

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**REACTIVIDAD DE UN COMPLEJO DINUCLEAR DE
MOLIBDENO CON UN LIGANDO FOSFINIDENO PIRAMIDAL
FRENTE A CUMULENOS Y ANHÍDRIDOS CÍCLICOS
INSATURADOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

ISABEL GONZÁLEZ ALBUERNE

2013

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

Dña. **Isabel González Albuerne**, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada “**REACTIVIDAD DE UN COMPLEJO DINUCLEAR DE MOLIBDENO CON UN LIGANDO FOSFINIDENO PIRAMIDAL FRENTE A CUMULENOS Y ANHÍDRIDOS CÍCLICOS INSATURADOS**” bajo la dirección de la profesora Dña. M^a Esther García Díaz, Catedrática de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2012-2013.

Oviedo, Julio 2013

Fdo.: Isabel González Albuerne

Fdo.: Dra. M^a Esther García Díaz

ÍNDICE

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| Lista de abreviaturas empleadas | IV |
| 1. INTRODUCCIÓN. | 1 |
| 1.1. ORIGEN Y OBJETIVO DEL TRABAJO. | 2 |
| 1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO. | 7 |
| 1.2.1. El ligando fosfinideno y sus posibilidades coordinativas. | 7 |
| 1.2.2. Complejos mononucleares con ligandos fosfinideno. | 8 |
| 1.2.3. Complejos dinucleares con ligandos fosfinideno. | 11 |
| 1.2.3.1. Disposición piramidal del ligando fosfinideno en complejos dinucleares. | 14 |
| 2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS. | 17 |
| 2.1. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (1). | 18 |
| 2.2. REACCIONES DEL COMPLEJO 1 CON CUMULENOS. | 21 |
| 2.2.1. Discusión estructural de los complejos 2 y 3 . | 24 |
| 2.2.2. Discusión estructural de los complejos 4 y 5 . | 29 |
| 2.2.3. Discusión estructural de los complejos 6 y 7 . | 30 |
| 2.3. REACTIVIDAD DE LA ESPECIE 1 CON OLEFINAS. | 34 |
| 2.3.1. Reacción de la especie 1 con anhídrido maleico. | 35 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL. | 46 |
| 3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS. | 47 |
| 3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo. | 47 |

| | |
|---|----|
| 3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. | 47 |
| 3.1.3. Difracción de rayos X. | 48 |
| 3.1.4. Cálculos teóricos. | 48 |
| | |
| 3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN. | 49 |
| | |
| 3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS. | 50 |
| 3.3.1. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (1). | 50 |
| 3.3.2. Reacción de la especie 1 con SCNPh. | 51 |
| 3.3.3. Reacción de la especie 1 con CS ₂ . | 52 |
| 3.3.4. Reacción de la especie 2 con BH ₃ ·THF. | 53 |
| 3.3.5. Reacción de la especie 3 con BH ₃ ·THF. | 53 |
| 3.3.6. Reacción de la especie 2 con aire. | 54 |
| 3.3.7. Reacción de la especie 3 con aire. | 55 |
| 3.3.8. Reacción de la especie 1 con anhídrido maleico. | 55 |
| | |
| 4. CONCLUSIONES. | 59 |
| | |
| 5. BIBLIOGRAFÍA. | 62 |

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

| | | |
|----------------------|---|------------------------|
| AM | Anhídrido maleico | $C_4H_2O_3$ |
| <i>t</i>Bu | <i>tert</i> -Butilo | $C(CH_3)_3$ |
| ca. | Circa (próximo a, alrededor de) | |
| Cap | Capítulo | |
| Cp | Ciclopentadienilo | C_5H_5 |
| Cp* | Pentametilciclopentadienilo | $C_5(CH_3)_5$ |
| Cy | Ciclohexilo | C_6H_{11} |
| d | distancia | |
| DEPT | Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer | |
| DFT | Teoría del Funcional de la Densidad | |
| e⁻ | electrón/electrones | |
| Et | Etilo | C_2H_5 |
| I.R. | Infrarrojo | |
| L | Ligando dador de 2 electrones | |
| L.P. | Pares Libres | |
| M | Metal | |
| MCR | Reacciones multicomponente | |
| Me | Metilo | CH_3 |
| Mes | Mesitilo | $2,4,6-C_6H_2(CH_3)_3$ |
| Mes* | Supermesitilo | $2,4,6-C_6H_2^tBu_3$ |
| NBO | Natural Bond Orbital | |
| NOESY | Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy | |
| Ph | Fenilo | C_6H_5 |
| <i>i</i>Pr | <i>iso</i> -Propilo | $CH(CH_3)_2$ |
| R | Grupo Monovalente (Alquilo, Arilo) | |
| R.M.N. | Resonancia Magnética Nuclear | |
| t.a. | temperatura ambiente | |
| THF | Tetrahidrofurano | C_4H_8O |
| Xyl | Xililo | $2,6-C_6H_3-(CH_3)_2$ |

En los espectros de infrarrojo

| | |
|-------------------------|-------------|
| d | débil |
| da | débil ancha |
| f | fuerte |
| m | media |
| ma | media ancha |
| mf | muy fuerte |
| ν | frecuencia |

En los espectros de resonancia magnética nuclear

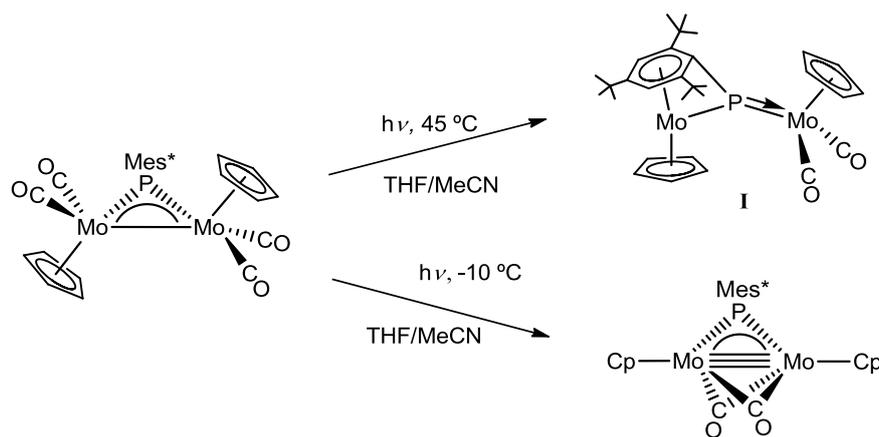
| | |
|----------------------------|---------------------------|
| a | ancha |
| δ | desplazamiento químico |
| d | doblete |
| dd | doblete de dobletes |
| Hz | Hertzio |
| J | constante de acoplamiento |
| m | multiplete |
| ppm | partes por millón |
| s | singulete |
| sa | singulete ancho |
| t | triplete |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVO DEL TRABAJO.

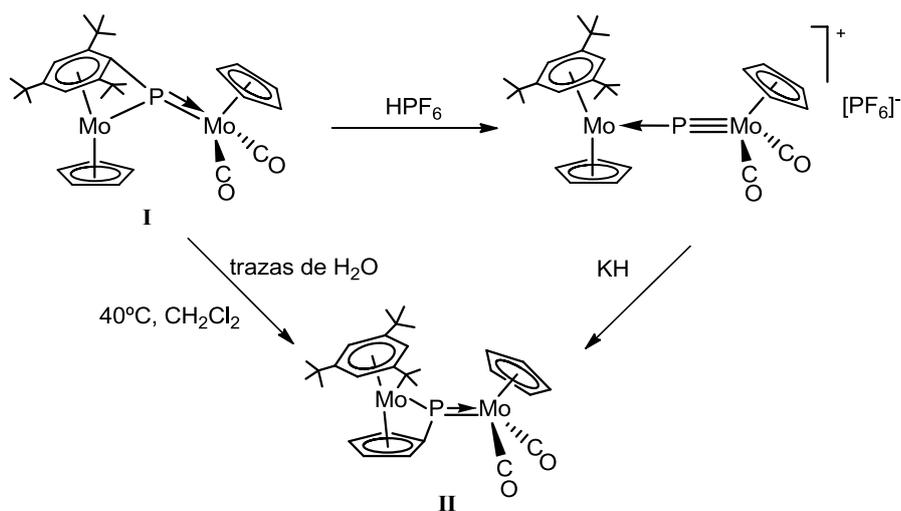
El presente trabajo se enmarca dentro de la química organometálica de los complejos carbonílicos dinucleares que presentan un ligando fosfinideno puente (μ -PR). La química de los complejos fosfinideno constituye un área de investigación muy activa en la química organometálica actual, sobre todo en el caso de los complejos con ligandos fosfinideno terminales, dada su similitud con los carbenos ($:\text{CR}_2$) y el enorme interés que éstos suscitan en la síntesis orgánica, fundamentalmente como intermedios en la preparación de compuestos organofosforados.¹ Sin embargo, la química de los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno puente se encuentra relativamente poco explorada, tanto en los aspectos de síntesis como, por supuesto, en lo relativo a su comportamiento químico. Como se describe más adelante, el átomo de fósforo del ligando fosfinideno, a diferencia del carbono en un ligando carbeno, cuando se une a dos centros metálicos, puede presentar diferentes entornos de coordinación: piramidal o trigonal. Ambas situaciones son igualmente interesantes y, en este sentido, en nuestro grupo, en los últimos años se ha desarrollado una línea de investigación dirigida al estudio de dichos compuestos.^{2,3}

El punto de partida es el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$, sintetizado anteriormente por Cowley y *col.* en un bajo rendimiento.⁴ Nuestro grupo, sin embargo, aprovechando la metodología de síntesis que había previamente desarrollado, para especies dinucleares con ligandos fósforo puente, pudo diseñar un procedimiento de síntesis alternativo bastante sencillo y con un rendimiento cuantitativo.^{2a,c} La versatilidad de esta especie se refleja ampliamente en los procesos de descarbonilación en condiciones fotoquímicas, que conducen selectivamente a la formación de especies dinucleares de muy diferente naturaleza, bien sin enlace intermetálico o bien con un enlace triple Mo–Mo (Esquema 1.1).^{2a,b,d}



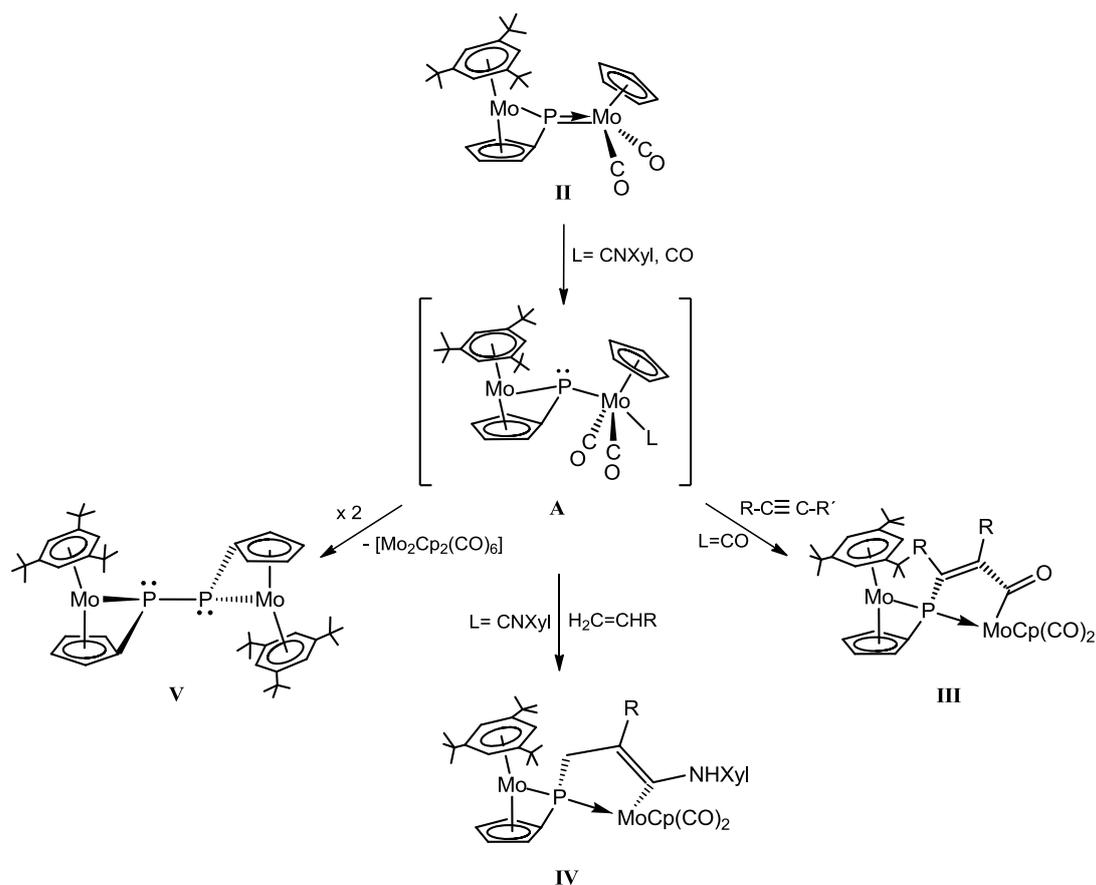
Esquema 1.1. Reacciones fotoquímicas del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$.

El complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^6\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**I**) es único, en cuanto que presenta un ligando arilfosfinideno puente en un modo de coordinación muy singular. La coordinación en modo η^6 del anillo supermesitilo a uno de los centros metálicos hace que dicho ligando actúe globalmente como dador de $10e^-$. Como muestra el Esquema 1.2, esta especie isomeriza en CH_2Cl_2 ligeramente húmedo al derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**), en el que el ligando puente actúa como un dador global de $9e^-$.^{2b} Alternativamente, en el trabajo de investigación desarrollado en la Tesis de Licenciatura,²¹ se encontró una vía de síntesis que supone una secuencial protonación/desprotonación para obtener la especie **II** de forma más sencilla y en rendimiento cuantitativo.



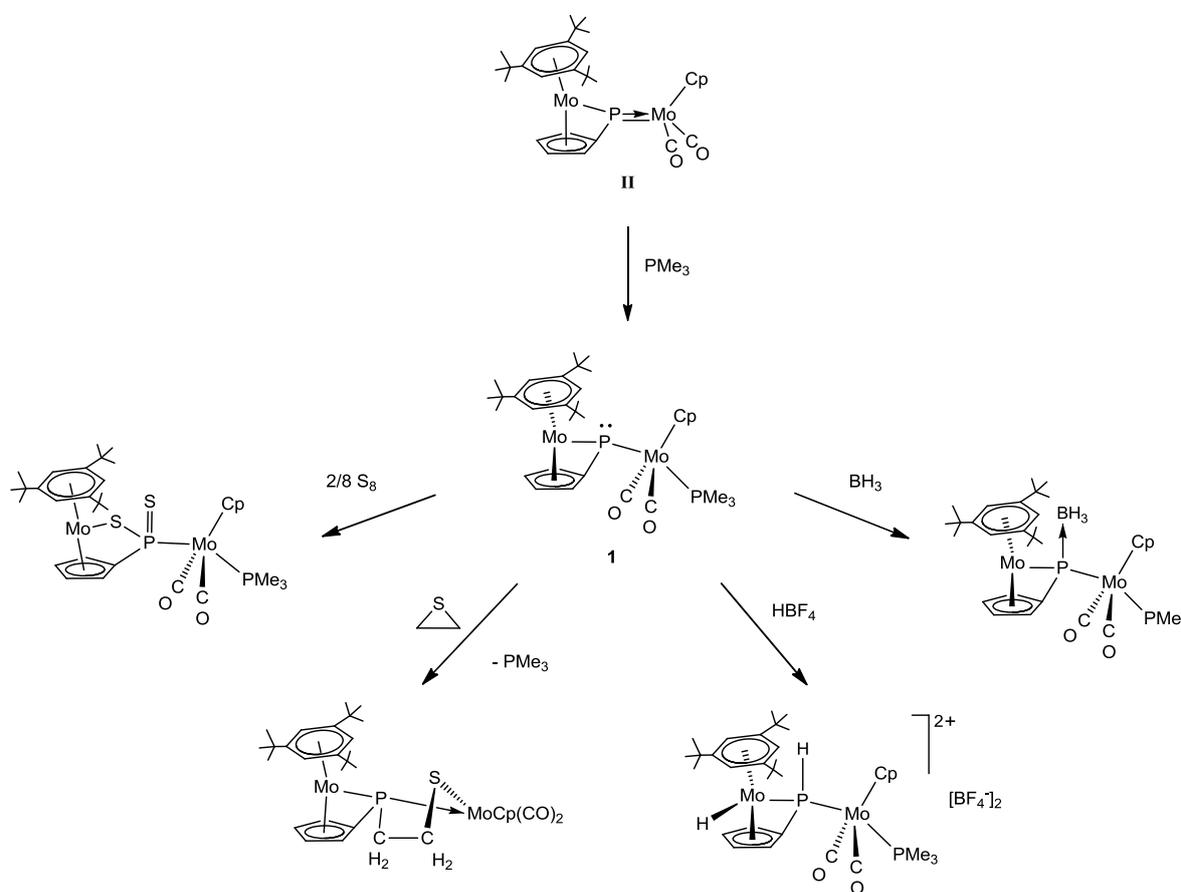
Esquema 1.2. Síntesis del derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**).

Las especies **I** y **II** constituyen dos de los pocos ejemplos, descritos en la literatura científica, de complejos con ligandos fosfinideno coordinados en modo asimétrico. Este tipo de moléculas resultan muy atractivas desde el punto de vista sintético ya que poseen un enlace Mo-P de elevada multiplicidad y previsiblemente muy reactivo. Los estudios recientes, llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, ponen de manifiesto que la reactividad de los isómeros **I** y **II** está muy determinada por la diferencia estérica del grupo R unido al átomo de fósforo.^{2a-k} Además, la mayoría de las reacciones conducen a nuevos derivados con estructuras y disposiciones coordinativas impredecibles. Así, como muestra el esquema siguiente, la especie **II** reacciona con alquinos y alquenos en presencia de otros ligandos como CO o CNXyl. Estas reacciones multicomponente (MCR) transcurren a temperatura ambiente, algunas de ellas son instantáneas, y son regio y quimioselectivas.²ⁱ Por otro lado, el complejo **II**, en ausencia de alquenos o de alquinos, reacciona instantáneamente con CO para generar el derivado **V**, fruto de la activación del enlace P-Mo y de la simetrización correspondiente.^{2j}



Esquema 1.3. Reacciones de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**) en presencia de CO y en condiciones MCR.

En las reacciones de síntesis de los compuestos **III**, **IV** y **V**, previsiblemente, el primer paso es la adición del ligando, CO o CNXyl, lo que conduce a una especie intermedia **A** en la que el ligando puente adopta una disposición piramidal. Con la intención de estabilizar una especie análoga a ese intermedio, en el trabajo que constituyó la Tesis de Licenciatura, se utilizó PMe_3 que como ligando posee características menos π -aceptoras que el CO o los CNR. De este modo se consiguió estabilizar la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\kappa^1\text{-}\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**) y estudiar su reactividad general, observando un comportamiento fuertemente nucleofílico, con resultados impredecibles como aperturas de anillos e inserciones en enlaces P–Mo.



Esquema 1.4. Formación del intermedio **1** y estudios previos de su comportamiento químico.

Estos precedentes sitúan el inicio del trabajo de investigación que se discute en esta Memoria. Así, la disponibilidad de un complejo dinuclear con un ligando fosfinideno piramidal, ofrece la posibilidad de estudiar las reacciones frente a especies, tanto orgánicas como inorgánicas, que presenten interés ya sea por su reactividad o aplicaciones, tanto de ellas como de sus derivados. De este modo, el Trabajo de Fin de Máster se planteó con el siguiente objetivo:

- ✓ Estudiar la capacidad nucleofílica de la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMe}_s^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**), frente a cumulenos y anhídridos cíclicos insaturados.

Teniendo en cuenta las características de las especies estudiadas parece razonable que a continuación se presente una visión de la química organometálica más relevante de los complejos con ligandos fosfinideno descrita en la literatura científica. Ello permitirá al lector situar el presente trabajo de investigación en el contexto adecuado.

1.2. LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO.

1.2.1. El ligando fosfinideno y sus posibilidades coordinativas.

Dentro de la química de los complejos de los metales de transición, el campo de las especies organometálicas con ligandos fosfinideno ha sido objeto de extensas investigaciones en los últimos años, como demuestra el hecho de que en la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de complejos fosfinideno para una gran variedad de metales y en compuestos de naturaleza muy diversa.¹

La molécula de fosfinideno se puede considerar derivada de la molécula de PRH_2 , a la que se le han sustraído dos átomos de H, con lo cual, los dos electrones que se encuentran en los orbitales $3p$ del átomo de fósforo se pueden disponer generando dos estados electrónicos diferentes: un estado singlete y otro triplete, de más baja energía (Figura 1.1).⁵ Ello establece analogía con los carbenos ($:\text{CR}_2$), lo que ha despertado un especial interés hacia este tipo de compuestos por parte de la comunidad científica en general.

