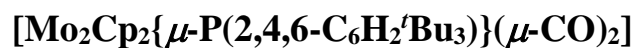


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE PROTONACIÓN DEL COMPLEJO FOSFINIDENO INSATURADO



TRABAJO FIN DE MÁSTER

PATRICIA VEGA SIERRA

2017

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO | 2 |
| 1.2. QUÍMICA DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO | 6 |
| 1.2.1. Modos de coordinación del ligando μ_2 -fosfinideno | 6 |
| 1.2.2. Química de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno | 9 |
| 1.2.2.1. <i>Síntesis de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición trigonal plana</i> | 10 |
| 1.2.2.2. <i>Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición trigonal plana simétrica</i> | 14 |
| 1.2.2.3. <i>Reacciones del compuesto I</i> | 19 |
| 2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 23 |
| 2.1. REACCIÓN DE PROTONACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ (1) | 24 |
| 2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (1). | 28 |
| 2.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (2) | 31 |
| 2.4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (3) | 35 |
| 2.5. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (4) | 44 |
| 2.6. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS 1-3 EN LA REACCIÓN DE PROTONACIÓN DEL COMPUESTO I | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 51 |
| 3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS | 52 |
| 3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo | 52 |
| 3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear | 52 |
| 3.1.3. Espectrometría de masas | 53 |
| 3.1.4. Difracción de Rayos X | 53 |
| 3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN | 54 |
| 3.3. MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS | 56 |
| 3.3.1. Síntesis alternativa de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_4]$ (II) | 56 |
| 3.3.2. Reacciones de protonación del compuesto I | 56 |
| 3.3.3. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (1) | 57 |
| 3.3.4. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (2) | 58 |
| 3.3.5. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (3) | 59 |
| 3.3.6. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (4) | 61 |
| 4. CONCLUSIONES | 63 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

| | |
|---------------------|--|
| Bu | Butilo, C ₄ H ₉ |
| <i>t</i>Bu | <i>tert</i> -butilo, C(CH ₃) ₃ |
| ca. | Aproximadamente |
| Cp | Ciclopentadienilo, C ₅ H ₅ |
| Cp* | Pentametilciclopentadienilo, C ₅ (CH ₃) ₅ |
| Cp' | Metilciclopentadienilo, C ₆ H ₇ |
| Cy | Ciclohexilo, C ₆ H ₁₁ |
| DBU | 1,8- Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno, C ₉ H ₁₆ N ₂ |
| DIPP | Diisopropilfenilo, 2,6-C ₆ H ₃ <i>i</i> Pr ₂ |
| dmpm | 1,1-bis(dimetilfosfino)metano, (CH ₃) ₂ PCH ₂ P(CH ₃) ₂ |
| dppm | 1,1-bis(difenilfosfino)metano, Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂ |
| IR | Infrarrojo |
| L | Ligando |
| M | Metal |
| Me | Metilo, CH ₃ |
| Mes* | Supermesitilo, 2,4,6-C ₆ H ₂ <i>t</i> Bu ₃ |
| p.e. | Por ejemplo |
| Ph | Fenilo, C ₆ H ₅ |
| <i>i</i>Pr | <i>iso</i> -propilo, CH(CH ₃) ₂ |
| Pr | Propilo, C ₃ H ₇ |
| <i>p</i>-tol | <i>para</i> -tolilo, <i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ |
| R | Sustituyente monovalente (Alquilo) |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| THF | Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O |
| TMP | 2,2,6,6-tetrametilpiperidil, C ₉ H ₁₈ N |
| TMS | Tetrametilsilano |
| Trip | Triisopropilfenilo, 2,4,6-C ₆ H ₂ <i>i</i> Pr ₃ |
| vis-UV | Visible-ultravioleta |
| X | Halógeno |
| Xyl | Xililo, 2,6-C ₆ H ₃ Me ₂ |

En los espectros de infrarrojo

| | |
|-----------|------------|
| d | Débil |
| h | Hombro |
| m | Media |
| mf | Muy fuerte |
| v | Frecuencia |

En los espectros de resonancia magnética nuclear

| | |
|-----------|---------------------------|
| δ | Desplazamiento químico |
| d | Doblete |
| dd | Doblete de dobletes |
| J | Constante de acoplamiento |
| s | Singulete |
| t | Triplete |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

El trabajo que se recoge en la presente Memoria se encuentra enmarcado dentro de la química organometálica de especies dinucleares con enlaces múltiples metal-metal que presentan un ligando fosfinideno puente (μ -PR). La química de complejos con ligandos fosfinideno ha sido principalmente estudiada en compuestos mononucleares, y en gran parte se debe a su analogía con la de los complejos con ligandos carbeno (CR_2).¹ Sin embargo, a diferencia de los carbenos, el átomo de fósforo en los ligandos fosfinideno presenta un par de electrones libre, lo que le permite unirse a dos o más átomos metálicos (Figura 1), y por tanto presentan una mayor versatilidad coordinativa que los carbenos. En lo que se refiere a ligandos fosfinideno puente entre dos metales, en la actualidad se conocen tres modos de coordinación: piramidal (C en Figura 1), trigonal plano simétrico y trigonal plano asimétrico.^{2,3}

¹ a) Mathey, F.; Duan, Z. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1804. b) Aktas, H.; Sloopweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 2102. c) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. d) Sloopweg, J.C.; Lammertsma, K. *Sci. Synth.* **2009**, 42, 15. e) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. f) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. g) Lamertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Huy, N.H.T.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938. i) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445. j) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314. k) Cowley, A.H.; Barron, A.R. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81.

² Evertz, K.; Huttner, G. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406.

³ García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruíz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 1.

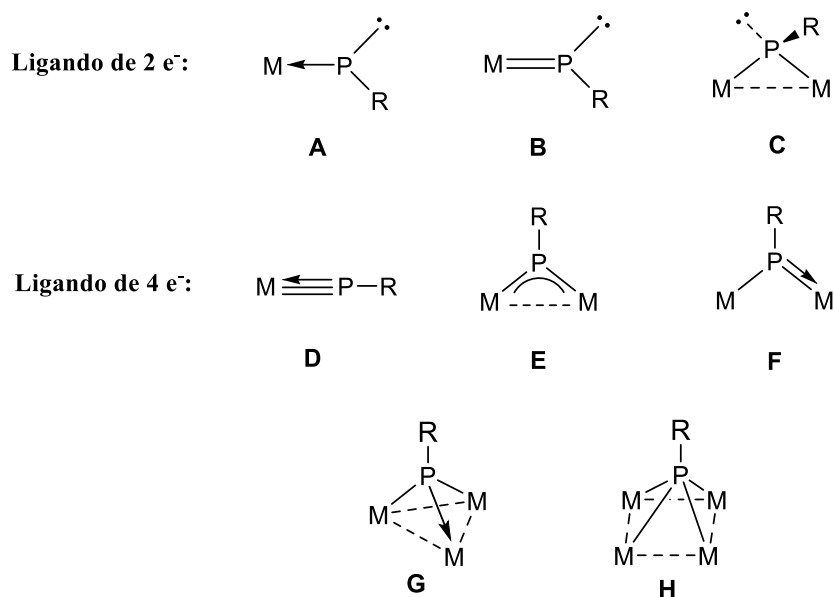


Figura 1. Modos de coordinación del ligando fosfinideno.

El punto de partida de la presente investigación se encuentra en el desarrollo de una ruta sintética eficiente para el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ (**I**), que resulta ser el único compuesto organometálico con un ligando fosfinideno puente sobre un enlace triple metal-metal que ha sido descrito en la literatura (Figura 2).⁴ De hecho, la presencia combinada de enlaces múltiples M–M y ligandos fosfinideno puente en un mismo complejo resulta sumamente inusual, y en la actualidad solamente existen otros dos complejos que reúnan estas características: $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\text{I}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]$ ⁵ y $[\text{V}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$,⁶ los cuales presentan un enlace doble entre los dos átomos metálicos. En estas tres especies el ligando fosfinideno puente presenta una coordinación trigonal plana simétrica de tipo **E** (Figura 1), y por lo tanto combinan la presencia de enlaces múltiples

⁴ Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4857.

⁵ García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14304.

⁶ Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 309.

M–M y M–P, una situación para la que se puede anticipar una elevada reactividad frente a una gran variedad de moléculas. Sin embargo, los estudios acerca del comportamiento químico de estos complejos son muy escasos, y se circunscriben exclusivamente a las reacciones del compuesto **I** frente a moléculas dadoras y algún fragmento metálico, las cuales han sido estudiadas previamente por nuestro grupo de investigación (ver Sección 1.2.2.3).

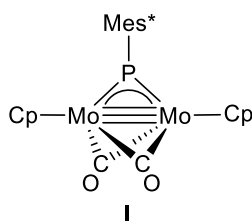


Figura 2. Estructura del compuesto **I**.

Teniendo en cuenta estos precedentes, para el presente trabajo de investigación nos hemos propuesto ampliar los estudios de reactividad del complejo **I**, en particular analizando sus reacciones de protonación. Estas han conducido a mezclas de productos, cuya identificación ha requerido a su vez el desarrollo de rutas sintéticas selectivas para cada uno de ellos.

De acuerdo con los objetivos que se han planteado para el presente trabajo, parece razonable hacer, en primer lugar, una introducción en la que expondremos una visión general de la química de compuestos dinucleares con ligandos fosfinideno descrita en la literatura. En el segundo capítulo se recoge la discusión de resultados, donde se exponen y analizan los resultados obtenidos, así como las transformaciones químicas observadas durante este trabajo de investigación. En el tercer capítulo se recogen los distintos métodos preparativos utilizados para sintetizar los compuestos comentados en el apartado

anterior, incluyendo en este capítulo también los datos espectroscópicos necesarios para su caracterización estructural. En el cuarto capítulo se recogen las principales conclusiones a las que se ha llegado tras analizar los resultados obtenidos. Finalmente, en el quinto capítulo se pueden encontrar las referencias bibliográficas que han sido consultadas para la elaboración de la presente Memoria.

1.2. QUÍMICA DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON LIGANDOS FOSFINIDENO.

Como hemos comentado anteriormente, el estudio de complejos organometálicos con ligandos fosfinideno (PR, siendo R grupos alquilo, arilo y amino) ha sido el objeto de numerosas investigaciones en los últimos años, de modo que en la actualidad se conocen complejos fosfinideno con casi todos los metales de transición.^{1,2,3}

Se puede considerar que la molécula de fosfinideno deriva de una molécula de fosfina primaria, RPH₂, a la que se le han sustraído dos átomos de hidrógeno, de tal modo que los dos electrones que se encuentran en los orbitales 3p del átomo de fósforo se pueden disponer de manera que pueden dar lugar a dos estados electrónicos diferentes: un estado singlete y un estado triplete de menor energía (Figura 3).⁷

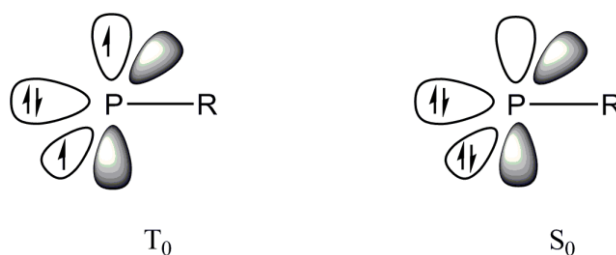


Figura 3. Estados electrónicos del ligando fosfinideno.

1.2.1. Modos de coordinación del ligando μ_2 -fosfinideno.

En general, los fosfinidenos en estado libre presentan unos bajos tiempos de vida media dada su elevada reactividad, por lo que son especies muy difíciles de detectar experimentalmente. A pesar de ello, el uso de sustituyentes que ofrecen una elevada

⁷ Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, 17, 2738.

protección estérica entorno al átomo de fósforo permitió recientemente a Bertrand y colaboradores lograr sintetizar un fosfinideno libre (Figura 4) que pudo ser aislado y caracterizado a temperatura ambiente.⁸

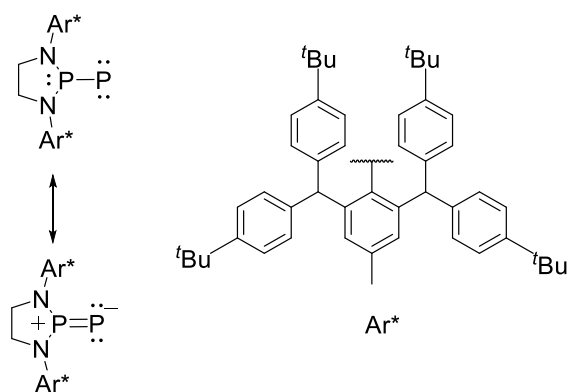


Figura 4. Estructura de un fosfinideno singlete libre.

Por ello, lo más habitual es encontrar este ligando estabilizado por coordinación a fragmentos metálicos, bien como ligando terminal de 2 o 4 electrones, o bien como ligando puente entre dos o más centros metálicos (Figura 1). Esto es debido a que el ligando P–R se estabiliza por interacciones de tipo σ y π con los orbitales de simetría adecuada de los metales, de modo que puede coordinarse desde uno hasta cuatro fragmentos metálicos.⁹

Como se puede observar en la Figura 1, cuando el ligando fosfinideno se coordina a dos centros metálicos puede adoptar los modos de coordinación de tipo **C**, **E** y **F**. En el caso de la disposición piramidal de tipo **C**, el ligando actúa como dador de 2 electrones, manteniendo un par de electrones no compartido en el átomo de fósforo. Este tipo de

⁸ Liu, L.; Ruiz, D.A.; Munz, D.; Bertrand, G. *Chem* **2016**, 1, 147.

⁹ Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. “*Phosphorus: The Carbon Copy*”. John Wiley & Sons, New York, **1998**, cap. 2.

complejos presentan típicamente resonancias a campos más altos en el espectro de RMN de ^{31}P que los fosfinidenos puente con entorno trigonal plano.¹⁰

En los otros dos modos de coordinación (**E** y **F**), el ligando fosfinideno presenta una disposición trigonal plana, y actúa como un ligando dador de 4 electrones, aunque la descripción del enlace difiere ligeramente. Así, en el modo de coordinación **E**, el enlace se puede considerar como la suma de dos tipos de interacciones: una interacción tipo σ entre el átomo de fósforo y cada uno de los metales, y una interacción tipo π de 3 centros y 2 electrones (Figura 5).¹¹ En el caso de los complejos fosfinideno trigonal planos asimétricos de tipo **F**, la mayoría de ejemplos conocidos presentan un grupo fosfinideno que enlaza a fragmentos de 15 y 17 electrones. Aunque cálculos teóricos llevados a cabo para algunas de estas especies sugieren la presencia de cierta deslocalización de la interacción de tipo π sobre la cadena M–P–M, su estructura electrónica fundamental se puede aproximar a la mostrada en la forma canónica recogida en la parte inferior de la Figura 5, que localiza dicha interacción en el enlace M–P con el fragmento de 15 electrones. En este caso, la interacción M–P con dicho fragmento metálico resultaría por tanto análoga a la presente en complejos con ligandos fosfuro de tres electrones ($\text{M}^{\ominus}\text{PR}_2$). En cualquier caso, la presencia de interacciones de tipo π M–P tanto en los complejos de tipo **E** como **F** da lugar a un fuerte desapantallamiento de la correspondiente señal de resonancia magnética nuclear de ^{31}P .¹²

¹⁰ a) Canac, Y.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2677. b) Hirth, U.A.; Malish, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16.

