

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 701**

51 Int. Cl.:

C07F 7/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2014 PCT/EP2014/068798**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015 WO15036309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2014 E 14776829 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 3044227**

54 Título: **Uso de ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos como precursores para hidrosilanos gaseosos**

30 Prioridad:

10.09.2013 EP 13183727

15.05.2014 EP 14168521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.02.2018

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN (100.0%)

Strasse des 17. Juni 135

10623 Berlin, DE

72 Inventor/es:

OESTREICH, MARTIN y

SIMONNEAU, ANTOINE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 656 701 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos como precursores para hidrosilanos gaseosos

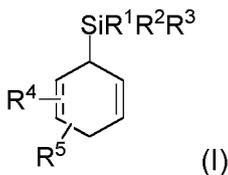
La invención se refiere al uso de ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I para generar hidrosilanos en solución usando un ácido de Lewis fuerte. De esta manera por ejemplo los alquenos o los compuestos carbonilo pueden hidrosililarse con buenos rendimientos usando los ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I como agentes de hidrosililación de transferencia en presencia de un ácido de Lewis fuerte como catalizador con formación concomitante de un disolvente areno.

La hidrosililación de alqueno es uno de los procedimientos prevalentes para la formación de enlaces carbono-silicio en enfoques académicos así como industriales. Habitualmente catalizado por complejos preciosos de metales de transición tardíos, se está realizando progreso sustancial en el diseño de catalizadores basados en metales de transición más abundantes. Se emplean comúnmente diversos triorganosilanos (R_3SiH) pero también triclorosilano inflamable (Cl_3SiH) y trialcoxisilanos peligrosos [$(RO)_3SiH$ con $R = Me$ o Et] en estos catalizadores. Por el contrario, Me_3SiH y Me_2SiH_2 se aplican raramente como manejo de estos gases altamente inflamables y potencialmente explosivos ya que es inconveniente desde un punto de vista de seguridad.

Sebastian Rendler y Martin Oestreich, Angew. Chem. 2008, 120, páginas 6086 - 6089. describe la hidrosililación de los compuestos carbonilo catalizada por $B(C_6F_5)_3$.

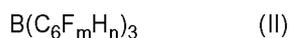
Los procedimientos prácticos que eviten estos problemas serían, por lo tanto, pertinentes para varias áreas de la química del silicio y son el objeto de la presente invención.

Los inventores de la presente invención han resuelto este problema usando ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I

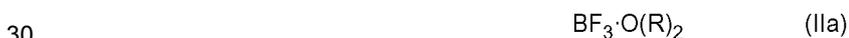


en la que

R^1 y R^2 representan independientemente entre sí alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_3 ,
 R^3 representa independientemente de R^1 y R^2 H, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 o arilo y
 R^4 y R^5 representan independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_3 o $R^1R^2R^3Si$ con
 R^1 a R^3 como se ha definido anteriormente,
 y un ácido de Lewis de fórmulas generales II o IIa



en las que $m+n=5$, $m = 0$ a 5 y $n = 0$ a 5 ,



en las que R es metilo o etilo,
 para la hidrosililación de alquenos y compuestos carbonilo en formación concomitante de un disolvente areno.

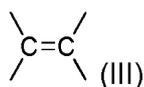
Preferentemente, los ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I se usan para la generación de hidrosilanos de fórmula general Ia en solución



con R^1 a R^3 como se ha definido anteriormente.

Los inventores han descubierto que los ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I sirven como precursores de hidrosilano viables. Revelaron que los ácidos de Lewis, particularmente los ácidos de Lewis de fórmulas II y IIa, estando unos pocos de ellos disponibles en el mercado, fueron capaces de catalizar la liberación de hidrosilanos de fórmula Ia a partir de ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula I.

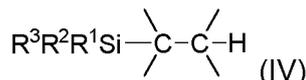
Esta nueva técnica se usó para la hidrosililación de alquenos y compuestos carbonilo que se promovió por los mismos catalizadores de fórmula II y IIa. Se descubrió que los alquenos de fórmula general III



reaccionan en solución con los hidrosilanos formados de fórmula general Ia

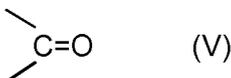


- 5 en la que R¹ a R³ tienen el significado anterior,
a silanos de fórmula general IV



con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente.

De la misma manera los compuestos carbonilo de fórmula general V



- 10 reaccionan en solución con los hidrosilanos formados de fórmula general Ia



en la que R¹ a R³ tienen el significado anterior, para formar silanos de fórmula general VI



con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente.

- 15 Por lo tanto, la reacción neta corresponde a una hidrosililación de transferencia iónica sin precedentes de alquenos o compuestos carbonilo usando ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I catalizada por los ácidos de Lewis de fórmula II o Ila bajo la formación concomitante de un disolvente areno. Los subproductos de esta reacción, el disolvente areno y el hidrosilano sin reaccionar de fórmula Ia, pueden retirarse fácilmente de la mezcla de reacción.
20 En consecuencia, la hidrosililación de alquenos y los compuestos carbonilo es también un objeto de la presente invención.

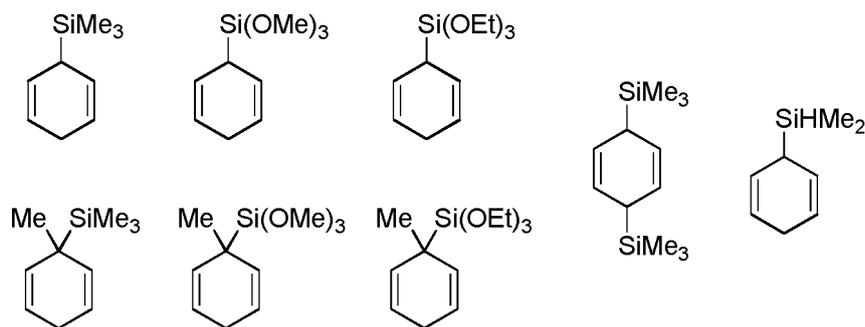
De acuerdo con la presente invención alquilo C₁-C₃ significa metilo, etilo, n-propilo o i-propilo y alcoxi C₁-C₃ significa metoxi, etoxi, 1-propoxi o 2-propoxi. Arilo significa arilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo sustituido o no sustituido, toluilo, xililo, mesitilo, naft-1-ilo y naft-2-ilo. Los disolventes areno de acuerdo con la invención son benceno, alquilo o bencenos de triorganosililo, preferentemente tolueno, xileno cumeno o benceno de trimetilsililo.

- 25 En una realización de la invención, se usan ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I en la que R¹, R² y R³ son iguales entre sí representando metilo, etilo, i-propilo, metoxi o etoxi. En una realización preferida de la invención, R¹, R² y R³ son metilo, etilo, metoxi o etoxi. Se prefiere especialmente que R¹, R² y R³ sean metilo, metoxi o etoxi.

En otra realización de la invención al menos uno de R⁴ y R⁵ en la fórmula I es metilo o trimetilsililo.

- 30 En otra realización de la invención se usan ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I en la que R¹ y R² son iguales entre sí representando metilo, etilo, metoxi o etoxi, preferentemente metilo y metoxi y R³ representa H o arilo, preferentemente fenilo.

Los siguientes compuestos de fórmula I se prefieren particularmente:

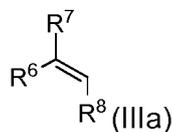


De acuerdo con la invención, en una realización el catalizador de fórmula II es tris(pentafluorofenil)borano $B(C_6F_5)_3$, pero también pueden usarse dietileterato o dimetileterato de trifluoruro de boro de fórmula Ila, preferentemente dietileterato de trifluoruro de boro. También es posible usar $AlCl_3$ como catalizador.

- 5 La liberación de hidrosilanos de fórmula I y la hidrosililación de alquenos se llevan a cabo en un disolvente a temperatura ambiente. De acuerdo con la presente invención, temperatura ambiente significa 15 a 30 °C. La hidrosililación de los compuestos carbonilo se lleva a cabo a 70-120 °C. Como disolvente se prefiere usar un disolvente areno, preferentemente benceno, tolueno, xileno o un disolvente halogenado, preferentemente CH_2Cl_2 , 1,2-dicloroetano o cloroformo. La hidrosililación de transferencia de los alquenos se dio con altos rendimientos del 80 al 95 % en CH_2Cl_2 con ciclohexa-2,5-dien-1-il-trimetilsilano de fórmula I como precursor. Es remarcable que solamente es necesario un poco de exceso de este precursor para un alto rendimiento, debido a que este precursor es gaseoso a temperatura ambiente.