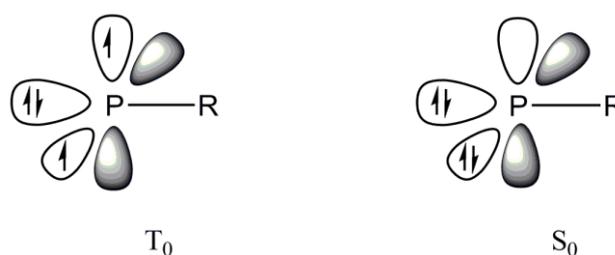


Figura 1.1. Estados electrónicos del ligando fosfinideno.

Estas moléculas son muy difíciles de detectar como especies libres, las referencias bibliográficas al respecto son escasísimas, lo más habitual es encontrar el ligando fosfinideno estabilizado por coordinación a fragmentos metálicos, ya sea como ligando terminal de 2 ó 4 electrones o en modo de coordinación puente entre dos o más

metales. De este modo, el ligando P-R se estabiliza mediante interacciones de tipo σ y de tipo π con orbitales de simetría adecuada de los metales, pudiendo coordinarse desde uno a cuatro fragmentos metálicos.⁶

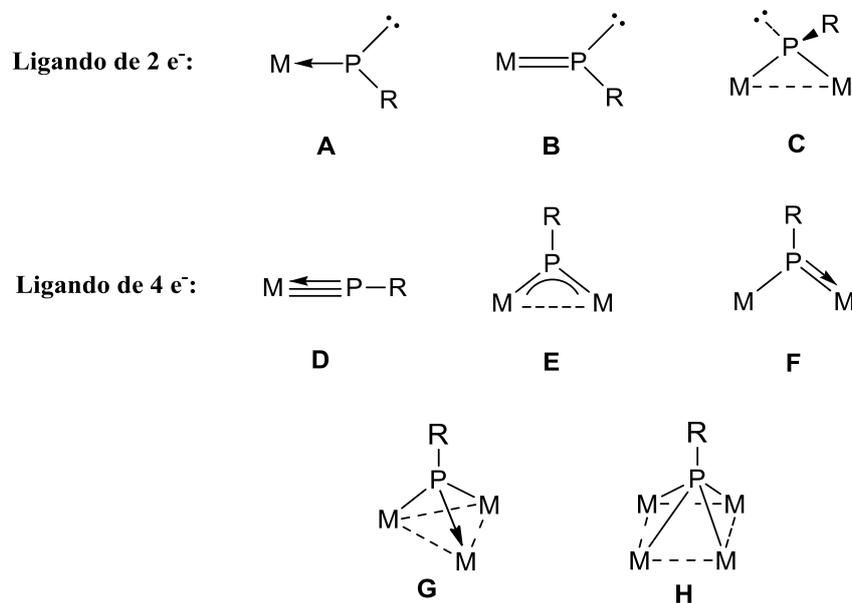


Figura 1.2. Modos de coordinación del ligando fosfinideno.

El ligando fosfinideno cuando se coordina entre dos centros metálicos adopta uno de los modos de coordinación **C**, **E**, y **F** que se recogen en la Figura 1.2. En los dos últimos, el ligando actúa como dador de 4e⁻ y su disposición es trigonal plana, mientras que en la disposición asimétrica de tipo **C**, actúa como dador de 2e⁻ y mantiene un par de electrones no compartidos en el átomo de fósforo. Ello establece comportamientos muy dispares en los complejos dinucleares con un ligando fosfinideno en función de la disposición coordinativa de este.

1.2.2. Complejos mononucleares con ligandos fosfinideno.

La mayor parte de las investigaciones realizadas sobre el comportamiento químico de los ligandos fosfinideno se centra en los complejos con el ligando terminal;

por ello, aunque no son las especies objeto de estudio de la presente investigación, es importante hacer mención a los mismos.

El ligando fosfinideno sujeto a este tipo de coordinación puede actuar como dador de 2 ó 4 electrones. Cuando actúa formalmente como dador de 2 electrones (Figura 1.2 modos **A** y **B**) es análogo a un carbeno y se puede comportar como un fosfinideno nucleofílico o electrofílico.

Los complejos con un ligando fosfinideno de características electrofílicas son similares a los carbenos de Fischer, y en ellos, como ilustra la Figura 1.3, la unión M-P se puede describir mediante una interacción de tipo σ , entre un orbital ocupado de simetría sp^2 del átomo de fósforo y un orbital vacío de la simetría adecuada del metal, acompañada de una cierta componente de tipo π correspondiente a la retrodonación electrónica desde orbitales ocupados del metal a un orbital $3p$ vacío del átomo de fósforo. Así, la mejor forma de representar dicha unión fósforo-metal es mediante un enlace $P \rightarrow M$ de carácter dativo con una ligera contribución de carácter π . Ello determina una polarización del enlace del tipo $P^{\delta+} \rightarrow M^{\delta-}$, con el átomo de fósforo soportando una cierta carga positiva. El dominio de la interacción σ implica la cesión neta de densidad electrónica desde el fósforo al metal, lo que justifica el hecho de que este tipo de fosfinidenos se formen cuando el metal al que están unidos se encuentra en bajo estado de oxidación y presenta en su esfera de coordinación ligandos de tipo π -aceptor.

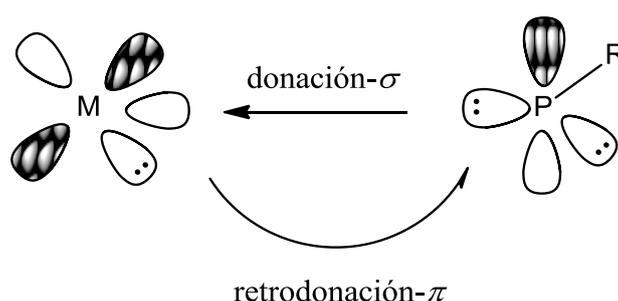
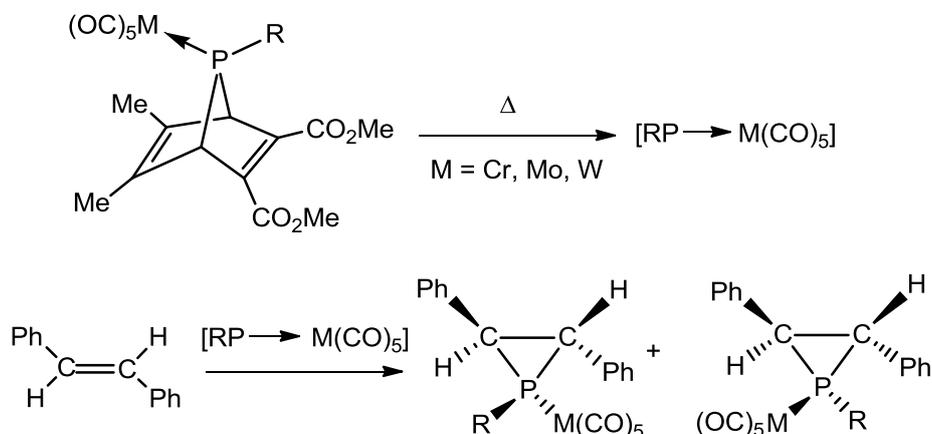


Figura 1.3. Interacción electrónica M-P en un complejo fosfinideno electrofílico.

Los complejos con un ligando fosfinideno terminal de carácter electrofílico son bastante inestables y la mayoría de ellos se generan *in situ* en presencia de reactivos con

los que reaccionan rápidamente. Como se ilustra en el esquema siguiente (Esquema 1.5), la olefina presente en el medio de reacción atrapa el fosfinideno generado.



Esquema 1.5. Reactividad de un complejo con un ligando fosfinideno terminal electrofílico.

Por otro lado, los complejos con un ligando fosfinideno de naturaleza nucleofílica se pueden considerar análogos a los carbenos de Schrock, y en ellos la unión M-P puede describirse como la combinación de una interacción de tipo σ , entre un orbital sp^2 semioocupado del átomo de fósforo y un orbital semioocupado de simetría adecuada del metal, y una segunda interacción de tipo π , entre un orbital $3p$ semioocupado del átomo de fósforo y un orbital semioocupado de tipo d del fragmento metálico (Figura 1.4). En estos casos el fósforo se encuentra formalmente en un estado triplete y la interacción metal-fósforo puede describirse como un enlace doble, con mayor carga residual de densidad electrónica en el átomo de fósforo en comparación con las especies electrofílicas. Esto justifica el hecho de que los ligandos fosfinideno terminales nucleofílicos sean más habituales en los complejos en los que el metal se encuentra en alto estado de oxidación y presenta en su esfera de coordinación otros ligandos con carácter π -dador.

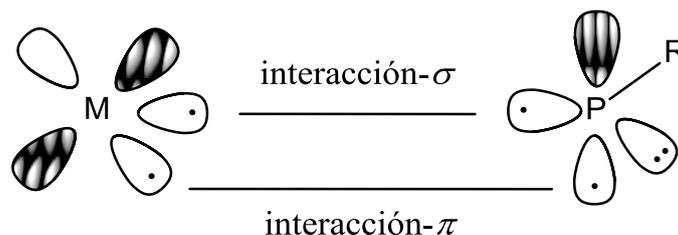


Figura 1.4. Interacción electrónica M-P en un complejo fosfinideno nucleofílico.

En la literatura científica se encuentra un mayor número de ejemplos de complejos aislados con ligandos fosfinideno de carácter nucleofílico en comparación con aquellos de naturaleza electrofílica, lo que se debe a una mayor estabilidad de los mismos.⁷



Figura 1.5. Ejemplos de complejos mononucleares con un ligando fosfinideno nucleofílico.⁷

1.2.3. Complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.

En el caso de los complejos con ligandos fosfinideno puente entre dos metales, igual que en el caso de los fosfinidenos terminales, podemos distinguir dos modos de coordinación, que se corresponden con dicho ligando actuando respectivamente como dador de dos (**C** en Figura 1.2) o de cuatro electrones (**E** y **F** en Figura 1.2). En los primeros, el átomo de fósforo, al igual que en las fosfinas, presenta una hibridación sp^3 y el enlace M-P se puede describir como una interacción de tipo σ entre un orbital sp^3 semiocupado del fósforo y un orbital semiocupado de simetría adecuada del metal. El hecho de que el átomo de fósforo presente un par de electrones libres justifica la

geometría piramidal alrededor del mismo (Figura 1.6), como se ha constatado en distintos casos y se muestra en los ejemplos siguientes.^{3a,8}

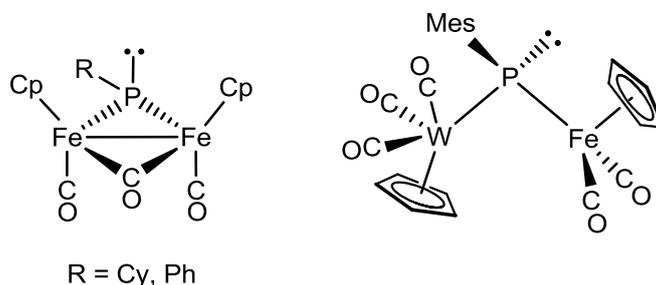


Figura 1.6. Ejemplos de complejos con un ligando (μ -PR) de $2e^-$.

Cuando el ligando fosfinideno actúa como dador de cuatro electrones, el enlace M-P se puede describir como la suma de dos tipos de interacciones. Por un lado dos interacciones de tipo σ entre el átomo de fósforo y cada uno de los dos metales y por otro, la de tipo π , cuya descripción tanto en complejos simétricos (**E**) como asimétricos (**F**) resulta compleja y requiere el uso de distintas formas canónicas en cada caso (Figura 1.7).^{2d,f} Independientemente de las características del enlace M-P, los complejos dinucleares con ligandos fosfinideno de cuatro electrones que presentan este modo de coordinación muestran un entorno alrededor del átomo de fósforo con geometría trigonal plana.⁹

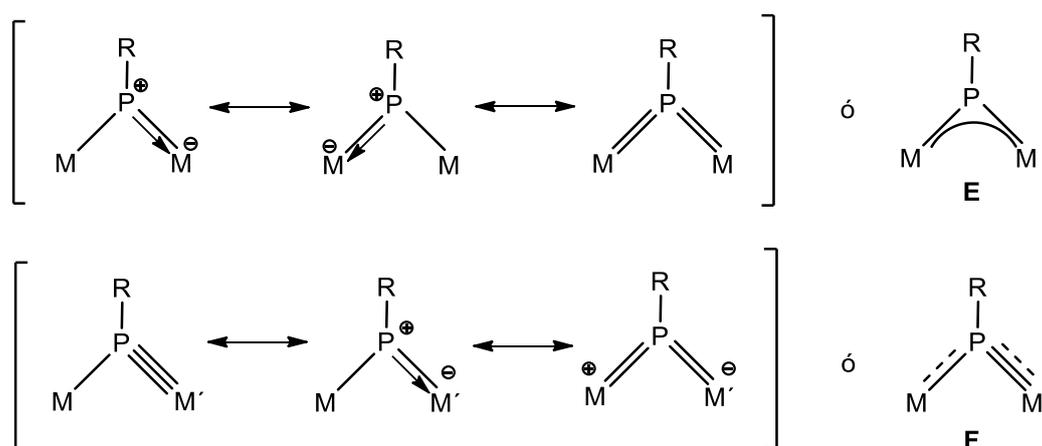


Figura 1.7. Formas canónicas para describir la coordinación de los ligandos (μ_2 -PR) de cuatro electrones en entornos simétricos (**E**) y asimétricos (**F**).

En la literatura científica encontramos diferentes ejemplos de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno trigonales coordinados en modo simétrico o asimétrico entre los dos centros metálicos.^{8, 10}

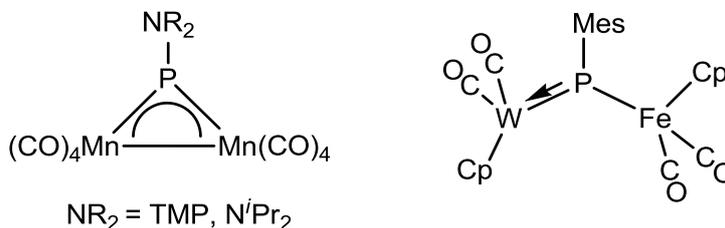
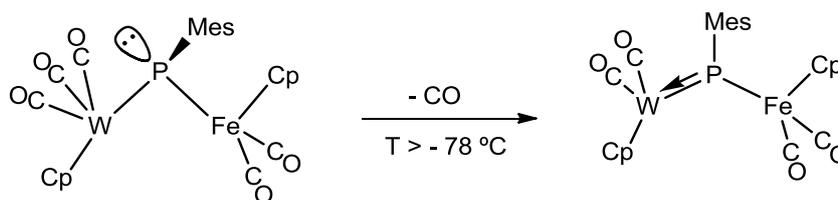


Figura 1.8. Complejos dinucleares con ligandos fosfinideno trigonales.

Las especies dimetálicas en las que el ligando fosfinideno se coordina asimétricamente a los dos metales son más escasas que cuando lo hace de forma simétrica, lo que ha contribuido a que su reactividad, a pesar del atractivo que representa la presencia de un enlace M–P de elevada multiplicidad, no haya sido explorada. Por otro lado, existe una estrecha relación entre las especies con ligandos fosfinideno en disposición trigonal plana y piramidal. Como recoge el esquema siguiente, el precursor piramidal heterometálico de hierro y wolframio, evoluciona, debido a la presión estérica, eliminando un ligando de la esfera de coordinación de uno de los metales y forzando al ligando fosfinideno a actuar como dador de cuatro electrones.⁸



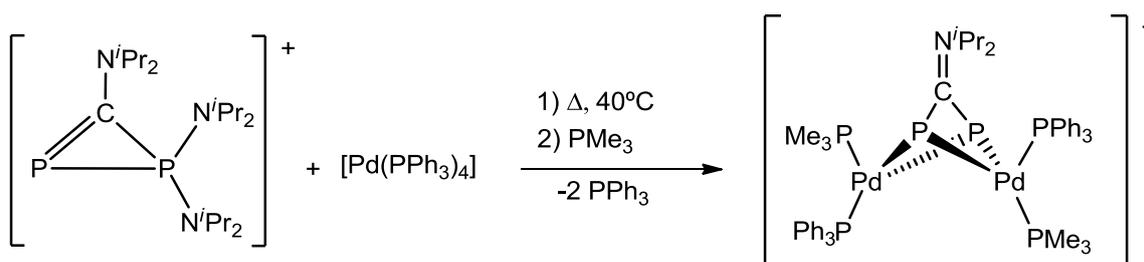
Esquema 1.6. Relación entre fosfinidenos piramidales y plano trigonales.

Considerando que el trabajo desarrollado, que se discute en el capítulo siguiente, se ocupa de la reactividad de una especie con un ligando fosfinideno piramidal, a continuación se presentan los precedentes bibliográficos de este tipo de complejos.

1.2.3.1. Disposición piramidal del ligando fosfinideno en complejos dinucleares.

La presencia de un par de electrones libres en el átomo de fósforo establece cierto paralelismo entre estas especies y una fosfina convencional, y les confiere un comportamiento nucleofílico. Los complejos de estas características carecen de una interacción M-P de carácter múltiple.

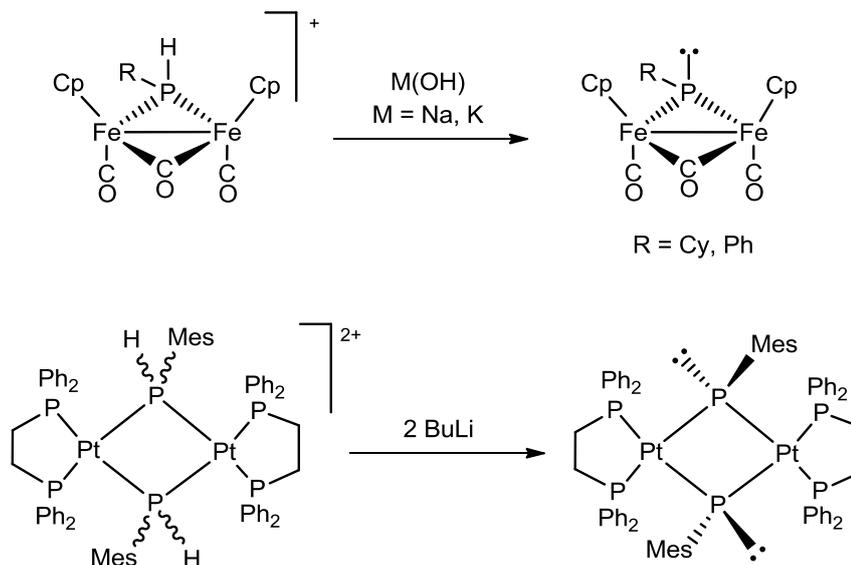
La primera especie con un ligando fosfinideno piramidal, $[\text{Co}_2(\mu\text{-PPh})(\text{CO})_8]$, fue descrita en 1978 por Schmid y *col.*¹¹ La estructura consta de dos fragmentos metálicos de 17 electrones unidos por un puente angular de tipo fosfinideno, y es el resultado de la reacción entre dos equivalentes de tetracarbonilcobaltato de sodio con fenildiclorofosfina a baja temperatura. Sin embargo, el primer compuesto con este tipo de ligandos que ha sido caracterizado por difracción de rayos X corresponde a una especie catiónica de paladio, derivada de la reacción de un difosfaciclopropeno con el complejo $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. En dicha especie, el grupo iminio fuerza la disposición piramidal alrededor de los átomos de fósforo (Esquema 1.7).¹²



Esquema 1.7. Síntesis del primer complejo fosfinideno piramidal caracterizado en estado sólido por difracción de rayos-X de monocristal.

Probablemente la metodología más general para la síntesis de complejos con ligandos fosfinideno puente piramidales, se basa en la desprotonación de complejos fosfuro del tipo ($\mu\text{-PRH}$). Dicho proceso reduce en una unidad la carga positiva del

precursor y genera un par de electrones libres en el átomo de fósforo, por lo que el ligando fosfinideno formado presenta una geometría piramidal (Esquema 1.8).^{8,13}



Esquema 1.8. Síntesis de complejos con ligandos fosfinideno piramidales mediante la desprotonación de complejos fosfuro (μ -PRH).

