a dos átomos de hidrógeno (H200 y H300) del grupo BH₃, que a su vez está unido al átomo de nitrógeno (N1) de la piridina a través del átomo de boro (B1). La geometría alrededor de los átomos metálicos puede describirse como una bipirámide trigonal muy distorsionada, con M1, H200, H300, C5 y C6 en el plano ecuatorial. La distorsión está causada por el pequeño ángulo H200–M1–H300, 62(2)° en 2 y 70(3)° en 3 (el ideal es 120°).

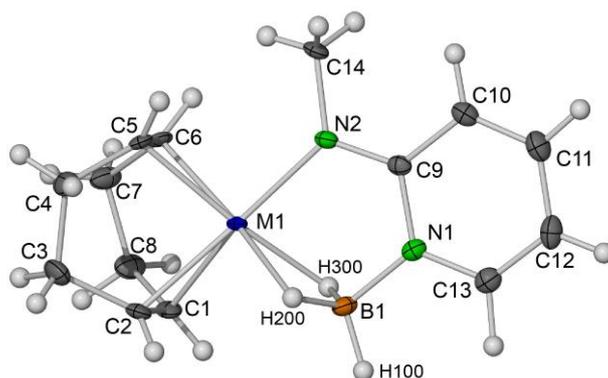


Figura 3. Estructura molecular (XRD) de **2** (M = Rh; elipsoides térmicos al 50 %). La estructura molecular de **3** (M = Ir) es muy similar a la de **2** y se le ha asignado la misma numeración atómica.

Tabla 1. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos en **2** y **3**

Átomos	M = Rh (2)	M = Ir (3)
M1...B1	2.257(4)	2.218(4)
M1-C1	2.152(3)	2.141(4)
M1-C2	2.161(3)	2.138(4)
M1-C5	2.104(3)	2.105(4)
M1-C6	2.113(3)	2.116(4)
M1-N2	2.069(3)	2.054(4)
M1-H200	1.95(4)	1.93(6)
M1-H300	1.94(3)	1.89(5)
B1-N1	1.525(5)	1.519(6)
B1-H100	1.09(4)	1.08(5)
B1-H200	1.18(4)	1.33(6)
B1-H300	1.17(4)	1.26(6)
C1-C2	1.392(5)	1.406(7)
C5-C6	1.428(6)	1.435(7)
H200-M1-H300	62(2)	70(3)
M1-H200-B1	89(3)	84(3)
M1-H300-B1	90(2)	87(3)
H200-B1-H300	116(3)	116(4)

En ambos complejos, las distancias M1-C1 y M1-C2 son aproximadamente 0.05 Å más largas que las distancias M1-C5 y M1-C6 (Tabla 1). Este hecho puede ser consecuencia de la diferente influencia *trans* de los fragmentos amino y BH₃,^{11a} pero también debe estar relacionado con la coordinación axial y ecuatorial de los grupos olefínicos del ligando cod, porque la distancia A-B_{ax} es mayor que la distancia A-B_{ec}, en especies AB₅ con estructura de bipirámide trigonal.¹⁴

2.2 Análisis de la coordinación del grupo BH₃ en los complejos **2** y **3**

Un estudio detallado de las distancias interatómicas y los ángulos de enlace implicados en la coordinación del grupo BH₃ al correspondiente centro metálico revela que los datos correspondientes a los fragmentos M1–H200–B1 y M1–H300–B1 son similares en el caso del complejo de rodio **2**, pero apreciablemente distintos para el complejo de iridio **3**. Así, mientras que las distancias Rh1–H200 y Rh1–H300 son, respectivamente, 1.95(4) y 1.94(3) Å, las Ir1–H200 y Ir1–H300 son, respectivamente, 1.93(6) y 1.89(5) Å, y mientras que los ángulos Rh1–H200–B1 y Rh1–H300–B1 son 89(3)^o y 90(2)^o, respectivamente, los ángulos Ir1–H200–B1 y Ir1–H300–B1 son 84(3)^o y 87(3)^o, respectivamente. Además, la distancia interatómica M1...B1 es mayor en **2**, 2.257(4) Å, que en **3**, 2.218(4) Å, y el ángulo de enlace H200–M1–H300 es más agudo en **2**, 62(2)^o, que en **3**, 70(3)^o. Es interesante hacer notar que las distancias y ángulos de enlace experimentales asociados a las interacciones Rh1–H200–B1 y Rh1–H300–B1 en el compuesto **2** son comparables a las descritas para los compuestos **A–C** (Figura 2).^{4c,11a,11b}

Teniendo en cuenta que las diferencias entre los ángulos y distancias de enlace asociados a las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 en **2** y **3** están próximas a lo aceptado como error experimental en medidas de XRD (desviación estándar estimada) y, además, que estas pequeñas diferencias podrían estar causadas por efectos de empaquetamiento de las moléculas en estado sólido, decidimos optimizar las estructuras moleculares de estos complejos mediante cálculos DFT, ya que estos cálculos permitirían saber si las pequeñas diferencias observadas en estado sólido se mantienen en fase gas. El resultado de estos cálculos coincidió con los datos de XRD (Tablas A2 y A3 del Apéndice). Por lo tanto, las diferencias entre las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 en las moléculas **2** y **3** tienen un origen termodinámico (conducen a la estructura más estable) y no se deben a efectos de empaquetamiento ni a errores experimentales.

Para tener una visión más clara de las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1 en **2** y **3**, se analizó la densidad electrónica asociada a los enlaces de estas moléculas mediante QTAIM.¹⁵ Una selección de los datos obtenidos se representa gráficamente en la Figura 4. A su vez, la Tabla 2 contiene parámetros topológicos importantes asociados a los puntos críticos de enlace (*pce*'s) de los enlaces seleccionados. En la Figura 4 se

observa claramente que el punto crítico de anillo (*pca*) asociado al fragmento MH₂B está más próximo a H300 que a H200 y esta contingencia está más acentuada en el complejo de iridio (**3**) que en el de rodio (**2**).

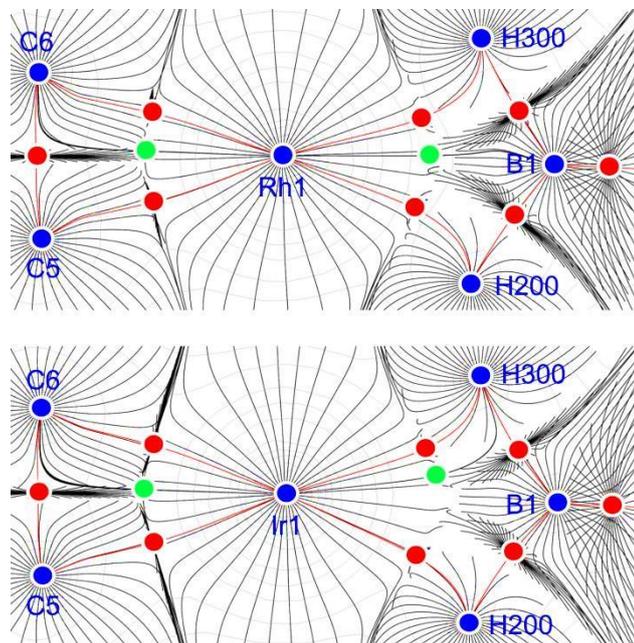


Figura 4. Trayectorias de los gradientes de carga (líneas negras) representadas sobre mapas de densidad electrónica total (líneas grises, niveles de contorno a 0.1 e Å⁻³) en el plano ecuatorial de los compuestos **2** (arriba) y **3** (abajo), mostrando las cuencas atómicas, los puntos estacionarios (círculos azules), las trayectorias de enlace (líneas rojas), los puntos críticos de enlace (*pce*'s, círculos rojos) y los puntos críticos de anillo (*pca*'s, círculos verdes).

Tabla 2. Parámetros QTAIM de enlaces en los complejos **2** y **3**

Complejo	Enlace	ρ_b (e Å ⁻³) ^a	$\nabla^2\rho_b$ (e Å ⁻⁵) ^b	ϵ_b^c
2	Rh1–C ^d	0.677	4.933	0.689
	Rh1–N2	0.662	9.652	0.174
	Rh1–H200	0.521	5.525	2.325
	Rh1–H300	0.516	5.067	3.229
	B1–H100	1.185	–7.500	0.082
	B1–H200	0.981	–4.511	0.246
	B1–H300	0.981	–4.385	0.247
3	Ir1–C ^d	0.748	4.809	0.490
	Ir1–N2	0.743	10.611	0.189
	Ir1–H200	0.601	6.210	1.745
	Ir1–H300	0.587	5.675	2.994
	B1–H100	1.197	–7.926	0.067
	B1–H200	0.948	–4.553	0.319
	B1–H300	0.953	–4.410	0.316

^aDensidad electrónica en el *pce*.

^bLaplaciana de la densidad electrónica en el *pce*.

^cElipticidad de la densidad electrónica en el *pce*.

^dValores promediados.

La interacción de un átomo metálico M con los átomos de un enlace B–H ha de situarse entre dos casos extremos, la coordinación sigma terminal (κ^1H), donde el fragmento BH está unido al metal únicamente a través del átomo de hidrógeno, y la interacción agóstica (κ^2H,B), donde el metal está unido tanto al átomo de boro como al de hidrógeno. Es interesante destacar que una publicación reciente ha determinado que, en interacciones Rh–HB, tanto la densidad electrónica (ρ_b) como la Laplaciana de la misma ($\nabla^2\rho_b$) en el *pce* del enlace Rh–H son similares en interacciones de tipo sigma terminal (κ^1H) y de tipo agóstico (κ^2H,B); sin embargo, estas últimas tienen una mayor elipticidad (ε_b) en el *pce* del enlace Rh–H que las interacciones de tipo sigma terminal.¹⁶ El único trabajo previo que proporciona estudios QTAIM para interacciones Ir–HB, solo se refiere a complejos con interacciones de tipo agóstico.¹⁷ En el caso de los compuestos **2** y **3**, la Tabla 2 muestra que la elipticidad en los *pce*'s de los enlaces M1–H200 es menor que la asociada a los enlaces M1–H300 y que esta diferencia es más pronunciada para el complejo de Ir **3** que para el complejo de Rh **2**.

Además, aunque la ausencia de un *pce* entre los átomos M y B confirma la no existencia de un enlace entre los mismos, el índice de deslocalización electrónica entre esos átomos, $\delta(M-B)$, no es despreciable para ambos compuestos, $\delta(\text{Rh1-B1}) = 0.168$, $\delta(\text{Ir1-B1}) = 0.204$. Teniendo en cuenta que el índice de deslocalización es un parámetro integral (no asociado a un *pce*) que estima el número de pares de electrones deslocalizados entre dos átomos,¹⁸ podemos concluir que existe una interacción débil entre M y B en los compuestos **2** y **3**, más débil en **2** que en **3**, que la QTAIM no reconoce propiamente como un enlace ya que no tiene asociado un camino de enlace ni un *pce*.

Por lo tanto, a pesar de que las interacciones de los dos grupos B–H del fragmento H200–B1–H300 con sus respectivos átomos metálicos en los compuestos **2** y **3** han de ser más de tipo sigma terminal (κ^1H) que de tipo agóstico (κ^2H,B), ya que el estudio QTAIM no reconoce un enlace entre los átomos M y B, (a) la asimetría entre las distancias y los ángulos de enlace asociados a las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1, (b) la deslocalización asimétrica de su *pca*, más cercano al átomo H300 que al H200, y (c) los valores de ε_b asociados a los enlace B–H, que son mayores en los

enlaces B1–H300 que en los B1–H200, confirman claramente que la interacción de los átomos involucrados en el enlace B1–H300 con el átomo metálico tiene un mayor componente de interacción agóstica (κ^2H,B) que la correspondiente al enlace B1–H200. Los datos numéricos también confirman que esta diferencia es más pronunciada en el complejo **3** que en el **2**.

Con el fin de obtener más información sobre las causas de esta asimetría estructural en los fragmentos MH_2B de **2** y **3**, estudiamos los orbitales moleculares responsables del enlace entre esos átomos mediante cálculos NBO.¹⁹ Desafortunadamente, estos cálculos fueron incapaces de encontrar diferencias significativas a nivel orbitalico entre las interacciones M1–H200–B1 y M1–H300–B1, aunque la pequeña contribución del metal a los orbitales responsables de los dos enlaces de 3-centros-2-electrones M–H–B (<12 %; Figura 5) y los bajos índices de Wiberg de las interacciones M–H (0.17 para **2** y 0.22 para **3**; Figura 5) corroboran que el metal está débilmente unido a los átomos de hidrógeno del fragmento H_2B .

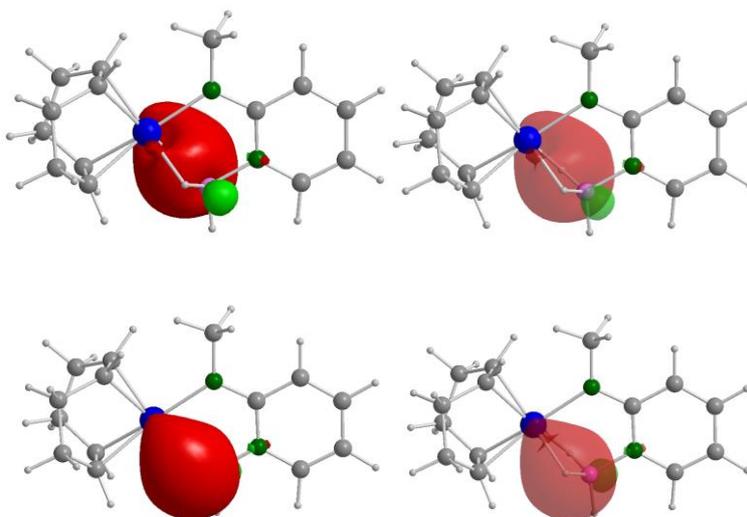


Figure 5. Vistas opaca (izda.) y transparente (dcha.) de los orbitales moleculares responsables de las interacciones de 3c-2e Ir1–H300–B1 (arriba; HOMO–11; composición: 11.7 % Ir, 41.0 % B, 47.2 % H) e Ir1–H200–B1 (abajo; HOMO–12; composición: 11.8 % Ir, 41.1 % B, 47.2 % H) en $[Ir(\kappa^3N,H,H\text{-mapy}BH_3)(cod)]$ (**3**) (cálculos NBO).