¹¹ Huttner, G.; Müller, H-D. Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 87, 705.

¹² Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. “*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*”, Ed. A.P. Marchand en VCH: Deerfield Beach, FL, **1987**, cap. 16.

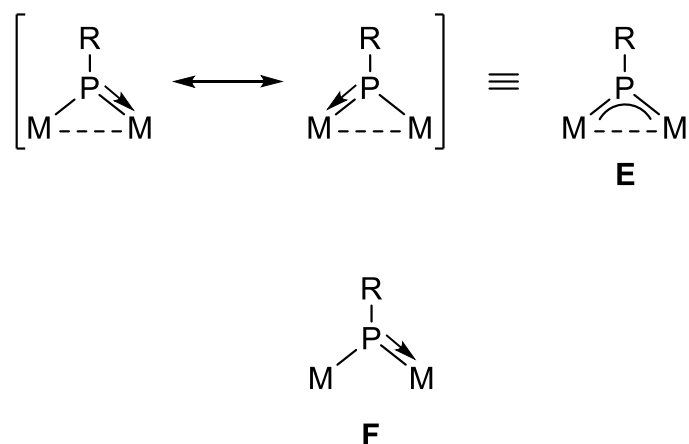


Figura 5. Formas canónicas que pueden presentar los ligandos fosfinideno puenteadores de cuatro electrones en complejos simétricos (**E**) y asimétricos (**F**).

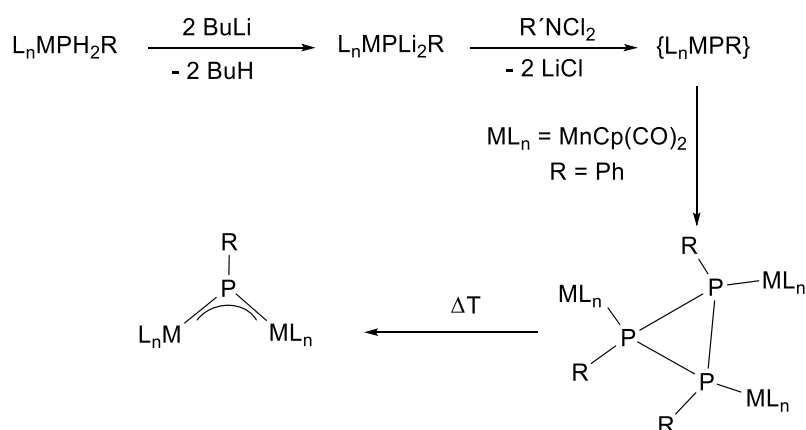
1.2.2. Química de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno.

Como cabría esperar, el modo de coordinación del ligando fosfinideno ejerce una gran influencia en la reactividad de estas especies, de modo que los complejos con ligandos fosfinideno piramidales se caracterizan por presentar un elevado carácter nucleofílico centrado en el átomo de fósforo. Sin embargo, los complejos con ligandos fosfinideno en disposiciones planas trigonales presentan un carácter más ambifílico, desplazado en la mayoría de casos hacia el lado electrofílico, y en muchas ocasiones las reacciones ocurren por inserción del reactivo en el enlace múltiple M–P. Dado que los compuestos estudiados en este trabajo presentan ligandos fosfinideno en disposición trigonal plana simétrica, pasaremos a continuación a discutir brevemente algunos aspectos relevantes de la síntesis y reactividad de estos complejos.

1.2.2.1. Síntesis de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición trigonal plana.

En la actualidad se conocen numerosos métodos preparativos que conducen a la formación de complejos fosfinideno de este tipo (p.e. metátesis salina, deshidrohalogenación, etc.).³ Sin embargo, en la mayoría de casos el compuesto fosfinideno se aísla en bajos rendimientos, lo que imposibilita llevar a cabo posteriores estudios de reactividad.

El primer compuesto dinuclear con un ligando fosfinideno con disposición trigonal plana fue descrito en 1975 por Huttner y colaboradores.¹¹ Dicha especie consta de dos fragmentos metálicos de 16 electrones $[\text{MnCp}(\text{CO})_2]$ unidos por un ligando puente (μ -PPh), y su formación se produce mediante la doble metalación de una fosfina primaria coordinada y posterior desmetalación, como se observa en el Esquema 1. Sin embargo, el proceso es más complicado dado que implica la formación como especie intermedia de un complejo trimetálico con un ligando *ciclo*- P_3R_3 .

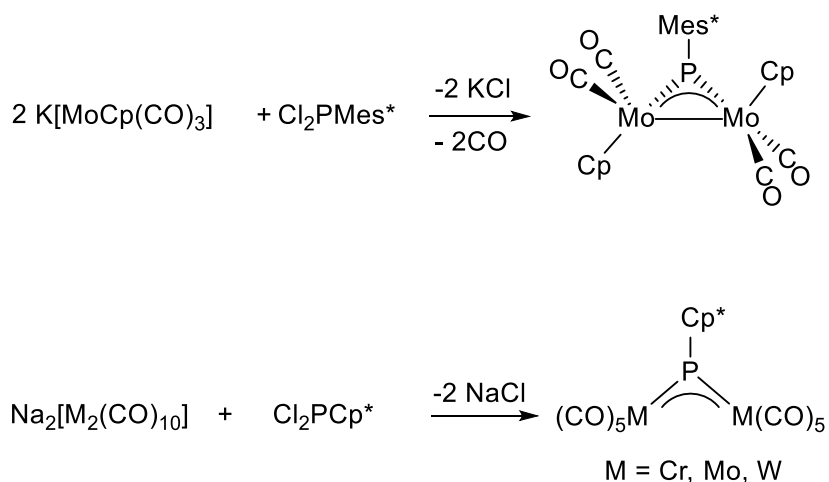


Esquema 1. Síntesis del primer compuesto con un ligando fosfinideno con disposición trigonal plana.

Un método sintético ampliamente utilizado para la síntesis de complejos fosfinideno es la metátesis salina. Dos ejemplos de esta aproximación se encuentran recogidos en el Esquema 2. En el primer ejemplo, dos fragmentos metálicos aniónicos reaccionan con una diclorofosfina para generar el correspondiente complejo fosfinideno dinuclear.⁶ El segundo ejemplo, sin embargo, emplea como precursor metálico un complejo dinuclear dianiónico en su reacción con la diclorofosfina para generar el correspondiente complejo fosfinideno.¹³ A pesar de su elevado potencial para preparar diferentes complejos fosfinideno (p.e. especies heterometálicas), este método presenta numerosas limitaciones que restringen su aplicabilidad. Así, esta metodología no es aplicable para todo tipo de dihalofosfinas, requiriéndose típicamente la presencia de sustituyentes voluminosos en el átomo de fósforo. Además, generalmente se obtienen numerosos subproductos que hacen que los rendimientos finales de los compuestos fosfinideno sean bajos. Debemos aquí señalar que este no es el caso del complejo $[\text{W}_2(\mu\text{-PCp}^*)(\text{CO})_{10}]$ el cual se obtiene en rendimientos elevados, lo que ha permitido a Scheer y colaboradores llevar a cabo un extenso estudio de su reactividad química.¹⁴

¹³ Jutzi, P.; Kroos, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317.

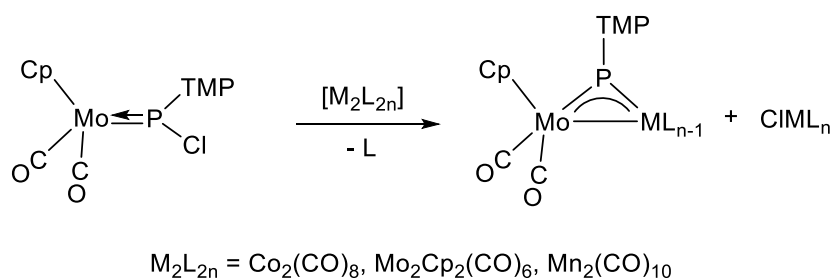
¹⁴ Scheer, M.; Leiner, E.; Kramkowski, P.; Schifer, M.; Baum, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1917.



Esquema 2. Síntesis de complejos fosfinideno con disposición trigonal plana por metátesis alcalina.

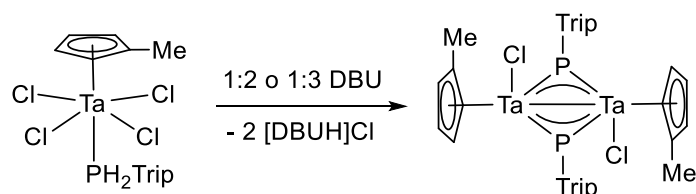
Otro ejemplo de ruta sintética versátil para la preparación de complejos fosfinideno es la desarrollada por Carty y colaboradores, que consiste en la reacción del complejo fosforo mononuclear $[\text{MoCp}(\text{PClR})(\text{CO})_2]$ ($\text{R} = \text{TMP}$) con compuestos carbonílicos dinucleares de Co, Mn y Mo, como se puede observar en el Esquema 3.¹⁵ Esta reacción transcurre supuestamente mediante la abstracción del átomo de cloro del ligando fosforo por una especie radicalaria de 17 electrones generada por la ruptura homolítica del enlace M–M en los complejos carbonílicos dinucleares, y posterior captación del radical fosfinideno generado por parte de un segundo fragmento metálico de 17 electrones.

¹⁵ Nieves, J.S.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 486.



Esquema 3. Síntesis de complejos fosfinideno con enlace M–M de orden uno a partir de un complejo fosfuro mononuclear.

Por otro lado, Hey-Hawkins y colaboradores llevaron a cabo la deshidrohalogenación del complejo mononuclear de tántalo $[\text{TaCl}_4\text{Cp}'(\text{PH}_2\text{Trip})]$, de modo que se obtiene un complejo con dos ligandos fosfinideno puente entre los dos centros metálicos. Cabe destacar que en esta reacción la amina DBU no solo se comporta como una base, sino que también actúa como agente reductor.¹⁶

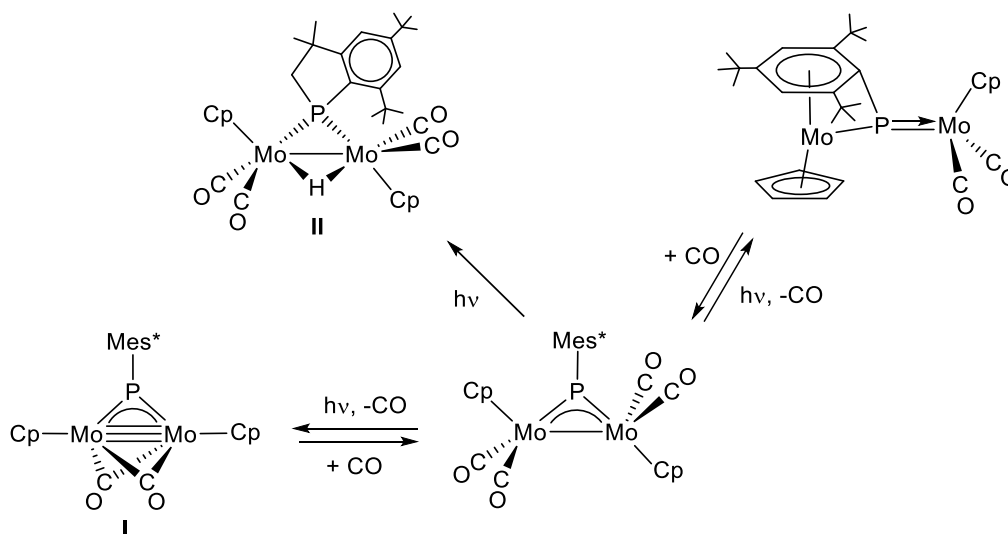


Esquema 4. Síntesis de un complejo fosfinideno mediante una reacción de deshidrohalogenación.

Finalmente, otro grupo de reacciones de síntesis empleadas en la preparación de complejos fosfinideno dinucleares de tipo **E** es aquella que parte de otros complejos fosfinideno y modifica la esfera de coordinación de los centros metálicos. Un ejemplo de esta aproximación es la síntesis del propio compuesto **I** (Esquema 5), que se lleva a cabo

¹⁶ Abdul Hadi, G.A.; Fromm, K.; Blaurock, S.; Jelonek, S.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **1997**, 16, 721.

mediante la irradiación con luz vis-UV del fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$.⁴ La fotoquímica de este compuesto es muy compleja dado que, dependiendo de las condiciones particulares de reacción, se pueden llegar a obtener productos muy distintos (Esquema 5). Afortunadamente, diferentes experimentos permitieron determinar las condiciones de reacción que permiten obtener cada una de las especies recogidas en el Esquema 5 de un modo selectivo.



Esquema 5. Reacciones de síntesis de complejos fosfinideno por modificación de la esfera de coordinación mediante tratamiento fotoquímico.

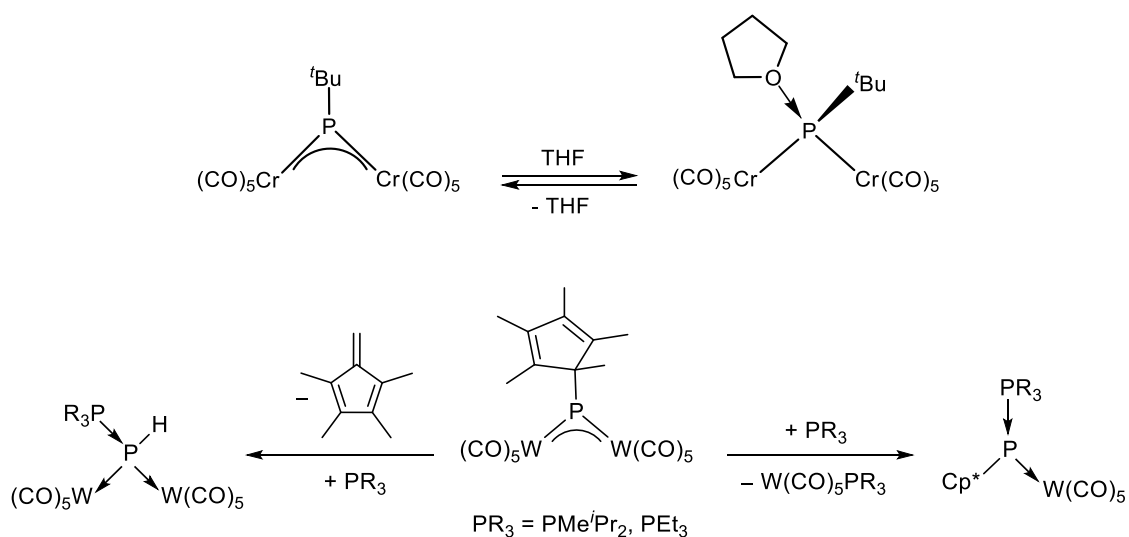
1.2.2.2. Reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno en disposición trigonal plana simétrica.