La hidrosililación de transferencia de los compuestos carbonilo se dio con altos rendimientos del 90-99% en benceno con ciclohexa-2,5-dien-1-il-trimetilsilano de fórmula I como precursor.

- 15 De acuerdo con una realización de la presente invención los alquenos que se hidrosililan son alquenos de fórmula general IIIa



en la que

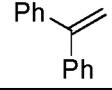
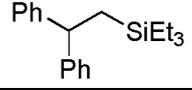
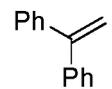
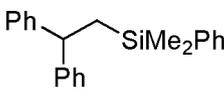
- 20 R^6 representa H, alquilo C_4-C_{20} , cicloalquilo C_4-C_{20} o arilo, preferentemente alquilo C_4-C_8 o fenilo, R^7 representa H, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_4-C_{10} o arilo, preferentemente alquilo C_1-C_4 o fenilo, o R^6 y R^7 forman juntos un anillo cicloalcano, preferentemente un anillo ciclohexano, y R^8 representa H, metilo, etilo, $-CH_2Hal$ o fenilo.

- 25 De acuerdo con la presente invención Hal significa halógeno siendo cloro, bromo o yodo, preferentemente cloro o bromo.

Algunos alquenos de fórmula IIIa que se hidrosililan con ciclohexa-2,5-dien-1-il-trimetilsilano de fórmula I y sus productos finales se dan en la Tabla 1:

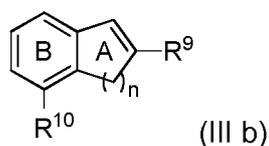
Hex		Hex
	$R^7 = -H$ $R^7 = Me$ $R^7 = Ph$	
Hept		Hept

(continuación)

5 Los alquenos particularmente preferidos para la hidrosililación con la nueva técnica de la presente invención son alquenos de fórmula general IIIa representando R⁸ -CH₂Hal y R⁶ y representando R⁷ hidrógeno. La hidrosililación de estos alquenos, especialmente alilcloruro, con un ciclohexa-2,5-dien-1-il-trimetilsilano de fórmula I en la que R¹, R² y R³ son iguales entre sí y representan metoxi o etoxi resulta en trialcoxisilanos comercialmente interesantes.

Los alquenos adicionales que pueden hidrosililarse con la nueva técnica de la invención son preferentemente alquenos de fórmula general IIIb

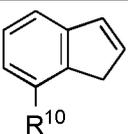
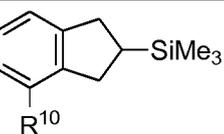
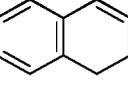
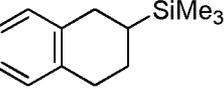
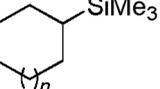
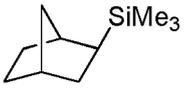
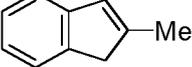
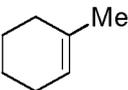
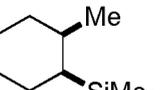


en la que

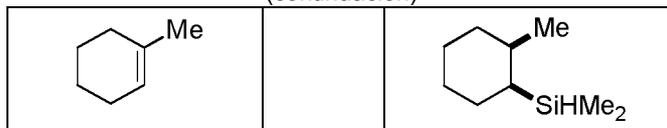
- 10 a) en el caso de que estén presentes tanto el anillo A como el B,
 n es 1 o 2,
 R⁹ representa H, alquilo C₁-C₂₀ o cicloalquilo C₄-C₂₀, preferentemente alquilo C₁-C₄,
 R¹⁰ representa H o halógeno;
 y
- 15 b) en el caso de que no esté presente el anillo B, en el alqueno cíclico del anillo A n es 1-4, preferentemente 2 o 3 y R⁹ representa H o metilo.

Adicionalmente, un alqueno adicional que se hidrosilila preferentemente de acuerdo con la invención es norborneno (IIIc).

20 Algunos alquenos preferidos de fórmulas IIIb y IIIc que se hidrosililan con agentes de hidrosililación de transferencia de fórmula I y sus productos finales se dan en la Tabla 2:

	R ¹⁰ = -H	
	R ¹⁰ = Br	
		
	n = 1	
	n = 2	
		
		
		

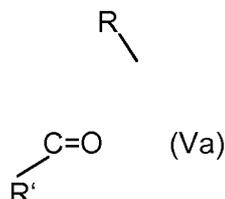
(continuación)



Los ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general I no son solamente útiles como agentes de hidrosililación de transferencia para los alquenos sino que también pueden usarse para la formación de enlaces Si-O en la reducción de carbonilo y el acoplamiento deshidrogenativo con alcoholes así como la hidrodeshalogenación.

- 5 Por lo tanto, la hidrosililación de compuestos carbonilo es otro objeto de la presente invención, donde se usan ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula I en presencia de un ácido de Lewis fuerte como catalizador.

De acuerdo con una realización de la presente invención los compuestos carbonilo que se hidrosililan son compuestos de fórmula general Va



- 10 en la que

R representa alquilo C₁-C₂₀ o arilo,
R' representa H, alquilo C₁-C₂₀ o arilo o
R y R' forman juntos un anillo cicloalcano C₃-C₂₀.

- 15 De acuerdo con la invención alquilo C₁-C₂₀ significa alquilo ramificado o no ramificado que puede estar sustituido o no sustituido. Arilo significa arilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo sustituido o no sustituido, toliilo, xililo, mesitilo, nafta-1-ilo y nafta-2-ilo.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar la presente invención. No se destinan a ser limitantes en ningún aspecto.

Ejemplos de Preparación

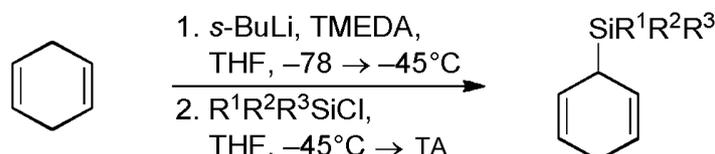
20 **1 Información general**

- Todas las reacciones se realizaron en una cristalería secado al fuego usando una caja de manipulación con guantes (O₂ < 0,5 ppm, H₂O < 0,5 ppm) o técnicas de Schlenk convencionales usando una presión estática de argón (caja de manipulación con guantes) o nitrógeno. Los líquidos y las soluciones se transfirieron con jeringas. CH₂CH₂, benceno, n-pentano y THF se purificaron y se secaron usando un sistema disolvente *MBraun*. El 1,2-Dicloroetano se destiló sobre CaH₂, se desgasificó y se almacenó en una caja de manipulación con guantes sobre tamices moleculares de 4 Å. El tolueno se destiló sobre Na, se desgasificó y se almacenó en una caja de manipulación con guantes sobre tamices moleculares de 4 Å. El C₆D₆ (obtenido de *Eurisotop*) se secó sobre tamices moleculares de 4 Å. [D8]Tolueno y CD₂Cl₂ (obtenidos de *Eurisotop*) se destilaron del reactivo de secado apropiado, se desgasificaron y se almacenaron en una caja de manipulación con guantes sobre tamices moleculares de 4 Å. Los disolventes de clasificación técnica para extracción y cromatografía (ciclohexano, n-pentano, acetato de etilo y éter *terc*-butil metílico) se destilaron antes de su uso. Todos los alquenos disponibles en el mercado se destilaron, se desgasificaron y se almacenaron en una caja de manipulación con guantes sobre tamices moleculares de 4 Å. La cromatografía en capa fina (TLC) analítica se realizó sobre placas de vidrio de gel de sílice SIL G-25 de *Macherey-Nagel*. La cromatografía en columna ultrarrápida se realizó sobre gel de sílice 60 (40-63 μm, malla 230-400, ASTM) por *Merck* usando los disolventes indicados. Los espectros de RMN ¹H y ¹³C se grabaron en C₆D₆ en instrumentos *Bruker AV 400* y *Bruker AV 500*. Los desplazamientos químicos se informan en partes por millón (ppm) campo abajo a partir de tetrametilsilano y se hace referencia a la resonancia del disolvente residual como patrón interno (C₆H₆: δ = 7,16 ppm para RMN ¹H y C₆D₆: δ = 128,06 ppm para RMN ¹³C). Los datos se informan como sigue: desplazamiento químico, multiplicidad (s a = singlete amplio, s = singlete, d = doblete, t = triplete, c = cuadruplete, m = multiplete), constante de acoplamiento (Hz) e integración. Los espectros infrarrojos (IR) se grabaron en un espectrofotómetro *Agilent Technologies Cary 630 FT-IR* equipado con una unidad ATR y se informan en números de onda (cm⁻¹). La cromatografía líquida de gases-espectrometría de masas (CLG-EM) se realizó en un Sistema GC *Agilent Technologies 5975C* con un Detector Selectivo de Masa (EI) *Agilent Technologies* y una columna HP-5MS. La cromatografía líquida de gases (CLG) se realizó en un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-17A* equipado con una columna capilar SE-54 (30 m x 0,32 mm, grosor de la película 0,25 μm) por CS-Chromatographie Service usando los siguientes programas: 35 min: N₂ gas vehículo, flujo de columna 1,7 ml/min, temperatura de inyección 280 °C,