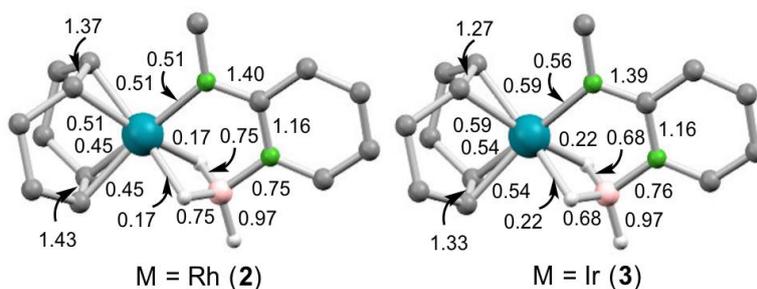


Figura 6. Índices de Wiberg de enlaces en los compuestos **2** y **3** (cálculos NBO).

2.3 Fluxionalidad del ligando cod y del grupo BH₃ en **2** y **3**

A temperatura ambiente, el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ del compuesto **2** muestra los protones vinílicos del cod como dos señales muy anchas, a δ 4.54 y 3.94, y los del grupo BH₃ como otras dos señales muy anchas, a δ 3.19 (HBH₂Rh) y -1.65 (HBH₂Rh). En el caso del compuesto **3**, los protones vinílicos del cod generan también dos señales anchas, a δ 4.31 y 3.47, pero los protones del grupo BH₃ son un triplete a δ 5.02 (1 H, HBH₂Ir) y un doblete a δ -3.34 (2 H, HBH₂Ir), con $J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz. Estos datos indican que los compuestos **2** y **3** no son rígidos en disolución a temperatura ambiente; sin embargo, mientras que los ligandos cod de los compuestos **2** y **3** y el grupo BH₃ del **2** participan en procesos fluxionales a temperatura ambiente, el grupo BH₃ del compuesto **3** es bastante rígido a esta temperatura. A 233 K, el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ del compuesto **2** muestra los protones del grupo BH₃ como un doblete de tripletes a δ 3.26 y un doblete a δ -1.63, con $J_{\text{H-Rh}} = 23.6$ Hz y $J_{\text{H-H}} = 12.5$ Hz. En cualquier caso, la asimetría de las interacciones M1-H200-B1 y M1-H300-B1 observada en estado sólido por XRD no es evidente en disolución.

Estudios de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ a temperatura variable de los compuestos **2** (Figura 7) y **3** (Figura 8) en [²H₈]-tolueno mostraron que los cuatro protones vinílicos del cod se hacen equivalentes a altas temperaturas y que lo mismo ocurre con los tres protones del grupo BH₃ (para el complejo de iridio **3**, no fue posible alcanzar la temperatura que hace equivalentes los protones del grupo BH₃). La simulación de estos espectros (análisis de anchura de bandas) permitió obtener las constantes de intercambio a cada temperatura y a partir de ellas, representando la ecuación de Eyring (Figuras A8, A10, A12 y A14 del Apéndice), se estimaron los parámetros de activación de cada uno de estos procesos dinámicos (Tabla 3). Los valores negativos y próximos a cero de las entropías de activación son consistentes con que los procesos son intramoleculares. Procesos dinámicos similares han sido observados en disolución por ^1H RMN para los grupos BH₃ de los compuestos de rodio(I) **B**^{11a} y **C**^{11c} de la Figura 2, pero esos trabajos no mencionan ningún proceso fluxional que implique al ligando cod.

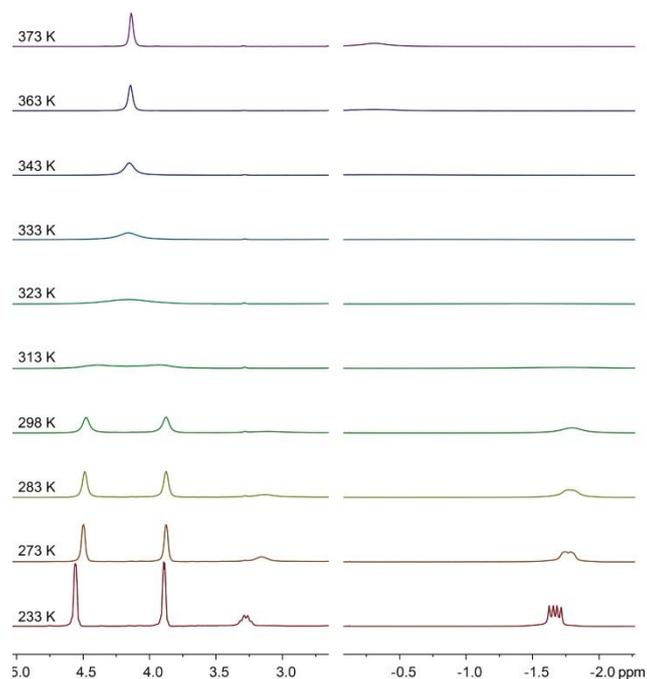


Figura 7. Regiones representativas de los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ del complejo **2** en $[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno a varias temperaturas.

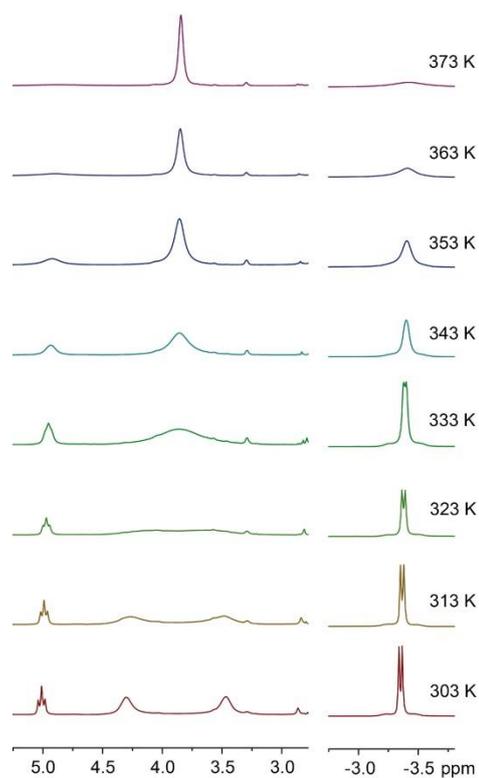


Figura 8. Regiones representativas de los espectros de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ del complejo **3** en $[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno a varias temperaturas.

Tabla 3. Parámetros de activación experimentales de los procesos fluxionales que ocurren en disolución en los complejos **2** y **3**^a

Complejo	Proceso	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger_{298}
2	rotación cod	14.1	-1.6	14.6
3	rotación cod	13.7	-3.5	14.7
2	rotación BH ₃	12.6	-4.1	13.8
3	rotación BH ₃	15.6	-4.5	16.9

^aMedidos en [2H₈]-tolueno; ΔH^\ddagger y ΔG^\ddagger en kcal mol⁻¹; ΔS^\ddagger en cal K⁻¹ mol⁻¹.

Los experimentos de RMN de ¹H{¹¹B} a temperatura variable sugieren que los procesos responsables de la fluxionalidad de los complejos **2** y **3** son una rotación del ligando cod, que hace equivalentes sus dos fragmentos olefínicos, y una rotación del grupo BH₃ en torno al enlace B–N, que intercambia las posiciones de los tres enlaces B–H. Esta propuesta se corroboró posteriormente mediante cálculos DFT, que permitieron establecer los mecanismos de estos procesos y estimar sus correspondientes parámetros de activación (Figura 9).

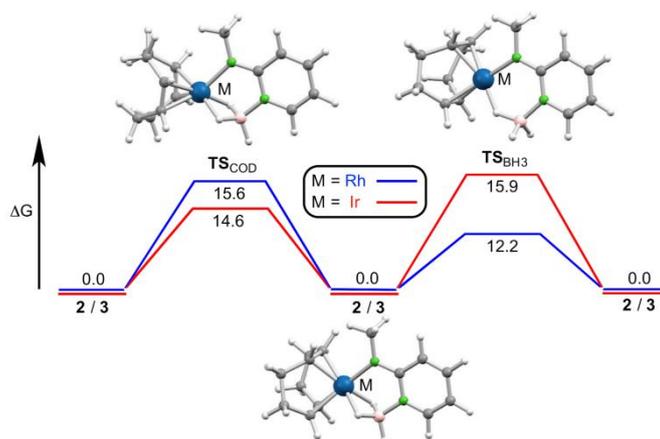


Figura 9. Mecanismos calculados (DFT) para los procesos de rotación del ligando cod y del fragmento BH₃ en los complejos **2** y **3**. Las energías de Gibbs (kcal mol⁻¹), relativas a las de **2** y **3**, se calcularon en disolución considerando tolueno como disolvente (modelo CPCM).

El mecanismo por el cual el cod rota es un proceso elemental cuyo estado de transición (TS_{COD}) es una especie con una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada distorsionada, en el que los fragmentos olefínicos del cod y los átomos de hidrógeno del fragmento quelato H₂B definen los vértices de la base y el nitrógeno del grupo amido está en el vértice apical. Las energías libres de activación calculadas, 15.6 kcal mol⁻¹ para **2** y 14.6 kcal mol⁻¹ para **3**, concuerdan bien con los valores experimentales (Tabla 3) y además son consistentes con que el intercambio ocurra fácilmente a temperatura ambiente. Las barreras de activación de estos procesos

intramoleculares son bajas probablemente porque ocurren en complejos pentacoordinados, donde un cambio de pirámide de base cuadrada a bipirámide trigonal sucede generalmente con facilidad.²⁰

El proceso de rotación del grupo BH_3 también transcurre a través de un proceso elemental. Su estado de transición (TS_{BH_3}) es una especie plano cuadrada simétrica donde el grupo BH_3 se une al centro metálico a través de un único átomo de hidrógeno. En este caso, las energías libres de activación calculadas, $12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para **2** y $16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para **3**, también concuerdan con los valores experimentales (Tabla 3) y además corroboran que el grupo BH_3 del complejo de iridio empieza a rotar a una temperatura mayor que el del complejo de rodio. El hecho de que el estado de transición plano cuadrado (TS_{BH_3}) sea menos estable para el proceso de iridio que para el de rodio sigue la pauta general de que los complejos de iridio(I) están más predispuestos a ser pentacoordinados que los complejos de rodio(I).²¹

El espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de **2** y **3** consta de un singlete ancho a $\delta -10.0$ y 0.6 , respectivamente. El espectro de **2** no muestra acoplamiento $^{11}\text{B}-^{103}\text{Rh}$. Estas señales pasan a ser un cuartete ($J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 87.4 \text{ Hz}$) y un doblete de tripletes ($J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 127$ y 67 Hz), respectivamente, en los correspondientes espectros de RMN de ^{11}B acoplado a ^1H , confirmando la fluxionalidad del grupo BH_3 en el complejo **2** y la mayor rigidez del grupo BH_3 del complejo **3** a temperatura ambiente.

3. CONCLUSIONES

Las reacciones de $[M_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) con $\text{K}[\text{mapyBH}_3]$ conducen a los complejos de geometría de bipirámide trigonal $[M(\kappa^3N,H,H\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ ($M = \text{Rh}$ (**2**), Ir (**3**)), que contienen un nuevo ligando trípode aniónico coordinado al átomo metálico a través del átomo de nitrógeno del grupo amido y de dos átomos de hidrógeno del grupo BH_3 .

Estudios de XRD y de QTAIM han revelado que las características electrónicas y estructurales de las dos interacciones $M\text{-H-B}$ son diferentes en los dos complejos, siendo esta diferencia mayor en **3** que en **2**. De hecho, mientras que las dos interacciones BH-M son más κ^1H (coordinación terminal sigma del enlace B-H) que κ^2H,B (coordinación de tipo agóstico del enlace B-H), una de ellas es más agóstica que la otra y esta diferencia es más evidente en el complejo de iridio que en el de rodio. El origen de la asimetría es termodinámico (no está relacionada con efectos de empaquetamiento en estado sólido), cálculos DFT han demostrado que la estructura más estable de estos compuestos implica una coordinación asimétrica del fragmento H_2B .

Ambos compuestos son fluxionales en disolución a temperatura ambiente y a temperaturas superiores. Estudios DFT y de RMN a temperatura variable han determinado que el ligando cod rota intercambiando sus dos fragmentos olefínicos y que el grupo BH_3 rota en torno al enlace B-N equilibrando sus tres enlaces B-H . Mientras que la rotación del cod transcurre a través de un estado de transición de pirámide de base cuadrada y tiene una energía de activación similar para **2** y para **3**, la barrera de rotación para el grupo BH_3 es más alta en el complejo de iridio que en el de rodio debido a que tiene lugar a través de un estado de transición de geometría plano cuadrada y los complejos de iridio(I) tienen una mayor predisposición a ser pentacoordinados que los complejos de rodio (I).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Consideraciones generales

Todos los disolventes utilizados fueron secados y destilados bajo atmósfera de argón antes de ser usados. Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, utilizando técnicas de caja seca y/o Schlenk-línea de vacío. Los productos de reacción se secaron a vacío durante varias horas antes de ser pesados y analizados. Los dímeros $[M_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ ($M = \text{Rh},^{22} \text{Ir}^{23}$) se prepararon siguiendo los procedimientos descritos en la literatura. Los demás reactivos se obtuvieron de proveedores comerciales. Los espectros de RMN se registraron en un equipo Bruker NAV-400, tomando como referencia la señal residual prótica del disolvente utilizado para espectros de ^1H [$\delta(\text{C}_6\text{HD}_5) = 7.16$ ppm], la propia del disolvente para espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [$\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.1$ ppm; $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3) = 20.43$ ppm], y una referencia externa de $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ para espectros de ^{11}B [$\delta = 0.00$ ppm]. Los análisis de anchura de línea por simulación de espectros se desarrollaron con DNMR3,²⁴ trabajando dentro del programa SPINWORKS.²⁵ Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron con un espectrómetro de masas Bruker Impact II operando en el modo positivo ESI-Q-ToF.

4.2. Preparación y caracterización de los compuestos 1–3

HmapyBH₃ (1): Una disolución de BH_3 en THF (1.2 mL, 1 M en THF, 1.2 mmol) se adicionó a una disolución de 2-(metilamino)piridina (102 μL , 1.0 mmol) en tolueno (1.5 mL) a -78 °C. La disolución incolora inicial se transformó en una disolución amarilla clara. La mezcla se agitó durante 1 h a -78 °C. Los disolventes de la mezcla de reacción se eliminaron a vacío, obteniéndose el compuesto **1** como un sólido blanco que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío (110 mg, 91%).