Durante un largo período de tiempo, los únicos estudios de reactividad de complejos dinucleares con ligandos fosfinideno puente en disposición plana simétrica fueron los llevados a cabo inicialmente por el grupo del Prof. Huttner en los años 70 y 80 del siglo pasado. Sin embargo, esta situación ha cambiado sustancialmente en las dos últimas décadas. Así, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo diversos estudios

de la reactividad de este tipo de compuestos, principalmente para los complejos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_x]$ ($x = 2$ y 4). Del mismo modo, el grupo del Prof. Scheer ha llevado a cabo numerosos estudios sobre el comportamiento químico del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCp}^*)(\text{CO})_{10}]$, y más recientemente el grupo del Prof. Chen ha estudiado diferentes complejos dinucleares de escandio. De este modo, en la actualidad existe un buen número de estudios de reactividad de este tipo de complejos fosfinideno que han sido recogidos en una reciente revisión bibliográfica por nuestro grupo, de modo que en esta sección recogeremos únicamente algunos ejemplos significativos.³

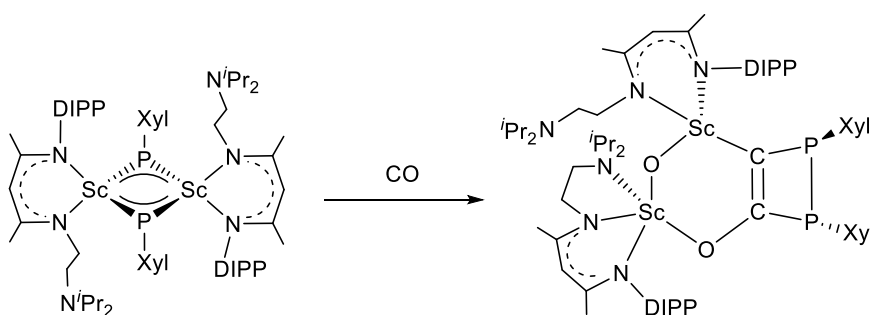
Los estudios de reactividad llevados a cabo por Huttner y colaboradores sobre complejos dinucleares con ligandos fosfinideno que carecen de enlace intermetálico demostraron que estas especies presentan un comportamiento electrofílico, lo que les permite reaccionar con diferentes nucleófilos, generando los correspondientes aductos ácido-base en los que el átomo de fósforo presenta entornos tetraédricos (Esquema 7).² Un comportamiento similar se puede observar en las reacciones del complejo de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PCp}^*)(\text{CO})_{10}]$ con fosfinas terciarias, que dan lugar a dos compuestos: un aducto mononuclear tras producirse la pérdida del fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$ y, por otro lado, un complejo dinuclear resultante de la eliminación de tetrametilfulveno.¹⁷

¹⁷ Stubenhofer, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Organometallics* **2013**, 32, 3521.



Esquema 6. Reactividad de complejos fosfinideno con nucleófilos.

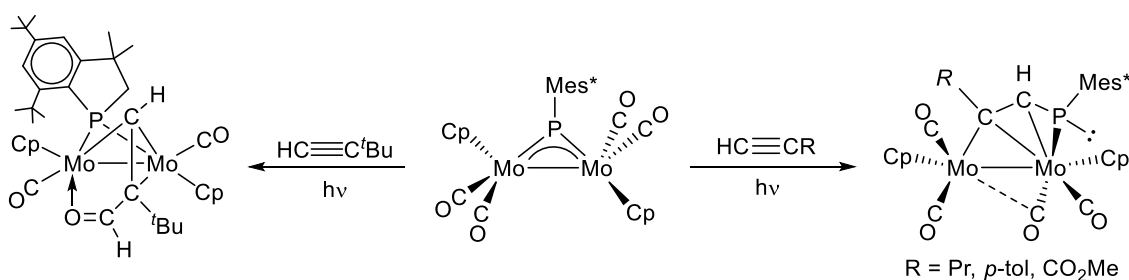
Sin embargo, este tipo de reacciones pueden resultar mucho más complicadas, tal y como demuestra la reacción de carbonilación de complejos dinucleares de escandio (Esquema 7), donde la formación del producto final requiere de la presencia de etapas de formación de enlaces C–P, de acoplamiento C–C y P–P y de escisión del enlace C–O del propio monóxido de carbono.¹⁸



Esquema 7. Reacción de carbonilación de un complejo dinuclear de escandio.

¹⁸ Lv., Y.; Kefalidis, C.E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14784

La presencia de enlaces múltiples M–P en estos complejos también ha sido explotada en sus reacciones con moléculas orgánicas insaturadas tales como alquinos, isocianuros, diazoalcanos, etc. En el caso de las reacciones con alquinos, en general se obtienen productos en los que se generan nuevos enlaces C–P, aunque dichos procesos dependen en gran medida del alquino empleado y del complejo metálico. Así, el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ reacciona con diferentes alquinos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$, para generar el producto formal de inserción del alquino en el enlace Mo–P,^{5,19} aunque el resultado cambia drásticamente cuando R es el voluminoso grupo ^tBu, en cuyo caso se produce una compleja secuencia de rupturas de enlace C–H y P–H, y de formación de enlace C–C y C–H que generan ligandos fosfanilo y formilalqueno (Esquema 7).

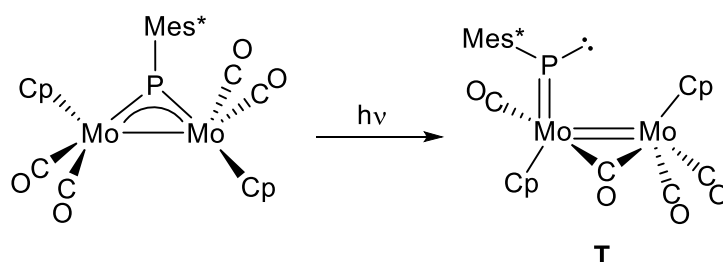


Esquema 7. Reactividad de un complejo fosfinideno con disposición trigonal plana.

Es interesante resaltar que la formación de todos estos productos puede explicarse asumiendo la participación, como intermedio activo, de un isómero del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ con un ligando fosfinideno terminal (Esquema 8), que tiene una energía solo 70 kJ/mol superior a la del isómero con ligando fosfinideno puente. El isómero **T** se formaría con facilidad en los procesos fotoquímicos y posee elementos electrónicos (enlaces dobles Mo–Mo, Mo–P y un par electrónico sobre el átomo de P)

¹⁹ García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics*, **2017**, 36, 1756.

que lo hacen sumamente reactivo, lo que podría constituir un objeto de investigaciones futuras.



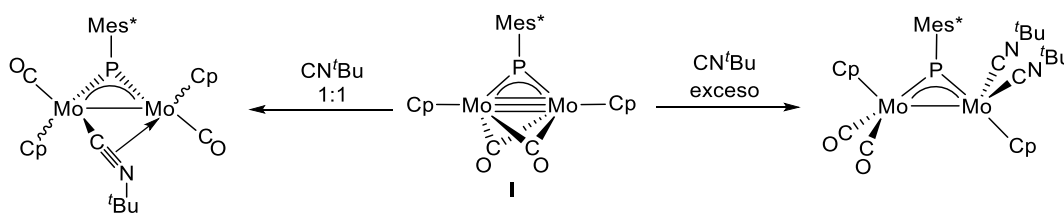
Esquema 8. Formación de un intermedio con un ligando fosfinideno terminal.

El grupo del Prof Scheer también ha llevado a cabo un amplio estudio de la reactividad del complejo $[W_2Cp_2(\mu-PCp^*)(CO)_{10}]$ frente a diferentes alquinos.²⁰ En general, todas las reacciones transcurren con formación de nuevos enlaces C-P y C-C, aunque los procesos son bastante complejos debido a la participación activa del sustituyente Cp^* en estas reacciones (Esquema 9).

²⁰ a) Schiffer, M.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1855. b) Schiffer, M.; Scheer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2493.

La alta insaturación coordinativa y electrónica del complejo **I** le permite reaccionar bajo condiciones suaves frente a un gran número de dadores sencillos tales como monóxido de carbono, fosfinas, isocianuros, etc. Así, la carbonilación del compuesto **I** tiene lugar rápidamente a temperatura ambiente y presión atmosférica, generando el complejo tetracarbonílico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_4]$ (Esquema 5). Aunque esta reacción no tiene ningún interés desde el punto de vista sintético, puesto que la especie tetracarbonílica es de hecho el precursor en la síntesis del compuesto **I**, sí que pone de manifiesto la elevada insaturación electrónica del centro dimetálico en **I**.

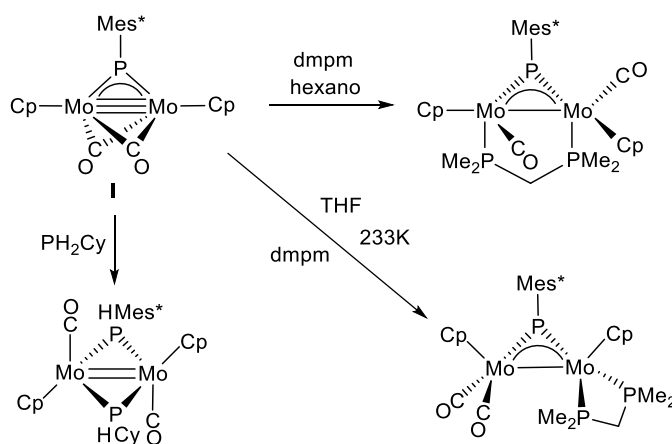
El compuesto **I** también reacciona de forma instantánea y a temperatura ambiente con isocianuros, aunque en este caso las reacciones presentan características más complejas, ya que la naturaleza del grupo R del ligando isocianuro influye bastante en los productos generados.²¹ Sin embargo, el ligando fosfinideno actúa en todas estas reacciones como un mero espectador, dado que no aparece involucrado en ninguno de los procesos. Eligiendo cuidadosamente las condiciones de reacción se pudieron aislar selectivamente dos tipos de productos en estas reacciones: *cis*- o *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-}\kappa^1\text{:}\eta^2\text{-CNR})(\text{CO})_2]$ y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2(\text{CNR})_2]$ (Esquema 10).



Esquema 10. Reacción del complejo **I** con isocianuros.

²¹ Alvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruíz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 424, 103.

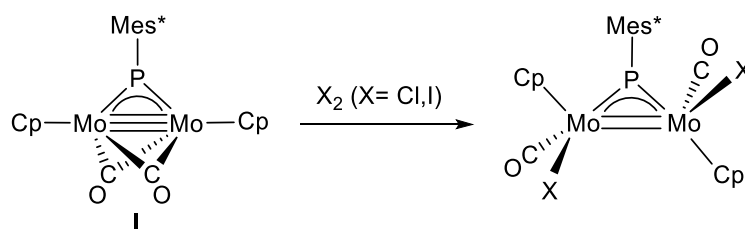
El compuesto **I** también reacciona con fosfinas, aunque en este caso no se obtiene el producto de simple adición. Así, la reacción con un equivalente de PH_2Cy conduce a la formación del complejo bisfosfuro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PHCy})(\mu\text{-PHMes}^*)(\text{CO})_2]$ (Esquema 11), como consecuencia de la escisión de un enlace P–H de la fosfina entrante, seguido de la migración del átomo de hidrógeno al átomo de fósforo del fosfinideno, lo que da lugar al nuevo ligando fosfuro puente PHMes^* . Por el contrario, la reacción con la difosfina $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ (dmpm), que carece de uniones P–H, da lugar a productos de simple adición: $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2(\mu\text{-dmpm})]$ y/o $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dmpm})]$, dependiendo de las condiciones de reacción (Esquema 11).²¹



Esquema 11. Reacción del complejo **I** con diferentes fosfinas.

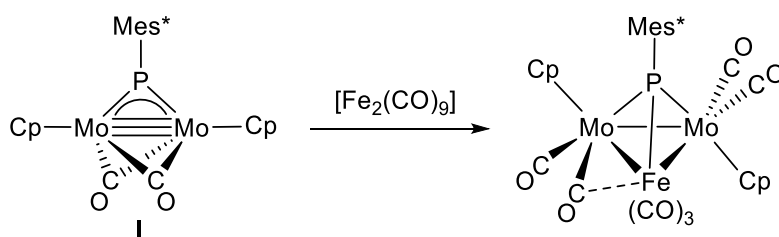
Por otro lado, el complejo dinuclear **I** también sufre reacciones de adición oxidante de halógenos como el Cl_2 y el I_2 sobre el enlace triple Mo-Mo , dando lugar a los complejos fosfinideno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)\text{X}_2(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$), donde los ligandos

halogenuro se coordinan en disposición terminal, produciéndose además una disminución en el orden de enlace intermetálico, como se puede observar en el Esquema 12.²²



Esquema 12. Reacción del compuesto **I** con halógenos.

Finalmente, el compuesto **I** presenta las características apropiadas para reaccionar con fragmentos metálicos insaturados, pudiendo esperarse que los enlaces múltiples Mo–Mo y Mo–P actúen en este caso como dadores.²² De este modo, la reacción del complejo **I** con un exceso de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ a temperatura ambiente genera el clúster trinuclear saturado $[\text{FeMo}_2\text{Cp}_2(\mu_3\text{-PMes}^*)(\text{CO})_7]$ (Esquema 13), formado por la adición de un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ sobre el triángulo M_2P del compuesto **I** y carbonilación adicional del centro dimetálico Mo_2 .



Esquema 13. Reacción del compuesto **I** con fragmentos metálicos.

²² Sáez, D. *Tesis Doctoral*, 2005, Universidad de Oviedo.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. REACCIÓN DE PROTONACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ (**I**).

Tal y como hemos comentado en la Introducción, el principal objetivo de la presente investigación es el estudio de la reacción de protonación del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ (**I**). Dicho compuesto presenta enlaces múltiples M–P y M–M que pueden actuar potencialmente como centros dadores en las reacciones de protonación. Adicionalmente, el átomo de oxígeno de los ligandos carbonilo puente también puede actuar como centro nucleofílico en dichas reacciones, tal y como demuestran resultados previos de nuestro grupo,^{23,24} lo que conduciría a la formación inicialmente de complejos de tipo hidroxycarbino. Sin embargo, dichas especies hidroxycarbino presentan típicamente una baja estabilidad térmica, dando lugar a procesos de migración del átomo de hidrógeno a los centros metálicos para generar complejos hidruro carbonilo de moderada estabilidad. Por todo ello, la protonación del complejo **I** podría revelar la presencia de distintos puntos competitivos para la incorporación del protón.

Los experimentos de protonación de **I** demuestran que el resultado de la reacción depende drásticamente de las condiciones experimentales, en particular, de la cantidad de ácido empleada, de la temperatura, así como de la presencia de trazas de agua en el medio de reacción, entre otras variables. Además, dichas reacciones transcurren prácticamente

²³ a) Alvarez, M.A.; Bois, C.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 102. b) García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1960.

²⁴ Alvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6965.

de modo instantáneo incluso cuando se llevan a cabo a baja temperatura (253 K), pero en ningún caso conllevan la simple adición del protón al complejo fosfinideno.