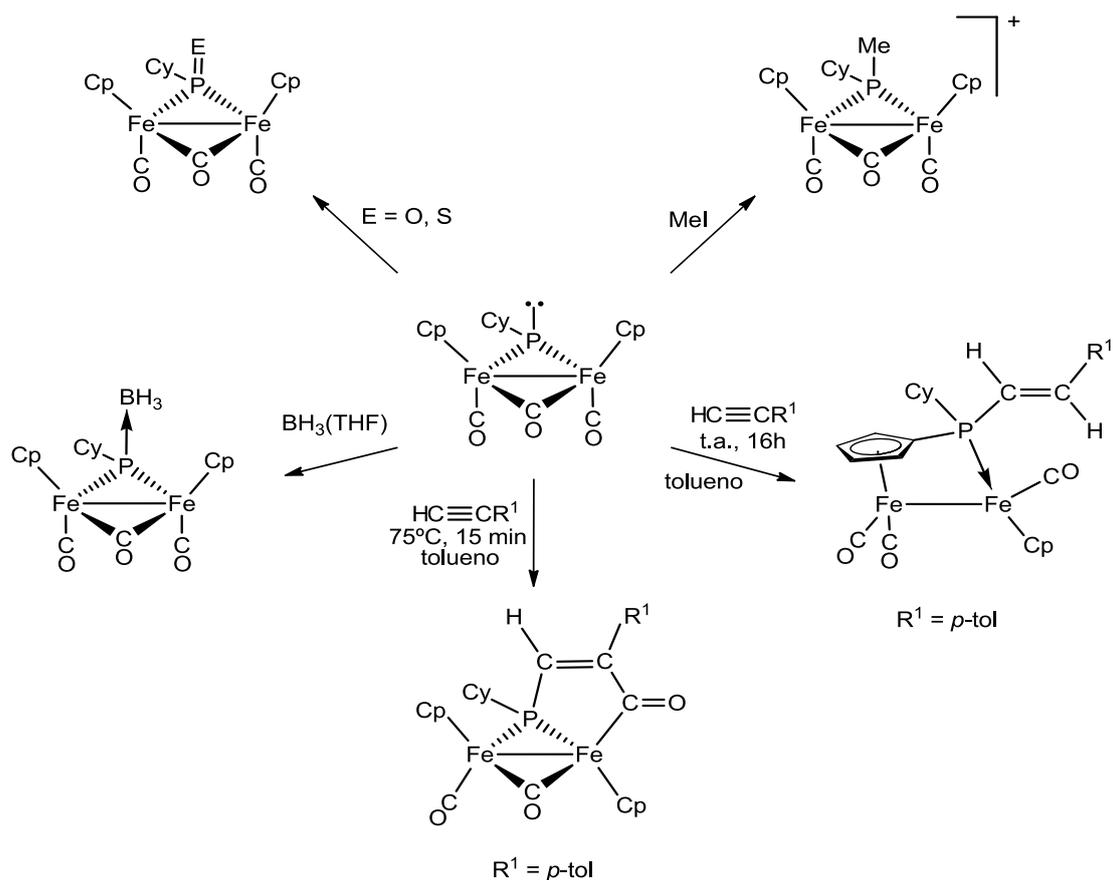
Existen estudios que señalan que la clave para generar este tipo de fosfinidenos de dos electrones, en detrimento de sus análogos de cuatro electrones, es reducir la posibilidad de la interacción de tipo π entre el fragmento metálico y el átomo de fósforo, mediante el empleo de sustituyentes con características estéricas y/o electrónicas adecuadas.^{14,15} Así, como muestra el esquema siguiente, los sustituyentes trimetilsilil en los ligandos fosfinideno fuerzan la interacción intermetálica y la coordinación piramidal de los dos ligandos puente.



Esquema 1.9. Síntesis de un complejo con ligandos fosfinideno piramidales.

Aunque la reactividad de estas especies piramidales está poco explorada, los estudios recientes de nuestro grupo de investigación con una especie dinuclear de hierro, ponen en relieve su fuerte carácter nucleofílico. Así, como recoge el esquema

siguiente (Esquema 1.10), estos complejos reaccionan con especies de naturaleza electrofílica entre los que se incluyen, halogenuros de alquilo,^{3a} oxígeno o azufre elemental,^{3a,3d,8,16,17}, etc. Entre todas las reacciones estudiadas destacan los resultados obtenidos frente a moléculas orgánicas insaturadas, tales como olefinas y alquinos.^{3a,b} En este caso, el producto de la reacción depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza de los reactivos.



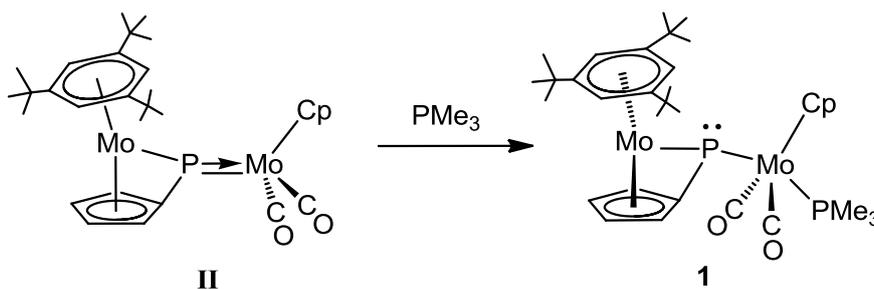
Esquema 1.10. Reactividad de un complejo dinuclear de hierro con un ligando (μ -PR) piramidal simétrico.

Estos resultados, junto con los recogidos en el Esquema 1.4 de la sección 1.1 del presente trabajo, reflejan el alto poder nucleofílico de estos complejos con ligandos fosfinideno piramidales y constituyen el inicio del trabajo de investigación que a continuación se presenta.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**).

La especie **II** disuelta en tolueno, reacciona instantáneamente con PMe_3 generándose el compuesto **1** de modo cuantitativo (Esquema 2.1). Este compuesto es muy inestable al aire y no se aísla, su caracterización espectroscópica por R.M.N. se realiza tras evaporar todos los volátiles del bruto de reacción y redissolver el residuo sólido en C_6D_6 . En las reacciones que se describen en las secciones siguientes, la especie **1** se prepara y se utiliza *in situ*.



Esquema 2.1. Síntesis del complejo **1**.

Los datos espectroscópicos de esta especie están en consonancia con la estructura propuesta en el Esquema 2.1 y ya han sido discutidos en detalle en el trabajo presentado anteriormente como Tesis de Licenciatura. Se incluyen en la parte experimental, para facilitar al lector la discusión de resultados de sus derivados.

Con el fin de entender el comportamiento químico de esta especie, resulta de gran ayuda el análisis de su estructura electrónica. Ante la imposibilidad de obtener cristales para realizar la determinación de su estructura en estado sólido mediante un estudio difractométrico, se decidió llevar a cabo la optimización de su estructura mediante cálculos DFT. En la Figura 2.1 se recoge la estructura optimizada para el complejo **1**.

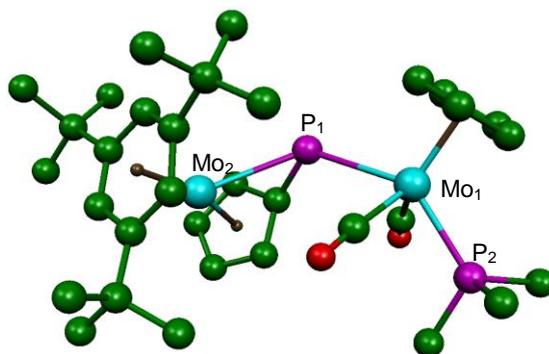


Figura 2.1. Estructura optimizada para el derivado $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**).

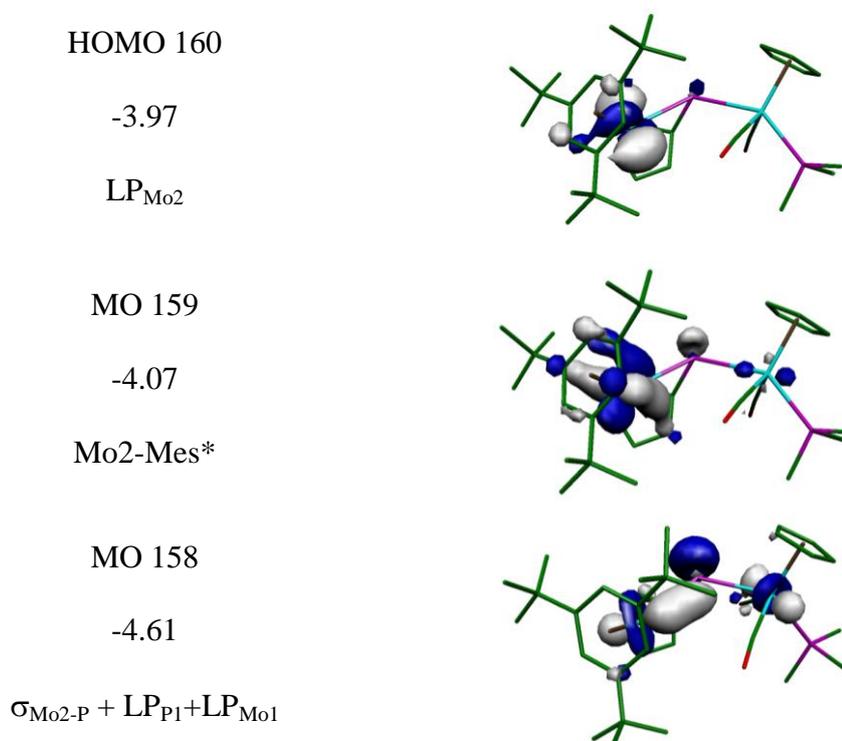
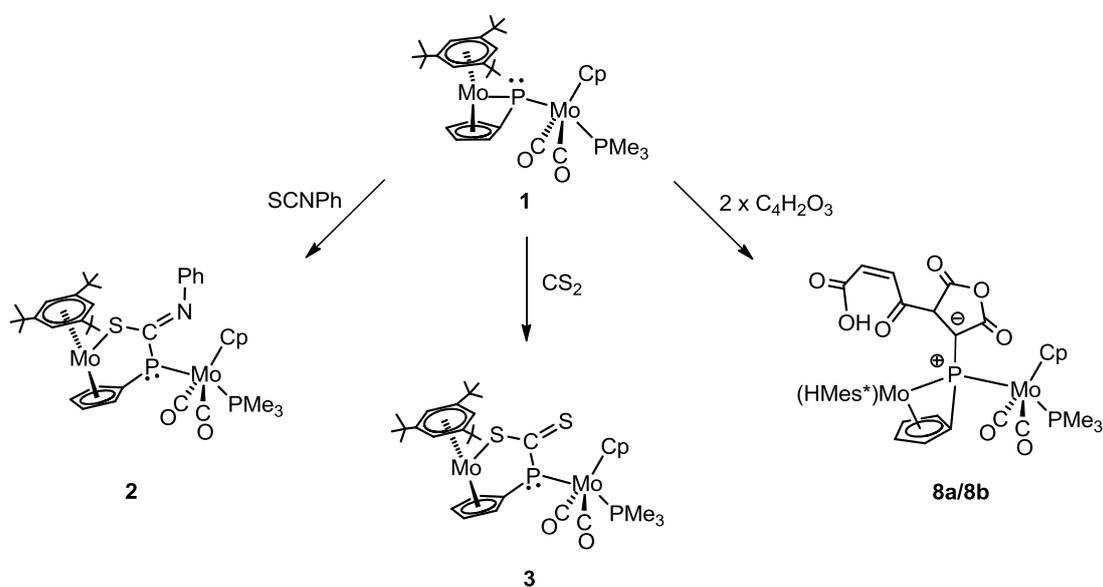


Figura 2.2. Orbitales ocupados más altos en energía (eV) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**).

Como muestra la Figura 2.2, el resultado del cálculo DFT revela que el HOMO de la molécula lo constituye un orbital de naturaleza no enlazante del átomo de Mo del fragmento metaloceno, mientras que el HOMO-1 corresponde a la interacción $\text{Mo}_2\text{-HMes}^*$ con una ligera contribución de un orbital no enlazante del átomo de fósforo. Sin embargo el HOMO-2 está representado básicamente por el orbital no enlazante del

fósforo, con contribución de la interacción σ Mo₂-P y una pequeña contribución de un orbital no enlazante del átomo Mo₁. Por otro lado, la diferencia en energía de estos tres orbitales es pequeña, lo que sugiere que los efectos estéricos pueden tener una incidencia significativa en aquellas reacciones que transcurran bajo un control orbital, de modo que la posición más susceptible frente a un electrófilo puede estar determinada por razones de tipo estérico. Así, los resultados de las reacciones frente a electrófilos como BH₃, HBF₄, azufre o sulfuro de etileno, ponen de relieve que el complejo **1** actúa como un nucleófilo y sus posiciones activas son el átomo de fósforo y el de Mo₂ dando lugar a productos de adición en el átomo de fósforo, en los átomos de fósforo y molibdeno, e incluso fosfometalaciclos tras reacción de apertura de anillo (ver Esquema 1.4 de la sección 1.1).

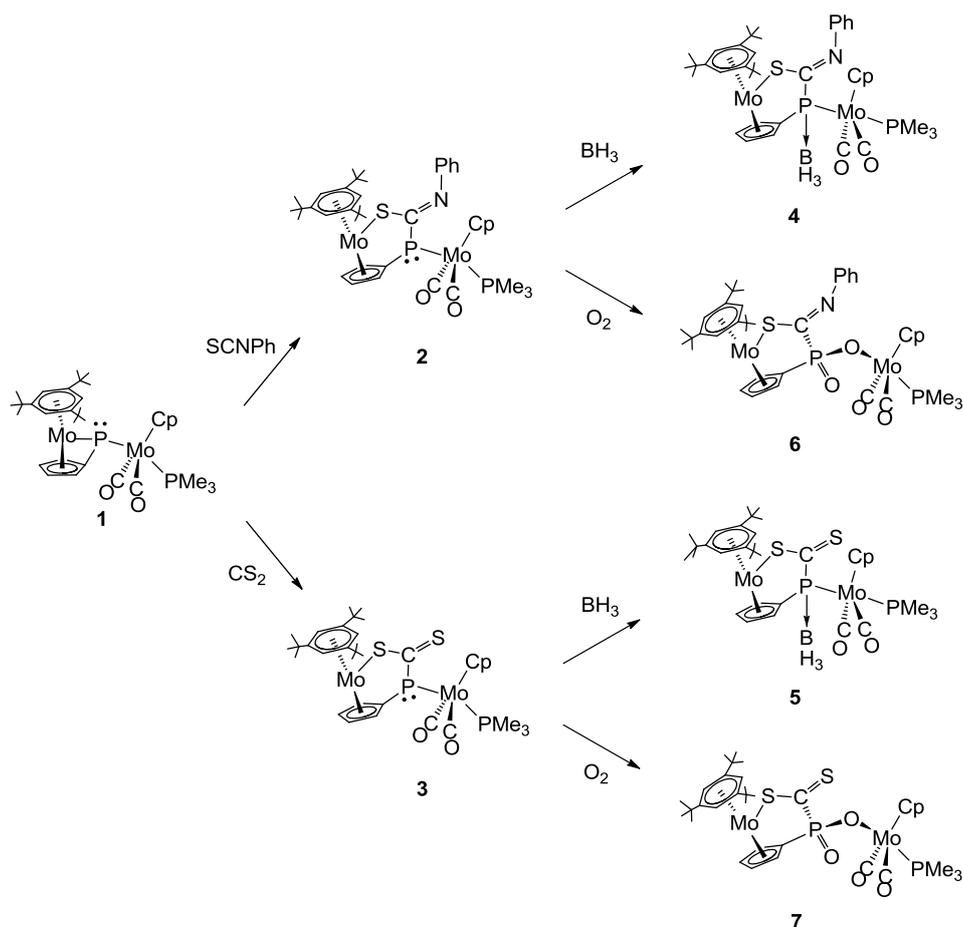
Las reacciones del derivado **1** frente a cumulenos y anhídridos cíclicos insaturados que se discuten en esta Memoria amplían y complementan los resultados anteriores. Así, como muestra el Esquema 2.2, los procesos con SCNPh y CS₂ conducen a derivados que son fruto de una cicloadición 2+2 con escisión del enlace P-Mo₂. Sin embargo, la reacción con anhídrido maleico (AM), requiere una relación molar 1:2 y supone una dimerización sin precedentes del AM, con formación de un iluro fruto del acoplamiento entre un carbeno y el ligando fosfinideno. Además, si tenemos en cuenta que el reactivo es potencialmente una olefina activada, el resultado difiere mucho de los productos anteriormente obtenidos en las reacciones multicomponente (MCR) de la especie **II** con olefinas en presencia de CO o CNXyl (Esquema 1.3).²ⁱ



Esquema 2.2. Reacciones de la especie **1** con cumulenos y con anhídrido maleico.

2.2. REACCIONES DEL COMPLEJO 1 CON CUMULENOS.

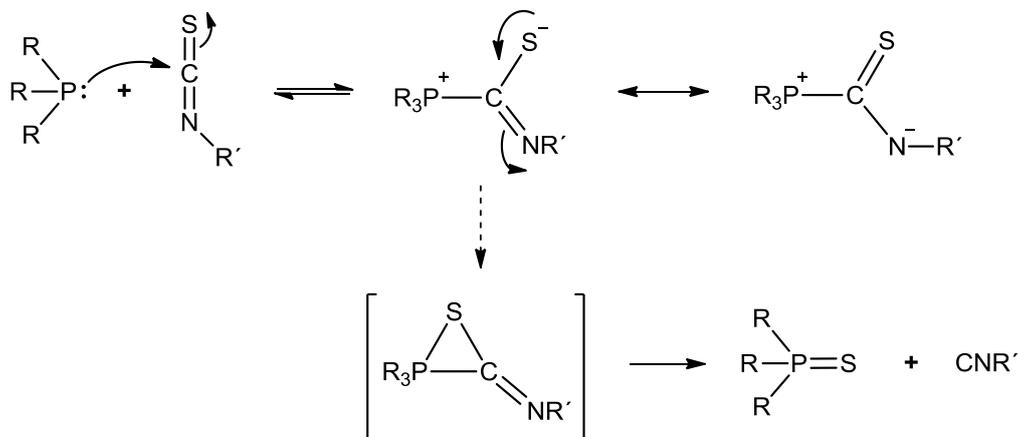
El sustrato $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1, \eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**) reacciona cuantitativamente con diferentes cumulenos, compuestos químicos que contienen dos o más enlaces dobles acumulativos, como SCNPh o CS₂. Ambas reacciones son instantáneas y en ellas se generan las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S}, \eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{NPh})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**2**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S}, \eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{S})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**3**) respectivamente, que conservan el par de electrones libres en el átomo de fósforo. De modo que, como muestra el esquema siguiente, se comportan como bases frente a electrófilos típicos como el BH₃ y el O₂.



Esquema 2.3. Reactividad de la especie **1** con cumulenos y reacciones de sus derivados.

Antes de discutir el resultado de la reacción de la especie **1** con el fenilisotiocianato, resulta de ayuda realizar una revisión del comportamiento químico de los SCNR frente a otras especies de fósforo. Aunque, en general, los isotiocianatos se comportan como electrófilos por el átomo de carbono, las reacciones con los derivados de fósforo no siempre son viables y requieren una fuerte basicidad en el átomo de fósforo.

Como recoge el esquema siguiente (Esquema 2.4), las fosfinas terciarias reaccionan con isotiocianatos actuando como extractoras de azufre. En esta reacción se forma un intermedio zwitteriónico que descompone generando el sulfuro de fosfina y el correspondiente isocianuro, posiblemente a través de una especie no zwitteriónica con un anillo de tres miembros C-P-S. La formación del derivado zwitteriónico está sujeta a un equilibrio que depende de la naturaleza de los sustituyentes “R” en la fosfina, del disolvente y de la temperatura. La mayor basicidad del átomo de fósforo en aminofosfinas, $[\text{PR}_{(3-x)}(\text{R}'_2\text{N})_x]$, debido a la deslocalización del par de electrones del N, facilita la formación y estabilización del zwitterión correspondiente.¹⁸



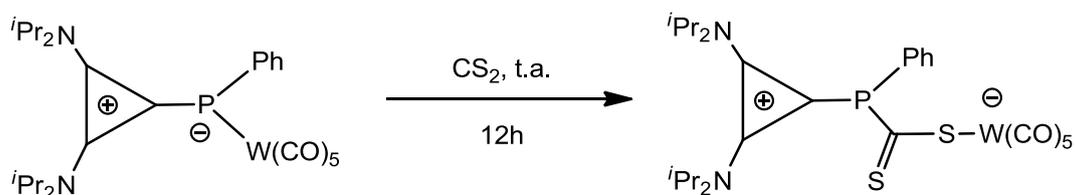
Esquema 2.4. Reacción de adición de fosfinas terciarias a isotiocianatos.