(+)-ESI HRMS: m/z 145.091045 [$M + \text{Na}$]⁺

RMN de ^1H ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 400.54 MHz, 298 K): δ 8.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1 H, CH), 6.71 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1 H, CH), 6.24 (s, a, 1 H, NH), 5.82 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1 H, CH), 5.61 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1 H, CH), 3.11 (a q, $J_{\text{H-11B}} = 96$ Hz, 3 H, BH_3), 1.90 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.2$ Hz, 3 H, Me) ppm; el cuatriplete ancho a 3.11 ppm colapsa en un singlete en el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 75.48 MHz, 293 K): δ 155.5 (C), 146.3 (CH), 139.0 (CH), 110.7 (CH), 106.1 (CH), 28.0 (Me) ppm.

RMN de ^{11}B ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 128.51 MHz, 298 K): δ -16.1 (q, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 95$ Hz) ppm; esta señal colapsa en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

[Rh($\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}$ -mapyBH $_3$)(cod)] (2): K[N(SiMe $_3$) $_2$] (0.4 mL, 0.5 M en tolueno, 0.20 mmol) se añadió sobre una disolución de HmapyBH $_3$ (19 mg, 0.16 mmol) en tolueno (7 mL). La suspensión amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, se añadió [Rh $_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$] (39 mg, 0.08 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. La suspensión amarilla inicial se transformó en una suspensión naranja, que se filtró desechando el sólido (KCl). El disolvente del filtrado se eliminó a vacío, dando lugar a un sólido naranja que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío, correspondiente al compuesto **2** (41 mg, 77 %).

(+)-ESI HRMS: m/z 333.099330 [$M + \text{H}$] $^+$

RMN de ^1H ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 400.54 MHz, 298 K): δ 7.73 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CH de mapy), 6.74 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CH de mapy), 6.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CH de mapy), 5.75 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CH de mapy), 4.54 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 3.94 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 3.19 (m, HBH $_2$), 2.47 (s, 3 H, Me), 2.74–1.59 (m, 8 H, 4 CH $_2$ de cod), -1.65 (s, ma, 2 H, HBH $_2$) ppm; la señal muy ancha a -1.65 ppm colapsa en un singlete en el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 75.48 MHz, 300 K): δ 162.6 (C de mapy), 143.3 (CH de mapy), 134.8 (CH de mapy), 109.1 (CH de mapy), 105.9 (CH de mapy), 75.1 (2 CH de cod), 72.07 (2 CH de cod), 34.93 (Me), 31.89 (2 CH $_2$ de cod), 30.17 (2 CH $_2$ de cod) ppm.

RMN de ^{11}B ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 128.51 MHz, 298 K): δ -10.01 (q, $J_{\text{H-}^{11}\text{B}} = 87.4$ Hz, BH $_3$) ppm; esta señal colapsa en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

[Ir($\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}$ -mapyBH $_3$)(cod)] (3): K[N(SiMe $_3$) $_2$] (0.2 mL, 0.5 M en tolueno, 0.10 mmol) se añadió a una disolución de HmapyBH $_3$ (12 mg, 0.10 mmol) en tolueno (5 mL). La suspensión amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, se añadió [Ir $_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{cod})_2$] (33 mg, 0.05 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. La suspensión amarilla inicial se transformó en una suspensión marrón clara, que se filtró desechando el sólido (KCl). El disolvente del filtrado se eliminó a vacío, precipitando un sólido marrón claro que se

lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío, correspondiente al compuesto **3** (37 mg, 88%).

(+)-ESI HRMS: m/z 421.141629 $[M]^+$.

RMN de ^1H ($[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno, 400.54 MHz, 298 K): δ 7.64 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH), 6.69 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH), 6.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH), 5.77 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 1 H, CH), 5.02 (q, a, $J_{\text{H-11B}} = 127$ Hz, 1 H, HBH_2), 4.31 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 3.47 (s, a, 2 H, 2 CH de cod), 2.61 (s, 3 H, Me), 2.53–1.78 (m, 8 H, 4 CH_2 de cod), –3.34 (q, a, $J_{\text{H-11B}} = 67$ Hz, 2 H, HBH_2) ppm; los cuatripletos anchos a 5.02 y –3.34 ppm se transforman en un triplete ($J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz) y un doblete ($J_{\text{H-H}} = 11.3$ Hz), respectivamente, en el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno, 100.72 MHz, 298 K): δ 164.1 (C de mapy), 143.1 (CH de mapy), 135.1 (CH de mapy), 109.4 (CH de mapy), 106.7 (CH de mapy), 59.1 (2 CH de cod), 53.2 (2 CH de cod), 34.34 (Me), 32.9 (2 CH_2 de cod), 31.0 (2 CH_2 de cod) ppm.

RMN de ^{11}B ($[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno, 128.51 MHz, 298 K): δ 0.6 (dt, $J_{\text{H-11B}} = 127$ y 67 Hz, BH_3); esta señal colapsa en un singlete en el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$.

4.3 Difracción de Rayos-X

Los cristales de **2** y **3** fueron analizados por difracción de rayos-X. Una selección de datos cristalográficos y de refinamiento se recoge en la Tabla A1 del Apéndice de esta memoria. La toma de datos se realizó en un difractor Oxford Diffraction Xcalibur Onyx Nova. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando el algoritmo SCALE3 ABSPACK implementado en el programa CrysAlisPro RED.²⁶ Las estructuras se resolvieron utilizando SIR-97.²⁷ Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con SHELXL.²⁸ Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de **2** y los correspondientes a la parte del grupo BH_3 de **3** se localizaron en mapas de Fourier y fueron refinados libremente. El resto de átomos de hidrógeno de **3** se fijaron en posiciones calculadas sobre sus átomos padre. El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.²⁹ Las estructuras moleculares se dibujaron con X-SEED.³⁰

4.4 Cálculos QTAIM

Las estructuras de **2** y **3** se optimizaron inicialmente con funciones de onda relativistas utilizando el hamiltoniano escalar ZORA, el funcional de densidad PW91, y la base relativista QZ4P (para todos los átomos),³¹ todos ellos implementados en el paquete de programas ADF2012.³² Para los cálculos de estructuras electrónicas (en “single point calculations”), se utilizó un hamiltoniano relativista de cuatro componentes, que incluye términos de spin-orbita en simetría de doble grupo, el funcional de densidad híbrido B1PW91 y la base QZ4P. Las funciones de onda obtenidas para el estado electrónico fundamental, que resultó ser el estable, se utilizaron para los cálculos QTAIM, que se llevaron a cabo mediante los programas AIMAll,³³ AIM2000,³⁴ y DGrid³⁵. La precisión de las propiedades locales fue de 1.0×10^{-10} (a partir del gradiente de densidad electrónica en los *pce*'s), mientras que para las propiedades integrales se situó finalmente en 1.0×10^{-4} (a partir de la Laplaciana de la densidad electrónica integrada).

4.5 Cálculos DFT, NBO y Mecanísticos

Para estos estudios, los cálculos DFT se realizaron utilizando la función wB97XD,³⁶ que incluye la segunda generación de la corrección de la dispersión-interacción de Grimme,³⁷ y corrección de los efectos de interacciones de alto rango. Esta función reproduce fielmente la geometría de coordinación de compuestos de metales de transición y también corrige la sobreestimación sistemática de las distancias de no enlace que producen todas las funciones de densidad que no incluyen estimaciones de dispersión. Para los átomos de Rh³⁸ e Ir³⁹ se utilizaron los potenciales de núcleo efectivos relativistas de Stuttgart-Dresden y sus bases asociadas (SDD). La base utilizada para los demás átomos fue la cc-pVTZ.⁴⁰ Todos los puntos estacionarios fueron optimizados en fase gas y confirmados como de mínimos o estados de transición mediante cálculos analíticos de frecuencias. Las energías electrónicas de las estructuras optimizadas se usaron para calcular las energías corregidas en punto cero y las contribuciones entálpicas y entrópicas vía cálculos de frecuencia vibracional. Las energías libres de solvatación se obtuvieron usando el modelo estándar de solvatación continua (CPCM).⁴¹ Todas las energías de Gibbs fueron calculadas a 298.15 K y 1.0 atm. Todos los cálculos se realizaron con Gaussian09⁴².

5. REFERENCIAS

- (1) (a) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124. (b) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293. (c) Marder, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118. (d) Stephens, F. H.; Pons, V.; Baker, R. T. *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- (2) (a) Leitao, E. M.; Jurca, T.; Manners, I. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 817–829. (b) Clark, T. J.; Lee, K.; Manners, I. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8634–8648. (c) Johnson, H. C.; Hooper, T. N.; Weller, A. S. *Top. Organomet. Chem.* **2015**, *49*, 153–220.
- (3) Johnson, H. C.; Hooper, T. N.; Weller, A. S. in *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*; vol. 49; Fernández, E., Whiting, A., Eds.; Springer International Publishing: New York City, NY, 2015, pp. 153–220.
- (4) (a) Lunsford, A. M.; Blank, J. H.; Moncho, S.; Haas, S. C.; Muhammad, S.; Brohers, E. N.; Darensbourg, M. Y.; Bengali, A. A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 964–973. (b) Nako, A. E.; White, A. J. P.; Crimmin, M. R. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12530–12534. (c) Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6875–6878.
- (5) (a) Vance, J. R.; Schäfer, A.; Robertson, A. P. M.; Lee, K.; Turner, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064. (b) Marziale, A. N.; Friedrich, A.; Klopsch, I.; Drees, M.; Celinski, V. R.; Schmedt auf der Günne, J.; Schneider, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13342–13355. (c) Chaplin, A. B.; Weller, A. S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1111–1121. (d) Stevens, C. J.; Dallanegra, R.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S.; Macgregor, S. A.; Ward, B.; McKay, D.; Alcaraz, G.; Sabo-Etienne, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3011–3020. (e) Sewell, L. J.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3598–3610. (f) Johnson, H. C.; Leitao, E. M.; Whittell, G. R.; Manners, I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078–9093.
- (6) (a) Wolstenholme, D. J.; Traboulee, K. T.; Decken, A.; McGrady, G. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5769–5772. (b) Alcaraz, G.; Chaplin, A. B.; Stevens, C. J.; Clot, E.; Vendier, L.; Weller, A. S.; Sabo-Etienne, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5591–5595. (c) Vidovic, D.; Addy, D. A.; Krämer, T.; McGrady, J.; Aldridge, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8494–8497. (d) Drover, M. W.; Bowes, E. G.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S. *Chem. Eur. J.* **2016**, *20*, 6793–6797. (e) Johnson, H. C.; Robertson, A. P. M.; Chaplin, A. B.; Sewell, L. J.; Thompson, A. L.; Haddow, M. F.; Manners, I.; Weller, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11076–11079.

- (7) (a) Shimoi, M.; Nagai, S. I.; Ichikawa, M.; Kawano, Y.; Katoh, K.; Uruichi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11704–11712. (b) Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes*; Springer: New York City, NY, 2001. (c) Alcaraz, G.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179.
- (8) Ramalakshmi, R.; Saha, K.; Roy, D. K.; Varghese, B.; Phukan, A. K.; Gosh, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17191–17195.
- (9) Huang, Y.; Stephan, D. W. *Organometallics* **1995**, *14*, 2835–2842.
- (10) (a) van Dijkman, T. F.; de Bruijn, H. M.; Siegler, M. A.; Bouwman, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5387–5394. (b) Dias, H. V. R.; Lu, H. L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2246–2248. (c) Dias, H. V. R.; Lu, H. L.; Gordon, J. D.; Jin, W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3935–3941.
- (11) (a) Nguyen, D. H.; Lauréano, H.; Jugé, S.; Kalck, P.; Daran, J.-C.; Coppel, Y.; Urrutigoiti, M.; Gouygou, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 6288–6292. (b) Ingleson, M.; Patmore, N. J.; Ruggiero, G. D.; Frost, C. G.; Mahon, M. F.; Willis, M. C.; Weller, A. S. *Organometallics* **2001**, *20*, 4434–4436. (c) Merle, N.; Frost, C. G.; Kociok-Köhn, G.; Willis, M. C.; Weller, A. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4068–4073. (d) Merle, N.; Kociok-Köhn, G.; Mahon, M. F.; Frost, C. G.; Ruggiero, G. D.; Weller, A. S. Willis, M. C. *Dalton Trans.* **2004**, 3883–3892. (e) Volkov, O.; Macías, R.; Rath, N. P.; Barton, L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5837–5843.
- (12) (a) Drover, M. W.; Schafer, L. L.; Love, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3181–3186. (b) Roy, D. K.; Borthakur, R.; Bhattacharyya, S.; Ramkumar, V.; Gosh, S. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 799–800, 132–137. (c) Rankin, M. A.; Hesp, K. D.; Schatte, G.; McDonald, R.; Stradiotto, M. *Dalton Trans.* **2009**, 4756–4765. (d) Stahl, T.; Müther, K.; Ohki, Y.; Tatsumi, K.; Oestreich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981. (e) Figueroa, J. S.; Melnick, J. G.; Parkin, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7056–7058. (f) Gloaguen, Y.; Alcaraz, G.; Pecharman, A.-F.; Clot, E.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2964–2968. (g) Gloaguen, Y.; Alcaraz, G.; Petit, A. S.; Clot, E.; Coppel, Y.; Vendier, L.; Sabo-Etienne, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17232–17238. (h) Cassen, A.; Gloaguen, Y.; Vendier, L.; Duhayon, C.; Poblador-Bahamonde, A.; Raynaud, C.; Clot, E.; Alcaraz, G.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7569–7573. (i) Ganguly, G.; Malakar, T.; Paul, A. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2754. (j) Lin, T.-P.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13672–13683. (k) Drover, M. W.; Bowes, E. G.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6793–6797. (l) Drover, M. W.; Johnson, H. C.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S. *Organometallics* **2015**, *34*, 3849–

3856. (l) Merle, N.; Frost, C. G.; Kociok-Köhn, G.; Willis, M. C.; Weller, A. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2829–2834.
- (13) (a) May, C. E.; Niedenzu, K. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1977**, *7*, 509–517. (b) Foret, C. J.; Chiusano, M. A.; O'Brien, J. O.; Martin, D. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 165–169.
- (14) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; 2nd ed.; Prentice Hall: Harlow, UK, 2004.
- (15) (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1990. (b) Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules, an Introduction*; Prentice Hall: Harlow, UK, 2000. (c) *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Matta, C. F.; Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- (16) Kumar, A.; Beattie, N. A.; Pike, S. D.; MacGregor, S. A.; Weller, A. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6651–6656.
- (17) Drover, M. W.; Bowes, e. G.; Schafer, L. L.; Love, J. A.; Weller, A. S. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6793–6797.
- (18) Ver por ejemplo: (a) Gatti, C. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 339–457. (b) Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 383–412. (c) Farrugia, L. J.; Evans, C.; Senn, H. M.; Aänninen, M. M.; Sillanpää, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 2559–2570. (d) Van der Maelen, J. F.; Cabeza, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 64. (e) Van der Maelen, J. F.; Cabeza, J. A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7384–7391. (f) Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S.; Cabeza, J. A. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *968*, 55–63. (g) Cabeza, J. A.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 3666–3672.
- (19) Glendening, E.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. *Natural Bond Orbital*; versión 6.0; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2013.
- (20) Shapley, J. R.; Osborn, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 305–312.
- (21) White, C. *Organometallic Compounds of Cobalt, Rhodium, and Iridium*; Springer: Berlin, Germany, 1998.