La protonación del compuesto **I** empleando cantidades estequiométricas de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ y baja temperatura (253 K) conduce a la formación de una mezcla de compuestos, cuyo espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra la presencia de dos señales mayoritarias situadas a 137.5 y 772.9 ppm, y que corresponden a dos compuestos que denominaremos **1** y **2**, respectivamente. Dichas mezclas de compuestos no han podido ser separadas mediante las técnicas habituales (cromatografía, cristalización, extracción selectiva, etc.) por la gran inestabilidad de ambas especies. Los datos de ^1H RMN son más reveladores acerca de la naturaleza de estas especies. Así, la especie mayoritaria **1** presenta un grupo de señales características que indican la presencia de un grupo de tipo $\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2$, formado a partir de la activación C–H de uno de los grupos metilo en uno de los ^tBu del anillo supermesitilo de **I**. Así pues, una de las dos especies formadas no presenta un ligando fosfinideno puente sino un fosforo, de modo que, teniendo en cuenta que los complejos fosforo presentan señales de ^{31}P RMN a campos significativamente más altos que los ligandos fosfinideno, parece razonable asignar dicho ligando fosforo a la especie **1** que presenta su señal de ^{31}P RMN a 137.5 ppm. El compuesto **1** presenta además señales separadas para cada uno de los grupos Cp. Por el contrario, la especie minoritaria **2** presenta señales de ^1H RMN coherentes con la presencia de una especie de mayor simetría, mostrando una única señal para los dos grupos Cp ($\delta_{\text{H}} = 5.86$ ppm) y un grupo de señales compatibles con la presencia de un ligando fosfinideno $\mu\text{-PMes}^*$, lo que a su vez es coherente con el elevado desplazamiento químico de ^{31}P de esta especie (772.9 ppm). Los espectros IR de dichas mezclas muestran dos grupos de bandas de intensidad destacable que tentativamente pueden atribuirse a cada una de dichas especies basándonos en la diferencia de intensidades: 1969 (m) cm^{-1}

(2) y 1903 (m), 1857 (f) cm^{-1} (1). Las bandas más intensas, que corresponderían al compuesto mayoritario **1**, resultan ser mucho más bajas de lo esperado para una especie catiónica con un oscilador $\text{Mo}_2(\text{CO})_2$, sugiriendo por tanto que el compuesto **1** seguramente es una especie neutra. Por el contrario, la posición de la banda del compuesto **2** sí resulta compatible con una naturaleza catiónica para este complejo.

Con el objeto de preparar los compuestos **1** y **2** de un modo más selectivo, se estudió la influencia de las condiciones de reacción sobre el proceso de protonación. En primer lugar, se observó que el cambio de temperatura origina esencialmente las mismas mezclas de productos, pero con proporciones relativas algo diferentes, apreciándose aumento en la cantidad relativa del complejo **2** al aumentar la temperatura de reacción. Por otra parte, cuando se usaron ligeros excesos de ácido, o se dejó agitar durante 24 horas las mezclas de los compuestos **1** y **2**, se obtuvo mayoritariamente un nuevo compuesto caracterizado por una señal de ^{31}P RMN (140.7 ppm) próxima a la del compuesto **1**, y que ha podido ser caracterizada mediante técnicas espectroscópicas y difractométricas como el compuesto *cis*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (**3**) (ver Sección 2.4), cuya formación requiere forzosamente la participación de moléculas de disolvente (CH_2Cl_2) o de trazas de HCl presentes en el medio de reacción. Por último, debemos señalar que en ausencia de exceso de ácido (añadiendo Na_2CO_3 tras la protonación) o de manipulación excesiva, las mezclas de los compuestos **1** y **2** permanecen inalteradas durante períodos de tiempo razonablemente prolongados. Estas observaciones descartan la existencia de una interconversión lenta y progresiva entre las especies **1** y **2**, y también descarta la conversión (rápida) de los compuestos **1** y **2** en **3**, en ausencia de exceso de ácido o en presencia de trazas de agua.

Llegados a este punto, y teniendo en cuenta los datos espectroscópicos disponibles, la formulación de la especie **3**, así como la imposibilidad de obtener

selectivamente los complejos **1** y **2** mediante protonación de **I**, nos planteamos posibles formulaciones para estos complejos de cara a desarrollar rutas sintéticas más selectivas, y así poder comprobar su identidad de modo independiente. Para la especie neutra **1** nos planteamos dos posibles formulaciones teniendo en cuenta sus características espectroscópicas: el complejo cloruro de 32-electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ o el hidruro de 30-electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (parte superior de la Figura 6). Por su parte, para el complejo catiónico **2** nos planteamos las siguientes formulaciones: el complejo cloruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]^+$ o el hidruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]^+$ (parte inferior de la Figura 6). Debemos señalar que los espectros ^1H de RMN de las mezclas de **1** y **2** no muestran aparentemente señales correspondientes a la presencia de ligandos hidruro (campos altos); sin embargo, estas señales aparecen en ocasiones a desplazamientos inusualmente elevados (especialmente en complejos insaturados), lo que podría dificultar su identificación en las mezclas de reacción.

Como veremos a continuación, hemos sido capaces de encontrar rutas sintéticas eficientes para la preparación selectiva de los compuestos **1** y **2**, lo que nos ha permitido establecer su formulación definitiva como los complejos cloruro en ambos casos, de fórmulas $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (**1**) y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (**2**).

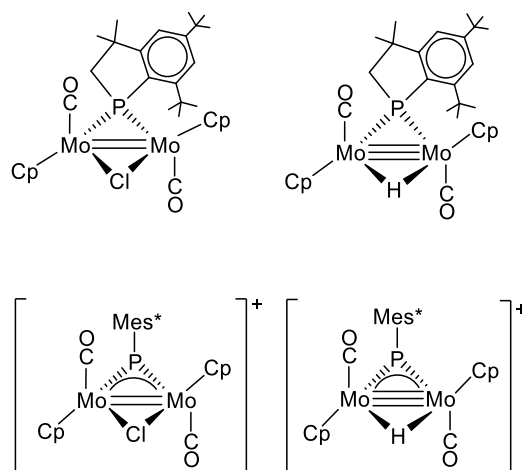


Figura 6. Estructuras alternativas formuladas para los compuestos **1** (parte superior) y **2** (parte inferior).

2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (**1**).

En nuestro laboratorio se han desarrollado rutas sintéticas eficientes para la preparación de diferentes complejos cloruro de fórmula $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$.^{25,26,27} En el caso de los complejos de molibdeno, dicha síntesis consiste simplemente en el calentamiento de la correspondiente clorofosfina secundaria con el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$. Sin embargo, en nuestro caso no disponemos de la clorofosfina $\text{ClP}(\text{CH}_2\text{Me}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2$, por lo que decidimos emplear un método alternativo desarrollado para complejos de wolframio, que usa como reactivo de partida el correspondiente complejo hidruro saturado $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_4]$,²⁸ un tipo de precursor que en

²⁵ García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.

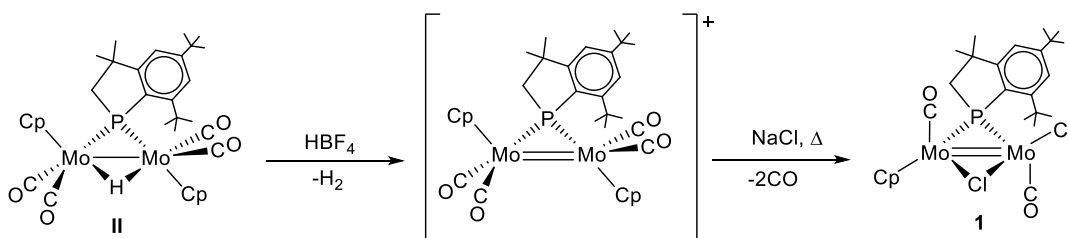
²⁶ Casado, M. *Trabajo Fin de Máster*, **2015**, Universidad de Oviedo.

²⁷ Vega, M.F. *Tesis Doctoral*, **2011**, Universidad de Oviedo.

²⁸ Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, 29, 512.

nuestro caso sí ha sido descrito previamente, respondiendo a la formulación $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{Me}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_4]$ (**II**).⁴

De este modo, el compuesto **1** se prepara en dos etapas de reacción a partir del hidruro **II** (Esquema 14). En primer lugar, la protonación de **II** con un ligero exceso de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ induce una deshidrogenación que conduce a la formación del correspondiente catión insaturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{Me}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_4]^+$, no aislado, que en una segunda etapa de reacción se calienta a reflujo de dicloroetano en presencia de un exceso de NaCl , produciéndose la coordinación de un ion cloruro y pérdida de dos moléculas de CO , para dar una disolución verde que contiene mayoritariamente el compuesto **1**. Esta especie resultó ser muy inestable, por lo que no ha podido ser purificada adicionalmente; sin embargo, esto no ha supuesto ningún problema a la hora de llevar a cabo su caracterización espectroscópica, resultando sus datos idénticos a los obtenidos para la especie **1** formada en las mezclas de protonación del compuesto **I**.



Esquema 14. Preparación de **1** a partir del hidruro **II**.

Los datos espectroscópicos del compuesto **1** están de acuerdo con la estructura recogida en el Esquema 14, siendo además similares a los previamente descritos para los complejos haluro $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Cy}, ^t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{Cl}$; **I**) preparados previamente en nuestro laboratorio.^{25,26,27,28} En particular, la retención de una disposición de tipo *transoide* de los fragmentos $\text{MoCp}(\text{CO})$ resulta evidente en el espectro

IR del compuesto **1**, que muestra dos bandas de tensión C–O (Figura 7) con intensidades débil y fuerte en orden de frecuencias decreciente,²⁹ y que aparecen a frecuencias similares a las del complejo cloruro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{CO})_2]$ [1891(m) y 1849 (mf) cm^{-1}].²⁶

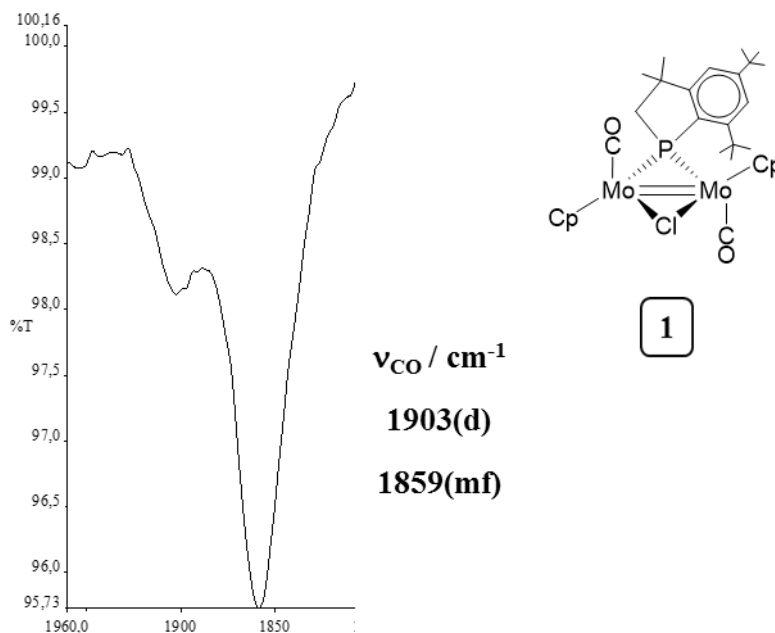


Figura 7. Estructura y espectro IR en 1,2-dicloroetano del complejo **1**.

Como vimos en la sección anterior, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **1** muestra una señal a 137.5 ppm, en una zona esperada para este tipo de compuestos con ligandos fosforo (p.e. 166.8 para el hidruro **II**).⁴ El espectro ^1H RMN muestra dos desplazamientos químicos diferentes para los ligandos Cp ($\delta_{\text{H}} = 5.26, 5.07$ ppm) debido a la presencia de un ligando fosforo asimétrico. El resto de señales está de acuerdo con dicha asimetría, dando lugar a señales separadas para los metilos del grupo CMe_2 (1.49, 1.25 ppm) y los ^tBu del anillo aromático (1.37, 1.36 ppm). También se esperarían dos

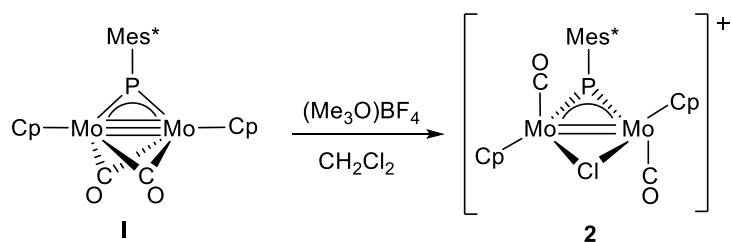
²⁹ Braterman, P.S. “*Metal Carbonyl Spectra*” Academic Press, London, 1975.

señales para los dos hidrógenos del grupo CH₂ que, sin embargo, dan lugar a una única señal ($\delta_{\text{H}} = 2.57$ ppm), lo que debe interpretarse como una degeneración accidental.

2.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO [Mo₂Cp₂(μ -Cl)(μ -PMes*)(CO)₂][BF₄] (**2**).

Una de las primeras hipótesis barajadas para el compuesto **2** fue que resultara un genuino producto de protonación en un ligando carbonilo. Con el objetivo de obtener un derivado análogo, pero que presentase una mayor estabilidad, decidimos estudiar la reacción de metilación del complejo **I** con la idea de generar un complejo análogo, pero más estable. De este modo, se estudió la reacción del compuesto **I** con un ligero exceso del agente metilante (Me₃O)BF₄ (Esquema 15). Dicha reacción tiene lugar a lo largo de 4 horas y, para nuestra sorpresa, no genera ningún producto metilado, sino que conduce a la formación selectiva del complejo **2**. A pesar de no haber podido purificar adicionalmente dicho compuesto, su formación por este nuevo método resulta mucho más selectiva que mediante la protonación directa del compuesto **I**, lo que nos ha permitido obtener datos espectroscópicos y analíticos que avalan su formulación como el complejo cloruro catiónico [Mo₂Cp₂(μ -Cl)(μ -PMes*)(CO)₄][BF₄] (**2**). Debemos señalar también que el compuesto **2**, a su vez, resulta ser una especie inestable que se va transformando progresivamente en el complejo **3** con la manipulación o durante los intentos de cristalización, en una reacción que podría estar favorecida en presencia de ácido, como se corroboró al estudiar las reacciones de protonación de **I** con exceso de ácido. Aunque no tenemos suficientes evidencias para justificar la formación del complejo **2** en estas reacciones, presumiblemente el agente metilante (Me₃O)BF₄ actúa como una fuente de medio ácido como resultado de su descomposición progresiva por reacción con trazas de

agua, dado los prolongados tiempos de reacción necesarios para completar la transformación de **1**.



Esquema 15. Preparación del compuesto **2** por reacción de **1** con $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$.

Los datos espectroscópicos del compuesto **2** avalan la estructura propuesta en el Esquema 15. Así, la presencia de dos ligandos carbonilo en disposición relativa *transoide* resulta evidente de nuevo, a la vista del espectro de IR del compuesto (Figura 8), que presenta dos bandas de tensión C–O de intensidades débil y fuerte en orden decreciente de frecuencias [1996 (d, h), 1968 (mf) cm^{-1}].²⁹ Además, la posición de estas bandas resulta unos 100 cm^{-1} superior a las encontradas para el complejo cloruro neutro **1**, lo que es coherente con su naturaleza catiónica.

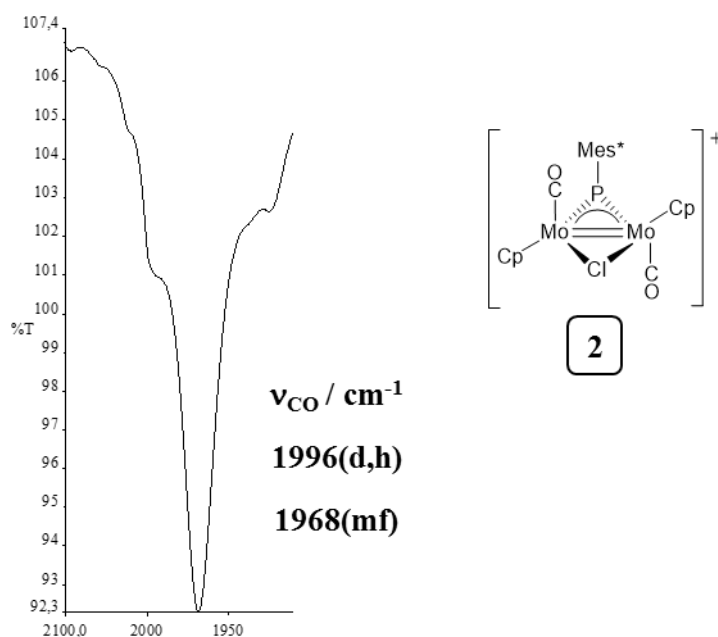


Figura 8. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del complejo **2**.