El grupo del Prof. Malisch estudió la reactividad de la especie organometálica mononuclear $[\text{WCp}^*\{\text{PMes}^*(\text{H})\}(\text{CO})_2]$, en la que está presente un ligando fosfuro plano trigonal, frente a diferentes cumulenos, entre ellos los isotiocianatos. En una relación estequiométrica de ambos reactivos se generan los derivados de tipo fosfatiametalaciclobuteno $[\text{WCp}^*\{\kappa_P, \kappa_S\text{-Mes}^*\text{PC}\{\text{N}(\text{H})\text{R}\}\text{S}\}(\text{CO})_2]$, fruto del ataque nucleofílico al carbono del isotiocianato y cierre del anillo por coordinación del azufre

al metal, todo ello acompañado de una transposición [1,3]-H al átomo de nitrógeno.¹⁹ Sin embargo, las reacciones similares con el derivado piramidal de hierro [FeCp{P^tBu(H)}(CO)₂], conducen al producto de cicloadición 3+2, por incorporación de un carbonilo y formación de un azafosfometalacido de 5 miembros.²⁰ Ello contrasta con el resultado de la reacción del complejo [Zr(η⁵-C₅Me₄Et)₂Cl(PHCy)] con PhNCS, en la que se produce la inserción del cumuleno en el enlace Zr-P, coordinándose el metal simultáneamente al N y al S como consecuencia de la formación del azatazirconabuteno correspondiente.²¹

En lo que se refiere a la reactividad de especies mononucleares con ligandos fosfinideno nucleofílicos, los estudios realizados en el grupo del Prof. Stephan sobre la reactividad del complejo [Cp₂(Me₃P)Zr=PMes*], ponen de manifiesto que éste actúa en diferentes reacciones como un agente de transferencia de “PMes*”. Así, la reacción frente a fenilisotiocianato lleva a la formación del heteroaleno *E*-PhN=C=PMes* y al sulfuro dimetálico insoluble [{ZrCp₂(μ-S)}₂].²²

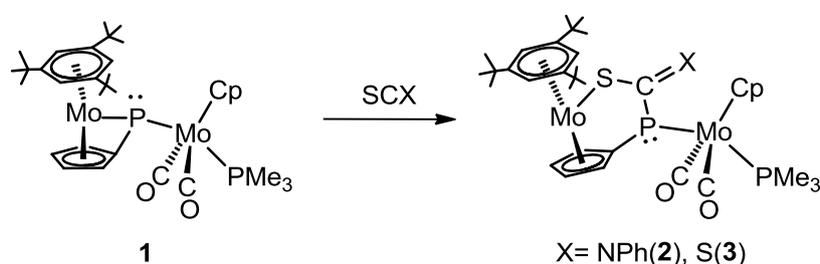
En cuanto al comportamiento químico del CS₂ frente a especies de fósforo, generalmente se comporta como un electrófilo,²³ y el átomo de fósforo actúa como una base coordinándose al átomo de carbono del CS₂. Así, el complejo mononuclear [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂(PPh₂)(CO)] reacciona con disulfuro de carbono para generar los complejos [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂{κ¹_S-SC(S)(PPh₂)}(CO)] y [Nb(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂{κ²_{S,S}-SCS(PPh₂)}] con un ligando difenilfosfinoditioformiato unido, respectivamente, por uno o por los dos átomos de azufre al átomo metálico.²⁴ Por otro lado, el segundo de los dos complejos se genera por descarbonilación del primero y la formación de ambos supone la inserción del CS₂ en el enlace Nb-P. Una situación análoga tiene lugar en la reacción que recoge el esquema siguiente, para la que se propone el ataque nucleofílico del fósforo al átomo de carbono del disulfuro.²⁵



Esquema 2.5. Inserción de CS₂ en un enlace P-W.

2.2.1. DISCUSIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS 2 Y 3.

Las reacciones del complejo **1** con SCNPh y con CS₂, tienen lugar en tolueno a temperatura ambiente y conducen cuantitativamente a los respectivos compuestos [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹S,η⁵-{SC(NPh)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**2**) y [Mo₂Cp{μ-κ¹P:κ¹S,η⁵-{SC(S)}PC₅H₄}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**3**) (Esquema 2.6). Ambas reacciones son instantáneas y espectroscópicamente selectivas, tanto por RMN de ³¹P y ¹H como por I.R. no se observa la formación de ninguna otra especie soluble.



Esquema 2.6. Reacciones de la especie **1** con cumulenos.

La estructura en estado sólido de la especie **3** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.3 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.1 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

Como muestra la figura siguiente, la molécula de **3** consta de dos centros metálicos unidos mediante un ligando fosfinidenditioformiato puente (μ-κ¹P:κ¹S,η⁵-{SC(S)PC₅H₄}), que formalmente actúa como un dador de 7e⁻. La naturaleza de este ligando no tiene precedentes en la literatura científica y sólo se puede comparar con fosfinoditioformiatos, que a su vez están poco documentados en la literatura científica, y se encuentran coordinados por el azufre en complejos mononucleares [M(SC(S)PPh₂)].^{23,24,25} El átomo de Mo(1) tiene una coordinación de tipo de banqueta de piano de 4 patas, en la que los ligandos homólogos mantienen la disposición *trans* que tienen en el precursor, y el valor del ángulo entre los ligandos carbonilo, C(1)-Mo(1)-

C(2) de $106.71(14)^\circ$, lo confirma. Por otro lado, el ligando Cp tiene una orientación antiparalela al anillo C₅H₄.

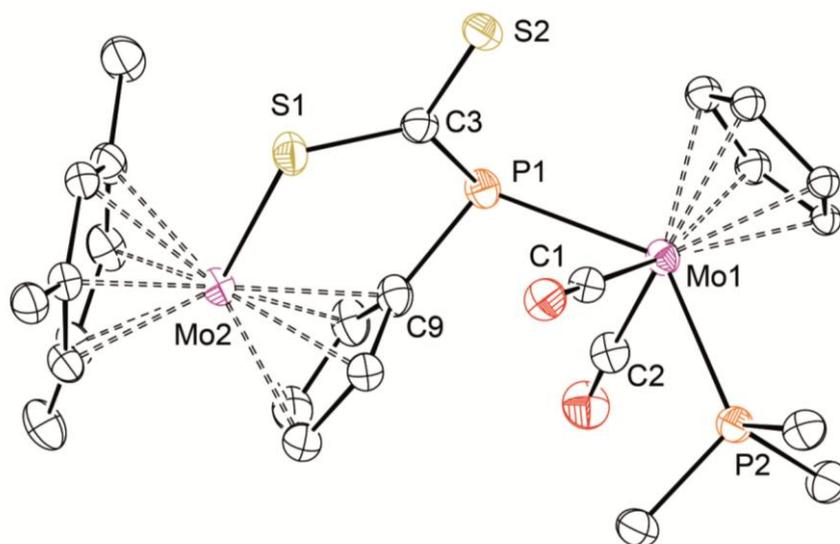


Figura 2.3. Estructura en estado sólido del complejo **3**. (Para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me del anillo).

| Distancias (Å) | | Ángulos (°) | |
|----------------|-----------|-----------------|------------|
| Mo(1)-C(1) | 1.979(3) | C(1)-Mo(1)-C(2) | 106.71(14) |
| Mo(1)-C(2) | 1.950(4) | Mo(2)-S(1)-C(3) | 114.86(12) |
| Mo(2)-S(1) | 2.5230(9) | C(3)-P(1)-C(9) | 97.60(15) |
| P(1)-C(9) | 1.832(4) | Mo(1)-P(1)-C(3) | 114.81(11) |
| P(1)-C(3) | 1.804(3) | Mo(1)-P(1)-C(9) | 108.86(12) |
| S(1)-C(3) | 1.702(3) | S(2)-C(3)-S(1) | 120.42(19) |
| S(2)-C(3) | 1.680(3) | S(2)-C(3)-P(1) | 121.10(19) |
| Mo(1)-P(1) | 2.5434(9) | S(1)-C(3)-P(1) | 118.30(19) |

Tabla 2.1. Distancias y ángulos más significativos determinados para la especie **3**.

En cuanto al entorno de coordinación alrededor del átomo de fósforo, la suma de los ángulos Mo(1)-P(1)-C(9), Mo(1)-P(1)-C(3) y C(9)-P(1)-C(3) de 321.27°, claramente indica una disposición piramidal alrededor de dicho átomo. Por otro lado, la suma de los ángulos alrededor del carbono C3: S(2)-C(3)-S(1), S(2)-C(3)-P(1) y S(1)-C(3)-P(1) de 359.82°, confirma su disposición trigonal plana como corresponde a un carbono sp^2 . En lo que se refiere a las distancias S(1)-C(3) y S(2)-C(3) de 1.702(3) y 1.680(3) Å respectivamente, son intermedias entre lo esperado para enlaces sencillos y dobles C-S, y análogas a las encontradas en el complejo $[W(CO)_5\{SC(S)PRPh\}]$ de 1.690(17) y 1.644(16) Å respectivamente.²⁵ De hecho, lo esperado para enlaces C-S sencillo y doble es del orden de 1.81 Å y 1.62 Å respectivamente.²⁶

Los datos espectroscópicos de las especies **2** y **3** (Tabla 2.2) están en consonancia con la estructura determinada para este último en estado sólido.

| Compuesto | ν_{CO}/cm^{-1} | $\delta_P/ppm; [J_{PP}]/Hz$ | δ_H/ppm |
|-----------|--------------------|------------------------------|---|
| 2 | 1922 (m) | $\mu-P$: -22.6 [17] | C ₅ H ₄ : 5.83, 5.51, 5.17, 3.56 |
| | 1845 (mf) | PMe ₃ : 24.3 [17] | HMes*: 4.66 (C ₆ H ₃), 1.19 (^t Bu) |
| 3 | 1929 (m) | $\mu-P$: 21.6 [18] | C ₅ H ₄ : 5.36 (2H), 4.51 (2H) |
| | 1850 (mf) | PMe ₃ : 23.6 [18] | HMes*: 4.77 (C ₆ H ₃), 1.19 (^t Bu) |

Tabla 2.2. Datos espectroscópicos más significativos de las especies **2** y **3**.

Como se aprecia en la tabla anterior los espectros de I.R. en la zona de tensión C-O de las dos especies, presentan dos bandas de intensidad relativa adecuada para una disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.²⁷ El desplazamiento de las bandas de **3** a frecuencias ligeramente más altas refleja la menor densidad electrónica que tiene el átomo de Mo(1) cuando se produce la adición de CS₂. Por otro lado, en el espectro de la especie **2** en estado sólido, se observa claramente la banda correspondiente a la tensión C=N a 1512 cm⁻¹.

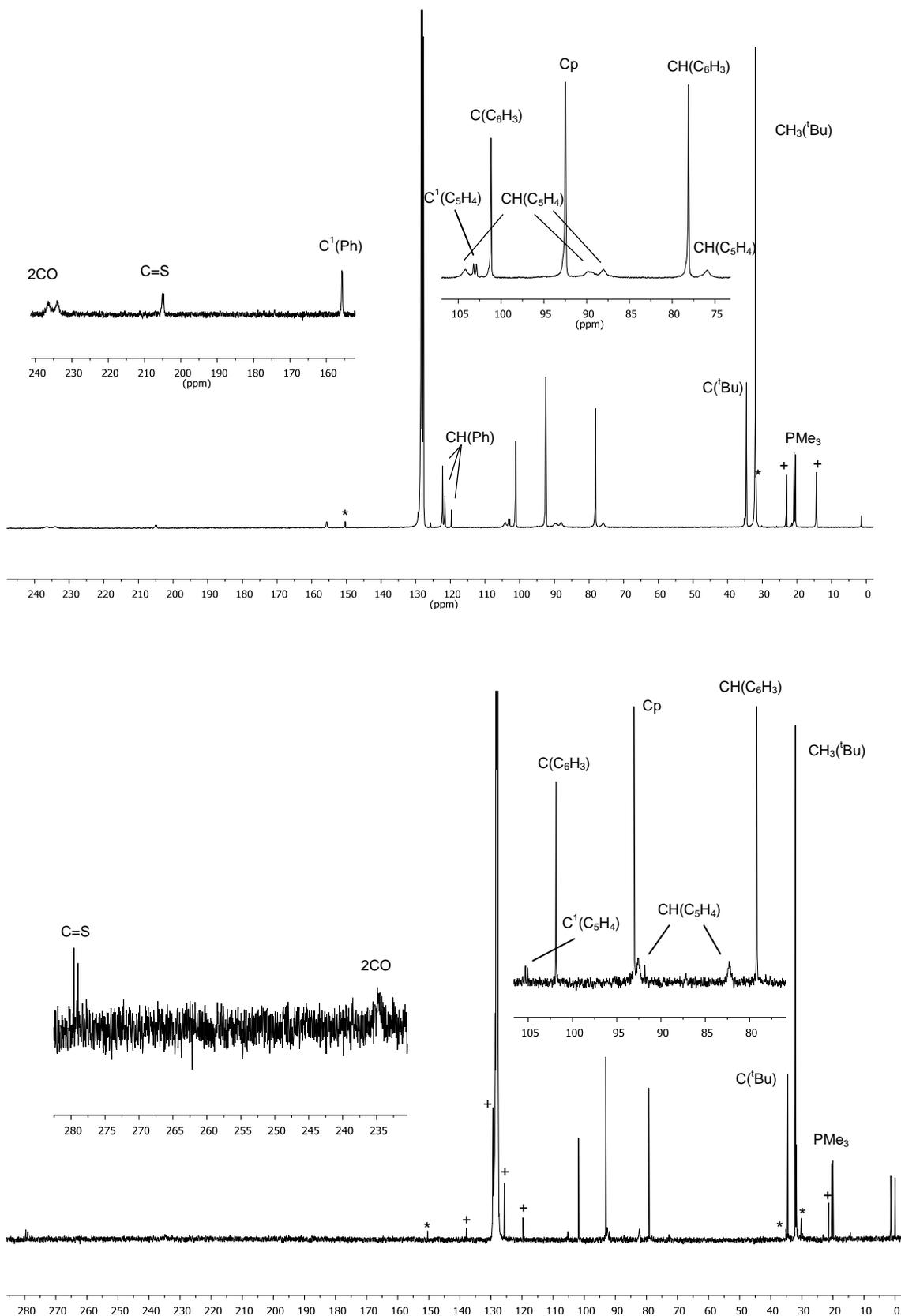
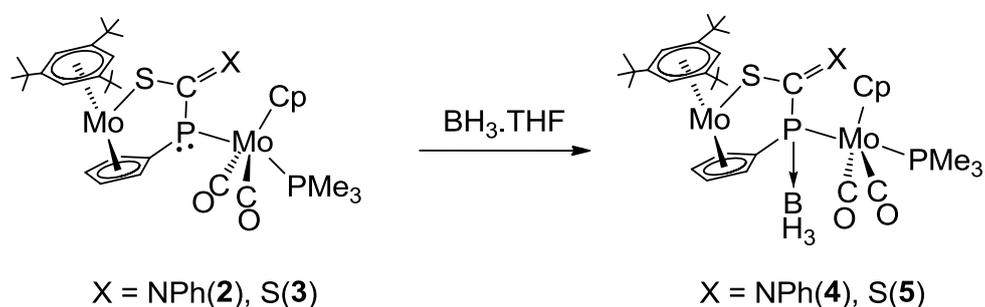


Figura 2.4. Espectros de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **2** (superior) y **3** (inferior) en C_6D_6 con trazas de HMe* libre (*) y restos de disolvente: tolueno o hexano (+).

Por último, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la especie **3** muestra un doblete a 279.3 ppm ($J_{\text{CP}} = 60$ Hz) que se asigna al carbono unido a los dos átomos de azufre y al fósforo. Esta resonancia aparece más desapantallada que la correspondiente en ligandos difenilfosfinoditioformiato como la descrita para el complejo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2(\kappa^1\text{-SC(S)(PPh}_2))(\text{CO})]$ que aparece como un doblete a 264.0 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 47.62$ Hz).²⁴ Los carbonos (CH) del grupo C_5H_4 aparecen únicamente como dos señales a 92.6 y 82.3 ppm debido previsiblemente al proceso fluxional ya comentado, que los hace equivalentes dos a dos. Por la misma razón, las señales correspondientes a los dos ligandos CO también son equivalentes, $\delta_{\text{C}} = 234.9$ ppm.

2.2.2. DISCUSIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS 4 Y 5

Los complejos **2** y **3** poseen un par de electrones libre en el átomo de fósforo del ligando puente, lo que les facilita la reacción con un ácido de Lewis típico como es el BH_3 . Así, cuando a las respectivas disoluciones en tolueno se añade $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$, se observa un cambio inmediato de color debido a la formación de los correspondientes aductos $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-}\{\text{SC(NPh)}\}\text{P}(\text{BH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**4**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-}\{\text{SC(S)}\}\text{P}(\text{BH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**5**). Ambos complejos son muy sensibles al aire y su caracterización se realizó a partir de los datos espectroscópicos de I.R. y de ^{31}P R.M.N. de la mezcla de reacción.



Esquema 2.8. Formación de los aductos con BH_3 .

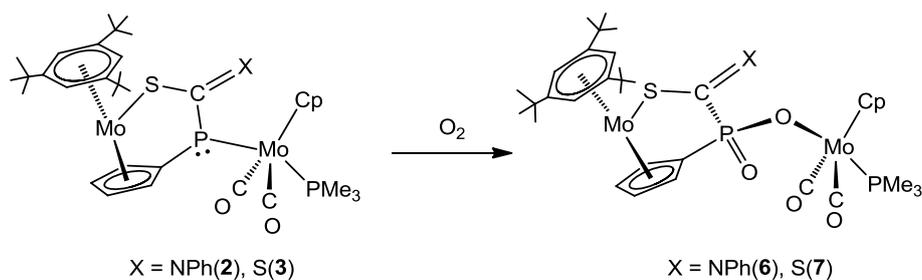
| Compuesto | ν_{CO}/cm^{-1} | $\delta_P/\text{ppm}; [J_{PP}]/\text{Hz}$ |
|-----------|---------------------------|---|
| 4 | 1950 (m) | $\mu\text{-P}$: 36.8 [m] |
| | 1866 (mf) | PMe_3 : 23.7 [10] |
| 5 | 1956 (m) | $\mu\text{-P}$: 33.2 [m] |
| | 1878 (mf) | PMe_3 : 16.6 [10] |

Tabla 2.3. Datos espectroscópicos más significativos de las especies **4** y **5**.

Como se observa en la Tabla 2.3, el espectro de IR muestra las dos bandas con la intensidad relativa esperada para una disposición relativa de tipo *transoide*. En ambos espectros dichas bandas se desplazan entre 20 y 30 cm^{-1} a frecuencias más altas que las correspondientes en los precursores, lo cual es claramente indicativo de la disminución de densidad electrónica que provoca la coordinación del BH_3 al átomo de fósforo del ligando puente. En lo que se refiere al espectro de R.M.N. de ^{31}P los espectros de ambos complejos son similares, lo que refleja su analogía estructural, y además la señal correspondiente al ligando puente unido al borano, se muestra ancha por su acoplamiento con los núcleos cuadrupolares de los isótopos de boro: ^{11}B y ^{10}B .

2.2.3. DISCUSIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS 6 Y 7

Como ya se ha comentado previamente, los complejos **2** y **3** son muy sensibles al oxígeno, y la lenta difusión de aire, que ocurre en los periodos de cristalización, es suficiente para que se formen los derivados $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-OP}\{\text{CS}(\text{NPh})\}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}_s^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**6**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-OP}\{\text{CS}(\text{S})\}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMe}_s^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**7**) respectivamente (Esquema 2.9), fruto de la adición de la molécula de oxígeno al par de electrones del átomo de fósforo del ligando puente e inserción en el enlace Mo-P.



Esquema 2.9. Formación de los derivados de tipo fosfinato.

La estructura en estado sólido del complejo **6** se ha determinado mediante un estudio de difracción de rayos X en monocristal. En la Figura 2.5 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura de la molécula y la Tabla 2.4 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos de la misma.

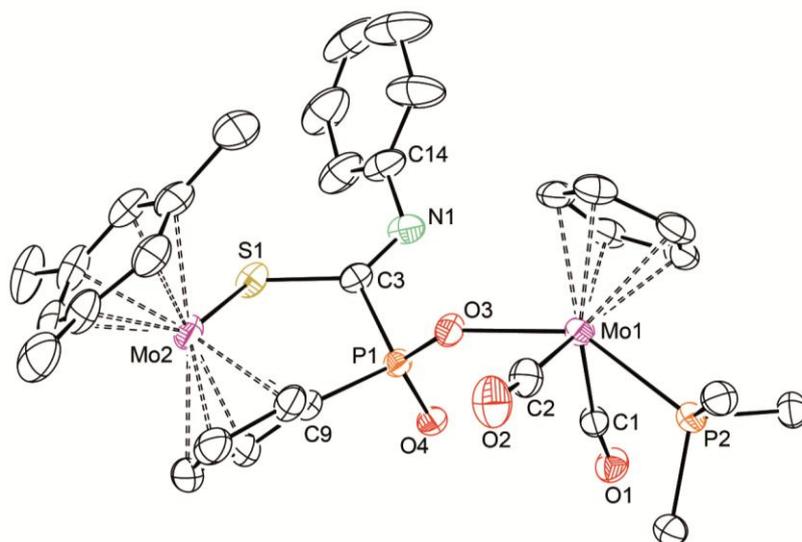


Figura 2.5. Estructura en estado sólido del complejo **6**. (Para mayor claridad, se omiten todos los H y los grupos Me de los anillos).