- (22) Giordano, G.; Crabtree, R. H.; Heintz, R. M.; Forster, D.; Morris, D. E. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 88–90.
- (23) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V.; Cushing, M. A. *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18–20.
- (24) Binsch, G.; Kleier, D. A. *DNMR3*; SERC NMR Program Library; Daresbury, UK, 1977. (b) Tattershall, B.W. *DNM3RUN and N3PLOT for Windows*; Newcastle University: Newcastle, UK, 2007.
- (25) Marat, K. *SPINWORKS*; versión 4.2.0; University of Manitoba: Winnipeg, Canada, 2015
- (26) *CrysAlisPro RED*, versión 1.171.37.35; Oxford Diffraction Ltd.: Oxford, UK, 2014.
- (27) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Casciarano, G. L.; Giacovazzo, Guagliardi, A., Moliterni, A. G. C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- (28) *SHELXL-2014*: Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (29) *WINGX*, versión 1.80.05; Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- (30) *X-SEED*: Barbour, L. J. *J. Supramol. Chem.* **2001**, *1*, 189–191.
- (31) Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- (32) Baerends, E. J. et al. *ADF2012*; revisión 01d; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2012.
- (33) Keith, T. A. *AIMAll*; versión 15.09.27; TK Gristmill Software: Overland Park, KS, 2015.
- (34) *AIM2000*: Biegler-König, F.; Schönbohm, J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489–1494.
- (35) Kohout, M. *DGrid*; versión 4.6; Max Planck Institute for Physical Chemistry of Solids: Dresden, Germany, 2011.
- (36) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- (37) (a) Ehrlich, S.; Moellmann, J.; Grimme, S. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 916–926. (b) Grimme, S. *Comp. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228. (c) Schwabe, T.; Grimme, S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 569–579.
- (38) Peterson, K.A.; Figgen, D.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.

- (39) Figgen, D.; Peterson, K. A.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108.
- (40) Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.
- (41) (a) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001. (b) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- (42) Frisch, M. J. et al. *Gaussian 09*; revisión A.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

6. APÉNDICE

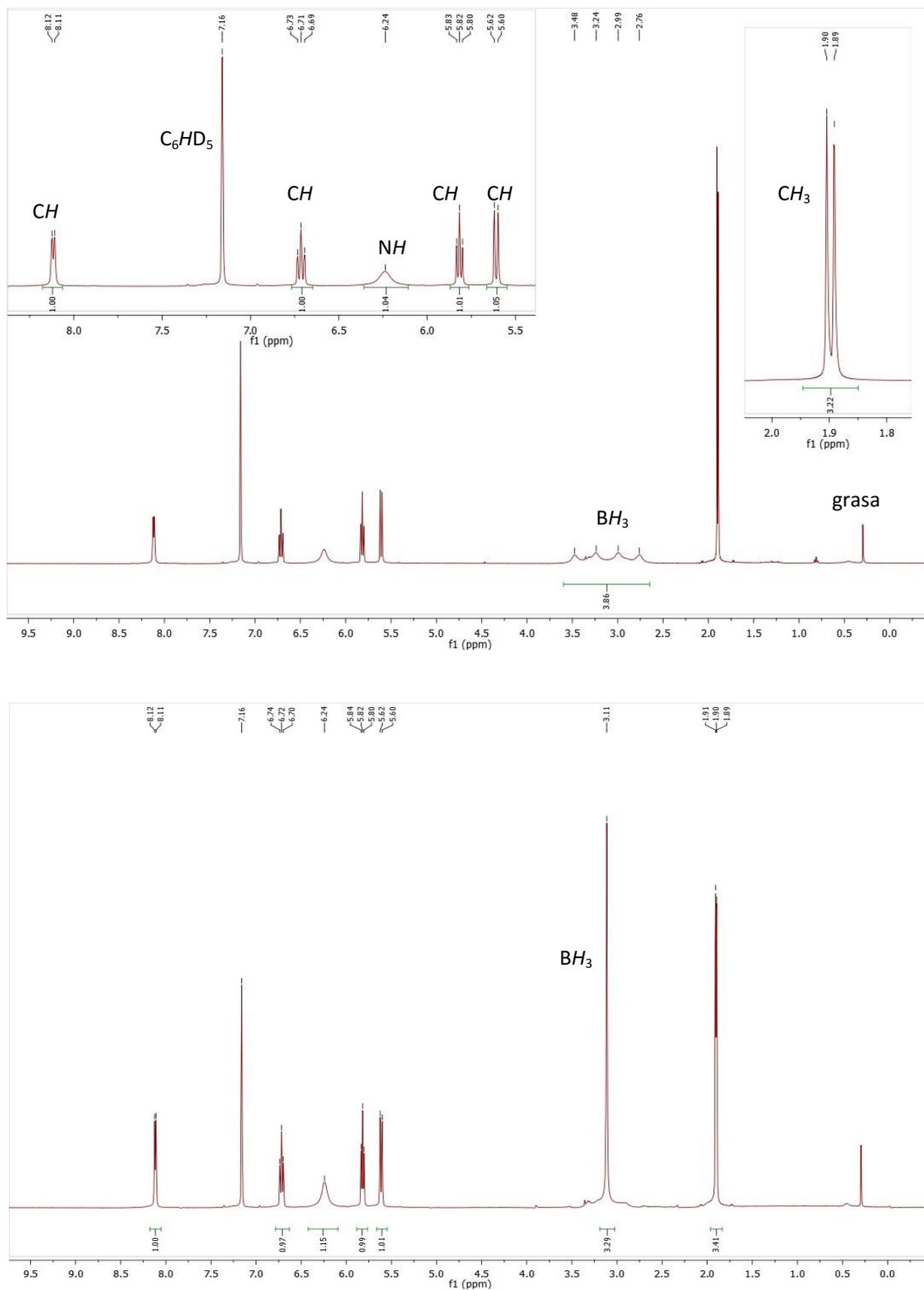


Figura A1. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de HmapyBH_3 (**1**) ($[\text{D}_6]\text{-C}_6\text{H}_6$), 298 K, 400.54 MHz).

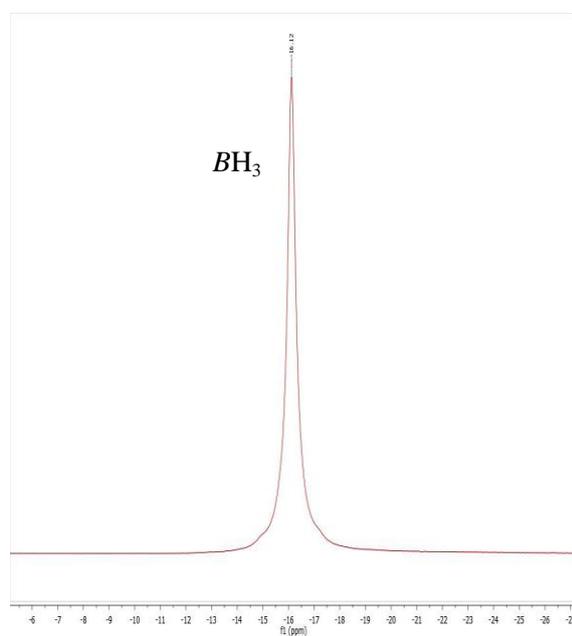
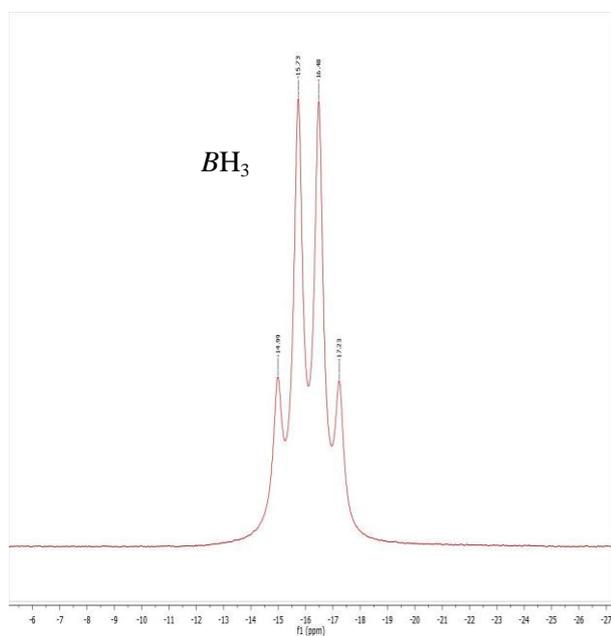
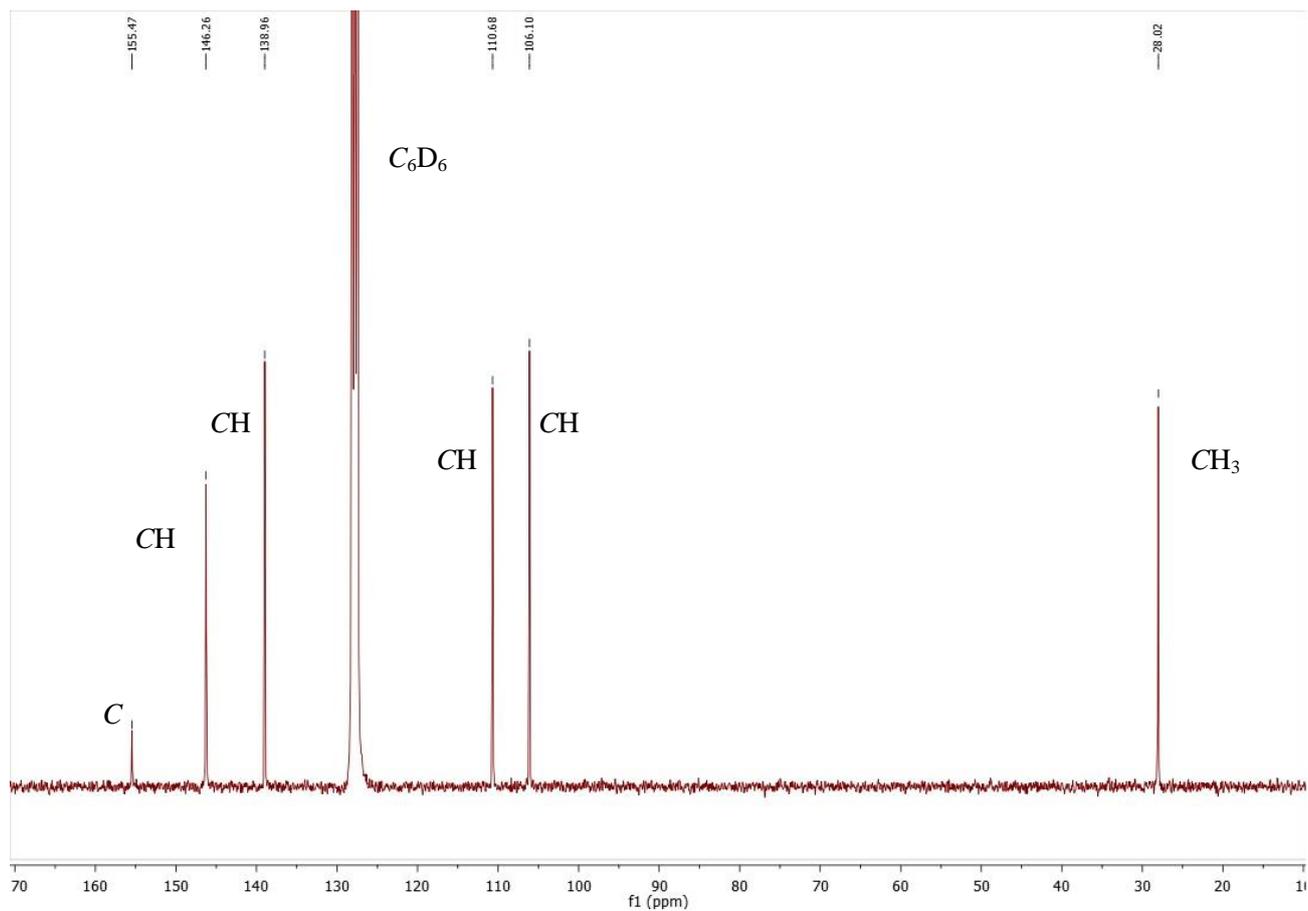


Figura A2. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.72 MHz), ^{11}B (abajo izda., 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo dcha., 128.51 MHz) de HmapyBH_3 (**1**) ($^{12}\text{H}_6$]-benceno, 298 K).