temperatura del detector 300 °C; programa de temperatura: temperatura de inicio 40 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min, temperatura final 280 °C durante 10 min. El análisis de espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) se realizó por la instalación analítica en el Institut für Chemie, Technische Universität Berlin.

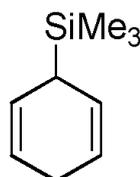
2 Detalles experimentales para la síntesis de Ciclohexa-2,5-dien-1-ilsilanos

5 2.1 Procedimiento General para la Síntesis de Compuestos (GP1)



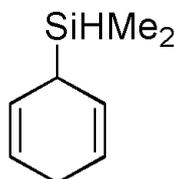
10 Se carga un matraz Schlenk de 100 ml secado al fuego con THF seco (0,7 M) y ciclohexa-1,4-dieno. La solución resultante se enfría después a -78 °C. En un matraz separado de fondo redondo de 25 ml secado al fuego equipado con una barra de agitación magnética se introduce sec-BuLi (1,30 M en hexanos, 1,0 equiv.), seguido de la adición
 15 gota a gota de TMEDA (1,0 equiv.). La suspensión roja oscura resultante se añade posteriormente gota a gota a la solución de THF enfriada de ciclohexa-1,4-dieno y la mezcla resultante se calienta después a -45 °C y se mantiene a esta temperatura durante 3 h; la solución se vuelve amarilla en ese tiempo. El clorosilano correspondiente (1,0 equiv.) en THF (2,5 M) se añade finalmente gota a gota a -45 °C y la mezcla resultante se calienta lentamente a temperatura ambiente. Se añade NH₄Cl (20 ml) acuoso saturado y la capa acuosa se extrae con éter *terc*-butil metílico (2 x 20 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera (20 ml) y agua (20 ml). Después de la retirada de todos los volátiles, el material bruto se purifica bien por cromatografía en columna ultrarrápida o por destilación.

2.2 Datos de Caracterización de los Compuestos Ciclohexa-2,5-dien-1-ilsilanos



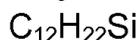
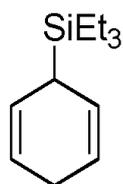
$C_9H_{16}Si$
 MW: 152,31 g/mol

20 **Ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano.** Se preparó de acuerdo con GP1 a partir de ciclohexa-1,4-dieno (0,94 ml, 10,0 mmol, 1,0 equiv.) y trimetilclorosilano (1,27 ml, 10,0 mmol, 1,0 equiv.). Se purificó por destilación Kugelrohr (3 kPa, 90 °C). Aceite incoloro, 1,15 g, rendimiento del 76 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3026, 2956, 2893, 2823, 1668, 1623, 1434, 1333, 1294, 1246, 1099, 1051, 980, 937, 893, 833, 784, 749, 714, 690. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 5,68-5,65 (m, 2H), 5,55-5,52 (m, 2H), 2,78-2,55 (m, 2H), 2,18-2,11 (m, 1H), 0,01 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 126,5 (2C), 121,8 (2C), 31,8, 26,9, -3,5 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₉H₁₆Si): m/z 152,1 [M]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. m/z 152,10158, encontrado 152,10186.



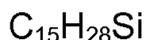
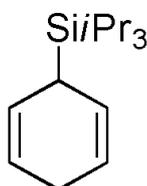
$C_8H_{14}Si$
 MW: 138,28 g/mol

30 **Ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetilsilano.** Se preparó de acuerdo con GP1 a partir de un exceso de ciclohexa-1,4-dieno (2,60 ml, 27,5 mmol, 1,1 equiv.) y dimetilclorosilano (2,78 ml, 25,0 mmol, 1,0 equiv.): Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice usando *n*-pentano como eluyente. Aceite incoloro, 1,89 g, rendimiento del 55 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3026, 2960, 2890, 2855, 2823, 2112, 1624, 1432, 1294, 1248, 1102, 1053, 937, 874, 835, 793, 741, 688, 660. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 5,68-5,61 (m, 2H), 5,56-5,49 (m, 2H), 4,09-3,99 (m, 1H), 2,67-2,56 (m, 2H), 2,31-2,21 (m, 1H), 0,03 (d, J = 3,6, 6H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 126,0 (2C), 122,3 (2C), 29,6, 26,8, -6,4 (2C). **CLG-EM** (EI) para (C₈H₁₄Si): m/z 138,1 [M]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. m/z 138,08593, encontrado 138,08605.



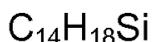
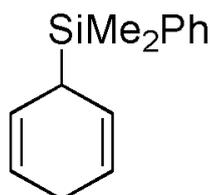
MW: 194,39 g/mol

5 **Ciclohexa-2,5-dien-1-iltrietilsilano.** Se preparó de acuerdo con GP1 a partir de ciclohexa-1,4-dieno (0,94 ml, 10,0 mmol, 1,0 equiv.) y trietilclorosilano (1,68 ml, 10,0 mmol, 1,0 equiv.). Se purificó por destilación Kugelrohr (3 kPa, 150 °C). Aceite incoloro, 1,89 g, rendimiento del 97 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3026, 2952, 2910, 2876, 2821, 1624, 1458, 1416, 1378, 1334, 1294, 1239, 1100, 1053, 1008, 973, 938, 893, 777, 699, 664. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 5,70-5,66 (m, 2H), 5,54-5,51 (m, 2H), 2,78-2,59 (m, 2H), 2,43-2,33 (m, 1H), 0,96 (t, *J* = 8,0, 9H), 0,58 (c, *J* = 8,0, 6H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 126,8 (2C), 121,6 (2C), 28,7, 26,8, 7,8 (3C), 2,7 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₂H₂₂Si): *m/z* 194,1 [M]⁺, 115,1 [M-C₆H₇]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 194,14853, encontrado 194,14836.



MW: 236,47 g/mol

10 **Ciclohexa-2,5-dien-1-iltrisopropilsilano.** Se preparó de acuerdo con GP1 a partir de ciclohexa-1,4-dieno (0,94 ml, 10,0 mmol, 1,0 equiv.) y triisopropilclorosilano (2,16 ml, 10,0 mmol, 1,0 equiv.). Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice usando ciclohexano como eluyente. Sólido blanco, 1,56 g, rendimiento del 66 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3021, 2942, 2887, 2864, 2823, 1459, 1431, 1382, 1335, 1293, 1254, 1110, 1072, 1015, 943, 885, 763, 669. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 5,82-5,71 (m, 2H), 5,56-5,46 (m, 2H), 2,79-2,68 (m, 2H), 2,66-2,59 (m, 1H), 1,22-1,05 (m, 21H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 127,5 (2C), 121,6 (2C), 27,0, 26,6, 19,2 (6C), 11,7 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₅H₂₈Si): *m/z* 236,2 [M]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 236,19548, encontrado 236,19557.