La presencia de un ligando fosfinideno en **2** viene plenamente avalada por el elevado desplazamiento químico que presenta la señal de fósforo-31 de este compuesto en el correspondiente espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (772.9 ppm). Por otro lado, los espectros ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN son coherentes con la simetría C_2 que presenta el catión en **2**, lo que se traduce en la presencia de una única señal para cada uno de los grupos CO, Cp y *o*- t Bu(Mes*). Como comentamos en la Sección 2.1, una de las posibilidades contempladas para el complejo **2** era que presentase un ligando hidruro en su estructura. Sin embargo, dicha circunstancia puede ser descartada a la vista de los datos espectroscópicos de las muestras de **2** preparadas por reacción con $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$, dado que los espectros ^1H no muestran ninguna señal atribuible a un ligando hidruro, ni se observa un desdoblamiento de la señal del ligando fosfinideno en el correspondiente espectro ^{31}P RMN.

Finalmente, también hemos intentado corroborar adicionalmente la formulación del catión en el compuesto **2** mediante espectrometría de masas (Figura 9), empleando

para la ionización mediante electrospray disoluciones en diclorometano del complejo **2** preparadas bajo atmósfera protegida. Dichas disoluciones, justo antes de ser inyectadas en el espectrómetro, se diluyeron con MeOH. En la Figura 10, se muestra la distribución isotópica calculada para un ion molecular teórico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2]^+$, que se corresponde con el catión presente en **2**. Sin embargo, como puede observarse, dicha especie no se observa en el espectro de masas del complejo **2** (Figura 9). De hecho, una de las especies que sí aparece en dicho espectro de masas de **2** es el ion molecular correspondiente al catión presente en el complejo **3** (ver distribución isotópica calculada para $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{Me}_2)\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]^+$ en la parte derecha de la Figura 10). Estos resultados sugieren que, en las condiciones de medida, el catión presente en **2** se transforma rápidamente en **3**, lo que podría estar de acuerdo con la presencia de un ligando cloruro en **2**, aunque este hecho no resulta una evidencia directa.

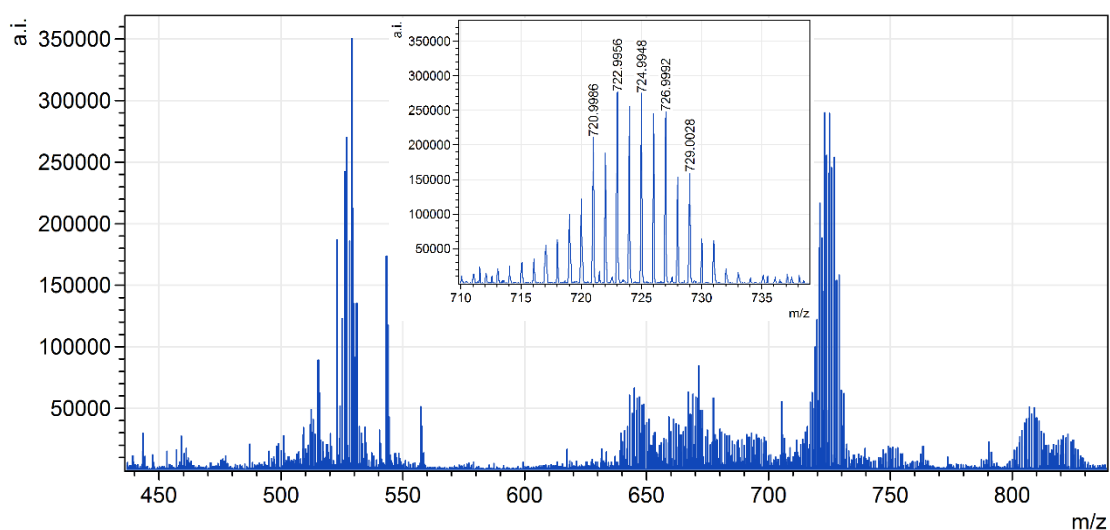


Figura 9. Espectro de masas experimental del compuesto **2**.

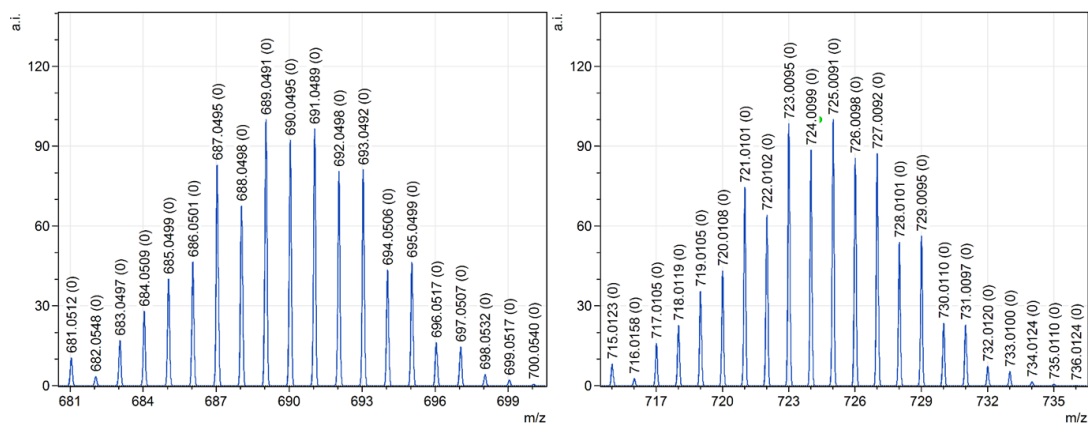
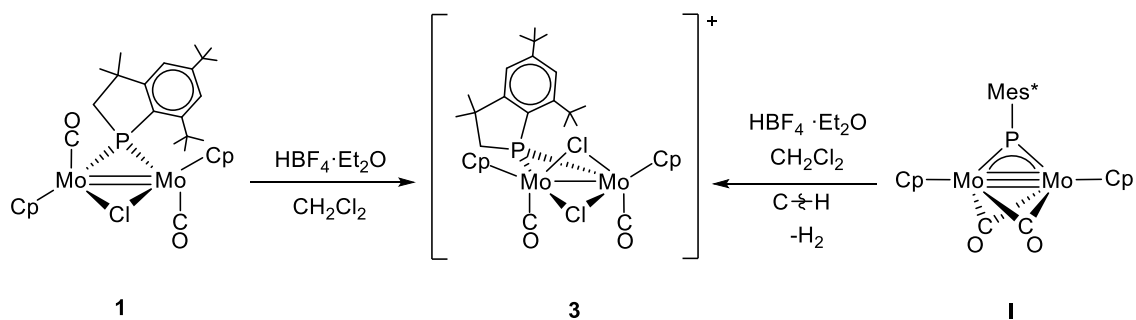


Figura 10. Iones moleculares calculados para el compuesto **2** (izquierda) y el compuesto **3** (derecha).

2.4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (**3**).

Como vimos en la Sección 2.1., el complejo **3** se obtiene de modo mayoritario cuando se lleva a cabo la protonación de **I** en presencia de exceso de ácido tetrafluorobórico, o bien durante los intentos de cristalización de los complejos **1** y **2**. De hecho, usando muestras del complejo cloruro **1** preparadas por la ruta descrita en la Sección 2.2, hemos podido comprobar que la protonación de este compuesto conduce rápidamente a la formación de **3** (Esquema 16), lo que está de acuerdo con su formación selectiva en las protonaciones de **I** en presencia de exceso de ácido.



Esquema 16. Síntesis del compuesto **3** a partir de los complejos **I** y **1**.

La estructura del compuesto **3** ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 11), recogiendo en la Tabla 1 una selección de distancias y ángulos de enlace significativos. Aunque la insuficiente calidad de los datos de difracción y el desorden cristalográfico presente en la estructura, que afecta a la mayoría de átomos, impiden obtener parámetros geométricos muy precisos, son suficientes para establecer la composición y principales rangos estructurales del catión $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{Me}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_2\}(\text{CO})_2]^+$, aunque la posición de uno de los grupos tBu no pudo ser refinada satisfactoriamente.

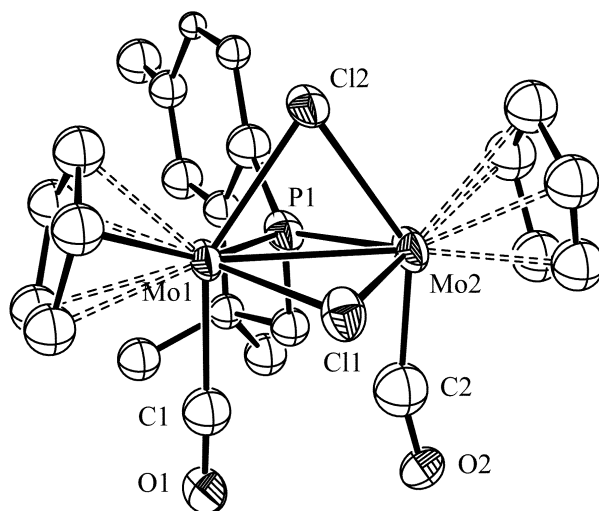


Figura 11. Diagrama ORTEP del compuesto **3**. Los grupos ^tBu (excepto el átomo C¹) y los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

Como se puede apreciar en la Figura 11, el compuesto **3** consiste en dos fragmentos MoCp(CO) en disposición relativa *cisoides* y unidos por tres ligandos puente: dos cloruros y un fosforo. El entorno alrededor de cada átomo metálico es el habitualmente conocido como de “banqueta de cuatro patas” y, la distancia intermetálica de 2.777(3) Å resulta significativamente más corta que la encontrada para los complejos isoelectrónicos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PPh})_2(\text{CO})_2]^+$ [2.9020(5) Å],³⁰ $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-COMe})(\mu\text{-PPh})_2(\mu\text{-dppm})]^+$ [2.917(1) Å],³⁰ que presentan también una estructura *cisoides*, y más corta aún que la determinada para el catión *transoides* $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CH}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-I})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_2]^+$ [3.001(2) Å],³¹ a pesar de que todos ellos presentan

³⁰ García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Herson, P. *Organometallics* **2008**, *27*, 3879.

³¹ Riera, V.; Ruiz, M.A.; Villafañe, F.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J.Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C23

formalmente enlaces sencillos M–M. De hecho, la distancia en **3** se aproxima mucho a la encontrada para el complejo catiónico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_2]^+$ [2.7589(8) Å],²⁴ que presenta la misma geometría *cisoide*, pero formalmente un enlace doble M–M. Dicho acortamiento de la distancia intermetálica en **3** puede estar relacionada con la mayor electronegatividad de los ligandos cloruro puentes presentes en **3**, en comparación con los puentes carbino y fosfuro presentes en los complejos mencionados anteriormente. En efecto, al comparar las distancias intermetálicas en complejos de tipo *trans*- $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]$ (X= Cl,²⁶ CR,³² N=NHR,³³ PR₂³⁴), se ha observado que la distancia M–M guarda mayor relación con la electronegatividad que con el tamaño del átomo dador del ligando X, pues dicha distancia se incrementa en la secuencia Cl \approx N=NHR < CR < PR₂. Por otro lado, los átomos metálicos se encuentran unidos a dos ligandos cloruro puente, con una distancia Mo–Cl media de 2.50 Å, que resulta similar a las encontradas en complejos con ligandos cloruro en disposición puente tales como $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-SMe})_2]$ (2.51 Å)³⁵ o $[\text{Mo}_2(\text{Cp}^{\text{R}})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ [2.519(2) Å, Cp^R = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$].³⁶ Dichas distancias nos permiten además descartar la presencia alternativa de grupos puente de tipo hidroxilo ($\mu\text{-OH}$) en **3**, puesto que este tipo de ligandos se caracteriza por uniones Mo–O mucho más cortas (p.e. 2.13 Å en el complejo $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]^{2+}$).³⁷ Por último, se puede observar que los ligandos CO presentan una disposición relativa prácticamente paralela [C(1)-Mo(1)-Mo(2) 90(2)° y C(2)-Mo(2)-Mo(1) 87(2)°].

³² Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Martínez, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, 30, 2189.

³³ Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2007**, 26, 1461.

³⁴ Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M.J.; Morris, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.

³⁵ Ojo, W.S.; McGrady, J.; Pétilon, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2011**, 30, 649.

³⁶ Hey-Hawkins, E.; Fromm, K. *Polyhedron* **1995**, 14, 2027.

³⁷ Wieghardt, K.; Hahn, M.; Swiridoff, W.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 94.

Tabla 1. Selección de distancias y ángulos de enlace del compuesto **3**.

| Distancias (Å) | | Ángulos (°) | |
|----------------|----------|-------------------|---------|
| Mo(1)-Mo(2) | 2.777(3) | Mo(1)-P(1)-Mo(2) | 69.1(3) |
| Mo(1)-P(1) | 2.50(1) | Mo(1)-Cl(1)-Mo(2) | 67.2(3) |
| Mo(2)-P(1) | 2.10(1) | Mo(1)-Cl(2)-Mo(2) | 68.0(2) |
| Mo(1)-Cl(1) | 2.51(1) | C(1)-Mo(1)-Mo(2) | 90(2) |
| Mo(1)-Cl(2) | 2.45(1) | C(2)-Mo(2)-Mo(1) | 87(2) |
| Mo(2)-Cl(1) | 2.51(1) | | |
| Mo(2)-Cl(2) | 2.52(1) | | |

Los datos espectroscópicos en disolución recogidos para el complejo **3** son totalmente coherentes con su estructura en estado sólido. De este modo, en su espectro IR (Figura 12) se observan dos bandas de tensión C–O [2017 (mf) y 1982 (d) cm^{-1}], cuya posición e intensidad relativa son indicativos de la disposición relativa *cisoides* de los fragmentos MoCp(CO), en la que los dos ligandos carbonilo se encuentran prácticamente paralelos. Esta situación resulta análoga a la encontrada para el hidruro catiónico *cis*-[W₂Cp₂(μ -H)(μ -PPh₂)₂(CO)₂]⁺ que también presenta un espectro similar [1995 (mf), 1960 (d) cm^{-1}], aunque a frecuencias unos 20 cm^{-1} inferiores, como se espera del cambio de metal (Mo vs W) y la menor electronegatividad de los ligandos puente (Cl vs PR₂ o H)].²⁴

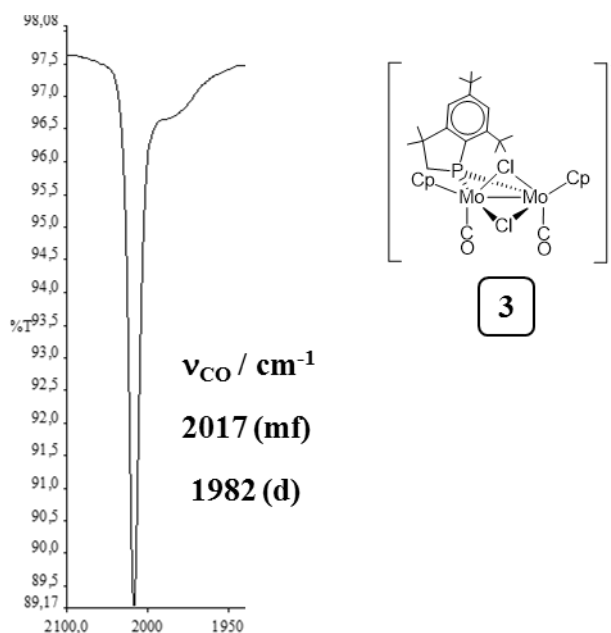


Figura 12. Estructura y espectro IR en CH_2Cl_2 del complejo **3**.