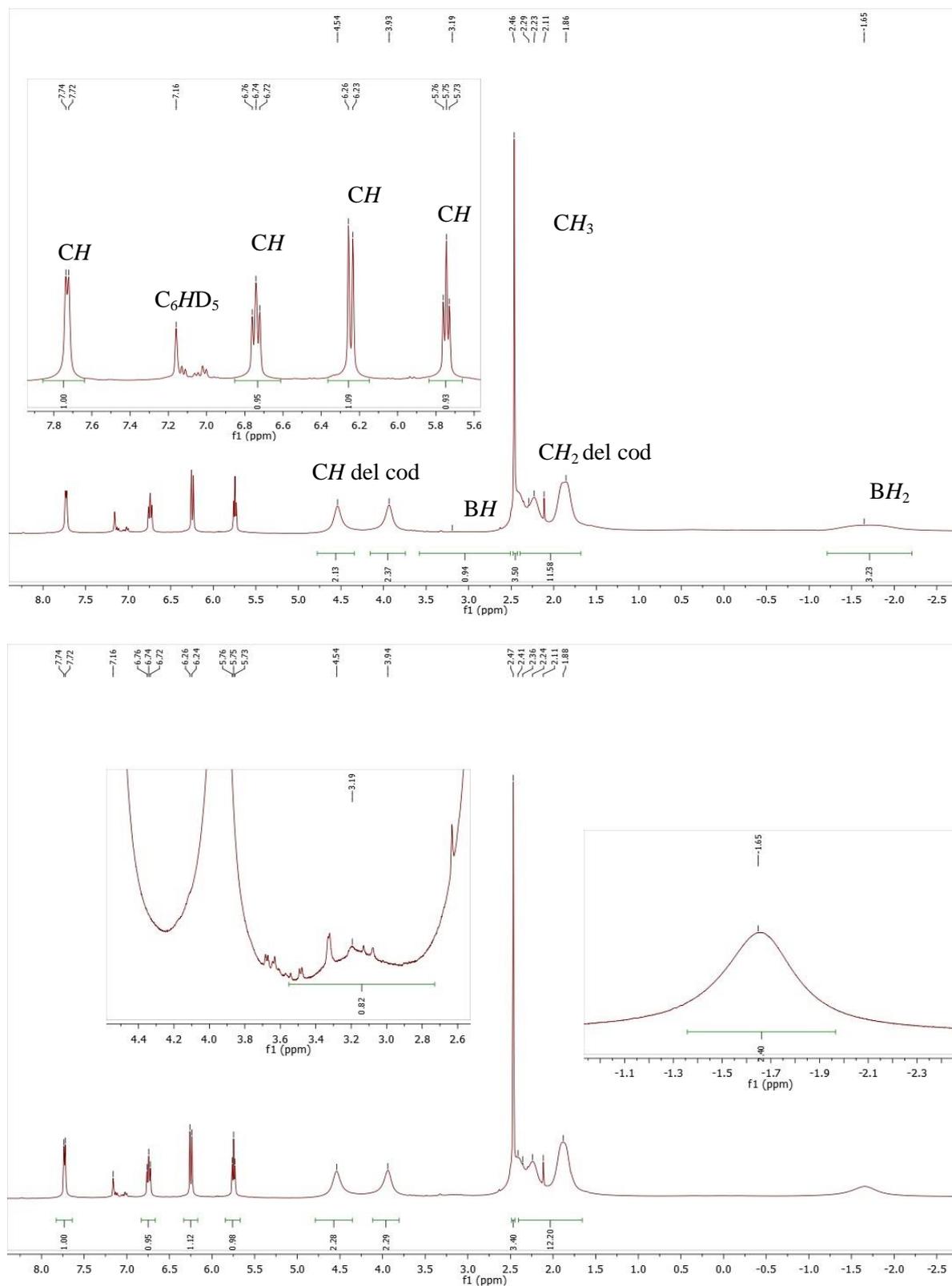


Figura A3. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) ($[\text{C}_6\text{H}_6]$ -benceno, 298 K, 400.54 MHz).

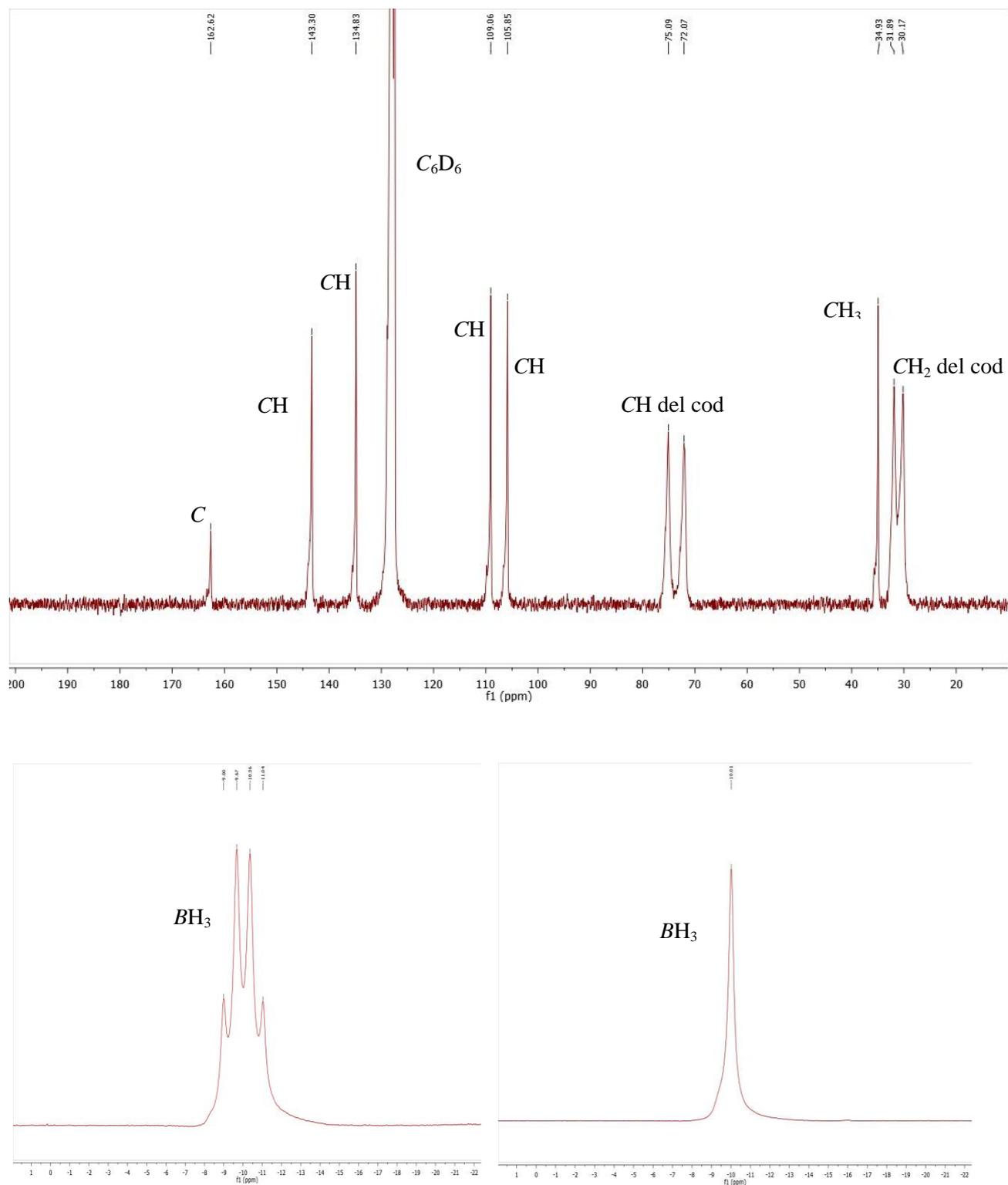


Figura A4. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.72 MHz), ^{11}B (abajo izda., 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo dcha., 128.51 MHz) $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) ($[\text{}^2\text{H}_6]$ -benceno, 298 K).

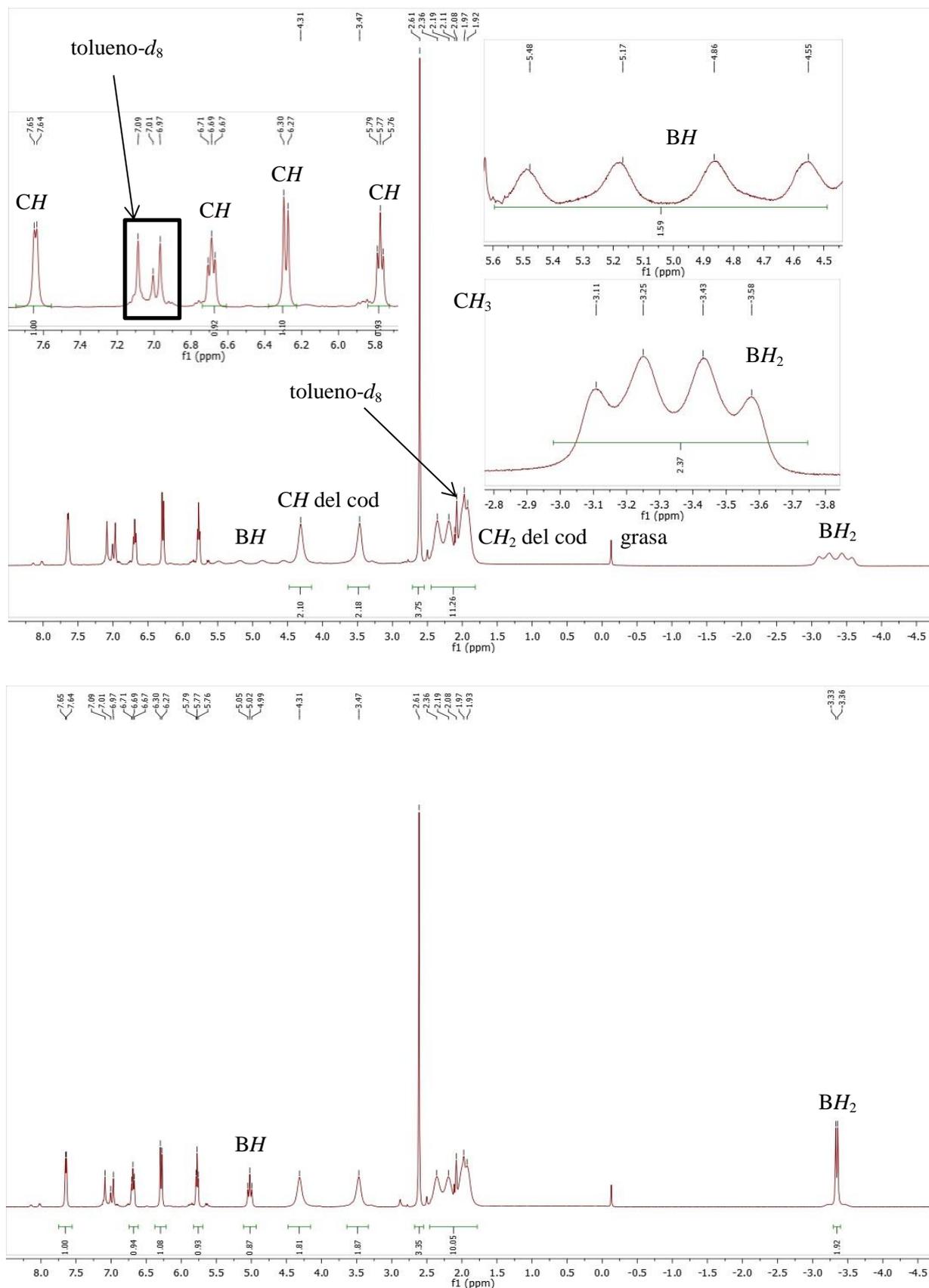


Figura A5. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ (abajo) de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**3**) ($[\text{D}_8]\text{-toluene}$, 298 K, 400.54 MHz).

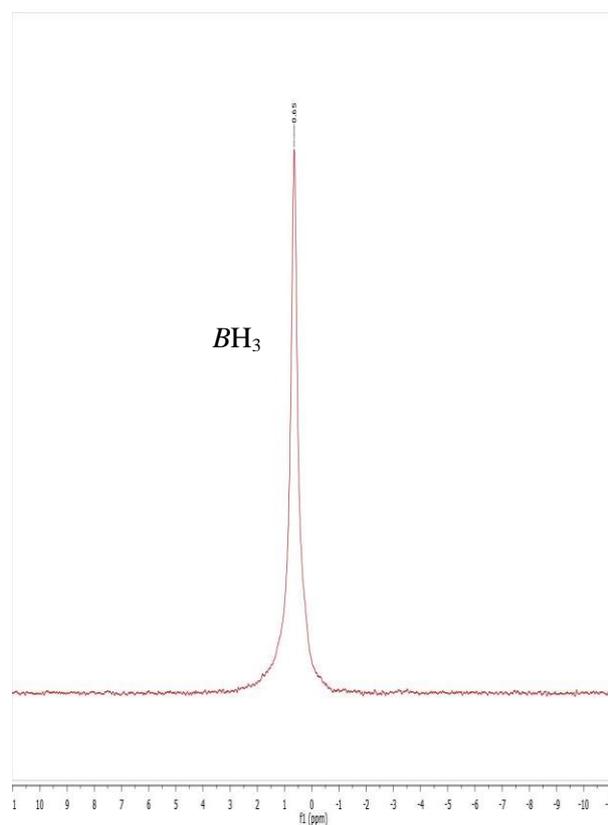
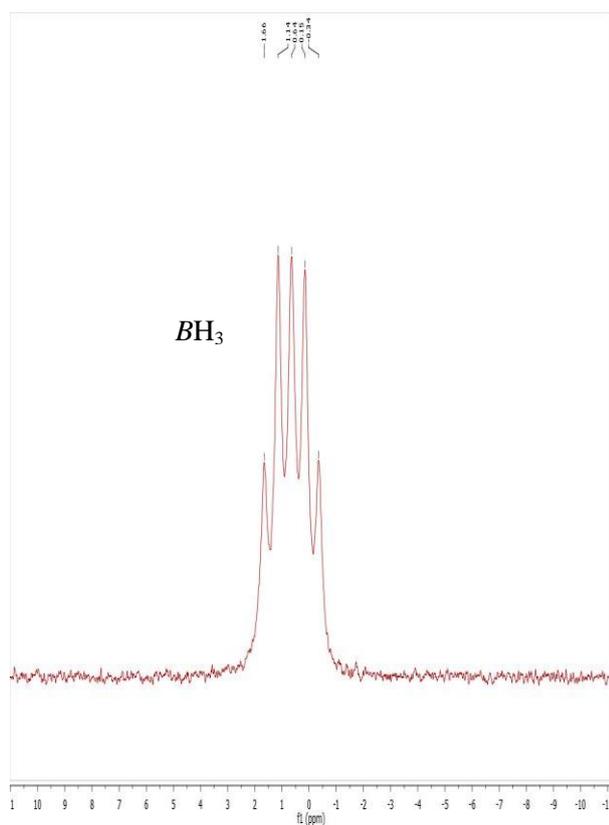
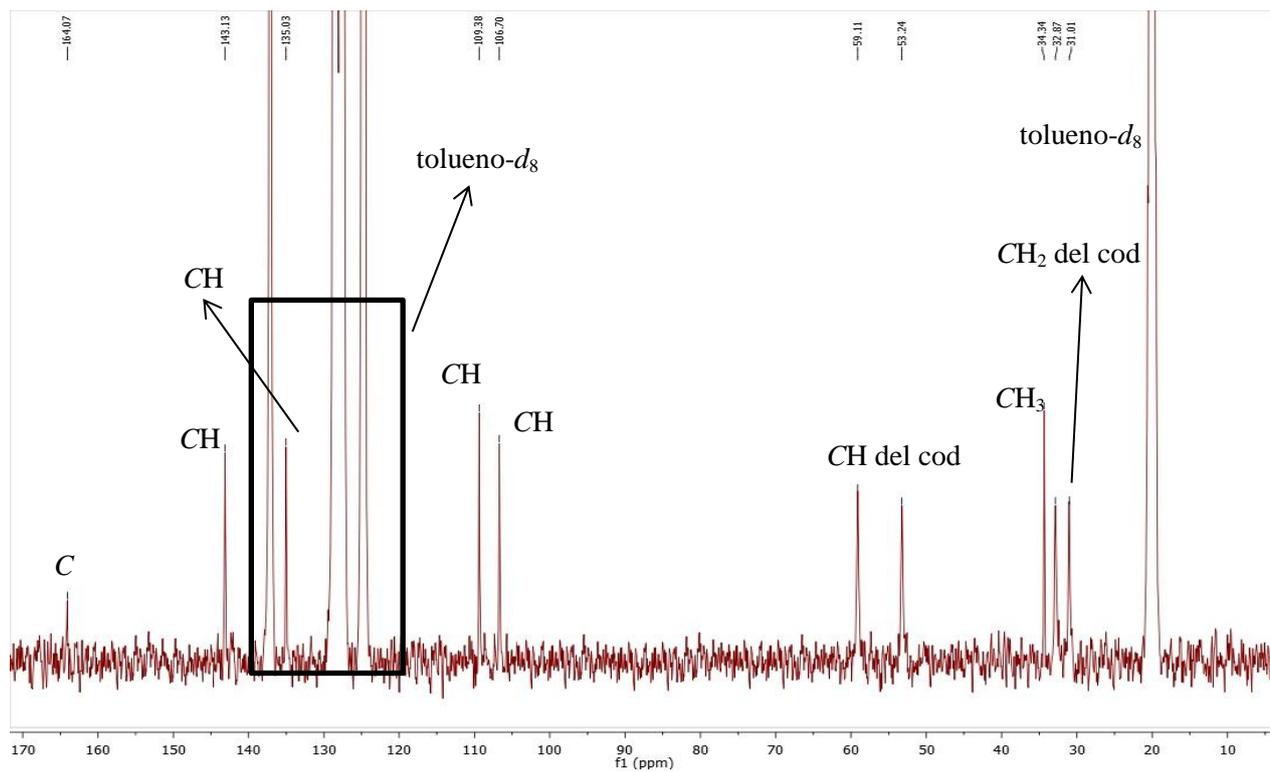