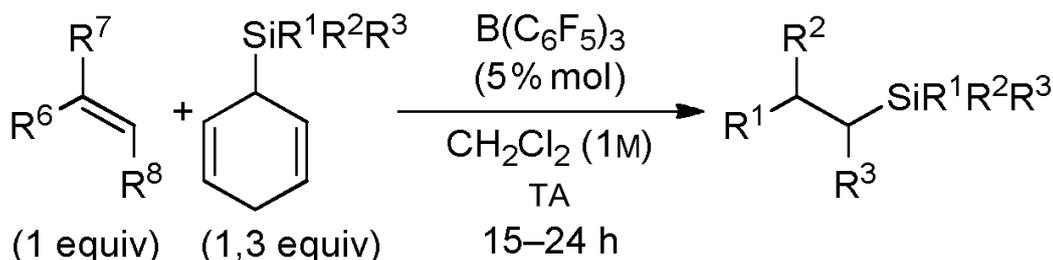


MW: 214,38 g/mol

20 **Ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetil(fenil)silano.** Se preparó de acuerdo con GP1 a partir de ciclohexa-1,4-dieno (1,13 ml, 12,0 mmol, 1,0 equiv.) y dimetilfenilclorosilano (1,99 ml, 12,0 mmol, 1,0 equiv.). Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida sobre gel de sílice usando ciclohexano como eluyente. Aceite incoloro, 1,77g, rendimiento del 69 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3025, 2958, 2890, 2851, 2820, 1427, 1294, 1246, 1111, 1051, 935, 892, 832, 809, 795, 759, 726, 696. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 7,50-7,45 (m, 2H), 7,24-7,19 (m, 3H), 5,73-5,61 (m, 2H), 5,55-5,45 (m, 2H), 2,68-2,57 (m, 1H), 2,56-2,39 (m, 2H), 0,26 (s, 6H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 137,7, 134,3 (2C), 129,4 (2C), 128,3, 126,2 (2C), 122,3 (2C), 31,3, 26,8, -5,2 (2C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₄H₁₈Si): *m/z* 214,2 [M]⁺, 199,1 [M-CH₃]⁺, 137,1 [M-C₆H₅]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 214,11723, encontrado 214,11621.

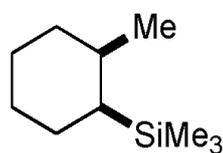
3 Detalles Experimentales para la Síntesis de Silanos por Hidrosililación de Transferencia

3.1 Procedimiento General para la Hidrosililación de Transferencia Catalítica de Alquenos con Ciclohexa-2,5-dien-1-ilsilanos (GP2)



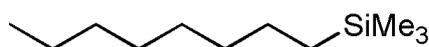
En una caja de manipulación con guantes, se carga un vial de CLG de 1,3 ml con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (5,0 % en mol) y una barra de agitación magnética. En un vial separado se pesan el alqueno (1,0 equiv.) y el ciclohexa-2,5-dien-1-ilsilano (1,3 equiv.). Ambos reactivos se disuelven en CH_2Cl_2 (1,0 M) y la solución resultante se añade al catalizador. El vial se tapa después y la solución se agita en la caja de manipulación con guantes. La reacción se monitoriza por CLG y típicamente requiere 15 a 24 h de agitación a temperatura ambiente. La mezcla se diluye finalmente con n-pentano (0,3 ml), se filtra sobre una pequeña columna de Celite®/ SiO_2 (1 cm de Celite® recubierto con 0,5 cm de SiO_2 , eluyendo con n-pentano) y todos los volátiles se retiran a presión reducida. Si fuese necesario, el compuesto diana bruto se purifica bien por cromatografía en columna ultrarrápida o bien por destilación Kugelrohr.

3.2 Datos de Caracterización de los Compuestos



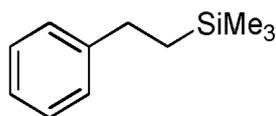
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}$
MW: 170,37 g/mol

cis-Trimetil(2-metilciclohexil)silano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 1-metilciclohexeno (48,1 mg, 0,50 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (99,0 mg, 0,65 mmol, 1,3 equiv.). La reacción se paró después de 24 h. Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando n-pentano como eluyente. La configuración *cis* se asignó por analogía a la hidrosililación catalizada por $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ de 1-metilciclohexeno con dimetilfenilsilano y los datos de RMN consistentes. Aceite incoloro, 74 mg, rendimiento del 87 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2955, 2919, 2850, 2812, 1444, 1405, 1378, 1247, 1200, 1156, 1106, 1059, 1018, 954, 871, 828, 744, 687. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) δ = 1,99-1,93 (m, 1H), 1,68 (ddd, J = 11,4, 5,7, 2,4, 1H), 1,60-1,32 (m, 6H), 1,27-1,15 (m, 1H), 0,93 (d, J = 7,2, 3H), 0,86-0,69 (m, 1H), 0,01 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) δ = 35,4, 30,8, 30,0, 28,6, 22,5, 21,7, 16,5, -1,9 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}$): m/z 170,1 $[\text{M}]^+$, 155,1 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para $[\text{M}]^+$: calc. m/z 170,14853, encontrado 170,14856.



$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Si}$
MW: 186,41 g/mol

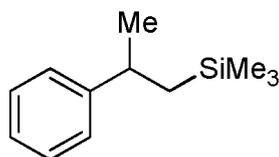
Trimetil(octil)silano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de oct-1-eno (22,4 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 15 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 31 mg, rendimiento del 84 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2956, 2922, 2855, 1459, 1412, 1295, 1248, 1175, 1110, 1001, 833, 755, 723, 690. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) δ = 1,44-1,18 (m, 12H), 1,02-0,86 (m, 3H), 0,59-0,47 (m, 2H), 0,03 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) δ = 34,1, 32,4, 29,8, 29,8, 24,4, 23,1, 17,0, 14,4, -1,5 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Si}$): m/z 171,1 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para $[\text{M}]^+$: calc. m/z 186,17983, encontrado 186,18008.



$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Si}$
MW: 178,35 g/mol

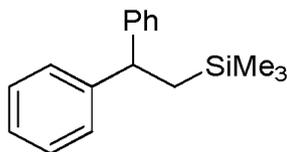
Trimetil(fenetil)silano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de estireno (20,8 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 17 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 28 mg, rendimiento del 78 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3028, 2954, 2900, 1603, 1496, 1454, 1412, 1302, 1248, 1174, 1124, 1030, 998, 902, 857, 830, 747, 693. **RMN ^1H** (400 MHz,

C_6D_6) δ = 7,24-7,17 (m, 2H), 7,14-7,07 (m, 3H), 2,61-2,50 (m, 2H), 0,85-0,70 (m, 2H), -0,03 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (101 MHz, C_6D_6) δ = 145,3, 128,6 (2C), 128,2 (2C), 125,9, 30,5, 18,8, -1,7 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($C_{11}H_{18}Si$): m/z 178,1 $[M]^+$, 163,1 $[M-CH_3]^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para $[M]^+$: calc. m/z 178,11723, encontrado 178,11747.



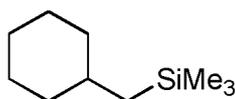
$C_{12}H_{20}Si$
MW: 192,37 g/mol

- 5 **Trimetil(2-fenilpropil)silano.** Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de α -metilestireno (23,6 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 17 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 28 mg, rendimiento del 85 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3028, 2955, 2898, 1603, 1493, 1451, 1411, 1372, 1300, 1247, 1186, 1147, 1083, 1028, 913, 834, 761, 697. **RMN 1H** (400 MHz, C_6D_6) δ = 7,22-7,13 (m, 2H), 7,12-7,03 (m, 3H), 2,78 (dp, J = 8,6, 6,8, 1H), 1,23 (d, J = 6,9, 3H), 0,92 (dd, J = 14,6, 8,6, 1H), 0,78 (dd, J = 14,7, 6,6, 1H), -0,11 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (101 MHz, C_6D_6) δ = 149,7, 128,7 (2C), 127,1 (2C), 126,2, 36,9, 27,1, 27,0, -0,9 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($C_{12}H_{20}Si$): m/z 192,1 $[M]^+$, 177,1 $[M-CH_3]^+$, 105,1 $[M-C_4H_{11}Si]^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para $[M]^+$: calc. m/z 192,13288, encontrado 192,13333.