Como se observa, la molécula consta de dos fragmentos de molibdeno, uno de tipo metalloceno y otro con geometría de banqueta de piano de cuatro patas, que están unidos por un ligando fosfinato puente en un modo de coordinación muy singular y sin precedentes en la literatura científica. Formalmente el ligando actúa como dador de 7 electrones, (5+1+1). Con respecto al precursor, el átomo de fósforo ha experimentado la adición de una molécula de O₂, con inserción de uno de los átomos de oxígeno en el enlace Mo1-P, y como resultado el átomo de fósforo experimenta una oxidación de P(I) a P(V).

| Distancias (Å) | | Ángulos (°) | |
|----------------|------------|-----------------|------------|
| Mo(1)-C(1) | 1.989(4) | C(1)-Mo(1)-C(2) | 108.57(18) |
| Mo(1)-C(2) | 1.991(5) | P(2)-Mo(1)-O(3) | 142.52(8) |
| Mo(1)-O(3) | 2.156(3) | O(4)-P(1)-O(3) | 120.02(15) |
| Mo(2)-S(1) | 2.5451(12) | O(4)-P(1)-C(9) | 110.24(17) |
| P(1)-O(4) | 1.485(3) | O(3)-P(1)-C(9) | 104.79(18) |
| P(1)-O(3) | 1.512(3) | O(4)-P(1)-C(3) | 110.70(17) |
| P(1)-C(9) | 1.805(4) | O(3)-P(1)-C(3) | 107.35(17) |
| P(1)-C(3) | 1.824(4) | C(9)-P(1)-C(3) | 102.14(18) |
| S(1)-C(3) | 1.763(4) | N(1)-C(3)-S(1) | 129.6(3) |
| N(1)-C(3) | 1.266(6) | N(1)-C(3)-P(1) | 115.8(3) |
| N(1)-C(14) | 1.424(6) | S(1)-C(3)-P(1) | 114.4(2) |

Tabla 2.4. Distancias y ángulos más significativos determinados en la especie **6**.

El átomo de fósforo del ligando fosfinato tiene una coordinación tetraédrica, con ángulos de enlace comprendidos entre 102.14° y 120.02°. El átomo C(3) unido al fósforo tiene un entorno de coordinación una geometría trigonal plana ($\Sigma(^{\circ}) = 359.8^{\circ}$) como corresponde a la hibridación sp^2 . La interacción C(3)-S(1) [1.763(4) Å] es ligeramente más corta que la esperada para un enlace sencillo, $d_{C(sp^2)-S} \approx 1.82$ Å.²⁶ Por otro lado, la distancia C(3)-N(1) [1.266(6) Å] es significativamente más corta que la esperada para un enlace sencillo $d_{C(sp^2)-N} \approx 1.38$ Å,²⁹ y más próxima a lo esperado para un enlace doble, $d_{C=N} \approx 1.23$ Å.³⁰ La distancia P(1)-O(3) ($d_{P-O} = 1.512(3)$ Å) es más corta de lo esperado para una interacción sencilla y P(1)-O(4) ($d_{P-O} = 1.485(3)$ Å). Es más apropiada para una interacción de orden dos entre ambos átomos, como por ejemplo la distancia de 1.49(2) Å determinada en el complejo [Mo{NR(Ar)}₃(PO)] [R = *t*Bu, Ar = 3,5-Me₂C₆H₃],³¹ la determinada en el derivado con un ligando $\mu-\kappa^1_P:\kappa^1_P$ -oxofosfinideno [Fe₂Cp₂{ μ -P(O)Cy}(μ -CO)(CO)₂] [$d_{P-O} = 1.503(3)$ Å],^{3a} o la encontrada

en el $P(O)Me_3$ [$d_{P-O} = 1.489(6) \text{ \AA}$].³² En lo que se refiere al entorno del átomo de Mo(1), los ligandos CO mantienen la disposición transoide, C(1)-Mo(1)-C(2) 108.57°.

Los datos espectroscópicos de las especies **6** y **7** (Tabla 2.5) están en consonancia con la estructura en estado sólido determinada para el derivado **6**.

| Compuesto | ν_{CO}/cm^{-1} | $\delta_P/\text{ppm}; [J_{PP}]/\text{Hz}$ | $\delta_H/\text{ppm};$ |
|-----------|---------------------------|---|--|
| 6 | 1957 (f) | $\mu\text{-PO}_2\text{R}_2$: 30.0 | C_5H_4 : 5.81, 5.28, 5.06, 3.93 |
| | 1860 (mf) | PMe_3 : 19.6 | HMe ^s *: 4.60 (C_6H_3), 1.12 (^t Bu) |
| 7 | 1955 (f) | $\mu\text{-PO}_2\text{R}_2$: 13.5 | C_5H_4 : 5.40, 5.38, 4.78 (2H) |
| | 1867 (mf) | PMe_3 : 19.0 | HMe ^s *: 4.94 (C_6H_3), 1.31 (^t Bu) |

Tabla 2.5. Datos espectroscópicos más significativos de las especies **6** y **7**.

Como se aprecia en la tabla anterior, los espectros de I.R. de las dos especies, en la zona de tensión C-O, presentan dos bandas cuya intensidad relativa confirma la disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.²⁷ Además, la posición de las mismas es similar, lo que confirma la analogía que ambos complejos presentan en el entorno inmediato de coordinación alrededor del átomo de Mo(1). Por otro lado, en el espectro en estado sólido de la especie **6**, se observa claramente a 1538 (m) cm^{-1} la banda correspondiente a la tensión C=N, acorde con la distancia encontrada en la determinación difractiva.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ambas especies son similares y no se observa acoplamiento, $^3J_{PP}$, entre los átomos de fósforo de los dos ligandos fósforo dadores, ello deriva de un ángulo de torsión de 89° y confirma su analogía estructural.^{28b} En lo que se refiere a los espectros de R.M.N. de ^1H , no hay ninguna resonancia especialmente significativa y en ambos casos se refleja la asimetría de la molécula y el libre giro del anillo HMe^s*.

2.3. REACTIVIDAD DE LA ESPECIE 1 CON OLEFINAS

Como ya se ha descrito en la Introducción de esta Memoria, previamente en nuestro grupo de investigación se estudiaron las reacciones del compuesto **II** en condiciones multicomponente (MCR), con alquenos en presencia de ligandos como CO y CNXyl, que resultaron ser regio y quimioselectivas.²¹ Como extensión de esos resultados previos, se estudió la reactividad de la especie **1** frente a diferentes olefinas: metacroleína, acrilonitrilo, acrilato de metilo y anhídrido maleico. Sin embargo, sólo en este último caso se obtuvo una especie con suficiente estabilidad que ha sido caracterizada tanto en estado sólido como en disolución.

Antes de describir la reacción del compuesto **1** con anhídrido maleico conviene hacer una breve introducción sobre la importancia actual de este reactivo y su comportamiento frente a moléculas fósforo dadoras.

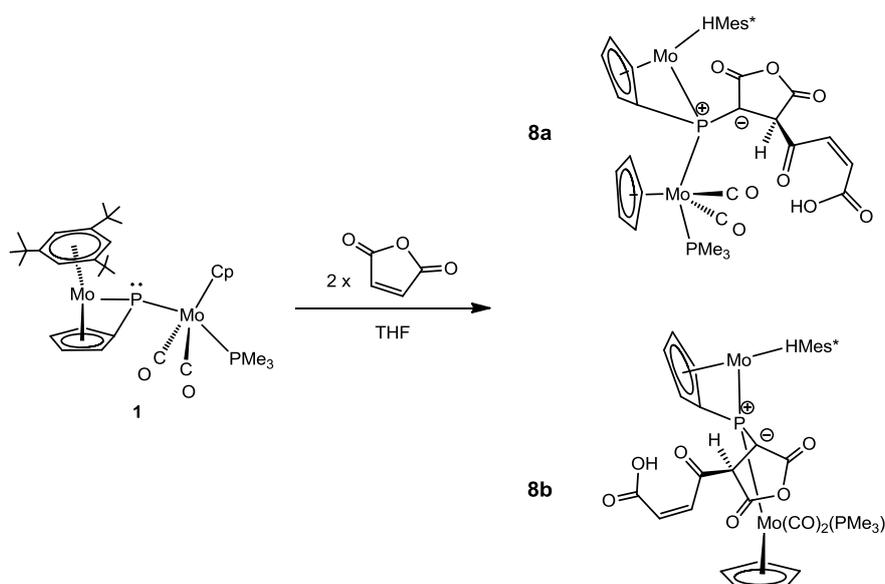
El anhídrido maleico (AM) es una molécula altamente funcionalizada con aplicaciones en la mayoría de los campos de la industria química. Así, el sector de los poliésteres consume más del 50% del AM que se produce mundialmente,³³ pero también es un reactivo básico en la industria alimentaria, en la de los lubricantes, copolímeros, cosmética, farmacéutica y derivados para agricultura.³⁴ Además, muchos productos naturales con la estructura del anhídrido maleico tienen actividades biológicas especiales, como antibióticos e inhibidores enzimáticos.³⁵ No es por lo tanto sorprendente, que la reactividad de este anhídrido cíclico insaturado haya sido ampliamente estudiada, no sólo como dienófilo en reacciones de tipo Diels-Alder,^{34,36} sino también como precursor de otros derivados orgánicos a través de sus funciones anhídrido y carbonilo.^{34,37}

En las reacciones frente a diferentes nucleófilos, el AM puede experimentar una adición de Michael, como sucede en sus reacciones estequiométricas con PR_3 , pero también puede reaccionar por uno de los CO, generando el anhídrido fosforanilidenosuccínico,³⁸ o el producto de apertura de anillo correspondiente.³⁹ La bifuncionalidad del AM también se manifiesta en su compleja polimerización en presencia de cantidades catalíticas de PPh_3 , una reacción no selectiva que involucra el ataque a las dos posiciones electrofílicas del monómero durante el proceso de

polimerización.⁴⁰ Además, la PPh_3 también actúa de catalizador en la reacción del AM con alcoholes para generar ésteres de acrilato.⁴¹ Por otro lado, los carbonilos del AM pueden reaccionar con fósforo-iluros para dar ciclo enol-lactonas (Reacción de Wittig).³⁸ Curiosamente, no hemos encontrado en la literatura científica ningún estudio de reactividad de AM frente a complejos con ligandos fosfinideno (PR). Ello es especialmente llamativo, ya que está bien establecido que dichos complejos reaccionan con alquenos y con carbonilos orgánicos, y el resultado de tales reacciones permite distinguir en los mismos comportamientos nucleofílicos y electrofílicos.¹ Cabe aquí mencionar que una especie intermedia difosfinideno de dihierro de naturaleza paramagnética ha sido atrapada con AM, formando el derivado diamagnético en el que un fósforo está unido a un oxígeno y el otro a un carbono un grupo CO, sin afectar al enlace carbono-carbono.⁴²

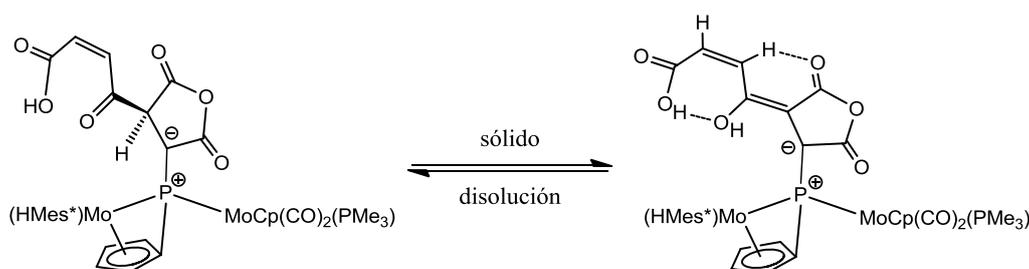
2.3.1. REACCIÓN DE LA ESPECIE 1 CON ANHÍDRIDO MALEICO

La especie **1**, preparada *in situ* y disuelta en THF, reacciona instantáneamente, incluso a -80°C , con dos equivalentes de anhídrido maleico dando lugar a la formación de dos isómeros **8a** y **8b** no interconvertibles (Esquema 2.10). La proporción entre ambos depende de las condiciones térmicas a las que se haya realizado el proceso, 1:3 a -80°C y 1:1 cuando se realiza a temperatura ambiente.



Esquema 2.10. Reacción de la especie **1** con anhídrido maleico.

Como muestra el esquema anterior, la formación de la especie **8** supone una dimerización del AM que no tiene precedentes, *vía* acoplamiento C-C entre un carbono olefínico de una molécula y un carbonilo de la otra con un reordenamiento sigmatrópico [1,7]-H para formar el grupo ácido carboxílico. Esto contrasta con los procesos bien establecidos de fotodimerización y homopolimerización del AM, que invariablemente ocurren entre carbonos olefínicos.^{34,43} En lo que respecta a la interacción del grupo anhídrido con el fósforo en el ligando puente, se puede considerar que la especie **8** es una especie tipo *iluro* de un carbeno estabilizado con un fosfinideno que no tiene precedentes, ya que supone una situación opuesta a los ejemplos conocidos de aductos entre carbenos (dadores) y fosfinidenos (aceptores).⁴⁴ Aunque no se observa interconversión entre los isómeros **8a** y **8b** en disolución, el análisis estructural de los mismos es complicado pues una tautomería de tipo *ceto-enol* tiene lugar en ambos isómeros cuando se pasa de la disolución al estado sólido y *vice versa* (Esquema 2.11).



Esquema 2.11. Tautomería de la especie **8**.

A partir de una disolución en CH_2Cl_2 de la mezcla de los dos isómeros, por difusión lenta en hexano, se consiguieron cristales adecuados de **8a** que permitieron la determinación de la estructura en estado sólido, mediante difracción de Rayos X de monocristal. En la Figura 2.6 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular y la Tabla 2.6 recoge una selección de las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto. Como se puede observar, la distancia $\text{C}(4)\text{-C}(5) = 1.370(10) \text{ \AA}$ y la presencia del grupo OH unido al carbono $\text{C}(5)$, son indicativos de la forma *enol* de la molécula. Sin embargo, el aspecto estructural más llamativo de esta estructura es la fuerte piramidalización del carbono *ilídico*, $\text{C}(1)$, [$\Sigma \text{X-C}(1)\text{-Y} = 328.1^\circ$], que también queda ilustrado por la desviación de 51.6° del enlace $\text{P}(1)\text{-C}(1)$ respecto al plano del anillo anhídrido. Esto contrasta con la disposición plano trigonal que presentan los C_{iluro} como es el caso del *iluro* del AM con PPh_3 (anhídrido 2-

trifenilfosforanilidensuccinico),^{45a} otros iluros estabilizados,^{45b} así como carbenos estabilizados por fosfinidenos.⁴⁴ Además, esta geometría es consistente con una distancia larga P(1)-C(1), de 1.923(8) Å, mucho más larga que la encontrada en iluros de fósforo, generalmente entre 1.63-1.73 Å,⁴⁶ e incluso más larga que el valor habitual para un enlace sencillo $C_{aril}-PR_3$ (1.810 Å),⁴⁷ o las longitudes determinadas en diferentes complejos homo y heterodimetálicos de aductos carbeno(dador)-fosfinideno(aceptor) (<1.87 Å).^{44b-d} Así, entre las dos formas canónicas que describen el enlace P-C en los iluros de fósforo, (P=C vs. P^+-C^-), se puede concluir que en el caso de *enol-8a*, sin duda, la forma zwitteriónica proporciona una descripción más apropiada.

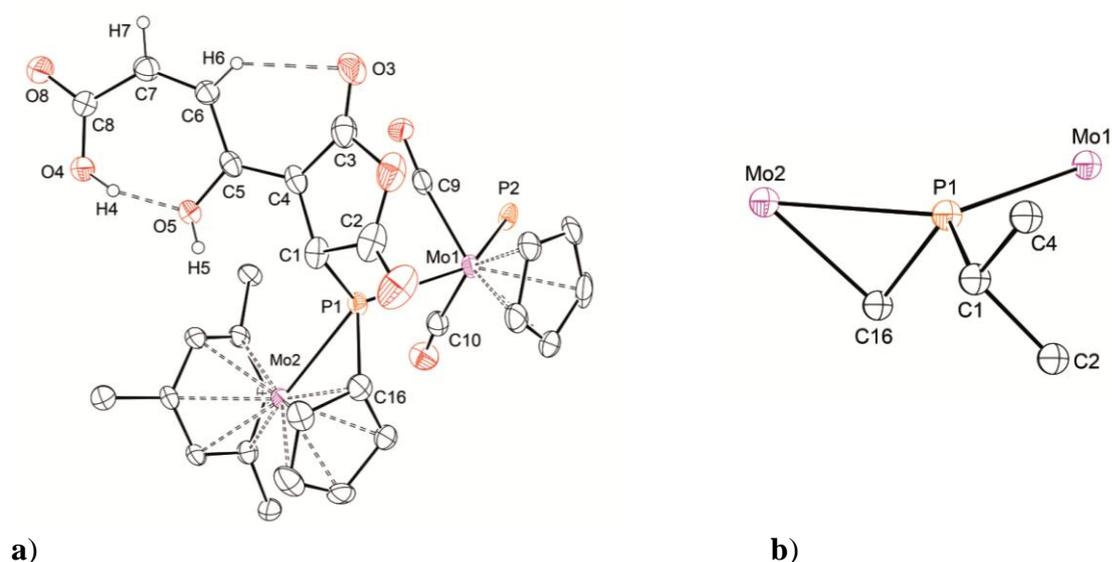


Figura 2.6. a) Estructura molecular en estado sólido de la especie *enol-8a*. b) Entorno de coordinación de los átomos P(1) y C(1). (Para mayor claridad, se omiten los H y los grupos Me de los anillos y de la fosfina PMe_3).

El átomo P(1) tiene un entorno de coordinación de pirámide trigonal distorsionada, los dos átomos de Mo, el átomo de C(1) y el P(1) son prácticamente coplanares (la suma de los ángulos en el plano basal es de 359°), mientras que el átomo C(16) ocupa la posición apical, con un ángulo Mo(2)-P(1)-C(16) de 56.2° como consecuencia de la simultánea coordinación del carbono al átomo metálico. Esta geometría alrededor del átomo de fósforo se encuentra también en la especie $[Mo_2Cp\{\mu-\kappa^1:\kappa^1, \eta^5-(BH_3)PC_5H_4\}(\eta^6-HMes^*)(CO)_2(PMe_3)]$,²¹ y en otros compuestos di y polinucleares sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación.^{2e,2g,2h} Todos

ellos tienen en común un ligando puente de fósforo tetravalente con un grupo $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ coordinado a uno de los átomos de molibdeno.

| Distancias (Å) | | Ángulos (°) | |
|----------------|------------|------------------|----------|
| Mo(1)-C(9) | 1.987(8) | C(9)-Mo(1)-C(10) | 107.7(3) |
| Mo(1)-C(10) | 1.977(8) | Mo(2)-P(1)-C(1) | 111.4(2) |
| Mo(1)-P(1) | 2.5425(16) | C(1)-P(1)-C(16) | 99.9(4) |
| Mo(2)-P(1) | 2.5769(17) | Mo(1)-P(1)-Mo(2) | 131.2(7) |
| P(1)-C(16) | 1.785(7) | Mo(1)-P(1)-C(1) | 117.4(2) |
| P(1)-C(1) | 1.923(8) | Mo(1)-P(1)-C(16) | 112.7(3) |
| C(1)-C(2) | 1.506(11) | Mo(2)-P(1)-C(16) | 56.2(2) |
| C(1)-C(4) | 1.499(11) | C(4)-C(1)-C(2) | 101.5(7) |
| C(4)-C(5) | 1.370(10) | C(4)-C(1)-P(1) | 117.8(5) |
| C(5)-C(6) | 1.467(10) | C(2)-C(1)-P(1) | 108.8(5) |
| C(6)-C(7) | 1.346(11) | | |
| C(7)-C(8) | 1.496(11) | | |
| C(5)-O(5) | 1.285(8) | | |

Tabla 2.6. Distancias y ángulos más significativos en la molécula *enol-8a*.