Figura A6. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (arriba, 100.72 MHz), ^{11}B (abajo izda., 128.51 MHz) y $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (abajo dcha., 128.51 MHz) de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**3**) ($[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno, 298 K).

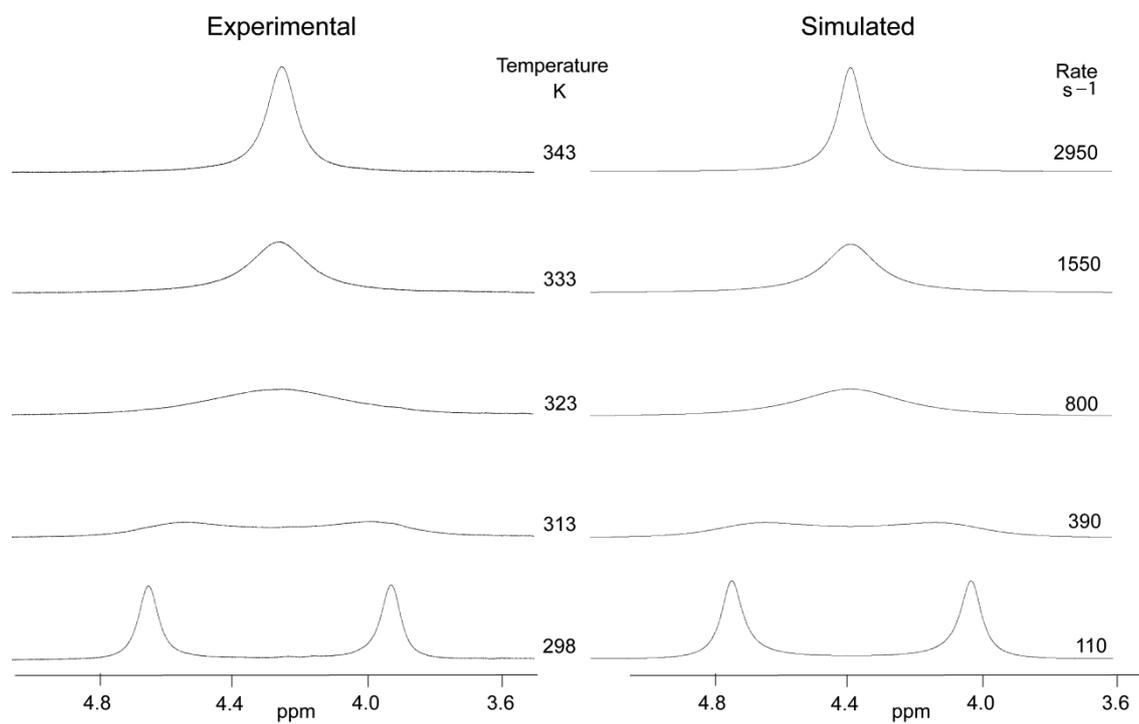
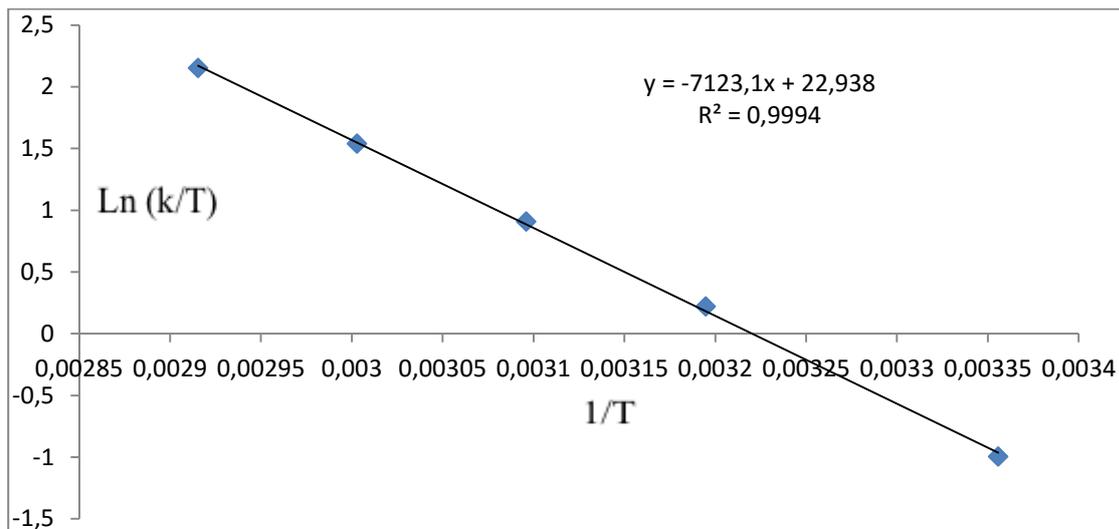


Figura A7. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izda.) y simuladas (dcha.) de los protones olefínicos del ligando cod de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) a diferentes temperaturas en ($^2\text{H}_8$)-tolueno, 400.54 MHz.

T	1/T	k	k/T	Ln (k/T)	Ln k
298	0.003356	110	0.369128	0.996613	4.700480
313	0.003195	390	1.24601	0.219944	5.966147
323	0.003096	800	2.476780	0.906959	6.684612
333	0.003003	1550	4.654655	1.53787	7.34601
343	0.002916	2950	8.60058	2.151830	7.989560



$$\Delta H^\ddagger = 14.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -1.6 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 14.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A8. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del ligando cod de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN -TV de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$).

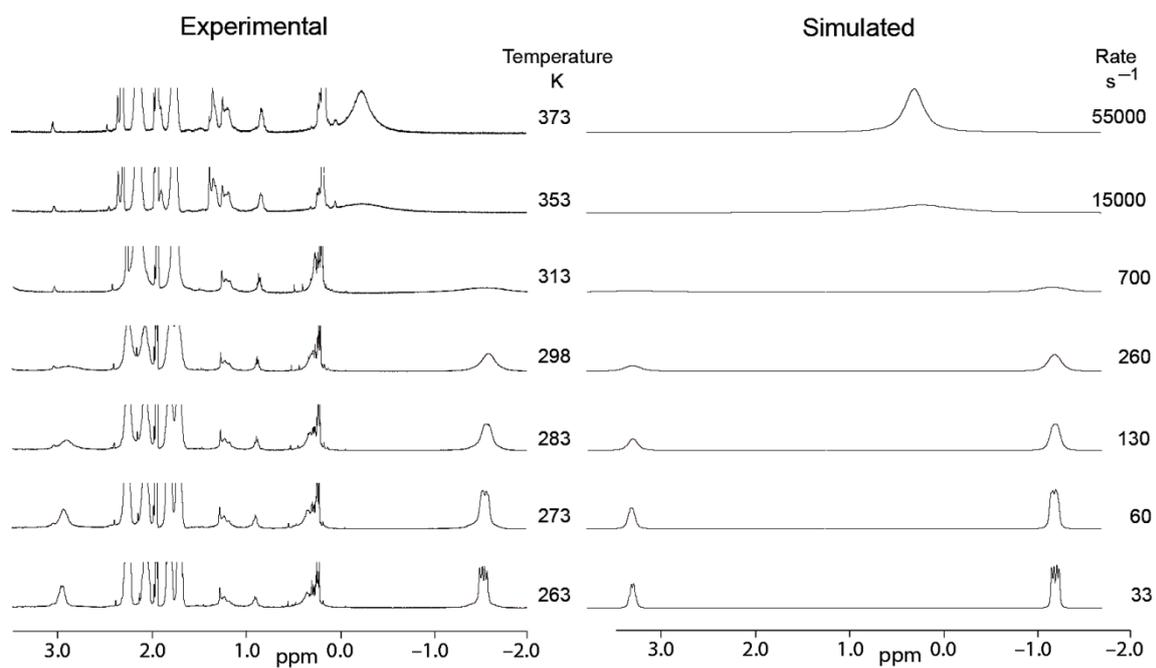
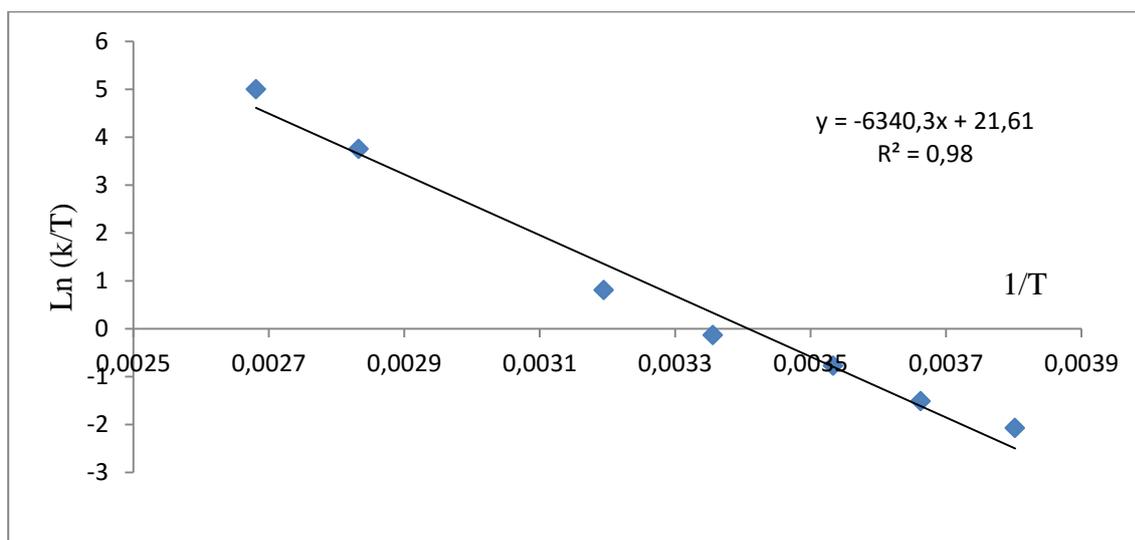


Figura A9. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izda.) y simuladas (dcha.) de los protones del grupo BH_3 de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) a diferentes temperaturas en ($^{12}\text{H}_8$)-tolueno, 400.54 MHz).

T (K)	1/T	k	k/T	Ln k/T	Ln k
263	0.003802281	33	0.125475285	-2.07564647	3.496507561
273	0.003663004	60	0.219780220	-1.51512723	4.094344562
283	0.003533569	130	0.459363958	-0.77791244	4.867534450
298	0.003355705	260	0.872483221	-0.13641185	5.560681631
313	0.003194888	700	2.236421725	0.80487714	6.551080335
353	0.002832861	15000	42.49291785	3.74933742	9.615805480
373	0.002680965	55000	147.4530831	4.993510045	10.91508846



$$\Delta H^\ddagger = 12.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -4.1 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 13.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A10. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del grupo BH₃ de [Rh(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (2) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN-TV de ¹H{¹¹B}).