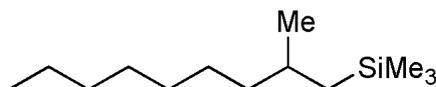
$C_{17}H_{22}Si$
MW: 254,44 g/mol

- 15 **(2,2-Difeniletil)trimetilsilano.** Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 1,1-difeniletileno (36,1 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 22 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 48 mg, rendimiento del 94 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3062, 3027, 2952, 2896, 1598, 1492, 1450, 1413, 1247, 1173, 1131, 1072, 1031, 1015, 849, 828, 780, 748, 694. **RMN 1H** (500 MHz, C_6D_6) δ = 7,19 (d, J = 7,2, 4H), 7,12 (t, J = 7,8, 4H), 7,01 (t, J = 7,3, 2H), 4,02 (t, J = 8,1, 1H), 1,30 (d, J = 8,1, 2H), -0,16 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) δ = 147,5 (2C), 128,6 (4C), 128,0 (2C), 126,3 (4C), 47,8, 24,3, -1,1 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($C_{17}H_{22}Si$): m/z 254,2 $[M]^+$, 239,1 $[M-CH_3]^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para $[M]^+$: calc. m/z 254,14853, encontrado 254,14933.



$C_{10}H_{22}Si$
MW: 170,37 g/mol

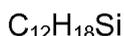
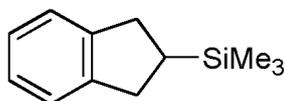
- 25 **(Ciclohexilmetil)trimetilsilano.** Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de metilenciclohexano (19,2 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se paró después de 24 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 29 mg, rendimiento del 85 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2921, 2853, 1448, 1413, 1247, 1152, 1033, 969, 889, 858, 832, 772, 755, 689. **RMN 1H** (400 MHz, C_6D_6) δ = 1,80-1,54 (m, 5H), 1,45-1,33 (m, 1H), 1,33-1,05 (m, 3H), 1,03-0,82 (m, 2H), 0,49 (d, J = 6,9, 2H), 0,04 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) δ = 37,2 (2C), 34,8, 27,0 (2C), 26,7, 26,0, -0,4 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($C_{10}H_{22}Si$): m/z 170,2 $[M]^+$, 155,1 $[M-CH_3]^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para $[M]^+$: calc. m/z 170,14853, encontrado 170,14842.



$C_{13}H_{30}Si$
MW: 214,46 g/mol

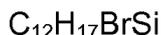
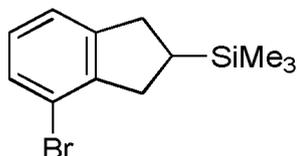
- 30 **Trimetil(2-metilnonil)silano.** Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 2-metilnon-1-eno (28,1 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 17 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 35 mg, rendimiento del 81 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 2955,

2925, 2855, 1459, 1414, 1376, 1295, 1248, 1216, 1108, 1030, 833, 784, 759, 689. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 1,69-1,55 (m, 1H), 1,38-1,15 (m, 12H), 0,97 (d, *J* = 6,6, 3H), 0,94-0,89 (m, 3H), 0,67 (dd, *J* = 14,6, 5,1, 1H), 0,42 (dd, *J* = 14,7, 8,5, 1H), 0,06 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 41,1, 32,4, 30,4, 30,0, 29,9, 27,7, 25,5, 23,3, 23,2, 14,4, -0,4 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₃H₃₀Si): *m/z* 199,2 [M-CH₃]⁺, 115,1 [M-C₇H₁₅]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 214,21113, encontrado 214,21203.



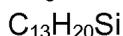
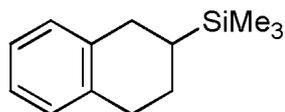
MW: 190,36 g/mol

(2,3-Dihidro-1H-inden-2-il)trimetilsilano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de indeno (23,2 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 15 h. Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando n-pentano como eluyente. Aceite incoloro, 25 mg, rendimiento del 69 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3023, 2953, 2895, 2839, 1482, 1459, 1444, 1404, 1318, 1247, 1144, 1025, 990, 931, 908, 830, 747, 689. **RMN ¹H** (400 MHz, C₆D₆) δ = 7,22-7,08 (m, 4H), 2,81 (dd, *J* = 15,2, 9,0, 2H), 2,64 (dd, *J* = 15,2, 10,3, 2H), 1,37 (p, *J* = 10,3, 1H), -0,05 (s, 9H). **RMN ¹³C** (101 MHz, C₆D₆) δ = 145,0 (2C), 126,4 (2C), 124,5 (2C), 34,9 (2C), 26,3, -3,0 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₂H₁₈Si): *m/z* 190,1 [M]⁺, 175,1 [M-CH₃]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 190,11723, encontrado 190,11719.



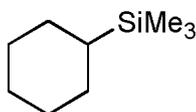
MW: 269,25 g/mol

(4-Bromo-2,3-dihidro-1H-inden-2-il)trimetilsilano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 7-bromo-1H-indeno (39,0 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 17 h. Se purificó por destilación Kugelrohr (1 kPa, 150 °C). Aceite incoloro, 35 mg, rendimiento del 65 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2952, 2894, 2837, 1567, 1447, 1319, 1248, 1162, 1137, 1117, 1057, 987, 914, 831, 763, 689. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 7,25 (d, *J* = 7,9, 1H), 6,88 (d, *J* = 7,3, 1H), 6,74 (t, *J* = 7,6, 1H), 3,03 (dd, *J* = 16,3, 9,1, 1H), 2,73 (dt, *J* = 16,1, 9,9, 2H), 2,59 (dd, *J* = 15,9, 10,7, 1H), 1,26 (p, *J* = 9,8, 1H), -0,11 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 147,1, 145,5, 129,6, 128,3, 123,2, 120,3, 36,6, 36,1, 25,2, -3,1 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₂H₁₇BrSi): *m/z* 270,0 [M]⁺, 255,0 [M-CH₃]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 268,02774, encontrado 268,02740.



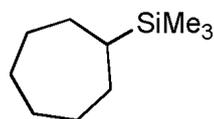
MW: 204,38 g/mol

Trimetil(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2-il)silano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 1,2-dihidronaftaleno (26,0 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetil-silano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La reacción se paró después de 24 h. Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando n-pentano como eluyente. Aceite incoloro, 27 mg, rendimiento del 66 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3018, 2953, 2912, 2834, 1581, 1494, 1450, 1433, 1350, 1291, 1247, 1158, 1109, 1078, 1041, 945, 922, 889, 829, 740, 687. **RMN ¹H** (400 MHz, C₆D₆) δ = 7,12-7,06 (m, 2H), 7,06-7,00 (m, 2H), 2,71-2,41 (m, 4H), 1,81-1,66 (m, 1H), 1,28 (td, *J* = 12,9, 10,8, 6,3, 1H), 0,75 (td, *J* = 12,5, 5,0, 2,6, 1H), -0,05 (s, 9H). **RMN ¹³C** (101 MHz, C₆D₆) δ = 137,8, 137,3, 129,6, 129,2, 125,8, 125,8, 30,6 (2C), 24,4, 22,3, -3,6 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₃H₂₀Si): *m/z* 204,1 [M]⁺, 189,1 [M-CH₃]⁺. **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 204,13288, encontrado 204,13337.



MW: 156,34 g/mol

Ciclohexiltrimetilsilano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de ciclohexeno (16,4 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se paró después de 19 h. El material bruto no requirió purificación. Aceite incoloro, 19 mg, rendimiento del 61 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2954, 2919, 2846, 1446, 1293, 1247, 1100, 1039, 997, 889, 858, 826, 745, 687$. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1,83\text{-}1,49$ (m, 5H), 1,31-0,93 (m, 5H), 0,49 (tt, $J = 12,8, 3,1, 1\text{H}$), -0,04 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) $\delta = 28,5$ (2C), 27,7 (2C), 27,4, 26,4, -3,5 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Si}$): m/z 156,1 [M] $^+$, 141,1 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para [M] $^+$: calc. m/z 156,13288, encontrado 156,13357.