Por su parte, los dos fragmentos metálicos tienen una disposición *syn* entre los anillos Cp y C₅H₄. En el caso del Mo(1) su entorno de coordinación es de banqueta de piano de cuatro patas, y los ángulos C(9)-Mo(1)-C(10) y P(1)-Mo(1)-P(2) de 107.7(3)° y 131.2(2)° respectivamente, están de acuerdo con una disposición relativa *trans* entre los átomos homólogos. Las distancias Mo(1)-P(1) de 2.5425(16) Å y Mo(2)-P(1) de 2.5769(17) Å están en buen acuerdo con la asignación de enlaces de carácter esencialmente sencillo. Su valor es muy similar al encontrado en el complejo con un ligando fosfinideno en coordinación asimétrica: [W₂Cp₂(μ-PR)(CO)₄(PH₂R)] (R = 2,4,6-C₆H₂Me₃), donde la distancia del enlace sencillo W-P es de 2.550(3) Å,⁴⁸ y

difieren de los determinados en el precursor $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (**II**), en el que los valores de las distancias Mo(1)-P de 2.2518(15) Å y Mo(2)-P de 2.4027(14) Å son significativamente más cortas debido a la contribución π al enlace como indica el resultado del cálculo DFT correspondiente.^{2e}

Por otro lado, el fragmento anhídrido presenta dos enlaces de hidrógeno intramolecular, por un lado las distancias y el ángulo [O(4)-H(4)...O(5), $d_{\text{O}\dots\text{O}} = 2.389$ Å, $d_{\text{H}\dots\text{O}} = 1.558$ Å, ángulo = 141°], apoyan la existencia de un fuerte enlace de hidrógeno entre el grupo carboxílico y el enol.⁴⁹ Además, el doble enlace entre los átomos C(4)-C(5), 1.370(10) Å, facilita la coplanaridad entre el exociclo de 7 miembros y el anillo anhídrido (el ángulo entre los dos planos es de 17°). Esta coplanaridad permite una interacción significativa entre los átomos C(6)-H(6)...O(3) [$d_{\text{C}\dots\text{O}} = 3.028$ Å, $d_{\text{H}\dots\text{O}} = 2.327$ Å, ángulo = 136°], formando un segundo exociclo de 6 miembros pseudo-aromático.⁴⁹ Este último es el responsable de la formación de un entramado 1D debido a la fuerte interacción intermolecular de tipo $\pi\dots\pi$,⁵⁰ que es paralela al eje cristalográfico *a* (Figura 2.7). Este ordenamiento helicoidal ocurre entre un anillo C₅H₄ de una molécula y el exociclo pseudo-aromático de seis miembros de otra y así sucesivamente, con la distancia C...C más corta determinada de 3.38 Å comparable al espaciado interlaminar encontrado en el grafito (*ca.* 3.35 Å). Sólo hemos encontrado un precedente en la estructura en estado sólido del 2-(benzilimino-metil)-4-nitrofenol, donde también se presenta una interacción de apilamiento $\pi\dots\pi$ entre un anillo exociclo de una molécula y un anillo aromático de otra.⁵¹

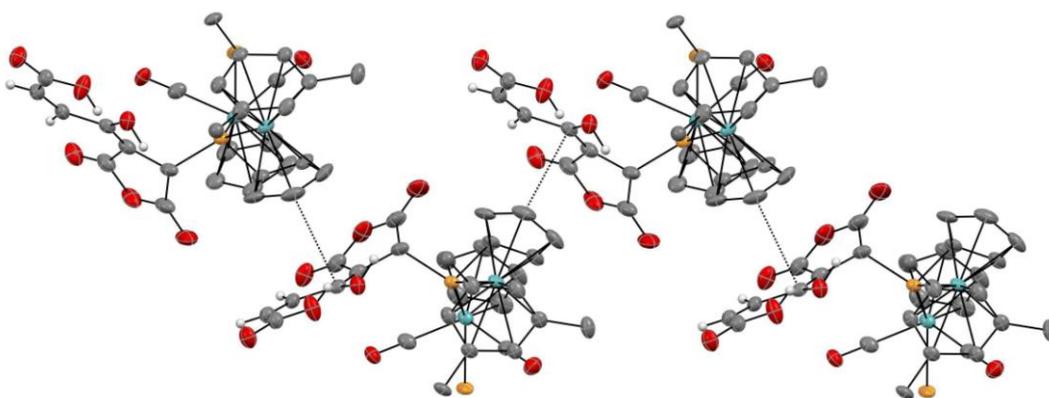


Figura 2.7. Interacciones de apilamiento $\pi\dots\pi$ en los cristales de *enol-8a*.

Los cálculos DFT realizados para *enol-8a* revelan que la estructura molecular encontrada en estado sólido con un C_{iluro} fuertemente piramidalizado, no corresponde a

un mínimo en la superficie de energía potencial de la molécula, e invariablemente evoluciona a una estructura 50 kJ/mol más estable, con un entorno para el C(1) esencialmente plano y una distancia P(1)-C(1) corta (1.796 Å). De este modo, podemos concluir que la fuerte piramidalización en el entorno del iluro, que se observa en estado sólido para *enol-8a*, es una consecuencia de las interacciones de apilamiento de tipo $\pi \dots \pi$, propiciadas a su vez por los enlaces de hidrógeno que se han discutido previamente.

A diferencia de la estructura molecular encontrada en estado sólido, en disolución, ambos isómeros están presentes en la forma ceto. Las estructuras que se proponen se deducen a partir de diferentes experimentos mono y bidimensionales de R.M.N. en disolución y de las estructuras optimizadas mediante cálculos DFT. Las correlaciones que se observan en los espectros de R.M.N. ^1H - ^1H NOESY para **8a**, revelan que los anillos Cp y C_5H_4 están muy próximos, y la cadena con el ácido carboxílico unida al anillo anhídrido, está dirigida del lado de la molécula contrario al anillo Cp (Figura 2.8). Por su parte, para **8b** la ausencia de correlaciones entre los anillos C_5H_4 y Cp indica una gran distancia entre ellos, mientras que los dos hidrógenos olefínicos, H(6) y H(7), están muy próximos a este último.

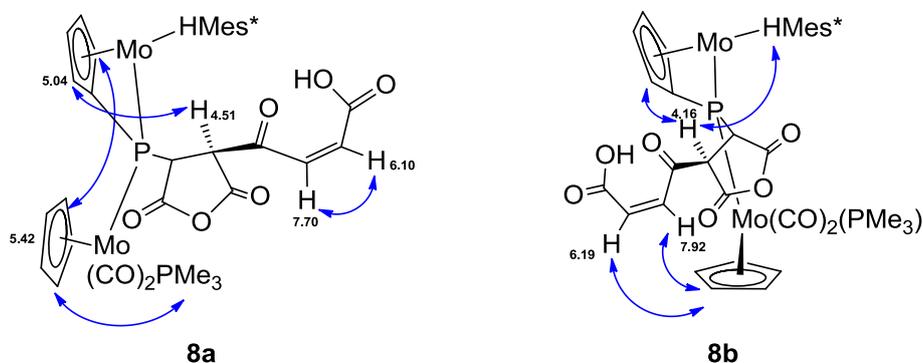


Figura 2.8. Indicadas con doble flecha las correlaciones más significativas observadas en los espectros 2D de R.M.N. de ^1H - ^1H NOESY (los números pequeños corresponden a los desplazamientos químicos de los protones correspondientes).

Los cálculos DFT confirman que los isómeros más estables son de tipo *ceto* y presentan la estereoisomería que se deduce de los datos espectroscópicos (Figure 2.8). En ambos casos el C_{iluro} presenta un entorno trigonal plano con una distancia larga P(1)-C(1) de 1.79 Å, coherente con un enlace sencillo. Además, en los dos isómeros **8a** y **8b**, la corta distancia calculada C(1)-C(2) de 1.41 Å y el alargamiento que se observa en el

enlace CO (1.225 Å) más próximo, revelan una deslocalización substancial de la carga negativa que soporta el carbono ilídico. Así, la estructura de los isómeros de **8** en disolución se puede representar por una combinación de las formas canónicas **A** y **B** (Figure 2.9). Esta deslocalización no es posible en estado sólido para el tautómero *enol-8a* debido a la fuerte piramidalización del C_{iluro} , por lo que, en ese caso, es la forma resonante de tipo **A** la que más contribuye al enlace. Cabe también señalar que la molécula **8b** tiene una energía 12.5 kJ/mol inferior que la de **8a**. Ello, unido al hecho experimental de que es el isómero mayoritario cuando la reacción se realiza en frío, le convierte en el isómero de mayor estabilidad cinética y termodinámica. Por otro lado, no es sorprendente que **8a** no evolucione a **8b** en disolución, ya que ambos presentan diferente quiralidad en el carbono C(4) del anillo anhídrido, que los hace interconvertibles aunque haya libre rotación en el enlace P(1)-C(1).

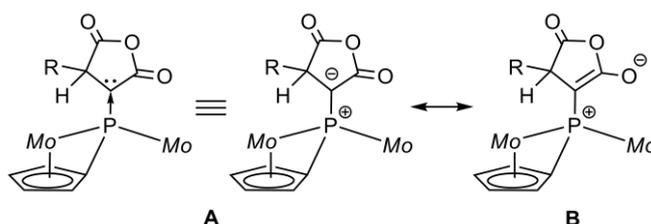


Figura 2.9. Formas canónicas para los tautómeros de tipo *ceto* del compuesto **8**.

Los espectros de I.R. en disolución (Figura 2.10), de **8a** puro y de la mezcla de isómeros son coincidentes, y muestran dos bandas a frecuencias unos 50 cm^{-1} más altas que las correspondientes en el precursor.

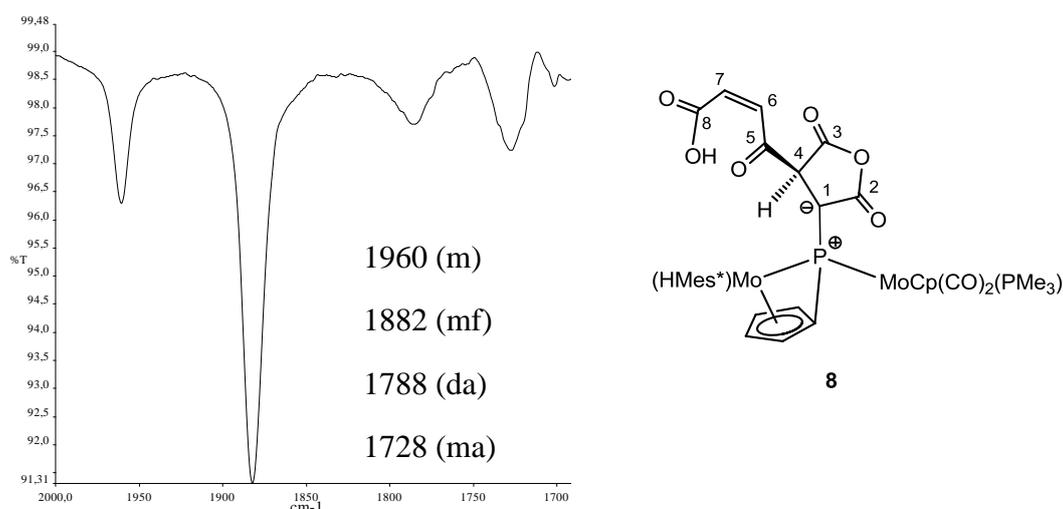


Figura 2.10. Espectro de I.R. (CH_2Cl_2) zona ν_{CO} para mezcla **8a** y **8b**.

El desplazamiento tan acusado que se observa en las bandas de ν_{CO} , es una consecuencia de la naturaleza zwitteriónica del enlace P(1)-C(1) (Figura 2.9), que rebaja de modo considerable la densidad electrónica en el átomo de Mo(1). Por otro lado, también aparecen dos bandas anchas a frecuencias más bajas correspondientes a los diferentes CO del anhídrido funcionalizado unido al fósforo.

Los espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de la mezcla de la reacción realizada en frío, a temperatura ambiente y de los cristales del isómero **8a** (Figura 2.11), permiten asignar la pareja de dobletes a cada uno de los dos isómeros. Por otro lado, la analogía de los valores de δ_{P} y de las constantes J_{PP} de los dos isómeros, permiten considerar que ambos son isoestructurales.

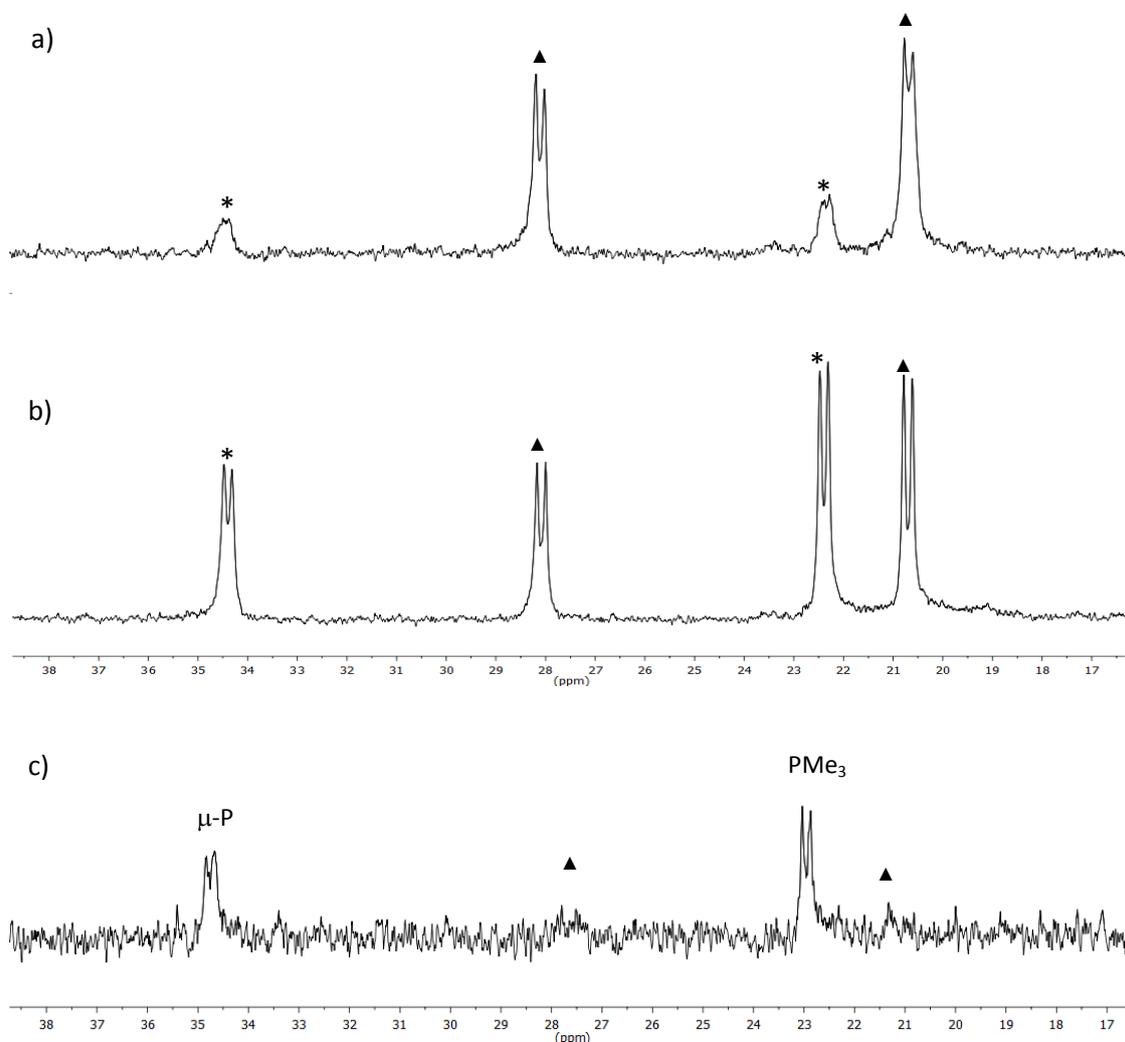


Figura 2.11. Espectros de R.M.N. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K): a) bruto de la reacción realizada a 193 K; b) bruto de la reacción realizada a temperatura ambiente; c) disolución de cristales de *enol-8a*. (***8a**; ▲**8b**)

En lo que se refiere a los espectros de R.M.N. de ^1H de ambos isómeros, aparece una resonancia ancha fuertemente desapantallada a 19.5 ppm, que es indicativa de la retención de un enlace de hidrógeno entre el hidrógeno carboxílico y el oxígeno del grupo *ceto*. Esta interacción es análoga a la que está presente en estado sólido en la molécula del tautómero *enol-8a*, entre el mismo grupo carboxílico y el oxígeno del grupo *enol*. Como se observa en la Figura 2.12, en el caso del isómero **8a**, pero también para **8b**, aparecen dos dobletes (**8a**: 7.70 y 6.10 ppm y **8b**: 7.92 y 6.19 ppm) con una constante de acoplamiento en ambos casos de $J_{\text{HH}} = 13\text{Hz}$, que está en consonancia con lo esperado para dos protones olefínicos en disposición *cis*. Como se observa en la Figura siguiente, a la temperatura de 193K a la que se realizó el espectro, el anillo HMe^{*} presenta restricción de giro, de modo que tanto los ¹Bu como los CH son inequivalentes.

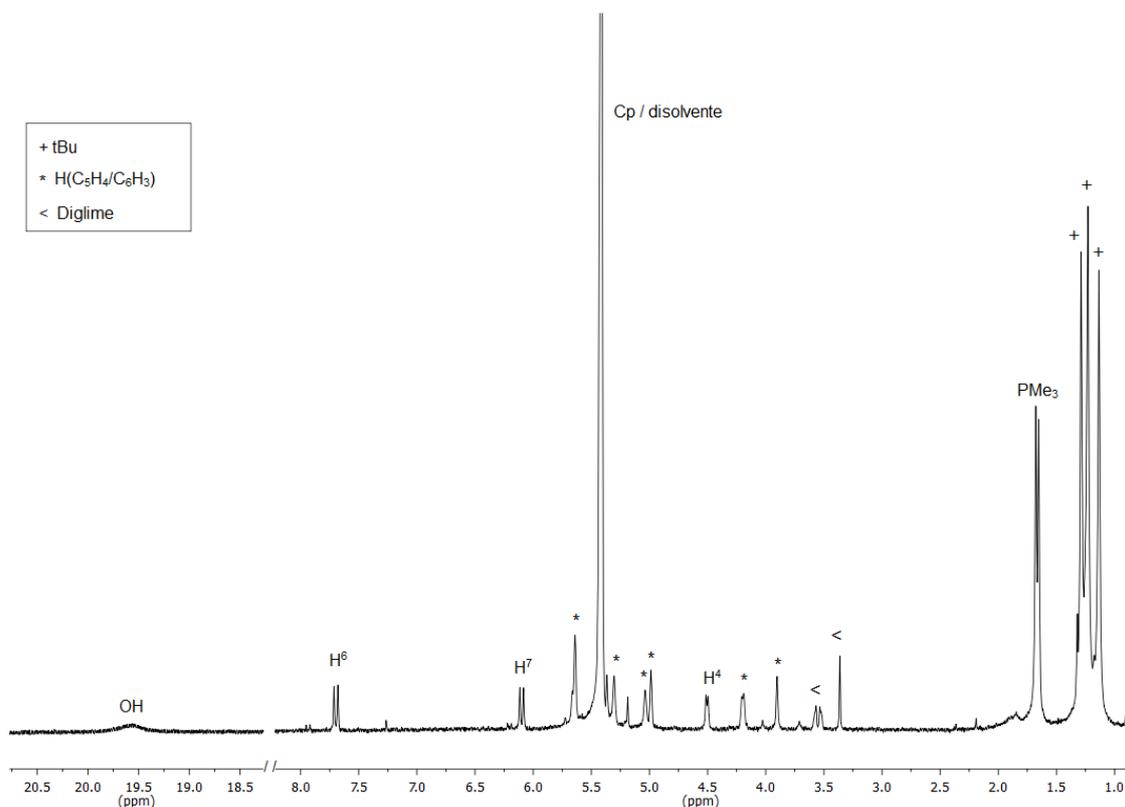


Figura 2.12. Espectro de R.M.N. de ^1H a 193K de **8a** en CD_2Cl_2 .