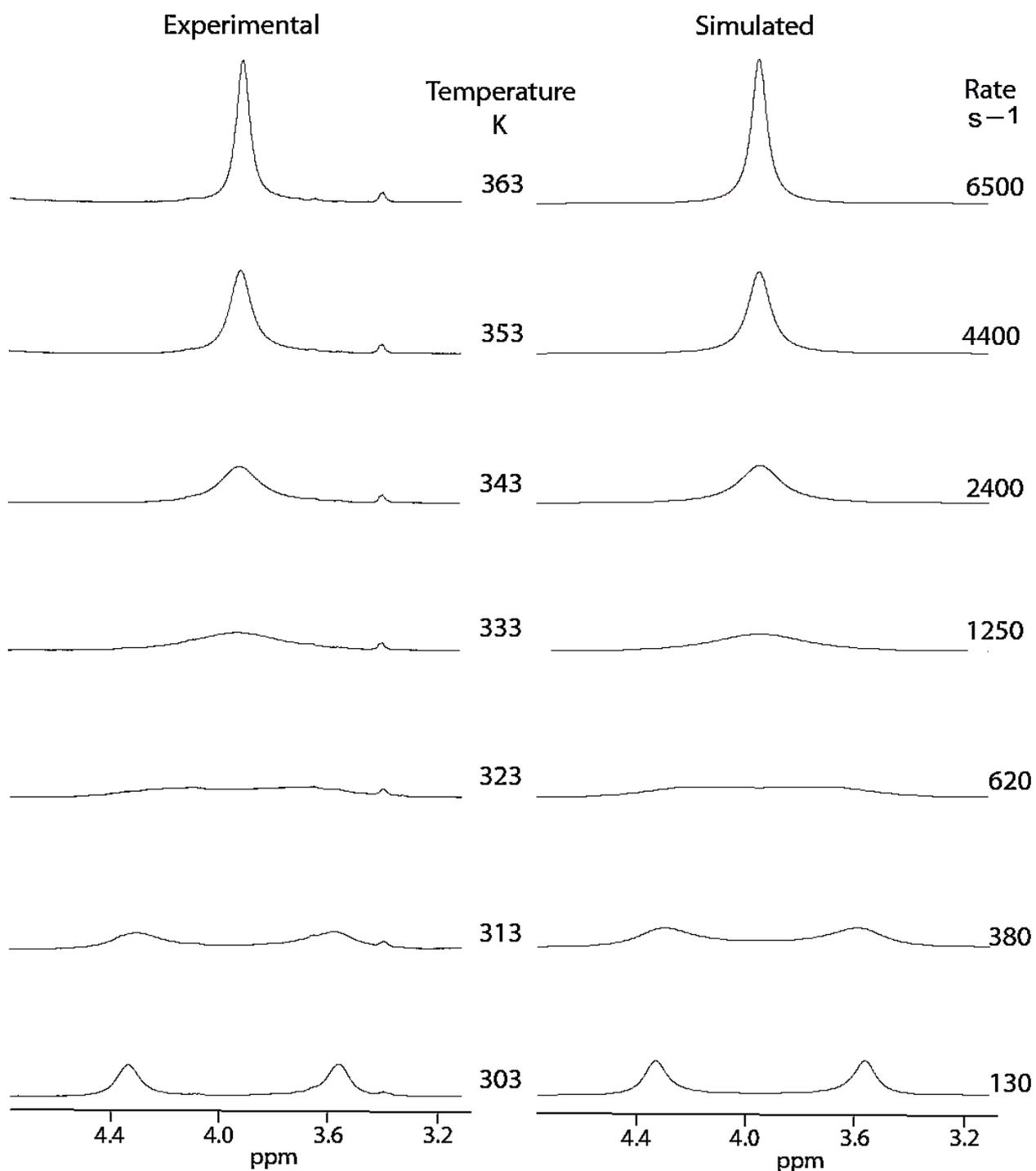
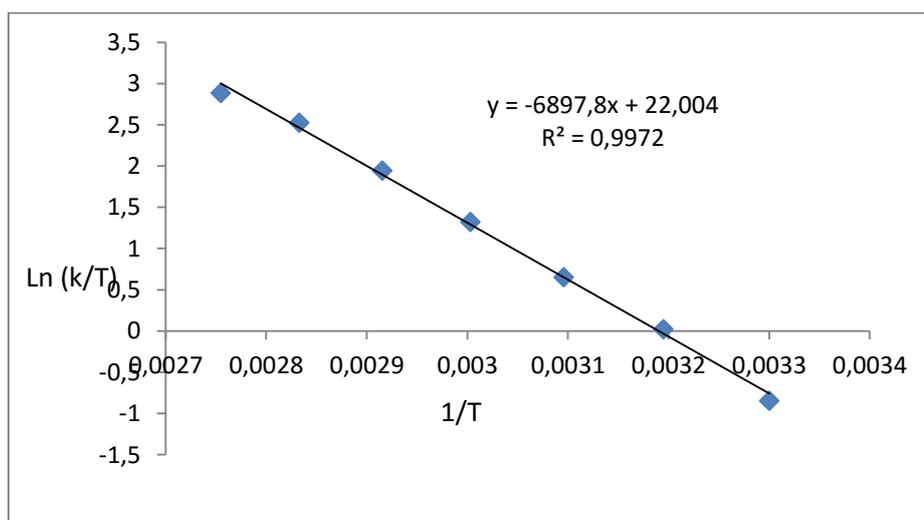


Figura A11. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izda.) y simuladas (dcha.) de los protones olefínicos del ligando cod de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) a diferentes temperaturas en ($[\text{}^2\text{H}_8]$ -tolueno, 400.54 MHz).

T (K)	1/T	k	k/T	Ln k/T	Ln k
303	0.003300	130	0.429043	-0.84619836	4.867534450
313	0.003195	320	1.022364	0.022117805	5.768320996
323	0.003096	620	1.919505	0.652067155	6.429719478
333	0.003003	1250	3.753754	1.322756340	7.130898830
343	0.002915	2400	6.997085	1.945493569	7.783224016
353	0.002833	4400	12.46459	2.522891763	8.389359820
363	0.002755	6500	17.90634	2.885154622	8.779557456



$$\Delta H^\ddagger = 13.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -3.5 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 14.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Figura A12. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del ligando cod de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**3**) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN -TV de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$).

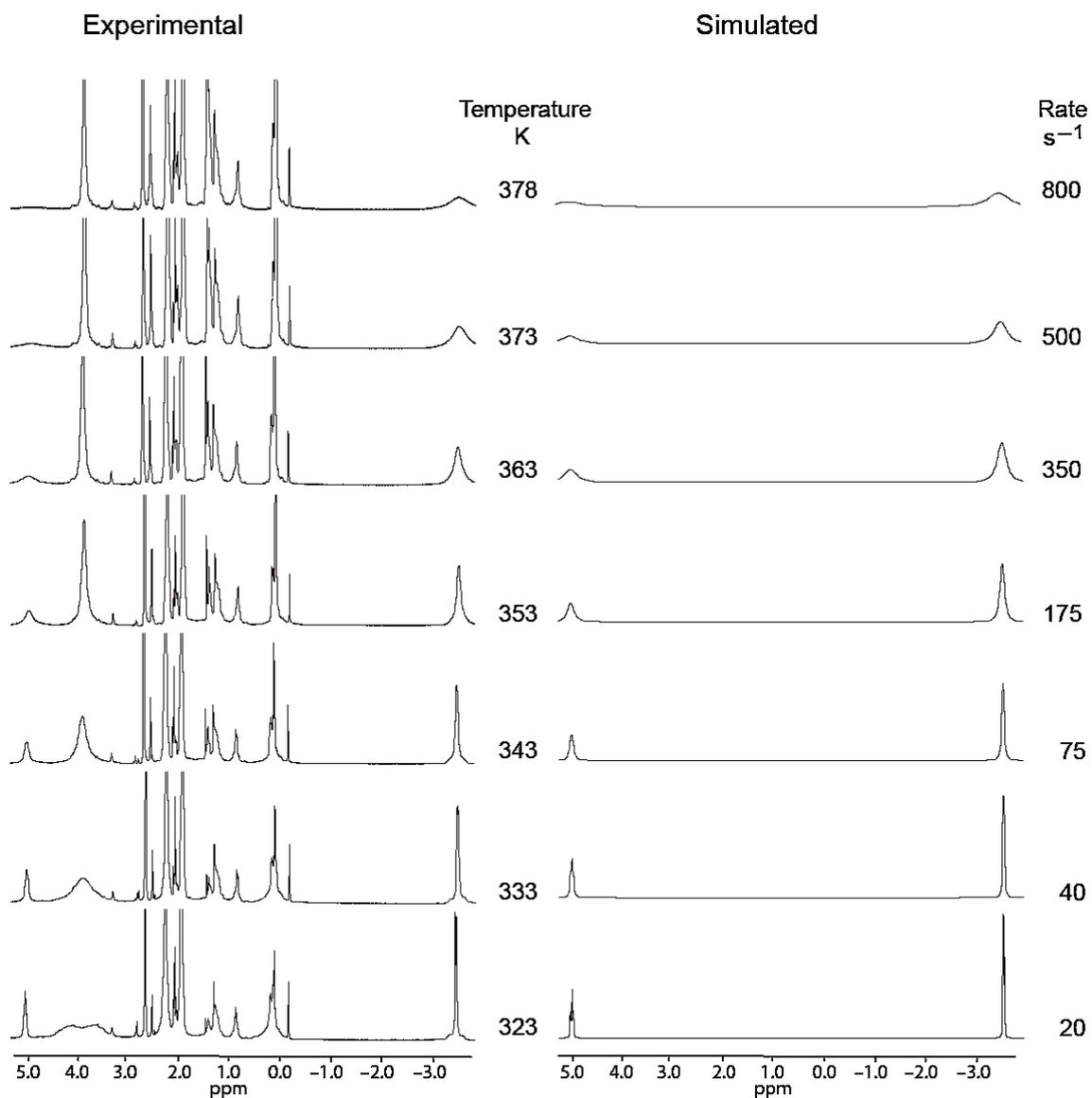
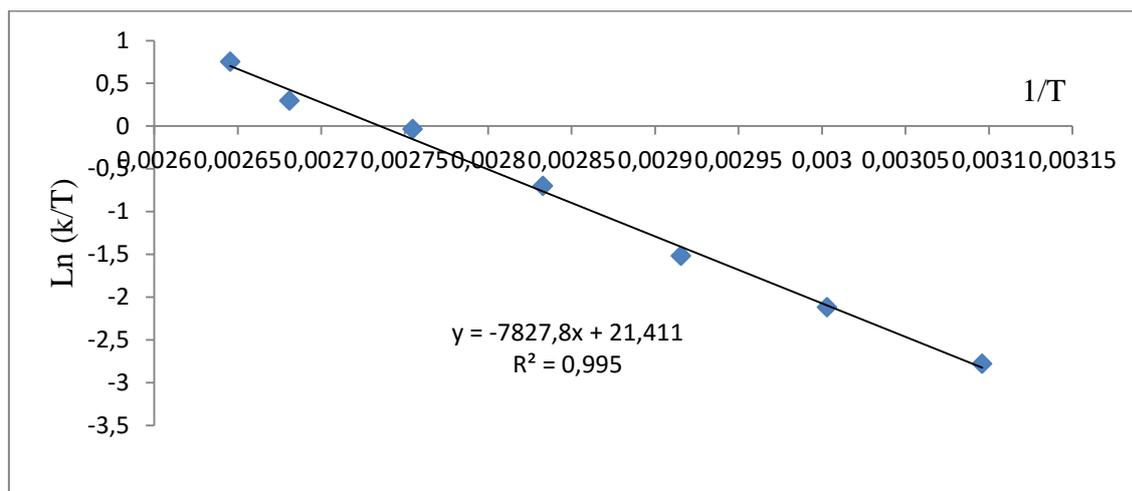


Figura A13. Señales de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ experimentales (izda.) y simuladas (dcha.) de los protones del grupo BH_3 de $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**) a diferentes temperaturas en ($[\text{D}_8\text{-tolueno}$, 400.54 MHz).

T(K)	1/T	k	k/T	Ln k/T	Ln k
323	0.003095975	20	0.061919505	-2.78192005	2.995732274
333	0.003003003	40	0.120120120	-2.11926303	3.688879454
343	0.002915452	75	0.218658892	-1.52024233	4.317488114
353	0.002832861	175	0.495750708	-0.70168208	5.164785974
363	0.002754821	350	0.964187328	-0.03646968	5.857933154
373	0.002680965	500	1.340482574	0.29302967	6.214608098
378	0.002645503	800	2.116402116	0.74971753	6.684611728

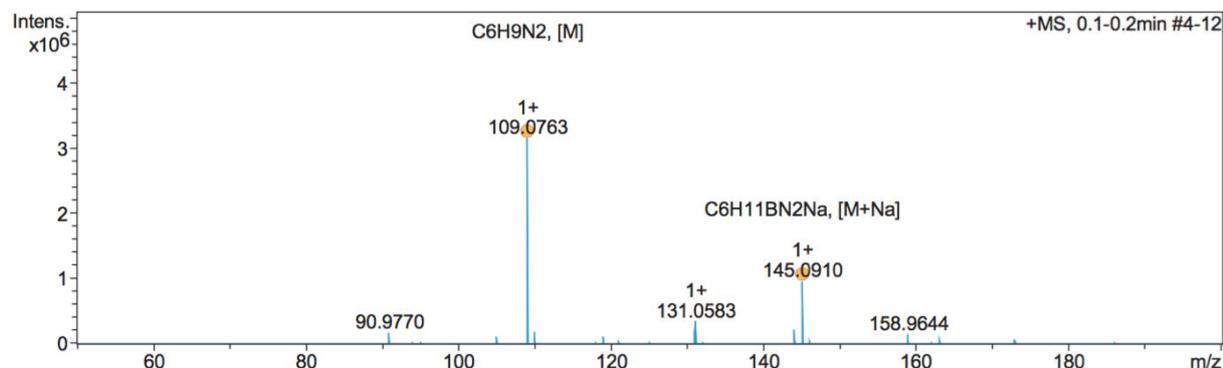


$$\Delta H^\ddagger = 15.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta S^\ddagger = -4.5 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \quad \Delta G^\ddagger(298.15) = 16.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

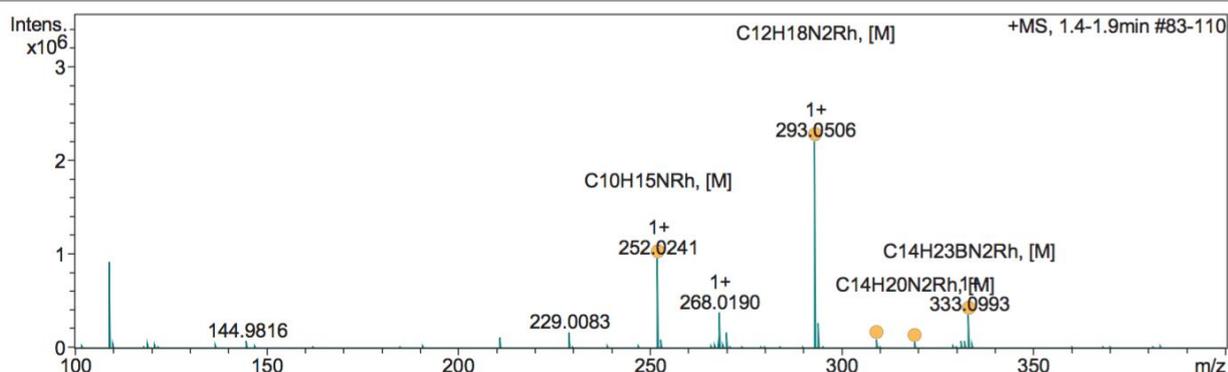
Figura A14. Representación de la ecuación de Eyring para la rotación del grupo BH₃ de [Ir(κ³N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (**3**) (análisis de anchura de banda de los espectros de RMN-TV de ¹H{¹¹B}).