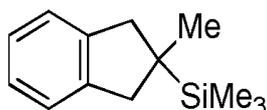
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}$
MW: 170,37 g/mol

Cicloheptiltrimetilsilano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de ciclohepteno (48,1 mg, 0,50 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (99,0 mg, 0,65 mmol, 1,3 equiv.). La reacción se paró después de 18 h. Se purificó por destilación Kugelrohr (101,32 kPa de N_2 , 125 °C). Aceite incoloro, 61 mg, rendimiento del 71 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2916, 2850, 1449, 1363, 1289, 1247, 1096, 1041, 1016, 897, 829, 741, 686$. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 1,80\text{-}1,67$ (m, 4H), 1,65-1,56 (m, 2H), 1,54-1,36 (m, 4H), 1,26-1,13 (m, 2H), 0,56 (tt, $J = 11,0, 3,3, 1\text{H}$), -0,01 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) $\delta = 30,4$ (2C), 29,2 (2C), 28,8 (2C), 27,0, -3,2 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Si}$): m/z 170,2 [M] $^+$, 155,1 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para [M] $^+$: calc. m/z 170,14853, encontrado 170,14848.



$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Si}$
MW: 168,35 g/mol

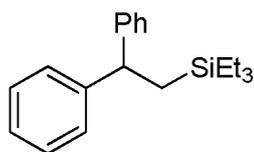
exo-Biciclo[2.2.1]heptan-2-iltrimetilsilano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de norborneno (47,1 mg, 0,50 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (1,99.0 mg, 0,65 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 22 h. Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando n-pentano como eluyente. La configuración *Exo* se asignó de acuerdo con datos de las referencias. Aceite incoloro, 58 mg, rendimiento del 69 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2949, 2867, 1453, 1402, 1292, 1246, 1112, 1028, 998, 970, 908, 826, 743, 686$. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 2,21$ (s a, 1H), 2,13 (s a, 1H), 1,52 (dc, $J = 6,1, 1,8, 2\text{H}$), 1,39-1,29 (m, 2H), 1,24-1,14 (m, 3H), 1,08 (dt, $J = 9,3, 1,8, 1\text{H}$), 0,44 (ddd, $J = 9,4, 7,6, 1,6, 1\text{H}$), -0,02 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) $\delta = 38,2, 38,2, 37,3, 34,6, 32,8, 29,6, 29,3, -2,5$ (3C). **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Si}$): m/z 168,1 [M] $^+$, 153,1 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para [M] $^+$: calc. m/z 168,13288, encontrado 168,13246.



$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Si}$
MW: 204,38 g/mol

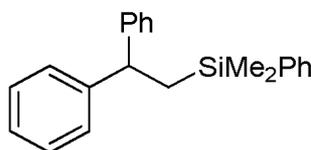
Trimetil(2-metil-2,3-dihidro-1H-inden-2-il)silano. Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 2-metil-1H-indeno (26,0 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (39,6 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). La conversión se completó después de 22 h. Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando n-pentano como eluyente y se obtuvo en mezcla con cantidades minoritarias del otro regioisómero trimetil(2-metil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)silano. Aceite incoloro, 32 mg, rendimiento del 73 %, rendimiento del 5 % del regioisómero. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3021, 2953, 2896, 2838, 1586, 1482, 1456, 1402, 1371, 1318, 1248, 1081, 1024, 936, 873, 830, 790, 739, 686$. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 7,15\text{-}7,10$ (m, 4H), 2,90 (d, $J = 15,5, 2\text{H}$), 2,40 (d, $J = 15,4, 2\text{H}$), 0,96 (s, 3H), -0,07 (s, 9H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) $\delta = 143,5$ (2C), 126,6 (2C), 125,1 (2C), 43,0 (2C), 28,1, 23,5, -3,9 (3C). **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Si}$): m/z 204,1 [M] $^+$, 189,1 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para [M] $^+$: calc. m/z 204,13288, encontrado 204,13320.

Trimetil(2-metil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)silano. Obtenido como el componente minoritario de una mezcla, solamente se pudieron haber recolectado datos parciales. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 2,75$ (dd, $J = 14,4, 1\text{H}$), 7,4, 1H), 2,68 (dc, $J = 9,2, 7,2, 1\text{H}$), 2,48 (ddd, $J = 14,6, 9,2, 1,3, 1\text{H}$), 2,32 (d, $J = 7,7, 1\text{H}$), 1,08 (d, $J = 6,9, 3\text{H}$), 0,04 (s, 9H), señales aromáticas bajo aquellas del isómero principal.

C₂₀H₂₈Si

MW: 296,52 g/mol

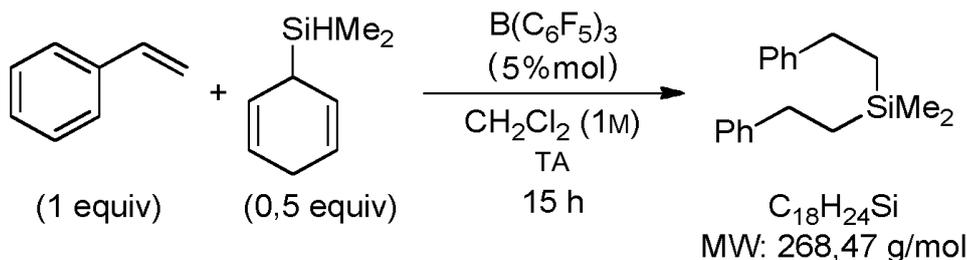
5 **(2,2-Difeniletil)triethylsilano.** Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 1,1-difeniletileno (36,1 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (50,5 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.). Después de 42 h, la monitorización por CG no mostró conversión adicional de partida y después del tratamiento el producto deseado se obtuvo en mezcla con 1,1-difeniletileno. Podría retirarse por destilación Kugelrohr (2,5 kPa, 175 °C). Aceite incoloro, 38 mg, rendimiento del 64 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3026, 2951, 2908, 2874, 1598, 1492, 1451, 1415, 1377, 1341, 1237, 1172, 1132, 1072, 1007, 964, 912, 854, 827, 776, 737, 695. **RMN ¹H** (400 MHz, C₆D₆) δ = 7,28-7,20 (m, 4H), 7,14-7,09 (m, 4H), 7,07-6,98 (m, 2H), 4,07 (t, J = 7,9, 1H), 1,38 (d, J = 7,9, 2H), 0,87 (t, J = 7,9, 8H), 0,37 (c, J = 8,0, 6H). **RMN ¹³C** (101 MHz, C₆D₆) δ = 147,7 (2C), 128,7 (4C), 127,9 (4C), 126,3 (2C), 47,6, 19,4, 7,7 (3C), 3,9 (3C). **CLG-EM** (EI) para (C₂₀H₂₈Si): m/z 267,1 [M-C₂H₅]⁺.

C₂₂H₂₄Si

MW: 316,51 g/mol

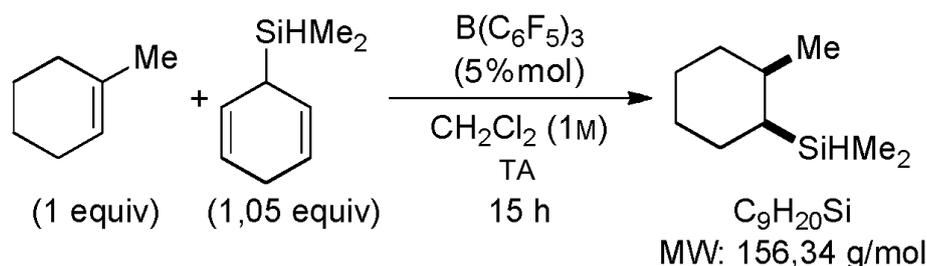
15 **(2,2-Difeniletil)dimetil(fenil)silano.** Se preparó de acuerdo con GP2 a partir de 1,1-difeniletileno (36,1 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetil(fenil)silano (55,7 mg, 0,26 mmol, 1,3 equiv.), conversión completa después de 24 h. Se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando *n*-pentano/éter *terc*-butil metílico 99:1 como eluyente. Aceite incoloro, 59 mg, rendimiento del 94 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3064, 3025, 2954, 2900, 1598, 1492, 1450, 1427, 1248, 1172, 1111, 1071, 1030, 913, 863, 834, 809, 781, 728, 694. **RMN ¹H** (400 MHz, C₆D₆) δ = 7,42-7,36 (m, 2H), 7,25-7,20 (m, 3H), 7,14-7,05 (m, 8H), 7,03-6,97 (m, 2H), 4,02 (t, J = 8,0, 1H), 1,55 (d, J = 8,0, 2H), 0,01 (s, 6H). **RMN ¹³C** (101 MHz, C₆D₆) δ = 147,3 (2C), 139,4, 134,0 (2C), 129,2, 128,6 (4C), 128,2 (2C), 128,0 (4C), 126,3 (2C), 47,6, 23,7, -2,5 (2C). **CLG-EM** (EI) para (C₂₂H₂₄Si): m/z 301,1 [M-CH₃]⁺.