Por otro lado, en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto **3** se observa una única señal a 140.7 ppm, que resulta ligeramente superior a la encontrada para el complejo **1**, lo que está de acuerdo con la presencia de ligandos fosforo puente en ambos complejos. El espectro ^1H RMN refleja la presencia de un plano de simetría que relaciona los dos fragmentos metálicos en el catión de **3**, puesto que se observa una única señal para ambos ligandos Cp (5.72 ppm), para los grupos metilo (1.53 ppm), y un único doblete (3.15 ppm, $J_{\text{HP}} = 4$ Hz) para los dos protones del grupo CH_2 .

Al igual que en el caso del complejo **2**, también hemos registrado el espectro de masas del compuesto **3** con el objeto de verificar adicionalmente su composición (Figura 13). En este caso, los espectros de masas se registraron en disoluciones de NCMe/MeOH a las que se añadió acetato y formiato sódicos como agentes ionizantes.

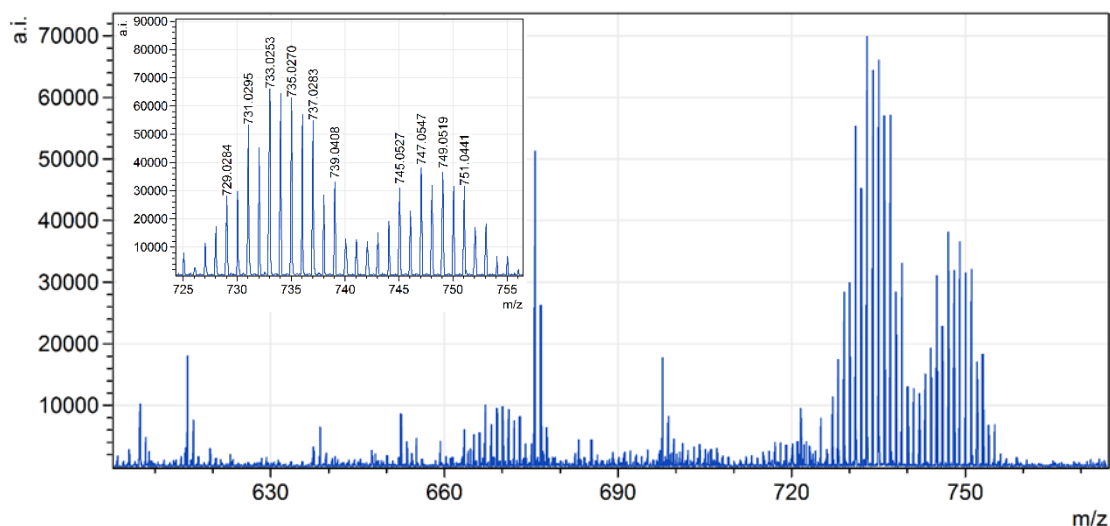
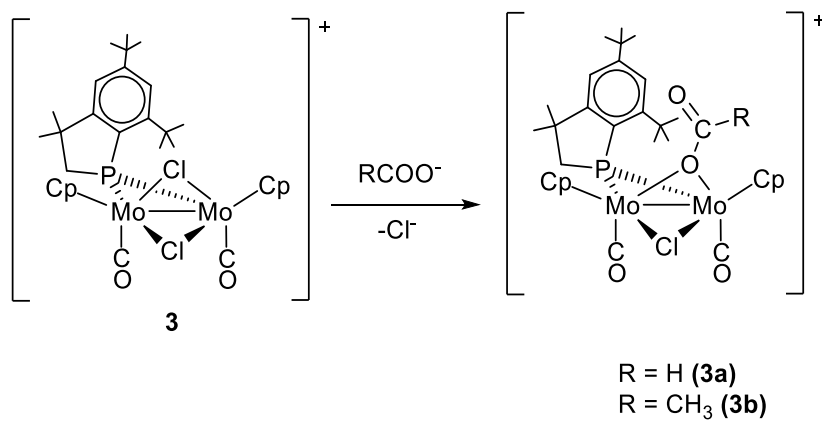


Figura 13. Espectro de masas experimental obtenido para el compuesto **3**.

En la Figura 14 aparece recogido la distribución isotópica calculada para el ion molecular del catión presente en el complejo **3** que, como se puede observar, no aparece en el espectro de masas experimental de **3** (Figura 13). Dicho espectro muestra dos iones moleculares cercanos a lo esperado para **3**, pero cuya composición se corresponde con especies en las que uno de los dos átomos de cloro de **3** ha sido sustituido por un grupo $-\text{CO}_2\text{Me}$ o $-\text{CO}_2\text{H}$ (ver iones moleculares calculados para estos complejos en Figura 15). Este resultado se puede explicar asumiendo que durante la etapa de ionización se produce una sustitución de un ligando cloruro en **3** para generar los iones moleculares con grupos acetato o formiato como consecuencia de la presencia de dichos aniones en las disoluciones empleadas (Esquema 17).



Esquema 17. Reacción del compuesto **3** durante la ionización en el espectrómetro de masas.

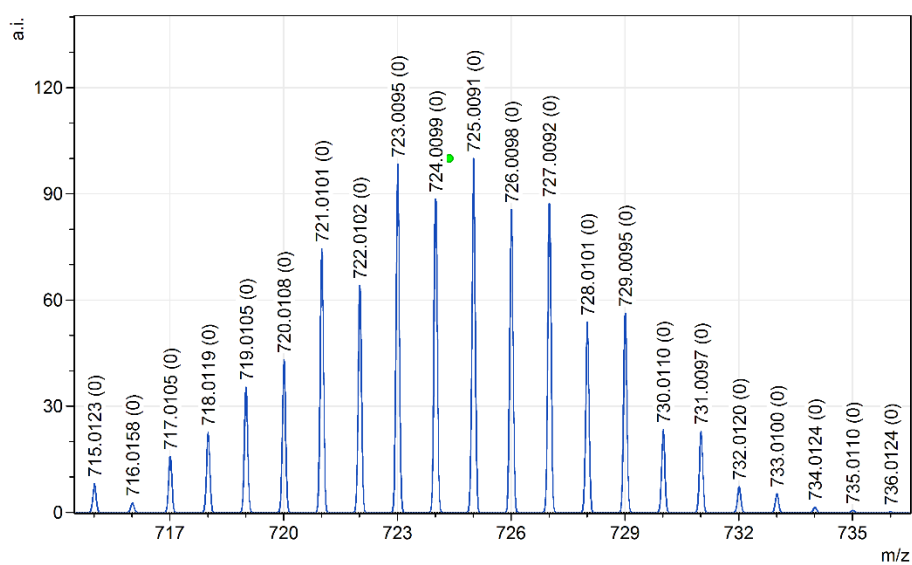


Figura 14. Ion molecular calculado para el catión del compuesto **3**.

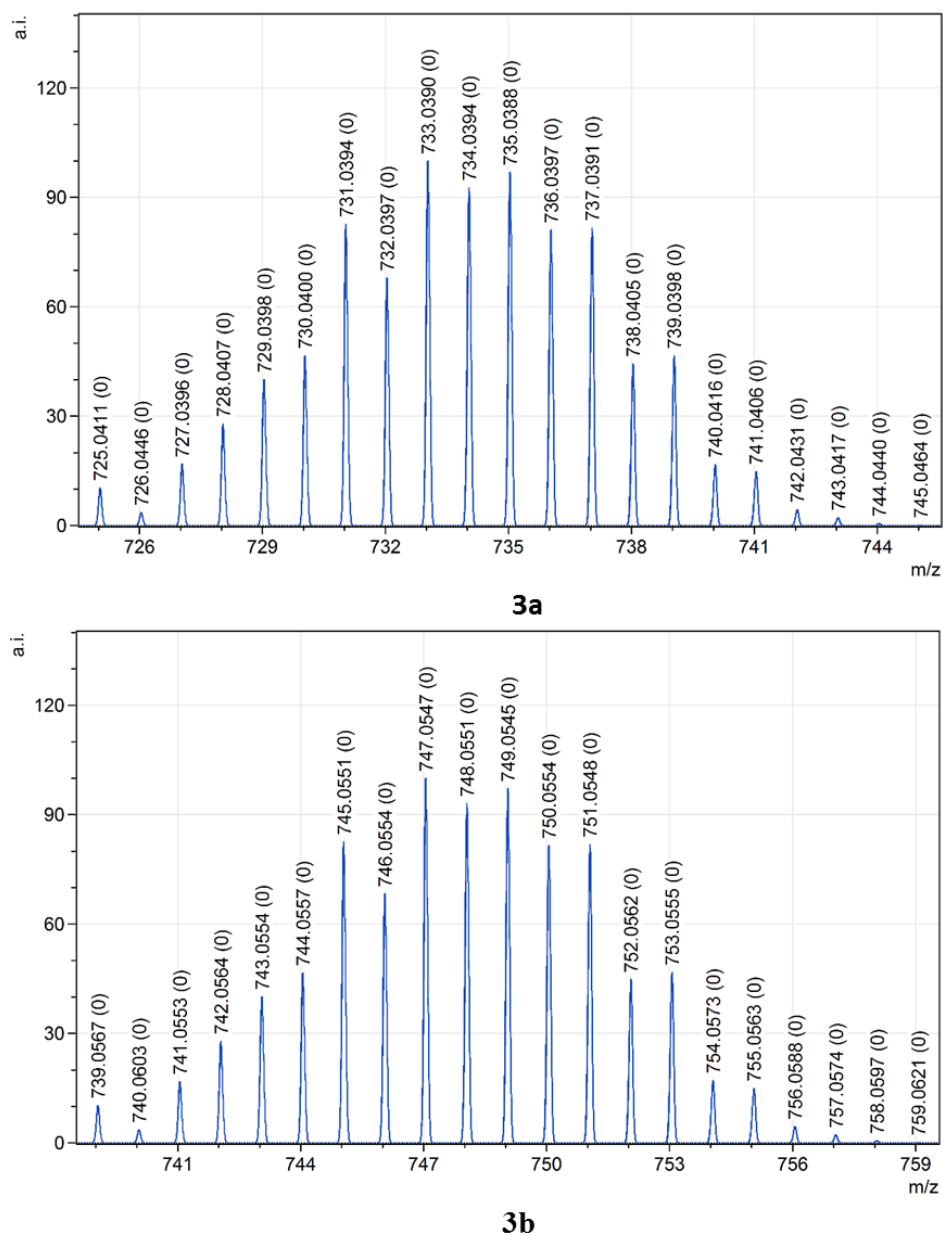


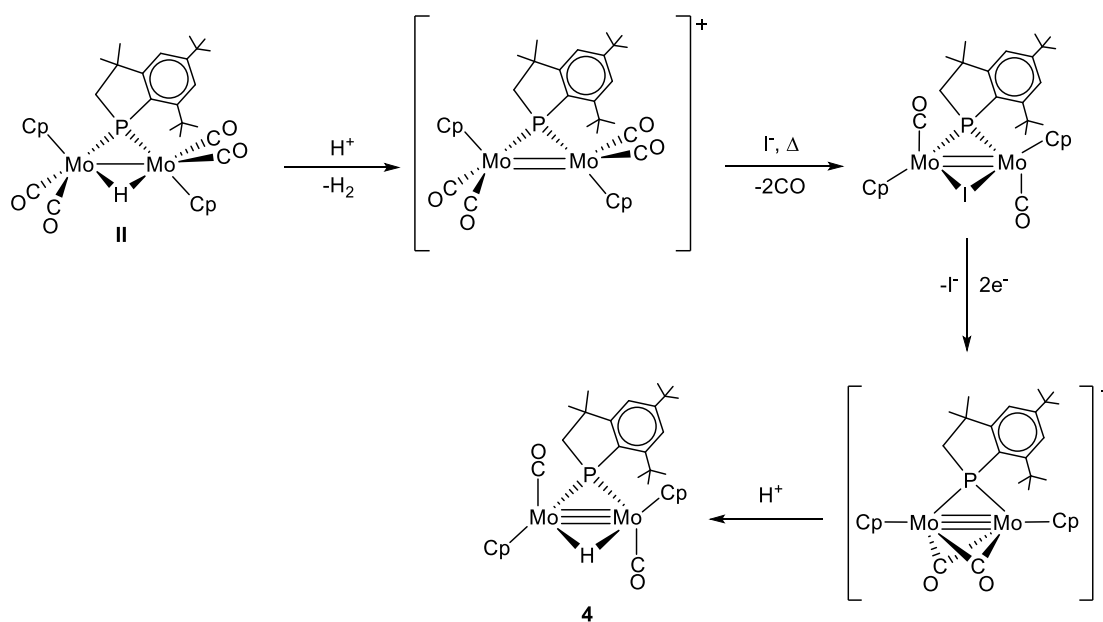
Figura 15. Iones moleculares calculados para los cationes en los compuestos **3a** y **3b**.

2.5. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (**4**).

Como hemos mencionado anteriormente, una de las formulaciones que nos planteamos como posible para el compuesto **1** era la del hidruro insaturado de 30-electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$. Por ello nos propusimos llevar a cabo la síntesis de dicho compuesto con el fin de comprobar si sus datos espectroscópicos podrían encajar con aquellos obtenidos para la especie **1**. En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado rutas sintéticas eficientes para la preparación de un gran número de complejos hidruro insaturados de fórmula $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$, que en general se preparan mediante la reducción de los complejos haluro $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$),^{28,38} por ello decidimos usar la misma metodología para preparar el hidruro insaturado con puente $\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2$. De este modo, las dos primeras etapas de reacción son similares a las empleadas para la síntesis del complejo cloruro **1**, es decir, una protonación del compuesto **II** con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ seguida en este caso de reacción (a reflujo de dicloroetano) con NaI . Así se obtienen disoluciones que contienen mayoritariamente el complejo yoduro de 32-electrones $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (Esquema 18). La elección del complejo yoduro (y no cloruro) se debe a que en estudios previos sobre la síntesis del complejo hidruro $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ se demostró que la reducción tiene lugar de un modo mucho más selectivo para este halogenuro que para el correspondiente complejo cloruro.²⁸ En cualquier caso, la reducción del complejo yoduro con amalgama de sodio al 0.5 % en exceso y posterior protonación con NH_4PF_6 del anión resultante, da

³⁸ García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, 22, 1983.

lugar a la formación de una mezcla de compuestos que contiene como componente mayoritario el hidruro **4**. Dicha especie no ha podido ser aislada como un sólido puro debido a su rápida descomposición durante la manipulación de sus disoluciones, pero ha podido ser caracterizada mediante técnicas espectroscópicas en disolución, en buena parte gracias a la gran cantidad de datos espectroscópicos obtenidos en nuestro laboratorio para especies similares.



Esquema 18. Síntesis del compuesto **4** a partir del hidruro **II**.