Acquisition Parameter

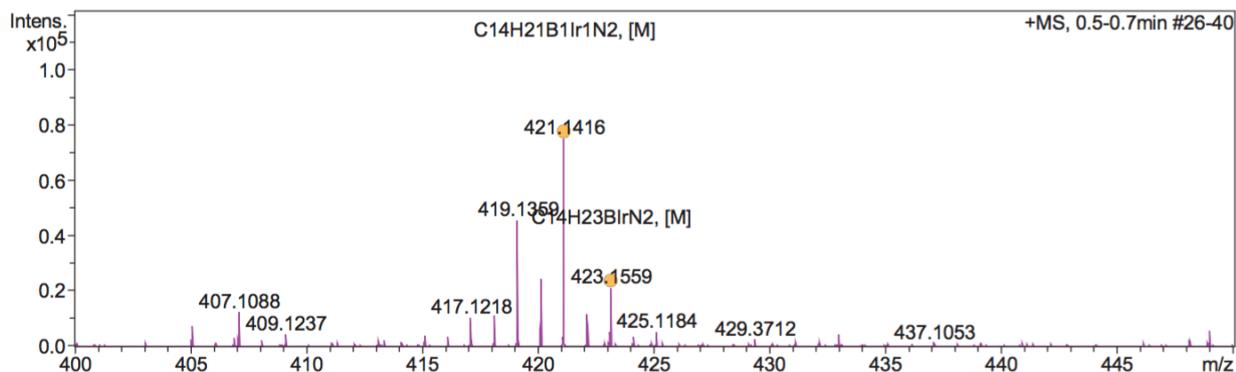
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	1.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	220 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	2000 m/z	Set Charging Voltage	2000 V	Set Divert Valve	Waste
		Set Corona	0 nA	Set APCI Heater	0 °C



Meas. m/z	#	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule	Adduct
109.076332	1	C6H9N2	100.00	109.076025	-0.3	-2.8	6.6	3.5	even	ok	M
145.091045	1	C6H11BN2Na	100.00	145.090749	-0.2	-1.2	7.8	2.5	even	ok	M+Na



Meas. m/z	#	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule	Adduct
252.024136	1	C10H15NRh	100.00	252.025405	1.3	5.0	7.3	4.5	even	ok	M
293.050603	1	C12H18N2Rh	100.00	293.051954	1.4	4.6	8.2	5.5	even	ok	M
309.045640	1	C23H5N2	14.98	309.044725	-0.9	-3.0	68.3	22.5	even	ok	M
319.066435	1	C14H20N2Rh	100.00	319.067604	1.2	3.7	14.4	6.5	even	ok	M
333.099330	1	C14H23BN2Rh	100.00	333.100385	1.3	3.9	3.9	5.5	even	ok	M



Meas. m/z	#	Ion Formula	Score	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma	rdb	e ⁻ Conf	N-Rule	Adduct
421.141629	1	C14H21B1rN2	100.00	421.142157	0.8	1.9	111.6	6.5	even	ok	M

Figura A15. Espectros de ESI-HRMS de HmapyBH₃ (1; arriba), [Rh(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (2; centro) y [Ir(κ^3 N,H,H-mapyBH₃)(cod)] (3; abajo).

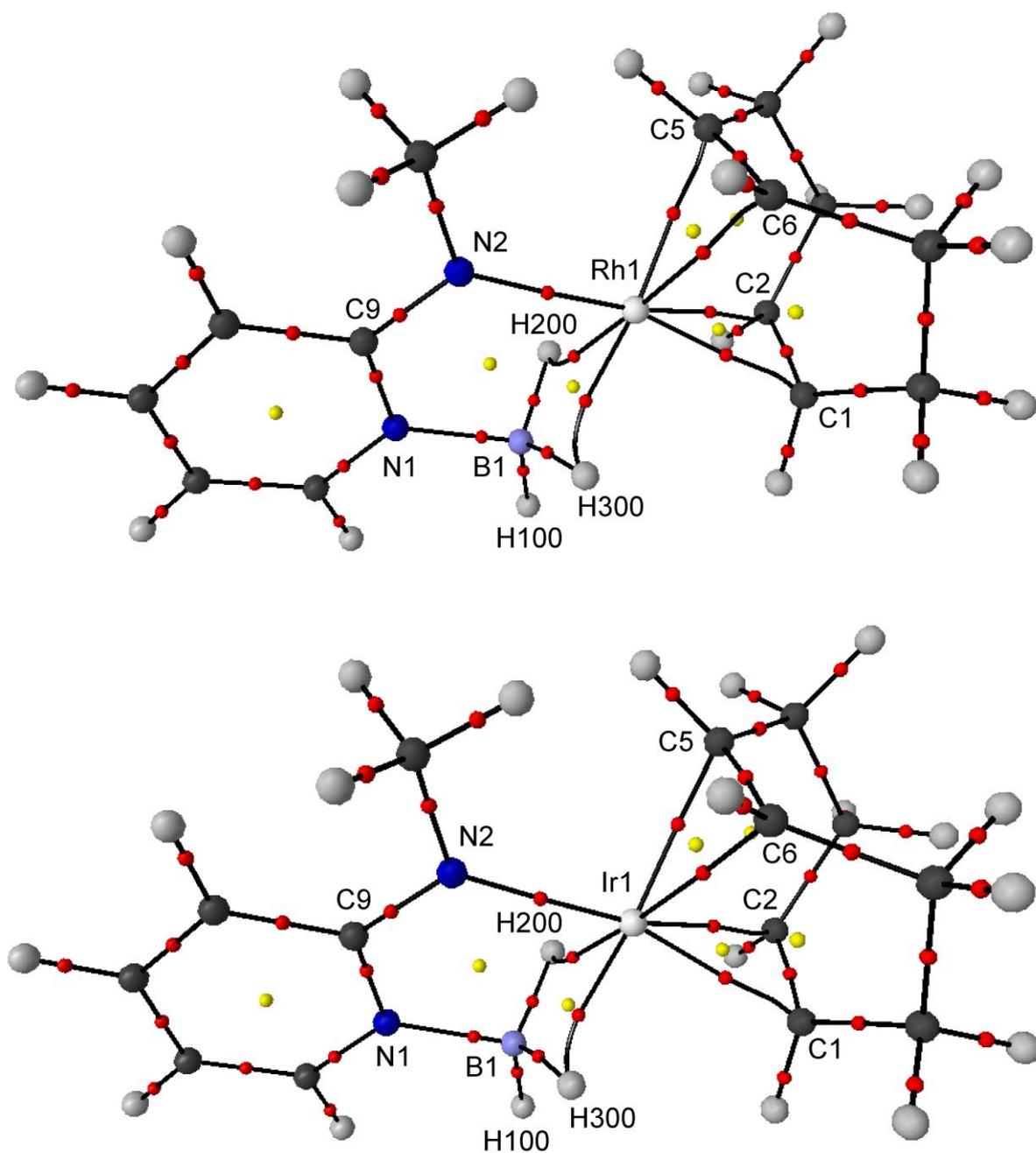


Figura A16. Imágenes QTAIM de $[\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**2**; arriba) y $[\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{H},\text{H}\text{-mapyBH}_3)(\text{cod})]$ (**3**; abajo), mostrando los caminos de enlace (líneas sólidas), y los puntos críticos de enlace (círculos rojos) y de anillo (círculos amarillos).

Tabla A1. Datos cristalográficos (XRD) y de refinamiento de los compuestos **2** y **3**.

	2	3
fórmula	C ₁₄ H ₂₂ BRhN ₂	C ₁₄ H ₂₂ BIrN ₂
peso molecular	332.05	421.34
sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.052(1)	12.0435(3)
<i>b</i> , Å	7.3434(2)	7.3330(1)
<i>c</i> , Å	21.467(2)	17.5013(5)
α , (°)	90	90
β , (°)	135.21(2)	120.175(4)
γ , (°)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1338.4(3)	1336.18(7)
<i>Z</i>	4	4
<i>F</i> (000)	680	808
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.648	2.094
μ , mm ⁻¹	10.150 (Cu K α)	19.177 (Cu K α)
tamaño cristal, mm	0.18 x 0.12 x 0.09	0.12 x 0.11 x 0.07
<i>T</i> , K	156(2)	150(2)
θ límites, (°)	4.25 a 69.62	4.25 a 69.33
mín./máx. <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14/14, -8/8, -20/25	-19/14, -8/7, -21/18
no. reflexiones medidas	6290	6091
no. reflexiones únicas	2464	2540
no. reflexiones con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2374	2187
no. parámetros/restricciones	251/0	176/0
GOF (en <i>F</i> ²)	1.132	1.014
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.030	0.022
<i>wR</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.090	0.054
mín./máx. $\Delta\rho$, e Å ⁻³	-1.317/0.717	-1.045/0.542

Tabla A2. Distancias (Å) y ángulos (°) experimentales (XRD) y calculados (DFT) para el complejo **2**.

Átomos	XRD	ZORA/PW91/ QZ4P	wB97XD/SDD/ cc-pVTZ
Rh1···B1	2.257(4)	2.240	2.260
Rh1–C1	2.161(3)	2.174	2.171
Rh1–C2	2.152(3)	2.158	2.151
Rh1–C5	2.113(3)	2.130	2.125
Rh1–C6	2.104(3)	2.116	2.106
Rh1–N2	2.069(3)	2.083	2.097
Rh1–H200	1.95(4)	1.870	1.919
Rh1–H300	1.94(3)	1.884	1.900
B1–N1	1.525(5)	1.533	1.538
B1–H100	1.09(4)	1.204	1.200
B1–H200	1.18(4)	1.275	1.262
B1–H300	1.17(4)	1.277	1.263
C1–C2	1.392(5)	1.408	1.391
C5–C6	1.428(6)	1.426	1.411
H200–Rh1–H300	62(2)	68.2	66.5
Rh1–H200–B1	89(3)	88.1	88.3
Rh1–H300–B1	90(2)	88.7	89.0
H200–B1–H300	116(3)	11.0	111.9

Tabla A3. Distancias (Å) y ángulos (°) experimentales (XRD) y calculados (DFT) para el complejo **3**.

Átomos	XRD	ZORA/PW91/ QZ4P	wB97XD/SDD/ cc-pVTZ
Ir1···B1	2.218(4)	2.219	2.232
Ir1–C1	2.138(4)	2.168	2.143
Ir1–C2	2.141(4)	2.157	2.167
Ir1–C5	2.116(4)	2.128	2.115
Ir1–C6	2.105(4)	2.113	2.101
Ir1–N2	2.054(4)	2.077	2.094
Ir1–H200	1.93(6)	1.862	1.876
Ir1–H300	1.89(5)	1.841	1.862
B1–N1	1.519(6)	1.529	1.530
B1–H100	1.08(5)	1.203	1.196
B1–H200	1.33(6)	1.297	1.284
B1–H300	1.26(6)	1.302	1.286
C1–C2	1.406(7)	1.419	1.407
C5–C6	1.435(7)	1.444	1.433
H200–Ir1–H300	70(3)	70.3	69.11
Ir1–H200–B1	84(3)	87.4	87.8
Ir1–H300–B1	87(3)	88.1	88.3
H200–B1–H300	116(4)	110.3	111.08

Tabla A4. Parámetros topológicos QTAIM de algunos enlaces de los complejos **2** y **3**.

Enlace ^a	Comp. ^a	<i>d</i> (Å) ^b	ρ_b (e Å ⁻³) ^c	$\nabla^2\rho_b$ (e Å ⁻⁵) ^d	H_b/ρ_b (h e ⁻¹) ^e	G_b/ρ_b (h e ⁻¹) ^f	ε_b ^g	$\delta(A-B)$ ^h
M1–H200	2	2.012	0.521	5.525	–0.244	0.986	2.325	0.407
	3	1.945	0.601	6.210	–0.302	1.026	1.745	0.471
M1–H300	2	2.068	0.516	5.067	–0.243	0.931	3.229	0.394
	3	2.043	0.587	5.675	–0.288	0.965	2.994	0.451
M1–N2	2	2.086	0.662	9.652	–0.234	1.256	0.174	0.662
	3	2.078	0.743	10.611	–0.276	1.276	0.189	0.712
M1–C ⁱ	2	2.163	0.677	4.933	–0.343	0.854	0.698	0.644
	3	2.150	0.748	4.809	–0.383	0.833	0.490	0.694
B1–H100	2	1.204	1.185	–7.500	–1.103	0.660	0.082	0.552
	3	1.203	1.197	–7.926	–1.108	0.645	0.067	0.559
B1–H200	2	1.282	0.981	–4.511	–0.987	0.665	0.246	0.427
	3	1.311	0.948	–4.553	–0.960	0.624	0.319	0.414
B1–H300	2	1.280	0.981	–4.385	–0.988	0.675	0.247	0.426
	3	1.306	0.953	–4.410	–0.965	0.641	0.316	0.415
B1–N1	2	1.533	1.043	8.199	–0.910	1.461	0.036	0.414
	3	1.529	1.055	8.042	–0.918	1.452	0.018	0.421

^aM = Rh (**2**), Ir (**3**). ^bLongitud del camino de enlace. ^cDensidad electrónica en el *pce*. ^dLaplaciana de la densidad electrónica en el *pce*. ^eRatio de la densidad de energía total en el *pce*. ^fRatio de la densidad de energía cinética en el *pce*. ^gElipticidad de la densidad electrónica en el *pce*. ^hÍndice de deslocalización. ⁱValores promediados.

Tabla A5. Índices de deslocalización, $\delta(A\cdots B)$, de algunas interacciones entre átomos no enlazados de **2** y **3**.

Interacción ^a	M1 \cdots B1	M1 \cdots N1	B1 \cdots N2
2	0.168	0.054	0.015
3	0.204	0.062	0.015

^aM = Rh (**2**), Ir (**3**).

Tabla A6. Cargas atómicas QTAIM, $Q(A)$ (e), de algunos átomos de los complejos **2** y **3**.

Complejo	M ^a	H100	H200	H300 ^c	B1	N1	N2
2	0.603	–0.595	–0.514	–0.512	1.778	–1.372	–1.125
3	0.605	–0.591	–0.458	–0.467	1.750	–1.394	–1.128

^aM = Rh (**2**), Ir (**3**).