20 3.3 Procedimiento para la Sililación de Dos Veces con Ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetilsilano



25 **Dimetildifenetilsilano.** En una caja de manipulación con guantes, se cargó un vial de CLG de 1,3 ml con B(C₆F₅)₃ (5,1 mg, 5,0 μ mol, 5,0 % en mol) y una barra de agitación magnética. En un vial separado se pesaron estireno (20,6 mg, 0,20 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetilsilano (13,8 mg, 0,10 mmol, 0,50 equiv.). Ambos reactivos se disolvieron en CH₂Cl₂ (0,2 ml) y la solución resultante se añadió al catalizador. El vial se tapó después y la solución se agitó en la caja de manipulación con guantes. Después de 15 h, se añadieron dos gotas de Et₃N a la mezcla de reacción y el vial se agitó durante 5 min. La mezcla se diluyó finalmente con *n*-pentano (0,3 ml), se filtró sobre una columna pequeña de Celite®/SiO₂ (1 cm de Celite® cubierto con 0,5 cm de SiO₂, eluyendo con *n*-pentano) y después de la retirada de todos los volátiles el compuesto del título bruto se purificó por cromatografía en columna ultrarrápida usando *n*-pentano/éter *terc*-butil metílico 98:2 como eluyente. Aceite incoloro, 21 mg, rendimiento del 78 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3063, 3026, 2952, 2919, 1603, 1495, 1453, 1412, 1312, 1249, 1173, 1124, 1066, 1030, 997, 898, 831, 796, 768, 747, 722, 695. **RMN ¹H** (400 MHz, C₆D₆) δ = 7,24-7,18 (m, 4H), 7,14-7,07 (m, 6H), 2,58-2,48 (m, 4H), 0,85-0,70 (m, 4H), -0,06 (s, 6H). **RMN ¹³C** (101 MHz, C₆D₆) δ = 145,3 (2C), 128,7 (4C), 128,2 (4C), 126,0 (2C), 30,4 (2C), 17,4 (2C), -3,4 (2C). **CLG-EM** (EI) para (C₁₈H₂₄Si): m/z 253,2 [M-CH₃]⁺, 163,1 [M-C₈H₉]⁺.

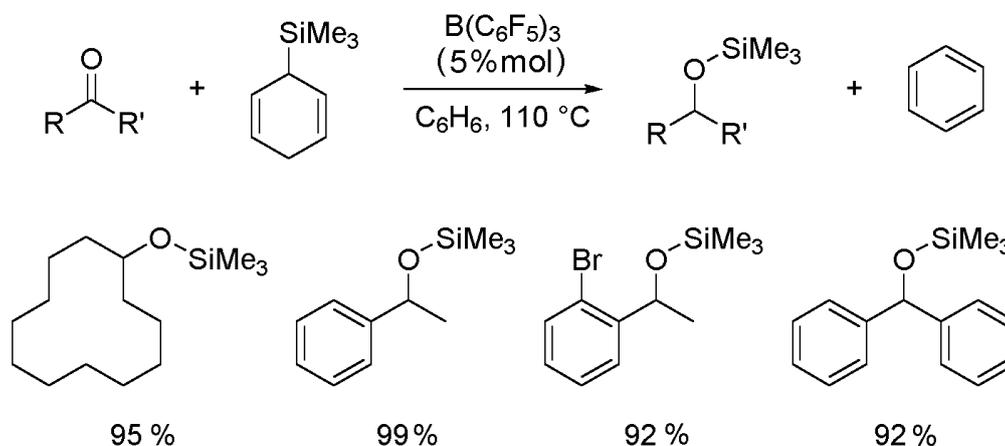
35 3.4 Procedimiento para la Hidrosililación de Transferencia de 1-Metilciclohexeno con Ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetilsilano



cis-Dimetil(2-metilciclohexil)silano. En una caja de manipulación con guantes, se cargó un vial de CLG de 1,3 ml con $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ (12,8 mg, 25,0 μmol , 5,0 % en mol) y una barra de agitación magnética. En un vial separado se pesaron 1-metilciclohexeno (48,1 mg, 0,50 mmol, 1,0 equiv.) y ciclohexa-2,5-dien-1-ildimetilsilano (72,6 mg, 0,525 mmol, 1,05 equiv.). Ambos reactivos se disolvieron en CH_2Cl_2 (0,2 ml) y la solución resultante se añadió al catalizador. El vial se tapó después y la solución se agitó en la caja de manipulación con guantes. Después de 15 h, se añadieron dos gotas de Et_3N a la mezcla de reacción y el vial se agitó durante 5 min. La mezcla se diluyó finalmente con n-pentano (0,3 ml), se filtró sobre una columna pequeña de Celite®/ SiO_2 (1 cm de Celite® cubierto con 0,5 cm de SiO_2 , eluyendo con n-pentano) y después de la retirada de todos los volátiles el compuesto del título en bruto se purificó por destilación Kugelrohr en una atmósfera de N_2 (120 °C). La configuración *cis* se asignó por analogía a la hidrosililación catalizada por $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ de 1-metilciclohexeno con difenilsilano y los datos de RMN consistentes. Aceite incoloro, 38 mg, rendimiento del 49 %. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2958, 2921, 2851, 2108, 1444, 1390, 1249, 1166, 1103, 1080, 955, 877, 833, 784, 759, 699$. **RMN ^1H** (500 MHz, C_6D_6) $\delta = 4,07$ (h, $J = 3,7$, 1H), 1,94-1,87 (m, 1H), 1,64-1,34 (m, 7H), 1,29-1,21 (m, 1H), 0,98 (d, $J = 7,3$, 3H), 0,85 (dc, $J = 10,2, 3,9$, 1H), 0,05 (t, $J = 3,8$, 6H). **RMN ^{13}C** (126 MHz, C_6D_6) $\delta = 34,6, 31,2, 29,6, 27,7, 24,3, 22,7, 17,3, -4,4, -4,9$. **CLG-EM** (EI) para ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Si}$): m/z 156,1 [M] $^+$, 141,1 [M-CH_3] $^+$. **HRMS** (EI) masa exacta para [M] $^+$: calc. m/z 156,13288, encontrado 156,13363.

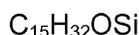
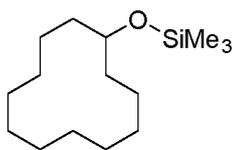
3.5 Procedimiento General para la Hidrosililación de Transferencia Catalítica de Compuestos Carbonilo con Ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano

Hidrosililación de Cetonas



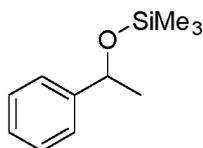
En una caja de manipulación con guantes, un tubo de presión Ace© de 1 ml se carga con la cetona (0,30 mmol) y ciclohexa-2,5-dien-1-iltrimetilsilano (54,80 mg, 0,36 mmol, 1,20 equiv.). En un vial separado de CG de 1,3 ml se pesa tris(pentafluorofenil)borano (7,70 mg, 15,00 μmol , 5,00 % en mol) y el último se disuelve en 0,45 ml de C_6H_6 . La solución resultante se transfiere después al tubo de presión mediante una jeringa, el tubo se cierra herméticamente y se calienta a 110 °C fuera de la caja de manipulación con guantes. La reacción se monitoriza por CG y cuando se observa la conversión completa, el tubo cerrado herméticamente se enfría a temperatura ambiente y se abre con cuidado. La mezcla de reacción se filtra sobre una columna corta de alúmina neutra (MP Ecochrom, grado I de actividad, MP Biomedicals Germany GmbH) y los volátiles se retiran a presión reducida, para producir el trimetilsililéter en una forma analíticamente pura.