El protón involucrado en la tautomería *ceto/enólica* se muestra a: 4.51 ppm ($J_{\text{HP}} = 7\text{ Hz}$) para **8a**, y a 4.16 ppm ($J_{\text{HP}} = 9\text{ Hz}$) para **8b**. La asignación del C(4), unido a dicho átomo de hidrógeno, se realizó inequívocamente con los registros de las muestras enriquecidas en ^{13}C (utilizando como reactivo AM marcado isotópicamente en las posiciones CH) (Figura 2.13). Así, en dichos espectros, dicha resonancia aparece a *ca.*

55 ppm para ambos isómeros, como corresponde a un C(sp^3). Además, la señal se muestra como un doblete de dobletes, $^1J_{CC} = 45$ Hz y $^2J_{CP} = 17$ Hz; El primero por acoplamiento con el C ilídico (C1) tiene un valor que es adecuado entre carbonos sp^3 y sp^2 , y es significativamente más pequeño que un acoplamiento entre carbonos sp^2 - sp^2 (65 Hz). Lo que confirma la naturaleza trigonal plana y tetraédrica para los átomos C(1) y C(4) respectivamente. Finalmente, la resonancia del C iluro, C(1), aparece a 98 ppm como un singulete ancho (Figura 2.13), en contraste con lo observado en P-iluros, para los que la $^1J_{PC}$ es del orden de 100 Hz.⁴⁶ Ello debe atribuirse a la presencia de metales unidos al átomo de fósforo del ligando fosfinideno, que modifican de modo significativo los valores de la $^1J_{PC}$.

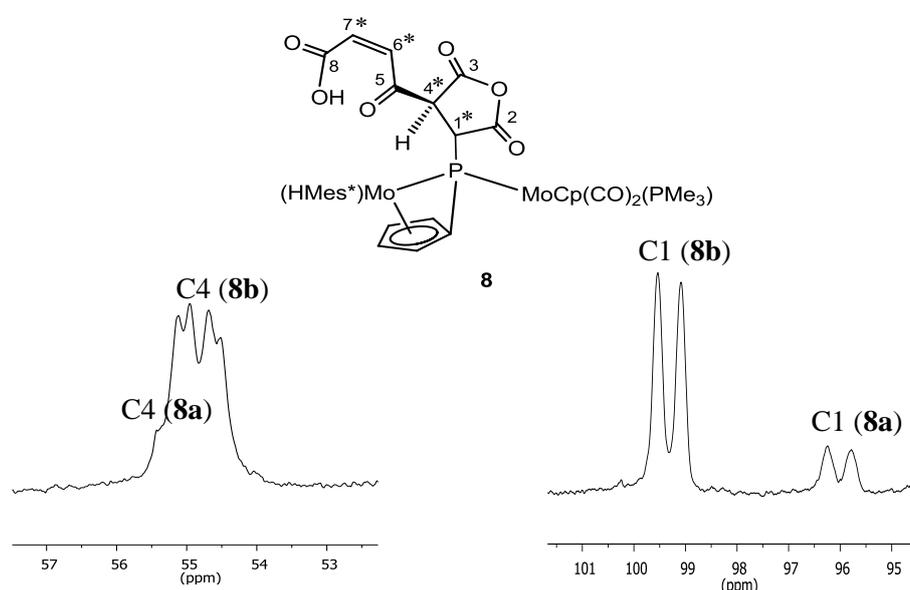
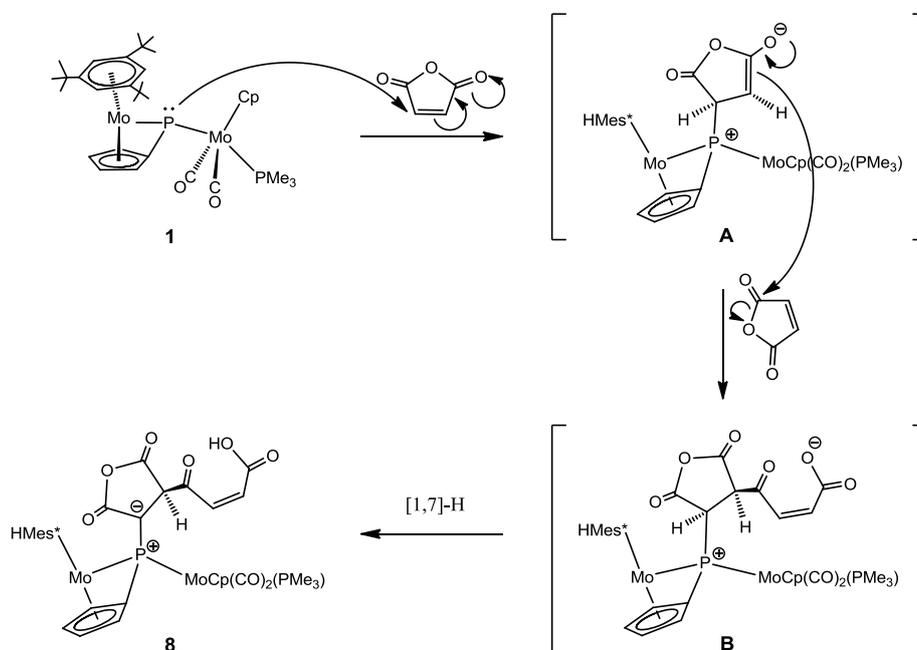


Figura 2.13. Representación del compuesto genérico **8** con las posiciones enriquecidas en ^{13}C señaladas con asterisco. Espectro de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en THF- d^8 a 203K del bruto de la reacción con marcaje isotópico y llevada a cabo a -80°C , zonas correspondientes a las posiciones C4 y C1.

Por último, se puede proponer un mecanismo que nos permita entender la formación de los isómeros **8**. Así, como recoge el esquema siguiente, el primer paso sería el ataque nucleofílico del ligando fosfinideno piramidal, *vía* su par de electrones libre, a uno de los carbonos olefínicos del anhídrido maleico, para generar un intermedio zwitteriónico **A**, con un gran carácter carbaniónico. El paso siguiente sería el ataque de éste al carbono electrofílico de un CO de una segunda molécula da AM, para generar el intermedio **B** de tipo betaína, que rápidamente evolucionaría al producto final

vía una reorganización sigmatrópica [1,7]-H. La génesis de los isómeros **8a** y **8b** responde a diferente aproximación espacial entre el precursor **1** y la primera molécula de AM para formar el intermedio **A**, ya que dos estereoisómeros son posibles debido a la naturaleza quiral de los átomos involucrados en el enlace P(1)-C(1).



Esquema 2.12. Mecanismo para la formación de los isómeros **8**.

En definitiva, la formación de los isómeros **8a** y **8b** supone un proceso de dimerización del AM no documentado con anterioridad, con formación del primer aducto de tipo iluro entre un fosfinideno (dador) y un carbeno (aceptor). Además, el fragmento carbenoide experimenta un cambio estructural al pasar de la disolución al estado sólido, que implica un tautomerismo *ceto-enólico* acompañado de una fuerte piramidalización del carbono ilídico. Esta piramidalización está desfavorecida termodinámicamente en disolución, pero es posible en estado sólido gracias a interacciones de apilamiento $\pi\cdots\pi$ que generan un ordenamiento 1D de las moléculas en el cristal. Estos resultados suponen un comportamiento hasta ahora desconocido en complejos dinucleares con ligandos fosfinideno, que amplía las posibilidades sintéticas de estas especies además de ofrecer tipos de moléculas y situaciones coordinativas no predecibles.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.1.1. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER FT: PARAGON-100 y ESPECTRUM 100T del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C-O de carbonilos. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros en estado sólido fueron registrados en emulsión de nujol, empleando como soporte dos monocristales de CaF_2 o de NaCl, y registrándose la zona 4000-600 cm^{-1} (NaCl) o 4000-1000 cm^{-1} (CaF_2).

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de R.M.N. fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV-600, BRUKER AMX-400, BRUKER AV-400, BRUKER AV-300 y BRUKER DPX-300 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Las constantes de acoplamiento se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^1H . Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con

desacoplamiento total de protón y a temperatura ambiente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivamente.

3.1.3. Difracción de Rayos X.

La determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X en monocristal de los diferentes complejos que se discuten en esta Memoria, fue realizada por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo.

La toma de datos, reducción y corrección de absorción para los cristales de los compuestos **3**, **6** y **8** se realizó en la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, y se utilizó un difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

3.1.4. Cálculos teóricos.

Los cálculos teóricos realizados para los compuestos **1**, **8a** y **8b** fueron llevados a cabo por el Dr. Daniel García-Vivó en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, empleando el paquete de programas Gaussian03,⁵² en donde el método híbrido B3LYP fue aplicado con los tres parámetros Becke de intercambio funcional⁵³ y la correlación funcional Lee-Yang-Parr.⁵⁴ Los átomos metálicos se describen mediante el potencial efectivo de “core” de Hay y Wadt en combinación con la base doble- ζ LANL2DZ.⁵⁵

Para el resto de elementos (P, O, C e H) se empleó la base 6-31G*.⁵⁶ Las geometrías fueron optimizadas completamente mediante técnicas de gradiente sin ninguna restricción de simetría, partiendo de las coordenadas obtenidas del correspondiente análisis difractométrico del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-}(\text{BH}_3)\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]^{21}$ y *enol-8a* comprobando mediante un cálculo de frecuencias que, efectivamente, se alcanzó un mínimo en la superficie de energía potencial. El análisis NBO se realizó con el programa NBO 3.1⁵⁷ incorporado en el paquete Gaussian03, y los diagramas moleculares se realizaron con el programa Molekel.⁵⁸

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, o matraces dotados con válvula de cierre tipo young de 50 ml, bajo atmósfera de N₂ (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con oxígeno y la humedad atmosférica. Los disolventes se purificaron previamente, de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía⁵⁹ y se destilaron en atmósfera de N₂ inmediatamente antes de ser utilizados. El término éter se refiere a éter dietílico y el término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un rango de temperaturas de 60-65°C. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0°C se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura.

Los disolventes utilizados como medio de reacción se eliminaron a vacío. Por ello, en todos los procedimientos que se describen a continuación, el término a “sequedad” se refiere siempre mediante tratamiento a vacío.

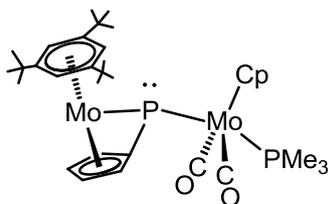
La preparación de disoluciones para el estudio de R.M.N. fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados también fueron adecuadamente desoxigenados antes de su uso.

La especie [Mo₂Cp(μ-κ¹:κ¹,η⁵-PC₅H₄)(η⁶-HMes*)(CO)₂] (**II**), utilizada como compuesto de partida, se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.²¹ El resto de los reactivos, salvo que se especifique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación.

3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.

3.3.1. Síntesis de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**).

En un matraz dotado de llave tipo young se disuelven 0.020 g de $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2]$ (0.031 mmol) en 2 ml de tolueno. Sobre esta disolución de color rojo se añaden 3 μl de PMe_3 (0.031 mmol). Instantáneamente se obtiene una disolución de color verde-pardo, la especie generada es altamente inestable lo que dificulta su purificación. La disolución se lleva a sequedad y el residuo sólido, que corresponde a la especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1:\kappa^1,\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**), se redisuelve en C_6D_6 para realizar en un tubo valvulado los registros de RMN. A partir de estos espectros se estima que el rendimiento de la reacción es cuantitativo.



Datos espectroscópicos:

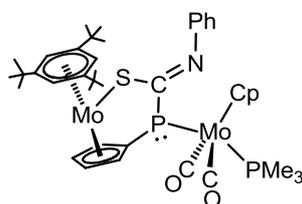
I.R. (tolueno): 1910 (m), 1842 (mf) cm^{-1} .

^{31}P { ^1H } R.M.N.: (121.56 MHz, C_6D_6) δ 122.0 (d, $J_{\text{PP}} = 26$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 27.3 (d, $J_{\text{PP}} = 26$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N.: (300.13 MHz, C_6D_6) δ 4.98 (m, 1H, C_5H_4), 4.93 (t, $J_{\text{HP}} = 1.5$, 5H, Cp), 4.88 (m, 1H, C_5H_4), 4.72 (s, 3H, C_6H_3), 4.70 (m, 1H, C_5H_4), 4.36 (m, 1H, C_5H_4), 1.29 (s, 27H, ^tBu) 1.00 (d, $J_{\text{HP}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

3.3.2. Reacción de la especie 1 con SCNPh

En un matraz dotado de llave tipo young, se preparan *in situ* aproximadamente 0.062 mmol del compuesto **1**, disuelto en 2 ml de tolueno. Se añaden 8 μ l (0.066 mmol) de SCNPh. La disolución marrón obtenida se lleva a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (3 x 5 ml). Posteriormente se extrae en tolueno y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente origina 0.048g (90 %) del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-}\{\text{CS}(\text{NPh})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}\{\eta^6\text{-HMes}^*\}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**2**) como un sólido microcristalino de color amarillento. El sólido es muy sensible al aire y no se han podido obtener datos de análisis elemental C,H satisfactorios.



Datos espectroscópicos de la especie 2:

I.R. (tolueno): 1922 (m), 1845 (mf) cm^{-1} .

I.R. (hexano): 1927 (m), 1855 (mf) cm^{-1} .

I.R. (nujol): $\nu(\text{CO})$: 1928 (m), 1918 (d), 1840 (mf) cm^{-1}

$\nu(\text{C=N})$: 1512 (m) cm^{-1} .

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.**: (121.51 MHz, C_6D_6) δ 24.3 (d, $J_{\text{PP}} = 17$, PMe_3), -22.6 (d, $J_{\text{PP}} = 17$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$) ppm.

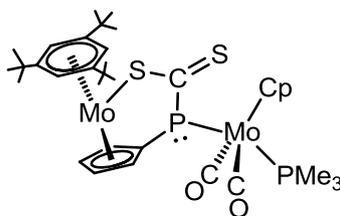
^1H **R.M.N.**: (300.13 MHz, C_6D_6) δ 7.60-6.94 (m, 5H, C_6H_5), 5.83, 5.51, 5.17 (3 x m, 3 x 1H, C_5H_4), 5.03 (s, 5H, Cp), 4.66 (s, 3H, C_6H_3), 3.56 (m, 1H, C_5H_4), 1.19 (s, 27H, ^tBu), 0.96 (d, $J_{\text{PH}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ **R.M.N.**: (75.47 MHz, C_6D_6) δ 236.5, 234.0 [2 x sa, 2 x CO], 204.9 (d, $J_{\text{CP}} = 25$, SCN), 155.6 [d, $J_{\text{CP}} = 13$, $\text{C}^1(\text{C}_6\text{H}_5)$], 122.3 [s, *m*- $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 121.6 [s, *o*- $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 119.7 [s, *p*- $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 104.2 [m, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 103.0 [dd, $J_{\text{CP}} = 26$, $J_{\text{CP}} = 3$, $\text{C}^1(\text{C}_5\text{H}_4)$], 101.2 [s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 92.5 (s, Cp), 89.8, 88.0 [2 x m, 2 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 78.1 [s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 75.9 [m, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 34.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.6 [d, $J_{\text{CP}} = 35$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

3.3.3. Reacción de la especie 1 con CS₂

En un matraz dotado de llave tipo young se preparan *in situ* aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1**, disuelto en 2 ml de tolueno, la disolución se enfría hasta alcanzar -50°C. A continuación se añaden 4 μ l (0.066 mmol) de CS₂, la disolución roja que se genera se lleva a sequedad y el residuo resultante se extrae con tolueno y se filtra a través de una cánula. Tras evaporar el disolvente origina 0.02g (90 %) del compuesto [Mo₂Cp{ μ - κ^1 _P: κ^1 _S, η^5 -{CS(S)}PC₅H₄}(η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**3**) como un sólido microcristalino de color rojo.

Los cristales del compuesto empleados en el estudio difractométrico se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-4°C) en éter de petróleo de una disolución concentrada del complejo en tolueno.



Datos espectroscópicos de la especie 3:

I.R. (tolueno): 1929 (m), 1850 (mf) cm⁻¹.

I.R. (nujol): 1931 (m), 1846 (mf) cm⁻¹

³¹P {¹H} R.M.N.: (161.98 MHz, C₆D₆) δ 23.6 (d, J_{PP} = 18, PMe₃), 21.6 (d, J_{PP} = 18, μ -PC₅H₄) ppm.

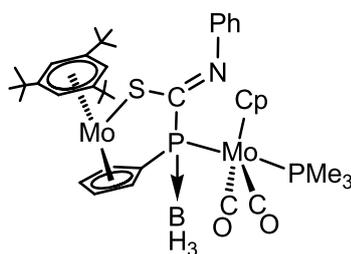
³¹P R.M.N.: (161.98 MHz, C₆D₆) δ 23.6 (m, PMe₃), 21.6 (d, J_{PP} = 18, μ -PC₅H₄) ppm.

¹H R.M.N.: (300.13 MHz, C₆D₆) δ 5.36 (m, 2H, C₅H₄), 5.12 (s, 5H, Cp), 4.77 (s, 3H, C₆H₃), 4.51 (m, 2H, C₅H₄), 1.19 (s, 27H, ^tBu), 0.92 (d, J_{PH} = 9, 9H, PMe₃) ppm.

¹³C {¹H} R.M.N.: (100.61 MHz, C₆D₆) δ 279.3 (d, J_{CP} = 60, SCS), 234.9 [sa, 2 x CO], 105.2 [dd, J_{CP} = 27, J_{CP} = 4, C¹(C₅H₄)], 101.87 [s, C(C₆H₃)], 93.1 (s, Cp), 92.6, 82.3 [2 x m, 4 x CH(C₅H₄)], 79.2 [s, CH(C₆H₃)], 34.5 [s, C(CH₃)₃], 32.1 [s, C(CH₃)₃], 20.2 [d, J_{CP} = 31, P(CH₃)₃] ppm.

3.3.4. Reacción de la especie 2 con BH₃·THF

Dada la sensibilidad del aducto la reacción se realizó en tubo de RMN con cierre young. A una disolución de aproximadamente 0.060 mmol del complejo **2** disuelto en tolueno, se le añaden 4 μ l del aducto BH₃.THF. Se observa rápidamente un cambio de color debido a la formación del aducto [Mo₂Cp{ μ - κ^1 P: κ^1 S, η^5 -(BH₃)P{SC(NPh)}C₅H₄} (η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**4**), que simplemente se identifica por espectroscopia de I.R. y de ³¹P R.M.N.



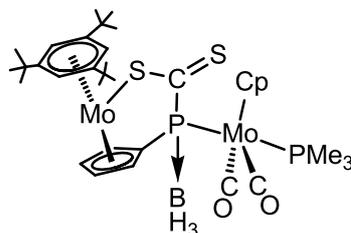
Datos espectroscópicos de la especie 4:

I.R. (tolueno): 1950 (m), 1866 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N.: (121.48 MHz, D₂O) δ 36.8 [m, μ -P(BH₃)], 23.7 (d, J_{PP} = 10, PMe₃) ppm.

3.3.5. Reacción de la especie 3 con BH₃.THF

Dada la sensibilidad del aducto la reacción se realizó en tubo de RMN con cierre young. La reacción de **3** con BH₃.THF se realizó en condiciones idénticas a las descritas para la preparación del derivado **4**. En este caso se forma el aducto [Mo₂Cp{ μ - κ^1 P: κ^1 S, η^5 -(BH₃)P{CS(S)}C₅H₄} (η^6 -HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**5**).



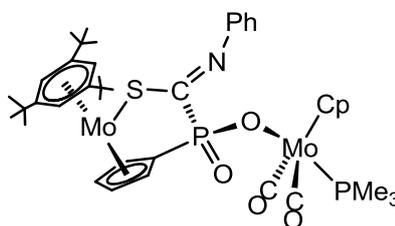
Datos espectroscópicos de la especie 5:

I.R. (tolueno): 1956 (m), 1878 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (121.48 MHz, D_2O) δ 33.2 [m, $\mu\text{-P}(\text{BH}_3)$], 16.6 (d, $J_{\text{PP}} = 16$, PMe_3) ppm.

3.3.6. Reacción de la especie 2 con aire

Cuando una disolución del derivado **2** en tolueno se pone a cristalizar por difusión en hexano, en un schlenck, en contacto con una atmosfera con cantidades pequeñas de aire, tras varios días, se generan cristales de color rojo de la nueva especie $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{S}, \eta^5\text{-OP}\{\text{CS}(\text{NPh})\}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{O})\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**6**). Estos cristales tienen calidad para el estudio de difracción de Rayos X de monocristal que se llevó a cabo. Por otro lado, se confirma por técnicas espectroscópicas la presencia de **6** en las aguas madres.



Datos espectroscópicos de la especie 6:

I.R. (tolueno): 1957 (f), 1860 (mf) cm^{-1} .

I.R. (nujol): $\nu(\text{CO})$: 1954 (f), 1873 (mf), 1863 (mf) cm^{-1}

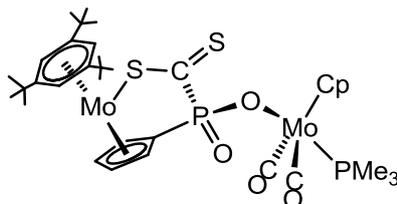
$\nu(\text{C}=\text{N})$: 1538 (m) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (121.51 MHz, C_6D_6) δ 30.0 (s, $\mu\text{-P}$), 19.6 (s, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N.: (300.13 MHz, C_6D_6) δ 7.61-6.94 (m, 5H, C_6H_5), 5.81 (m, 1H, C_5H_4), 5.35 (s, 5H, Cp), 5.28, 5.06 (2 x m, 2 x 1H, C_5H_4), 4.60 (s, 3H, C_6H_3), 3.93 (m, 1H, C_5H_4), 1.12 (s, 27H, ^tBu), 0.82 (d, $J_{\text{PH}} = 9$, 9H, PMe_3) ppm.