En efecto, el espectro IR de **4** muestra dos bandas de tensión C–O [1887 (d, h), 1843 (mf) cm^{-1}] (Figura 16), con intensidades y posiciones similares a las encontradas para el hidruro con puente $\mu\text{-PCy}_2$ [1871 (d, h), 1837 (mf) cm^{-1}], lo que sugiere que el compuesto **4** también presenta una disposición *transoide* de los ligandos carbonilo.³⁸

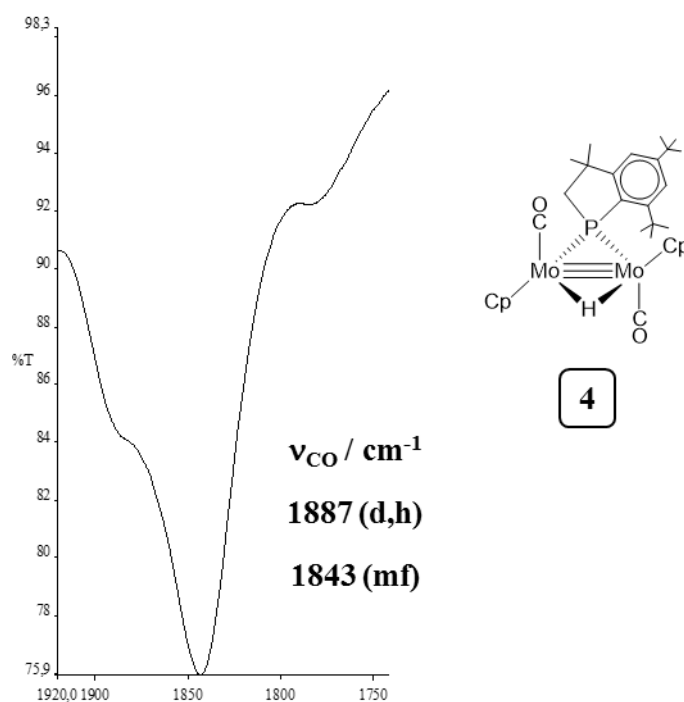


Figura 16. Estructura y espectro IR en CH₂Cl₂ del compuesto **4**.

El espectro ³¹P{¹H} RMN del compuesto **4** presenta una única señal (183.5 ppm), que aparece a campos más bajos que las señales de los complejos **1** y **3**. Dicha tendencia también se observó para los hidruros insaturados con puente PCy₂, que presentan señales de fósforo-31 más desapantalladas que las observadas para complejos con órdenes de enlace metal-metal sencillos o dobles.^{28,38} Sin embargo, dada la ausencia de datos suficientes para complejos con el puente fosfuro μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂ no está claro si esta tendencia también se mantendrá para otros complejos similares.

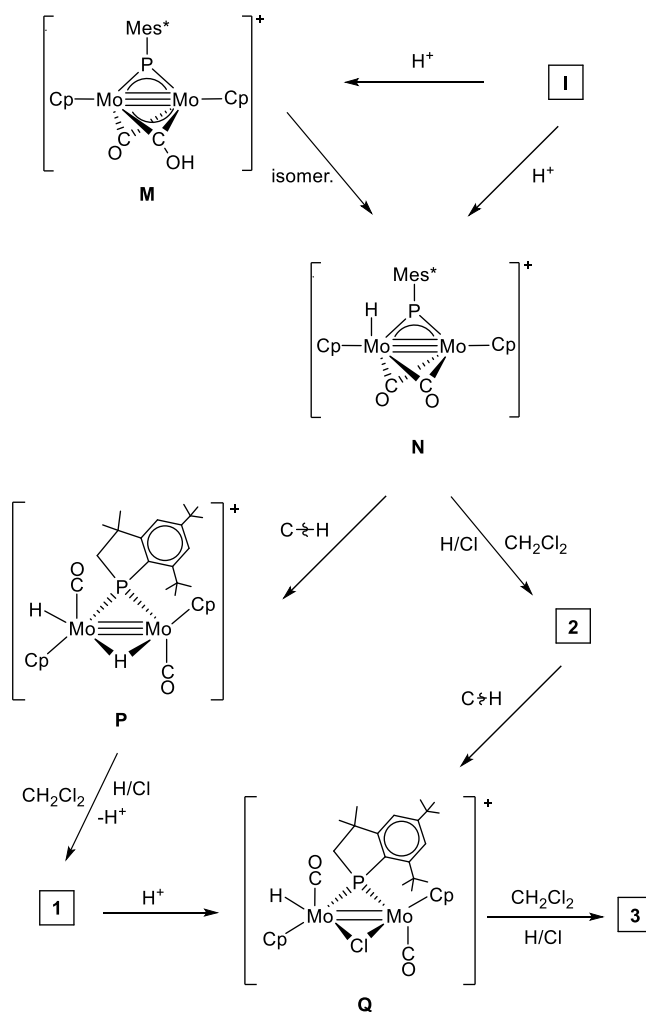
El espectro ¹H RMN de **4** muestra la presencia de una señal moderadamente apantallada ($\delta_{\text{H}} = -5.31$ ppm) correspondiente al ligando hidruro puente. Dicho desplazamiento es análogo al encontrado para los hidruros insaturados [M₂Cp₂(μ -H)(μ -PCy₂)(CO)₂] [M = Mo (-6.94 ppm),³⁸ W (-6.77 ppm)²⁸], y difiere significativamente del desplazamiento químico esperado para hidruros puente en complejos saturados

convencionales (p.e. -12.54 ppm en **II**).⁴ Este es un efecto que se ha atribuido a un fuerte efecto desapantallador en este ligando derivado de la proximidad del enlace múltiple intermetálico.³⁹ El resto de señales del espectro ^1H RMN son coherentes con la asimetría generada por la presencia de un fosforo asimétrico, resultando análogos a los encontrados para el cloro complejo **1**, y por tanto no serán discutidos en detalle.

2.6. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS 1-3 EN LA REACCIÓN DE PROTONACIÓN DEL COMPUESTO I.

Como hemos comentado anteriormente (ver Sección 2.1), la protonación del complejo **I** con cantidades estequiométricas de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ conduce a la formación de una mezcla de los compuestos **1** y **2**. Aunque en el transcurso de estas reacciones no hemos podido identificar ninguna especie intermedia, nos parece razonable proponer las etapas de reacción a través de las cuales se puede justificar la formación de dichos productos (Esquema 19), que entre otros procesos, deben involucrar etapas de activación C–H, eliminación de hidrógeno y sustitución H/Cl. Obviamente, la secuencia real en que dichas etapas transcurren no puede ser definida con los datos experimentales recopilados.

³⁹ García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Marchio, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.



Esquema 19. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos **1**, **2** y **3** en las reacciones de protonación del complejo **I**.

De acuerdo con los estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo de investigación, la protonación inicial del complejo **I** podría dar lugar a dos tipos de productos: el complejo hidroxycarbino **M** o el hidruro catiónico **N**. En cualquier caso, dado el comportamiento observado para diferentes complejos hidroxycarbino preparados en nuestro laboratorio,^{23,24} es razonable asumir que dicha especie pudiese isomerizar rápidamente al correspondiente complejo hidruro **N**. En este punto, se pueden plantear dos posibles evoluciones para la especie hidruro **N**; por un lado, se podría producir una

sustitución del hidruro por cloruro, en una reacción que requeriría la participación del propio CH_2Cl_2 empleado como disolvente, y que generaría directamente el complejo cloruro catiónico **2**, tras una reorganización de los ligandos carbonilo a disposición terminal. Este tipo de reacción de halogenación de hidruros por disolventes halogenados no es inusual en especies hidruro insaturadas.^{40,41} Alternativamente, el catión **N** podría evolucionar mediante la activación C–H de uno de los grupos ^tBu del anillo Mes*, generando en este caso el correspondiente complejo dihidruro con un ligando fósforo puente **P**. Aunque este tipo de activaciones C–H de grupos Mes* ha sido observada previamente en nuestro laboratorio, típicamente ocurre en reacciones fotoquímicas o tras tratamientos térmicos a temperaturas elevadas,⁴ por lo que resulta sorprendente que en nuestro caso tenga lugar en unas condiciones tan suaves de reacción (253 K), lo que sin duda puede ser una consecuencia de la alta insaturación electrónica y coordinativa presente en la especie catiónica **N**. Debemos señalar que especies dihidruro análogas al intermedio **P** han sido preparadas en nuestro laboratorio mediante la protonación del hidruro insaturado de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, que conduce a la formación de una mezcla de los isómeros $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]^+$ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]^+$.⁴² La importancia del centro metálico en la estabilidad de dichas especies dihidruro es evidente, puesto que en la protonación del correspondiente hidruro de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ no se observaron en ningún momento especies dihidruro estables. Teniendo en cuenta que los dihidruros de wolframio reaccionan con aniones con capacidad coordinante (p.e. carboxilatos) mediante pérdida de hidrogeno e incorporación del anión,⁴² es razonable pensar que de una manera análoga la especie **P**

⁴⁰ Guan, H.; Iimura, M.; Magee, M.P.; Norton, J.R.; Janak, K.E. *Organometallics* **2003**, *22*, 4084.

⁴¹ Ozerov, O.V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B.M. *Organometallics* **2004**, *23*, 5573.

⁴² Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16044.

pueda reaccionar con CH_2Cl_2 o trazas de HCl presente en el medio de reacción para generar el complejo cloruro neutro **1**, con eliminación del hidrógeno.

La formación del complejo dicloruro catiónico **3** puede producirse bien a partir del fosfinideno **2** o bien mediante la protonación del complejo cloruro **1** como demostramos independientemente, aunque ambas reacciones podrían compartir una especie hidruro cloruro intermedia **Q**. Así, en el primer caso se requieren dos etapas de reacción que involucrarían la adición oxidante del enlace C–H de un metilo del anillo supermesitilo para generar la especie hidruro cloruro **Q**, seguido de una etapa de halogenación (sustitución H por Cl) mediada por el disolvente para generar el complejo **3**. Por su parte, la protonación de **1** da lugar directamente al hidruro **Q**, cuya halogenación generaría el complejo **3**.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

3.1.1. Espectroscopia infrarroja.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en el espectrofotómetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 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 2400 y 1500 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la tensión C–O de los ligandos carbonilo. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Los espectros en estado sólido fueron registrados en suspensión de nujol, empleando como soporte dos monocristales de CaF_2 y registrándose la zona comprendida entre 4000 y 1000 cm^{-1} .

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros 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 (J) se expresan en hertzios (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 ^1H . Todos los espectros ^{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 Espectrometría de masas.

Los espectros de masas, utilizados para la caracterización de los compuestos **2** y **3**, han sido realizados en el espectrómetro BRUKER MAXIS IMPACT II de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

3.1.4 Difracción de Rayos X.

La toma de datos, reducción y corrección de absorción para los monocristales del compuesto **3** se realizó en la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, empleando el difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La determinación estructural en estado sólido de este compuesto, fue realizada por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

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, bajo atmósfera de Ar (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los disolventes han sido purificados previamente, de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía,⁴³ y han sido destilados bajo atmósfera de argón 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 intervalo de temperaturas de 60-65°C.

Las reacciones que necesitan tratamiento térmico han sido llevadas a cabo en baños termostatados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario llevar a cabo reacciones a temperaturas inferiores a 0 °C se han utilizado baños de acetona enfriada con nitrógeno líquido o también se han empleado matraces con camisa de refrigeración externa por la que se hace circular una corriente de isopropanol a la temperatura deseada regulada por un criostato.

Las operaciones de purificación habituales (cromatografía, cristalización, etc.) han sido efectuadas bajo atmósfera de argón. Las cromatografías, salvo que se indique lo contrario, se han llevado a cabo utilizando columnas provistas de camisa externa con circulación de agua ($T^a \approx 15$ °C), empleando alúmina de actividad IV empaquetada con éter de petróleo. La desactivación de la alúmina se consigue mediante la adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre alúmina comercial (Scharlau, actividad I, 70-290 mesh) previamente desoxigenada. Cuando las cromatografías se

⁴³ Amarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *“Purification of Laboratory Chemicals”*. 5ª Ed., Elsevier, Oxford **2003**.

realizan a baja temperatura, se utiliza un circuito cerrado con una corriente de isopropanol a la temperatura deseada regulada por un criostato.

La preparación de disoluciones para los estudios de RMN fueron realizados bajo atmósfera de argón, y los disolventes deuterados empleados también fueron previamente desoxigenados.

Los compuestos $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ (**I**)⁴ y Mes^*PH_2 ,⁴⁴ se sintetizaron de acuerdo con procedimientos previamente descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos, salvo que se especifique lo contrario, fueron adquiridos de fuentes comerciales convencionales y utilizados sin ulterior purificación.

⁴⁴ Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235.

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

3.3.1. Síntesis alternativa de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_4]$ (II).

En un matraz con llave de tipo Young se disuelven 250 mg de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$ (0.510 mmol) y 215 mg de Mes^*PH_2 (0.773 mmol) en 3 ml de xileno. La mezcla resultante se calienta a 180 °C durante 6 horas obteniéndose una disolución naranja que contiene mayoritariamente el compuesto **II**. Tras evaporar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano (1:6) y se cromatografía en una columna rellena de alúmina. Con la misma mezcla de disolventes se eluye una fracción naranja de la que, tras evaporar los disolventes a vacío, se obtienen 168 mg (47%) del compuesto **II** como un sólido naranja. Los datos espectroscópicos obtenidos para dicho compuesto coinciden con los datos recogidos en la bibliografía.⁴

3.3.2. Reacciones de protonación del compuesto **I**.

Típicamente las reacciones de protonación del compuesto **I** se llevaron a cabo en matraces de 100 ml disolviendo 30 mg de **I** (0.046 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 a la temperatura deseada; a continuación, se adicionan $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (8 μL , 0.059 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se añade sobre la disolución anterior Na_2CO_3 en exceso (ca. 300 mg), obteniéndose una disolución de color verde que contiene una mezcla de los compuestos **1**, **2** y **3** en proporciones relativas variables dependiendo de la temperatura y el tiempo de reacción. Estos compuestos no han podido ser separados mediante las técnicas experimentales habituales (cromatografía,

extracción selectiva o cristalización). Sin embargo, hemos podido desarrollar métodos sintéticos selectivos para cada uno de estos compuestos, lo que nos ha permitido completar su caracterización mediante técnicas espectroscópicas, como se describe en las siguientes secciones.

3.3.3. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (**1**).

En un matraz de 100 ml se disuelven 35 mg (0.049 mmol) del compuesto **II** en 10 ml de CH_2Cl_2 y se añaden 10 μl (0.073 mmol) de $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$. La disolución resultante se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución verde oscura que contiene mayoritariamente el compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_4][\text{BF}_4]$. Dicha disolución se filtra a través de tierra de diatomeas y, tras evaporar los disolventes a vacío, el sólido obtenido se lava con éter (5 x 3 ml) obteniéndose un sólido negro que se disuelve en 5 ml de CH_2Cl_2 y se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras eliminar el disolvente del filtrado a vacío, el sólido resultante se disuelve en 10 ml de 1,2-dicloroetano en un matraz de media camisa y se añade NaCl en exceso (ca. 100 mg, 1.72 mmol). La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 15 minutos, obteniéndose una disolución verde oscuro que contiene mayoritariamente el compuesto **1**. Tras filtrar la disolución a través de una cánula se elimina el disolvente a vacío y el sólido resultante se lava con hexano (3 x 3 mL), obteniéndose el compuesto **1** como un sólido verde. El compuesto **1** resulta inestable a la manipulación, por lo que no ha podido ser purificado adicionalmente.