3.6 Datos de Caracterización de los Compuestos



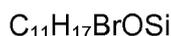
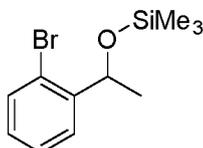
MW: 256,51 g/mol

5 **(Ciclododeciloxy)trimetilsilano.** Se preparó a partir de ciclododecanona (54,70 mg, 0,30 mmol) y se obtuvo como un aceite incoloro (73 mg, rendimiento del 95 %) después de 15 h a 110 °C en C₆H₆. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2929, 2860, 1468, 1375, 1248, 1057, 834, 746. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 3,75-3,67 (m, 1H), 1,57-1,45 (m, 2H), 1,36-1,02 (m, 20H), 0,00 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 69,7, 33,3 (2C), 24,7 (2C), 24,2 (2C), 23,8 (2C), 23,7 (2C), 21,5 (2C), 0,6 (3C). **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 256,2217, encontrado 256, 2221.



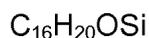
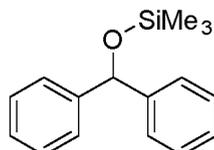
MW: 194,35 g/mol

10 **Trimetil(1-feniletoxi)silano.** Se preparó a partir de acetofenona (36,10 mg, 0,30 mmol) y se obtuvo como un aceite incoloro (59 mg, rendimiento del 99 %) después de 21 h a 110 °C en C₆H₆. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957, 1449, 1368, 1249, 1206, 1093, 1031, 956, 834, 748, 696. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 7,33 (d, *J* = 8,0, 2H), 7,19 (t, *J* = 8,0, 2H), 7,08 (t, *J* = 8,0, 1H), 4,75 (c, *J* = 6,3, 1H), 1,40 (d, *J* = 6,3, 3H), 0,07 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 147,1, 128,5 (2C), 127,2, 125,7 (2C), 71,1, 27,4, 0,2 (3C). **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 194,1043, encontrado 193,1034.



MW: 273,24 g/mol

15 **(1-(2-Bromofenil)etoxi)trimetilsilano.** Se preparó a partir de 2'-bromoacetofenona (59,70 mg, 0,30 mmol) y se obtuvo como un aceite incoloro (75 mg, rendimiento del 92 %) después de 15 h a 110 °C en C₆H₆. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2957, 1369, 1249, 1200, 1093, 1021, 953, 835, 748. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 7,68 (dd, *J* = 7,8, 1H), 1,5, 1H), 7,30 (d, *J* = 7,8, 1H), 7,00 (t, *J* = 7,8, 1H), 6,67 (td, *J* = 7,8, 1,5, 1H), 5,35 (c, *J* = 6,2, 1H), 1,43 (d, *J* = 6,2, 3H), 0,06 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 146,2, 132,6, 128,7, 128,4, 127,9, 121,3, 70,0, 25,8, 0,0 (3C). **HRMS** (EI) masa exacta para [M]⁺: calc. *m/z* 272,0227, encontrado 272,0227.

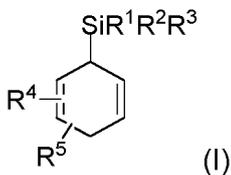


MW: 256,42 g/mol

25 **(Benzhidriloxi)trimetilsilano.** Se preparó a partir de benzofenona (54,70 mg, 0,30 mmol) y se obtuvo como un aceite incoloro (75 mg, rendimiento del 92 %) en mezcla con cantidades traza (<8 %) de difenilmetano después de 15 h a 80 °C en tolueno. **IR** (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3027, 2955, 1598, 1491, 1451, 1249, 1187, 1060, 880, 833, 735. **RMN ¹H** (500 MHz, C₆D₆) δ = 7,38 (d, *J* = 7,5, 4H), 7,13 (t, *J* = 7,5, 4H), 7,03 (t, *J* = 7,5, 2H), 5,73 (s, 1H), 0,06 (s, 9H). **RMN ¹³C** (126 MHz, C₆D₆) δ = 145,5 (2C), 128,5 (4C), 127,3 (2C), 127,0 (4C), 77,1, 0,2 (3C). No pudo detectarse ion molecular por EM de alta resolución.

REIVINDICACIONES

1. Uso de ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general (I)



en la que

5 R¹ y R² representan independientemente entre sí alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃, R³ representa independientemente de R¹ y R² H, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ o arilo, y R⁴ y R⁵ representan independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₃ o R¹R²R³Si con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente y un ácido de Lewis de fórmulas generales II o IIa



en la que m+n=5, m = 0 a 5 y n = 0 a 5



en la que R es metilo o etilo, para la hidrosililación de alquenos y compuestos carbonilo en formación concomitante de un disolvente areno.

15 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los ciclohexa-2,5-dien-1-il-silanos de fórmula general (I) se usan para la generación de hidrosilanos de fórmula general la en solución



con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en presencia de alquenos de fórmula general III



los alquenos reaccionan en solución con los hidrosilanos de fórmula general Ia



con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente, para formar silanos de fórmula general VI



con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en presencia de compuestos carbonilo de fórmula general V



los compuestos carbonilo reaccionan en solución con los hidrosilanos de fórmula general Ia

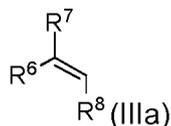


en la que R¹ a R³ tienen el significado anterior, para formar silanos de fórmula general VI

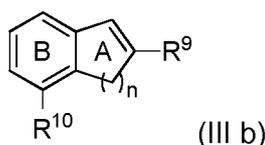


con R¹ a R³ como se ha definido anteriormente.

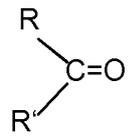
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que R¹, R² y R³ en la fórmula I son iguales entre sí representando metilo, etilo, i-propilo, metoxi o etoxi.
- 5 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que R¹ y R² en la fórmula I son iguales entre sí representando metilo, etilo, metoxi o etoxi y R³ representa H o arilo.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que m en la fórmula general II es 5 y n es 0.
- 10 8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 y 5 a 7, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente a temperatura ambiente, preferentemente un disolvente areno o un disolvente halogenado.
9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente a 70-120 °C, preferentemente en un disolvente areno o en un disolvente halogenado.
10. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 5 a 8, en el que los alquenos que se hidrosililan son alquenos de fórmula general IIIa



- 15 en la que
- R⁶ representa H, alquilo C₄-C₂₀, cicloalquilo C₄-C₂₀ o arilo,
 R⁷ representa H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₄-C₁₀ o arilo,
 o R⁶ y R⁷ forman juntos un anillo cicloalcano
 y
 R⁸ representa H, metilo, etilo, -CH₂Hal o fenilo.
- 20 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R⁶ y R⁷ representan H y R⁸ representa un grupo -CH₂Hal, preferentemente -CH₂Cl.
- 25 12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 5 a 8, en el que los alquenos que se hidrosililan son alquenos de fórmula general III b



- en la que
- a) en el caso de que estén presentes tanto el anillo A como el B,
 n es 1 o 2,
 R⁹ representa H, alquilo C₁-C₂₀ o cicloalquilo C₄-C₂₀,
 R¹⁰ representa H o halógeno;
 y
- 30 b) en el caso de que no esté presente el anillo B,
 en el alqueno cíclico del anillo A n es 1-4 y R⁹ representa H o metilo.
- 35 13. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 5 a 8, en el que el alqueno que se hidrosilila es norborneno (III c).
14. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 y 9, en el que los compuestos carbonilo que se hidrosililan son compuestos de fórmula general Va



(Va)

en la que

- R representa alquilo C₁-C₂₀ o arilo,
- R' representa H, alquilo C₁-C₂₀ o arilo o
- R y R' forman juntos un anillo cicloalcano C₃-C₂₀.

5