3.3.7. Reacción de la especie 3 con aire

Como sucede con el derivado **2**, las disoluciones del complejo **3** en tolueno evolucionan al contacto con aire y se transforman en la especie oxidada [Mo₂Cp{μ-κ¹_O:κ¹_S,η⁵-OP{CS(S)}(C₅H₄)(O)}(η⁶-HMes*)(CO)₂(PMe₃)] (**7**)



Datos espectroscópicos de la especie 7:

I.R. (CH₂Cl₂): 1964 (f), 1883 (mf) cm⁻¹.

I.R. (nujol): 1955 (f), 1867 (mf) cm⁻¹

³¹P {¹H} R.M.N.: (121.49 MHz, CD₂Cl₂) δ 19.0 (s, PMe₃), 13.5 (s, μ-P) ppm.

¹H R.M.N.: (300.13 MHz, CD₂Cl₂) δ 5.40, 5.38 (2 x m, 2 x 1H, C₅H₄), 5.23 (d, J_{PH} = 2, 5H, Cp), 4.94 (s, 3H, C₆H₃), 4.78 (m, 2H, C₅H₄), 1.62 (d, J_{PH} = 10, 9H, PMe₃), 1.31 (s, 27H, ^tBu) ppm.

3.3.8. Reacción de la especie 1 con anhídrido maleico.

En un matraz dotado de llave tipo young se preparan *in situ* aproximadamente 0.031 mmol del compuesto **1**, disuelto en 2 ml de THF, la disolución se enfría hasta alcanzar -80°C. A continuación, se añaden 6 mg (0.062 mmol) de anhídrido maleico y se deja que la disolución alcance temperatura ambiente lentamente, lo que va acompañado con un cambio de color pardo a un color verdoso. Tras evaporar el disolvente, el residuo sólido se lava con hexano, se redisuelve en diclorometano y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras llevar a sequedad se obtienen 0.024 g (85 %) de un sólido microcristalino de color verde. El sólido es una mezcla de dos isómeros **8a:8b** en una proporción 1:3. Cuando la reacción se realiza a temperatura ambiente la

proporción entre los isómeros **8a:8b** es 1:1. Para una caracterización completa de estos isómeros se estudiaron las correspondientes reacciones con maleic anhydride-2,3-¹³C₂ (99 atom % ¹³C), que se llevaron a cabo en idénticas condiciones, sin observarse ninguna variación en la proporción de isómeros que se generan.

Los cristales del isómero **8a** empleados en el estudio difractométrico, se obtuvieron por difusión a baja temperatura (-4 °C) en éter de petróleo de una disolución concentrada de la mezcla de isómeros en tolueno.

Datos espectroscópicos de la mezcla de isómeros:

I.R. (CH₂Cl₂): 1960 (m), 1882 (mf), 1785 (da), 1729 (ma) cm⁻¹.

I.R. (THF): 1961 (m), 1879 (mf), 1784 (da), 1735 (ma) cm⁻¹.

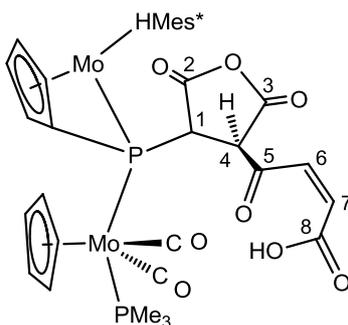
I.R. (nujol): 1955 (m), 1880 (mf), 1805 (da), 1739 (ma) cm⁻¹.

Análisis Elemental:

Calculado para C₄₁H₅₂O₈Mo₂P₂: %C 53.14, %H 5.66.

Encontrado: %C 52.80, %H 5.70.

Datos espectroscópicos del isómero **8a**:



I.R. (CH₂Cl₂): 1960 (m), 1882 (mf), 1785 (da), 1729 (ma) cm⁻¹.

I.R. (THF): 1961 (m), 1879 (mf), 1784 (da), 1735 (ma) cm⁻¹.

I.R. (nujol): 1955 (m), 1880 (mf), 1805 (da), 1739 (ma) cm⁻¹.

³¹P{¹H} R.M.N.: (161.98 MHz, CD₂Cl₂) δ 34.8 (d, J_{PP} = 24, μ-PC₅H₄), 22.9 (d, J_{PP} = 24, PMe₃) ppm.

^1H R.M.N.: (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 193K) δ 19.58 (sa, COOH), 7.70 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^6), 6.10 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^7), 5.66 (sa, 2H, C_6H_3), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.30 (s, 1H, C_5H_4), 5.04 (sa, 1H, C_5H_4), 4.99 (s, 1H, C_5H_4), 4.51 (d, $J_{\text{PH}} = 7$, 1H, CH^4), 4.20 (sa, 1H, C_5H_4), 3.90 (s, 1H, C_6H_3), 1.67 (d, $J_{\text{PH}} = 9$, 9H, PMe_3), 1.29, 1.23, 1.14 (s, 3x 9H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (75.46 MHz, CD_2Cl_2 , 298K) 55.1 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, C^4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (75.46 MHz, THF-d^8 , 203K) 55.8 (m, C^4H) ppm.

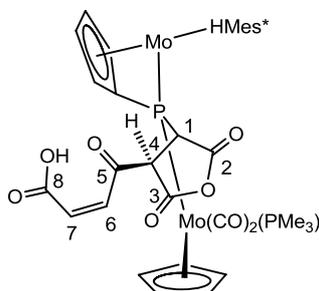
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 223K) δ 237.0, 232.9 [2 x m, 2 x CO], 172.7 (sa, 2 x CO), 168.5 (sa, CO), 165.4 [s, $\text{C}^8(\text{O})\text{OH}$], 134.5 (s, CH, C^6), 132.9 (s, CH, C^7), 127.8, 111.8, 100.4 [3 x s, 3x $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 97.5 [d, $J_{\text{CP}} = 22$, $\text{C}_{\text{ipso}}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 95.4 (s, P- C^1), 92.3 (s, Cp), 90.6, 84.1, 84.0, 83.4 [4 x s, 4 x $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 81.9, 80.9, 63.7 [3 x s, 3 x $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.2, 35.0, 34.7 [3 x s, 3 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0, 31.6, 30.9 [3 x s, 3 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 19.5 [d, $J_{\text{CP}} = 34$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

Datos espectroscópicos del isómero $8a(^{13}\text{C}_4)$:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (161.98 MHz, CD_2Cl_2) δ 34.8 (dd, $J_{\text{PP}} = 24$, $J_{\text{PC}} = 21$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 22.9 (d, $J_{\text{PP}} = 24$, PMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (100.61 MHz, THF-d^8 , 203K) δ 135.3, 132.7 (sist. AB, $J_{\text{CC}} = 65$, $\text{C}^{6,7}\text{H}$), 96.0 (d, $J_{\text{CC}} = 46$, P- C^1), 54.8 (dd, $J_{\text{CC}} = 46$, $J_{\text{CP}} = 17$, C^4H) ppm.

Datos espectroscópicos del isómero $8b$:



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (161.98 MHz, CD_2Cl_2) δ 28.0 (d, $J_{\text{PP}} = 28$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 19.2 (d, $J_{\text{PP}} = 28$, PMe_3) ppm.

^1H R.M.N.: (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 203K) δ 19.58 (sa, COOH), 7.92 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^6), 6.19 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^7), 5.72 (sa, 1H, C_6H_3), 5.61 (d, $J_{\text{PH}} = 8$, 1H, C_6H_3), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.32, 5.29, 4.97 (3 x sa, 3 x 1H, C_5H_4), 4.18 (d, $J_{\text{PH}} = 6$, 1H, C_5H_4), 4.16 (d, $J_{\text{PH}} = 9$, 1H, CH^4), 4.02 (s, 1H, C_6H_3), 1.67 (d, $J_{\text{PH}} = 10$, 9H, PMe_3), 1.25, 1.23, 1.15 (s, 3 x 9H, ^tBu) ppm.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ R.M.N.: (400.54 MHz, CD_2Cl_2 , 203K) δ 7.92 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^6), 6.19 (d, $J_{\text{HH}} = 13$, 1H, CH^7), 5.72, 5.61 (2 x s, 2 x 1H, C_6H_3), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.32, 5.29, 4.97, 4.18 (4 x s, 4 x 1H, C_5H_4), 4.16 (s, C^4H), 4.02 (s, 1H, C_6H_3), 1.67 (s, 9H, PMe_3), 1.25, 1.23, 1.15 (s, 27H, ^tBu) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (75.46 MHz, CD_2Cl_2 , 298K) 54.9 (d, $J_{\text{CP}} = 21$, C^4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [DEPT-135] R.M.N.: (75.46 MHz, THF-d^8 , 203K) 55.8 (m, C^4H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 223K) δ 237.0, 232.9 [2 x m, 2 x CO], 174.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9$, CO), 171.8 (d, $J_{\text{CP}} = 10$, CO), 168.4 (sa, CO), 165.6 (s, C^8OOH), 134.5 (s, CH, C^6), 134.1 (s, CH, C^7), 125.2, 110.9, 100.6 [3 x s, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 96.7 [d, $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}_{\text{ipso}}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 98.5 (s, P- C^1), 92.6 (s, Cp), 89.9, 83.4, 82.8, 82.5 [4 x s, $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4)$], 81.3, 79.5, 63.4 [3 x s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3)$], 35.2, 35.0, 34.7 [3 x s, 3 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.6, 31.2, 30.9 [3 x s, 3 x $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 20.1 [d, $J_{\text{CP}} = 34$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$] ppm.

Datos espectroscópicos del isómero **8b**($^{13}\text{C}_4$):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (161.98 MHz, CD_2Cl_2) δ 28.0 (dd, $J_{\text{PP}} = 28$, $J_{\text{PC}} = 21$, $\mu\text{-PC}_5\text{H}_4$), 19.2 (d, $J_{\text{PP}} = 28$, PMe_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ R.M.N.: (100.61 MHz, THF-d^8 , 203K) δ 134.4 (s, C^6H y C^7H), 99.3 (d, $J_{\text{CC}} = 46$, P- C^1), 54.8 (dd, $J_{\text{CC}} = 46$, $J_{\text{CP}} = 17$, C^4H) ppm.

4. CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recoge el estudio del comportamiento químico de un nuevo complejo dinuclear de molibdeno con un ligando fosfinideno piramidal frente a cumulenos y anhídridos cíclicos insaturados. El análisis de los resultados obtenidos ha conducido a las siguientes conclusiones:

1. El sustrato $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**) se comporta como un fosfinideno nucleofílico frente a cumulenos o el anhídrido maleico (AM), promoviendo respectivamente reacciones de inserción en el enlace Mo-P o procesos de dimerización sin precedentes en la literatura científica.
2. El sustrato $[\text{Mo}_2\text{Cp}(\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-PC}_5\text{H}_4)(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**1**) reacciona instantánea y cuantitativamente con SCNPh o CS₂ generando las especies $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{NPh})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**2**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{S},\eta^5\text{-}\{\text{SC}(\text{S})\}\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**3**) respectivamente, que confirman las dos posiciones activas presentes en el precursor **1**: el átomo de fósforo del ligando puente y el enlace de éste con el molibdeno del fragmento metaloceno. Además estas especies conservan el par de electrones libres en el átomo de fósforo de modo que se comportan como bases frente a electrófilos típicos como el BH₃ y el O₂. Con el primero se genera el aducto ácido-base correspondiente, mientras que con el oxígeno se produce la adición al fósforo y la inserción en el segundo enlace Mo-P, para generar un ligando fosfinato, lo que supone la oxidación formal de P(I) a P(V).
3. La especie **1** no da reacciones de cicloadición con los carbonos olefínicos del AM, y mantiene los enlaces P-Mo en el producto $[\text{Mo}_2\text{Cp}\{\mu\text{-}\kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P},\eta^5\text{-}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6)\text{PC}_5\text{H}_4\}(\eta^6\text{-HMes}^*)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (**8**). Esta especie constituye el primer ejemplo de un fosfinideno-iluro, que se puede describir como un aducto entre un complejo que tiene un ligando fosfinideno que actúa como una base P-dadora estabilizando a un carbeno fuertemente aceptor.

4. En el derivado **8**, el fragmento carbenoide, es el resultado de una dimerización sin precedentes de anhídrido maleico que implica la formación de un enlace entre un carbono olefínico de una molécula de AM y un carbonilo de otra, junto con un reagrupamiento sigmatrópico [1,7]-H. Además, el nuevo fragmento experimenta un cambio estructural al pasar de la disolución al estado sólido, que implica un tautomerismo *ceto-enólico* acompañado de una fuerte piramidalización del carbono ilídico. Esta piramidalización está desfavorecida termodinámicamente en disolución, pero es posible en estado sólido gracias a interacciones de apilamiento $\pi \dots \pi$ que generan un ordenamiento helicoidal 1D de las moléculas en el cristal.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2102. b) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. c) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. d) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. e) Streubel, R. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 223, 91. f) Mathey, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578. g) Lammertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Tran Huy, N.H.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938. i) King, R.B.; Bitterwolf, T.E. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 563.
2. a) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304. b) García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C.; Riis-Johannessen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13044. c) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Falvello, L.R.; Soler, T.; Herson, P. *Dalton Trans.* **2004**, 4168. d) Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857. e) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6230. f) Amor, I.; García-Vivó, D.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2007**, *26*, 466. g) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7963. h) Álvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4384. i) Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 6383. j) Álvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Suárez, J. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 34. k) Álvarez, B.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10561; l) Albuérne, I.G. Tesis de Licenciatura, Universidad de Oviedo, Junio 2012.
3. a) Álvarez, C.M.; Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5503. b) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2008**, *27*, 1037. c) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 5140. d) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1875. e) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1102. f) Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7894.
4. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.
5. Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, *17*, 2738.
6. Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. "Phosphorus: The Carbon Copy". John Wiley & Sons, New York **1998**, Cap 2.
7. a) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 3196. b) Termaten, A.T.; Nijbacker, T.; Schakel, M.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Lammertsma, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2200.
8. Hirth, U.A.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, C16.

9. a) Huttner, G.; Lang, H. “*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*”. Regitz, M.; Scherer, O.J. (Eds.) Georg. Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, pág. 48. b) Huttner, G.; Evertz, K. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406.
10. Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2005**, 4441.
11. Burt, J.C.; Schmid, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.
12. Canac, Y.; Baccaredo, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2677.
13. a) Ho, J.; Hou, Z.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1993**, *12*, 3145. b) Ho, J.; Drake, R.J.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3792. c) Lorenz, I.P.; Pohl, W.; Nöth, H.; Schmidt, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 211. d) Fermin, M.C.; Ho, J.; Stephan, D.W. *Organometallics* **1995**, *14*, 4247. e) Maslennikov, S.V.; Glueck, D.S.; Yap, G.P.A.; Rheingold A.L. *Organometallics* **1996**, *15*, 2483. f) Kourkine, I.V.; Glueck, D.S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5160. g) Das, P.; Capon, J.F.; Gloaguen, F.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8203.
14. Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6844.
15. Cowley, A.H.; Giolando, C.M.; Nunn, C.M.; Pakulski, M.; Westmoreland, D.; Norman, N.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2127.
16. Lorenz, I.P.; Mürschel, P.; Pohl, W.; Polborn, K. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 413.
17. Álvarez, M.A.; García, M.E.; González, R.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 14498.
18. Cauzzi, D.; Delferro, M.; Graiff, C.; Pattacini, R.; Predieri, G.; Tiripicchio, A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 753.
19. Malisch, W.; Grün, K.; Fey, O.; Abd El Baky, C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 285.
20. Malisch, W.; Thirase, K.; Reising, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 247.
21. Segerer, U.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2537.
22. Breen, T.L.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914
23. a) Yih, K.H.; Lin, Y.C.; Cheng, M.C.; Wang, Y. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1305. b) Yih, K.H.; Lin, Y.C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 134.
24. Antiñolo, A.; García-Yuste, S.; Otero, A.; Pérez-Flores, J.C.; Reguillo-Carmona, R.; Rodríguez, A.M.; Villaseñor, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 1310.
25. Huy, N.H.T.; Donnadiou, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1225.
26. Darensbourg, D.J.; Rokicki, A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1685.
27. Braterman, P.S. “*Metal Carbonyl Spectra*”. Academia Press, Londres **1975**.
28. a) Carty, A.J.; MacLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. “*³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”. Ed. by Verkade J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap 16. b) Jameson, C.J. “*³¹P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”. Ed. by Verkade J.G. and Quin, L.D. VCH, Florida (USA) **1987**, Cap 16.
29. Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.

30. Weast, R.C. "Handbook of Chemistry And Physics". Ed.: R.C. Weast, CRC. Boca Raton. **1978**, F216.
31. Johnson, M.J.A.; Odom, A.L.; Cummins, C.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1523.
32. Englehardt, L.M.; Raston, C.L.; Whitaker, C.R.; White, A.H. *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 2151.
33. Chemical Insight and Forecasting: IHS Chemical; <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/world-petro-analysis/maleic-anhydride.aspx> (consultado el 23 de Mayo de 2013).
34. a) *Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., Wiley, New York, 2005; Vol.15, pp 481-523. b) Nava, H. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley, New York, 2004; Vol. 20, pp 95-119.
35. Chen, X; Zheng, Y.; Shen, Y. *Chem. Rew.* **2007**, 107, 1777.
36. Frühauf, H.W. *Chem. Rew.* **1997**, 97, 523-596.
37. Trivedi, B.C.; Culbertson, B.M. *Maleic Anhydride*, Plenum Press, New York, **1982**.
38. Kolodiazhnyi, O.I.; *Phosphorus Ylides, Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, Wiley, Weinheim, **1999**.
39. Gabriel, O.A.; Rossi R.H. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1445.
40. a) Hodge, P.; Khoshdel, E.; Naim, A.A. *Polymer Comm.*, **1986**, 27, 322. b) Zweifel, H.; Völker, T. *Makromol. Chem.* **1973**, 170, 141.
41. Adair, G.R.A.; Edwards, M.G.; Williams, J.M.J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5523.
42. Li, Y.W.; Newton, M.G.; King, R.B. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5720.
43. a) Horie, T.; Sumino, M.; Tanaka, T.; Matsushita, Y.; Ichimura, T.; Yoshida, J. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, 14, 405. b) De Groot, J.; Hollander, J.G.; De Bleijser, J. *Macromolecules* **1997**, 30, 6884.
44. a) Arduengo III, A.J.; Carmalt, C.J.; Clyburne, J.A.C.; Cowley, A.H.; Pyati, R. *Chem. Commun.* **1997**, 981. b) Graham, T.W.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Chem. Commun.* **2006**, 2699. c) Huy, N.H.T.; Donnadieu, B.; Bertrand, G.; Mathey, F. *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1225. d) Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Mehler, G.; Goddard, R.; Fürstner, A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3140.
45. a) Geoffrey, M.; Rao, G.; Tancic, Z.; Bernardinelli, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 2391. b) Gilheany, D.G. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339.
46. Johnson, A.W.; Kaska, W.C.; Starzewski, K.A.O.; Dixon, D.A. *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons, New York, **1993**, Cap 3.
47. Orpen, A.G.; Brammer, L.; Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Taylor, R. *Struct.Correl*, **1994**, 2, 751.
48. Malisch, W.; Hirth, U.A.; Bright, T.A.; Käß, H.; Ertel, T.S.; Hückmann, S.; Bertagnolli, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1525.
49. Pimentel, G.C.; McClellan, A.L. *The Hydrogen Bond*, Freeman W.H. and Company, **1996**.

50. Chen, X.M.; Tong, M.L.; *Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, Chichester, U.K., **2006**, Cap 10.
51. Dutta, A.; Jana, A.D.; Gangopadhyay, S.; Das, K.K.; Marek, J.; Marek, R.; Bruse, J.; Ali, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15845.
52. Gaussian 03, Revision B.02, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; González, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
53. Becke, A.D. *J. Chem. Ps.* **1993**, *98*, 5648.
54. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
55. Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
56. a) Hariharan, P.C.; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213. b) Petersson, G.A.; Al-Laham, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081. c) Petersson, G.A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T.G.; Al-Laham, M.A.; Shirley, W.A.; Mantzaris, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
57. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
58. Portmann, S.; Lüthi, H.P.; MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA* **2000**, *54*, 766.
59. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; “*Purification of Laboratory Chemicals*”. 5^a Ed., Elsevier, Oxford **2003**.