Datos espectroscópicos

IR (1,2-dicloroetano): 1903 (d), 1859 (mf) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.52 MHz, CD_2Cl_2): δ 137.5 [s, $\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{'Bu}_2$] ppm.

^1H RMN (300.13 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.39 (dd, $J_{\text{HP}} = 5$, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_6H_2), 7.24 (d, $J_{\text{HH}} = 2$, 1H, C_6H_2), 5.26, 5.07 (2s, 2 x 5H, Cp), 2.57 (s, 2H, CH_2), 1.49 [s, 3H, $\text{PC}(\text{CH}_3)$], 1.37, 1.36 (2s, 2 x 9H, 'Bu), 1.25 [s, 3H, $\text{PC}(\text{CH}_3)$] ppm.

3.3.4. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (2**).**

En un matraz de 100 ml se disuelven 20 mg (0.031 mmol) del compuesto **I** en 10 ml de CH_2Cl_2 y se añaden 27 mg (0.183 mmol) de $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 4 horas y 30 minutos, obteniéndose una disolución morada que contiene muy mayoritariamente el compuesto **2**. Tras filtrar y evaporar el disolvente a vacío se obtiene el compuesto **2** como un sólido de color morado oscuro. Dicho compuesto resulta inestable a la manipulación, por lo que no ha podido ser purificado mediante las técnicas habituales, de modo que todos los datos espectroscópicos obtenidos para éste compuesto provienen de estos brutos de reacción. Los correspondientes espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN demuestran la existencia de una pequeña cantidad de un producto adicional que presenta un resonancia característica a 523 ppm, y que no ha podido ser caracterizado adicionalmente.

Datos espectroscópicos

IR (CH₂Cl₂): 1996 (d, h), 1968 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.56 MHz, CD₂Cl₂): δ 772.9 (s, μ-PMes*) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.26 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ 773.5 (s, μ-PMes*) ppm.

¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.75 [d, J_{HP} = 5, 2H, H(Mes*)], 5.86 (s, 10H, Cp), 1.44 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.41 (s, 18H, *o*-^tBu) ppm.

¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ 7.73 [d, J_{HP} = 4, 2H, H(Mes*)], 5.90 (s, 10H, Cp), 1.43 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.41 (s, 18H, *o*-^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.73 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ 222.7 (d, J_{CP} = 15, CO), 154.7 [s, C²(Mes*)], 152.5 [s, C⁴(Mes*)], 141.3 [d, J_{CP} = 29, C¹(Mes*)], 123.7 [d, J_{CP} = 8, C³(Mes*)], 97.1 (s, Cp), 37.7 [s, C¹(*o*-^tBu)], 34.7 [s, C¹(*p*-^tBu)], 31.7 [s, C²(*o*-^tBu)], 29.8 [s, C²(*p*-^tBu)] ppm.

3.3.5. Preparación del compuesto [Mo₂Cp₂(μ-Cl)₂{μ-P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂}(CO)₂][BF₄](3).

Método A: En un matraz de 100 ml se disuelven aproximadamente 37 mg (0.050 mmol) del compuesto **1** en 5 ml de CH₂Cl₂. Sobre esta disolución se adicionan 2 ml (0.052 mmol) de una disolución de HBF₄·Et₂O en CH₂Cl₂ (7 μl de ácido en 2 ml de CH₂Cl₂). La mezcla resultante se agita durante 50 minutos, tras lo que se eliminan los disolventes a vacío, obteniéndose un sólido de color verde que contiene mayoritariamente el compuesto **3**.

Método B: En un matraz de 100 ml se prepara una disolución de 15 mg (0.023 mmol) del compuesto **I** en 5 ml de CH₂Cl₂, a la que se añaden 4 μ l de HBF₄·Et₂O (0.029 mmol), agitando la disolución resultante durante 24 horas a temperatura ambiente. Tras evaporar el disolvente a vacío, se obtiene un sólido verde análogo al obtenido por el método A.

La cristalización del producto anterior mediante difusión a – 20 °C de una capa de hexano en una disolución concentrada del producto en CH₂Cl₂ permitió obtener pequeñas cantidades de cristales del compuesto **3** aptos para la difracción de rayos X.

Datos espectroscópicos

IR (CH₂Cl₂): 2017 (mf), 1982 (d) cm⁻¹.

IR (nujol): 2023 (mf), 1992 (d) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.52 MHz, CD₂Cl₂): δ 140.7 [s, μ -P(CH₂CMe₂)C₆H₂^tBu₂] ppm.

¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.49 (dd, J_{HP} = 6, J_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 7.20 (dd, J_{HP} = 1, J_{HH} = 2, 1H, C₆H₂), 5.72 (s, 10H, Cp), 3.15 (d, J_{HP} = 4, 2H, CH₂), 1.53 [s, 6H, PC(Me)₂], 1.32 (s, 9H, ^tBu), 1.29 (s, 9H, ^tBu) ppm.

3.3.6. Preparación del compuesto $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (4).

En un matraz de 100 ml se disuelven 70 mg (0.099 mmol) del compuesto **II** en 10 ml de CH_2Cl_2 , y se añaden 25 μl de una disolución de $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (0.184 mmol). La mezcla resultante se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color marrón oscuro, que se filtra a través de tierra de diatomeas. Tras evaporar los disolventes a vacío, el sólido obtenido se lava con éter (5 x 3 ml). Dicho residuo se disuelve en 10 ml de 1,2-dicloroetano y se transfiere mediante cánula a un matraz de media camisa que contiene NaI (ca. 100 mg, exceso), calentando la mezcla resultante a reflujo durante 30 minutos para obtener una disolución verde que contiene mayoritariamente el complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$, análogo al compuesto **1**, el cual no ha sido purificado adicionalmente ni aislado [**IR** (dicloroetano): 1889 (d), 1851 (mf) cm^{-1}].

Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo resultante se disuelve en 10 ml de THF y se añade amalgama de sodio al 0.5% en exceso (aproximadamente 0.5 ml), observándose un cambio de color instantáneo a marrón. Esta disolución se transfiere mediante cánula a un Schlenk que contiene NH_4PF_6 (ca. 100 mg, exceso), y a continuación se lleva a sequedad mediante vacío. El residuo sólido obtenido contiene una mezcla de varios productos, siendo el compuesto **4** el mayoritario. Este compuesto no ha podido ser aislado de dichas mezclas dado que se descompone progresivamente con la manipulación o durante la separación cromatográfica, y sus datos espectroscópicos han sido obtenidos directamente de dichas mezclas.

Datos espectroscópicos

IR (CH₂Cl₂): 1887 (d, h), 1843 (mf) cm⁻¹.

³¹P{¹H} RMN (121.52 MHz, CD₂Cl₂): δ 183.5 [s, μ-P(CH₂CMe₂)C₆H₂'Bu₂] ppm.

¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.62 (d, J_{HP} = 3, 1H, C₆H₂), 7.20 (s, 1H, C₆H₂), 4.83, 4.69 (2s, 2 x 5H, Cp), 3.00 (d, J_{HH} = 12, 1H, CH₂), 2.40 (t, J_{HH} = J_{HP} = 12, 1H, CH₂), 1.88 (s, 9H, 'Bu), 1.35 [s, 6H, CMe₂], 1.33 (s, 9H, 'Bu), -5.31 (d, J_{HP} = 11, 1H, μ-H) ppm.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se ha realizado un estudio experimental de la reacción de protonación del complejo $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PMes}^*)(\mu\text{-CO})_2]$ (**I**) y la preparación por rutas sintéticas independientes de las especies generadas en dichas reacciones. El análisis de los resultados obtenidos nos permite obtener las siguientes conclusiones:

- 1) La reacción de protonación de **I** depende críticamente de las condiciones experimentales empleadas (estequiometría, temperatura, tiempo...). En condiciones de estequiometría 1:1 y baja temperatura (253 K) se obtienen mezclas de dos productos: el cloruro fosfuro neutro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2'\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (**1**) y el cloruro fosfinideno catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-PMes}^*)(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (**2**). Ambos productos contienen ligandos cloruro coordinados a los centros metálicos, cuya formación implica la presencia de etapas de sustitución H/Cl en las especies formadas inicialmente tras la protonación. Éstas sustituciones ocurren presumiblemente por reacción con el disolvente halogenado (CH_2Cl_2) y se verían favorecidas por la naturaleza insaturada de las especies catiónicas resultantes tras la adición del protón en **I**.
- 2) La formación del complejo **1** en la reacción de protonación de **I** implica la existencia de una etapa de activación C–H de uno de los grupos metilo del anillo supermesitilo para generar una especie con el correspondiente ligando fosfuro. Típicamente, éste tipo de procesos requieren tratamientos térmicos (o fotoquímicos) prolongados, pero que en el caso de la reacción de **I** tiene lugar rápidamente incluso a baja temperatura a consecuencia, presumiblemente, de la alta insaturación presente en las especies catiónicas intermedias. El complejo cloruro **1** se pudo preparar selectivamente empleando la ruta sintética desarrollada para la preparación de complejos análogos de

- wolframio, y que implica la protonación del hidruro saturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_4]$ seguido de reacción térmica con NaCl. Este compuesto presenta una estabilidad similar a la de complejos cloruros análogos preparados previamente en nuestro laboratorio y, por tanto, no pudo ser aislada de las mezclas de reacción. Sin embargo, sus datos espectroscópicos sugieren que presenta una estructura análoga a la encontrada para los compuestos $[\text{M}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_2]$.
- 3) La reacción de **I** con el agente metilante $(\text{Me}_3\text{O})\text{BF}_4$ transcurre sin adición del electrófilo Me^+ , y conduce a la formación selectiva del complejo cloruro **2**, lo cual tendría lugar como consecuencia de una protonación progresiva de **I** en presencia de bajas cantidades de ácido generadas por la descomposición progresiva del catión Me_3O^+ .
 - 4) En condiciones de exceso de ácido o tiempos prolongados de reacción, la protonación de **I** conduce a la formación mayoritaria del complejo dicloruro catiónico $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-Cl})_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ (**3**), en una reacción que tendría lugar a través de los complejos **1** y **2**, tal y como demuestra la rápida conversión de estas especies en **3** cuando son tratadas con ácido.
 - 5) El hidruro insaturado $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ (**4**) se sintetizó de modo selectivo siguiendo la metodología empleada para la síntesis del hidruro insaturado de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, que involucra la reducción del complejo yoduro $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-I})\{\mu\text{-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_2)\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\}(\text{CO})_2]$ preparado de un modo análogo a **1**. De acuerdo con los datos espectroscópicos de esta especie, **4** presenta una estructura en disolución en la que el ligando hidruro adopta una disposición puente entre los dos centros metálicos análoga a la del complejo dimolibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Mathey, F.; Duan, Z. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1804. b) Aktas, H.; Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 2102. c) Waterman, R. *Dalton Trans.* **2009**, 18. d) Slootweg, J.C.; Lammertsma, K. *Sci. Synth.* **2009**, 42, 15. e) Mathey, F. *Dalton Trans.* **2007**, 1861. f) Lammertsma, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 229, 95. g) Lamertsma, K.; Vlaar, M.J.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127. h) Mathey, F.; Huy, N.H.T.; Marinetti, A. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2938. i) Cowley, A.H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 445. j) Stephan, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 314. k) Cowley, A.H.; Barron, A.R. *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81.
2. Evertz, K.; Huttner, G. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406.
3. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruíz, M.A. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 330, 1.
4. Amor, I.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Organometallics* **2006**, 25, 4857.
5. García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J.; Jeffery, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14304.
6. Arif, A.M.; Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Orpen, A.G.; Pakulski, M. *Organometallics* **1988**, 7, 309.
7. Ehlers, A.W.; Lammertsma, K.; Baerends, E.J. *Organometallics* **1998**, 17, 2738.
8. Liu, L.; Ruiz, D.A.; Munz, D.; Bertrand, G. *Chem* **2016**, 1, 147.
9. Dillon, K.B.; Mathey, F.; Nixon, J.F. "Phosphorus: The Carbon Copy". John Wiley & Sons, New York, **1998**, cap. 2.
10. a) Canac, Y.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2677. b) Hirth, U.A.; Malish, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C16.
11. Huttner, G.; Müller, H-D. Frank, A.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 87, 705.
12. Carty, A.J.; McLaughlin, S.A.; Nucciarone, D. "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis", Ed. A.P. Marchand en VCH: Deerfield Beach, FI, **1987**, cap. 16.
13. Jutzi, P.; Kroos, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317.
14. Scheer, M.; Leiner, E.; Kramkowski, P.; Schifer, M.; Baum, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1917.
15. Nieves, J.S.; Sterenberg, B.T.; Udachin, K.A.; Carty, A.J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 486.
16. Abdul Hadi, G.A.; Fromm, K.; Blaurock, S.; Jelonek, S.; Hey-Hawkins, E. *Polyhedron* **1997**, 16, 721.
17. Stubenhofer, M.; Kuntz, C.; Bodensteiner, M.; Timoshkin, A.Y.; Scheer, M. *Organometallics* **2013**, 32, 3521.
18. Lv., Y.; Kefalidis, C.E.; Zhou, J.; Maron, L.; Leng, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14784.
19. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Sáez, D. *Organometallics*, **2017**, 36, 1756.
20. a) Schiffer, M.; Scheer, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1855. b) Schiffer, M.; Scheer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2493.
21. Alvarez, M.A.; Amor, I.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruíz, M.A.; Sáez, D.; Hamidov, H.; Jeffery, J.C. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 424, 103.
22. Sáez, D. *Tesis Doctoral*, **2005**, Universidad de Oviedo.
23. a) Alvarez, M.A.; Bois, C.; García, M.E.; Riera, V.; Ruiz, M.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 102. b) García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1960.

24. Alvarez, M.A.; García, M.E.; Martínez, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Sáez, D.; Vaissermann, J. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6965.
25. García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171.
26. Casado, M. *Trabajo Fin de Máster*, **2015**, Universidad de Oviedo.
27. Vega, M.F. *Tesis Doctoral*, **2011**, Universidad de Oviedo.
28. Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, 29, 512.
29. Braterman, P.S. *"Metal Carbonyl Spectra"* Academic Press, London, 1975.
30. García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Herson, P. *Organometallics* **2008**, 27, 3879.
31. Riera, V.; Ruiz, M.A.; Villafañe, F.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, C23.
32. Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Martínez, M.E.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2011**, 30, 2189.
33. Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2007**, 26, 1461.
34. Adatia, T.; McPartlin, M.; Mays, M.J.; Morris, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555.
35. Ojo, W.S.; McGrady, J.; Pétilion, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Organometallics* **2011**, 30, 649.
36. Hey-Hawkins, E.; Fromm, K. *Polyhedron* **1995**, 14, 2027.
37. Wiegardt, K.; Hahn, M.; Swiridoff, W.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 94.
38. García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, 22, 1983.
39. García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Marchio, L. *Organometallics* **2007**, 26, 6197.
40. Guan, H.; Imura, M.; Magee, M.P.; Norton, J.R.; Janak, K.E. *Organometallics* **2003**, 22, 4084.
41. Ozerov, O.V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B.M. *Organometallics* **2004**, 23, 5573.
42. Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16044.
43. Amarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. *"Purification of Laboratory Chemicals"*. 5^a Ed., Elsevier, Oxford **2003**.
44. Cowley, A.H.; Norman, N.C.; Pakulski, M. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 235.